HAL open science

Réduction du gonflement d'une montmorillonite sous sollicitation hygrique par l'utilisation de molécules organiques : application à la construction en terre crue

Loren Masson

▶ To cite this version:

Loren Masson. Réduction du gonflement d'une montmorillonite sous sollicitation hygrique par l'utilisation de molécules organiques : application à la construction en terre crue. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Gustave Eiffel, 2021. Français. NNT : 2021UEFL2037 . tel-03697212v1

HAL Id: tel-03697212

https://theses.hal.science/tel-03697212v1

Submitted on 16 Jun 2022 (v1), last revised 22 Jul 2022 (v2)

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

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

Université Gustave Eiffel
Ecole doctorale 531 – Sciences, Ingénierie et Environnement

THÈSE de DOCTORAT
Pour obtenir le grade de
Docteure de l'Université Gustave Eiffel
Discipline : *Sciences des Matériaux*

Présentée par

Loren MASSON

Réduction du gonflement d'une montmorillonite sous sollicitation hygrique par l'utilisation de molécules organiques. Application à la construction en terre crue.

Soutenue le **16 décembre 2021**

Devant le jury composé de :

Anne PANTET	Rapporteure
Robert FLATT	Rapporteur
Bénédicte PRÉLOT	Examinatrice et présidente du jury
Fabien THOMAS	Examinateur
Myriam DUC	Co-directrice
Ann BOURGÈS	Co-directrice
Jean-Didier MERTZ	Co-encadrant
Timothy WANGLER	Invité

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement d'un peu plus de trois ans de travail au sein de deux établissements : le Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques (LRMH) et l'Université Gustave Eiffel (ex-IFSTTAR), au sein du département GERS/SRO. Je tiens donc tout d'abord à remercier la direction de ces deux laboratoires. Je remercie Aline MAGNIEN, Thierry ZIMMER et Bérangère RASPAUT qui m'ont permis d'intégrer le LRMH. A mon entrée au laboratoire SRO, Christophe CHEVALIER en était le directeur, je le remercie donc.

Je remercie mon jury de thèse d'avoir accepté de rapporter et d'examiner cette thèse. Ainsi je remercie Anne PANTET ainsi que Robert FLATT pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Je remercie ensuite Bénédicte PRÉLOT et Fabien THOMAS d'avoir examiné mon manuscrit. Merci à Bénédicte PRÉLOT d'avoir accepté de tenir le rôle de présidente du jury lors de la soutenance. Je remercie enfin Timothy WANGLER d'avoir tenu le rôle d'invité lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier chaleureusement mon encadrement de thèse, sans lequel le projet Alluvium et ma thèse n'auraient pas vu le jour. Tout d'abord, je vais remercier mes trois directrices de thèse. Jeanne-Sylvine GUÉDON, merci pour ta gentillesse, bienveillance et patience au cours de ces trois années. Ces qualités humaines m'ont permises de terminer ma thèse malgré les difficultés rencontrées. Myriam DUC, merci pour ton encadrement proche qui m'a permis d'apprendre beaucoup de choses. Il n'est pas forcément évident de se rendre compte de tout ce qu'on apprend sur le moment, mais te côtoyer a été riche en enseignements. Ann BOURGÈS, merci pour tes conseils toujours pertinents lorsque des problématiques scientifiques se posaient. Je tiens également à remercier Jean-Didier MERTZ. Merci pour les discussions au détour d'un couloir ou d'un café sur la sorption d'eau, la dilatation, le goniomètre et j'en passe. Il a toujours été agréable de discuter avec toi. Et enfin je tiens à remercier Emmanuel KEITA pour les discussions enrichissantes autour de la sorption des molécules sur mes argiles. Je vais également remercier les stagiaires et apprentis que j'ai pu encadrer tout au long de ce travail, Sid Ahmed, Nacira, Ahmad et Amelle. Merci pour votre contribution. Je remercie également toute l'équipe du projet Alluvium pour les échanges riches lors des réunions de projet.

Lorsque les compétences ne sont pas présentes au sein de l'équipe, il est nécessaire de faire intervenir des extérieurs. C'est pourquoi je tiens à remercier le BRGM d'Orléans et l'ERM de Poitiers pour les mesures réalisées sur mes argiles. Je tiens également à remercier chaleureusement Jean-François BOUTELOUP et Jean-Daniel SIMITAMBE pour leur forte participation à l'élaboration des briques en terre crue, sans vous la terre ne serait restée que poussières.

Outre le côté scientifique de cette thèse, un fort côté humain et social a été développé pendant ces trois années et je le dois à mes nombreux collègues tous plus sympathiques les uns que les autres. Je

tiens à remercier tous les collègues présents dans les deux laboratoires. Merci pour votre soutien et les moments conviviaux. Même si les conditions sanitaires ont fait que ces derniers ont été fortement restreints, de bons moments ont quand même été vécus. Aux (très matinaux) de la pause café Gustavienne, Carlos, Thibault C., Sylvine et Fabien pour la pause même avant d'avoir commencé la journée. Ça a toujours été un plaisir d'entamer la journée en prenant un café avec vous. Je n'oublie pas non plus mes autres collègues qui ont toujours été là pour me soutenir et m'encourager dans les moments les plus difficiles. Le LRMH n'est pas en reste côté convivialité non plus ! Beaujolais nouveau, repas de Noël, repas de rentrée, pots en tout genre… vont me manquer. Vous avez été particulièrement géniaux lors de ma candidature au concours « Ma thèse en 180 secondes ». Vous avez pris le temps de m'encourager et voter pour moi malgré vos emplois du temps surchargés. Merci du fond du cœur pour votre sens du partage et votre générosité. Parce qu'il est rare de travailler seul dans son bureau, je remercie également mes co-bureaux Gustaviens au cours de ces trois ans : les plus anciens et ceux qui sont partis avant que je ne termine, Yvon, Margot et Hiba et les nouveaux, ceux qui sont encore là et à qui je souhaite énormément de courage et de réussite, Thibault C., Juba et Wassim.

Je tiens à remercier très chaleureusement ma copine de thèse comme j'aime l'appeler, Julia. Julia, merci d'avoir été là pendant ces trois ans. On a tenu bon et on a réussi ! Tant de hauts, de bas, de doutes, de déceptions, de joies que nous avons traversés ensemble. Je ne pouvais pas espérer mieux comme partenaire de thèse. Merci. Je te souhaite plein de bonnes choses pour la suite !

Je remercie également mes amis sans lesquels je n'aurais pas vécu cette thèse de la même manière. Merci pour les coups de téléphone interminables, les soirées papotage et les bières après le travail, qui font énormément de bien.

Et pour finir cette longue liste de remerciements, je tiens à remercier le plus chaleureusement que je puisse mes proches. Mes parents et mes frères sans lesquels je ne serais jamais arrivée jusqu'ici. Que ce soit financièrement, moralement et physiquement, vous m'avez porté tout au long de ces longues années d'études, plus de 8 ans, mine de rien ! Merci. Je termine en te remerciant, Ciriac, pour ta patience pendant ma rédaction de thèse et d'avoir été présent. Je n'ai pas les mots pour exprimer toute ma reconnaissance et mon amour à ton égard. A ton tour maintenant haha !

Résumé

Dans un contexte de développement durable et d'économie circulaire, le réemploi de terres excavées de chantier est devenu un vrai défi. Riches en particules fines, ces terres utilisées pour la formulation de matériau de construction (par exemple des briques) ou la formulation d'enduits de surface, font partie de la panoplie des méthodes de mise en œuvre de la terre crue. Cependant, ces terres souvent riches en argiles gonflantes de type montmorillonite, deviennent impropres à une utilisation sans renforcement préalable comme l'ajout de sable ou de fibres. Afin de pouvoir réemployer l'ensemble des terres disponibles pour construire ou rénover un bâtiment en terre crue, cette thèse offre une alternative à l'utilisation usuelle de sable ou de fibres, en proposant une stabilisation des minéraux argileux gonflants par adjonction de molécules organiques. Dix molécules, bio-sourcées ou non, ont été testées au cours de cette recherche, en couplant une approche multi-échelle du gonflement allant de l'échelle microscopique (feuillet) à la mesure de la dilatation macroscopique (test sur des éprouvettes sable/argile). Les molécules cationiques de la famille des alkyl-α,ω-diamines s'avèrent être les plus efficaces pour réduire le gonflement de la montmorillonite sous sollicitation hygrique ce qui confirme les résultats obtenus sur la pierre monumentale. La longueur de la chaîne carbonée des molécules de cette famille ainsi que leur concentration sont les paramètres clés de l'efficacité et de la durabilité du traitement. La diminution du gonflement est liée à une augmentation des propriétés hydrophobes de la surface de la montmorillonite par un effet de recouvrement et un échange cationique d'autant plus importants que la molécule est longue et que sa concentration est élevée. Une fois fixées sur l'argile, ces molécules ne se désorbent pas suite à une lixiviation simulant l'effet du ruissellement de la pluie ou une élévation de la température à laquelle un mur pourrait être soumis. Ces molécules, financièrement et écologiquement coûteuses, restent cependant particulièrement intéressantes pour une utilisation ponctuelle et réfléchie dans le domaine du patrimoine pour la conservation/restauration des bâtiments à forts enjeux culturels, dont les matériaux renferment des argiles gonflantes.

Mots clés : inhibition du gonflement, montmorillonite, terre crue, molécules organiques, alkyl-α,ω-diamines

Abstract

In a context of sustainable development and circular economy, the reuse of excavated soil from construction sites has become a real challenge. Rich in fine particles, this earth is used for the formulation of building materials (e.g. bricks) or surface coatings, and is part of the range of methods for using raw earth. However, these soils, which are often rich in swelling clays such as montmorillonite, become unsuitable for use without prior reinforcement such as the addition of sand or fibres. In order to be able to reuse all available soils to construct or renovate a raw earth building, this thesis offers an alternative to the usual use of sand or fibres, by proposing a stabilisation of swelling clay minerals by adding organic molecules. Ten molecules, bio-sourced or not, were tested during this research, by coupling a multi-scale approach of the swelling from the microscopic scale (sheet) to the measurement of the macroscopic expansion (test on sand/clay specimens). Cationic molecules of the alkyl-α,ω-diamine family were found to be the most effective in reducing the swelling of montmorillonite under hygric stress, which confirms the results obtained on monumental stone. The carbon chain length as well as the concentration of the molecules are the key parameters for the effectiveness and durability of the treatment. The reduction in swelling is linked to an increase in the hydrophobic properties of the montmorillonite surface through an overlapping effect and a cationic exchange which is more important as the molecule is longer and its concentration is higher. Once fixed on the clay, these molecules do not desorb following a leaching simulating the effect of rain run-off or a rise in temperature to which a wall could be subjected. These molecules, which are financially and ecologically costly, are nevertheless particularly interesting for a specific and well-considered use in the field of heritage for the conservation/restoration of buildings with high cultural stakes, whose materials contain swelling clays.

Keywords: swelling inhibition, montmorillonite, raw earth, organic molecules, alkyl-α,ω-diamines

Table des matières

Glossaire **7**

Abréviations et notations **9**

Introduction générale **11**

Contexte général de la construction en terre crue *11*

La problématique des argiles gonflantes *14*

Contexte et objectifs de la thèse *15*

Plan détaillé de la thèse *17*

Chapitre I. Etat de l'art **21**

I - 1. Les enduits *21*

I - 2. Les argiles et minéraux argileux *26*

I - 3. Les phénomènes d'adsorption sur l'argile *32*

I - 4. Conséquences de l'adsorption d'eau sur les argiles dites gonflantes *43*

I - 5. Les inhibiteurs de gonflement des argiles *47*

I - 6. Synthèse et questions ouvertes : choix des molécules organiques *59*

Chapitre II. Matériaux et méthodes **64**

II - 1. Les minéraux argileux et le sable : présentation et caractéristiques *64*

II - 2. Les molécules organiques testés sur les minéraux argileux *66*

II - 3. Techniques expérimentales *67*

II - 4. Tableaux récapitulatifs des essais *85*

Chapitre III. Comparaison des performances de différentes molécules organiques sur l'inhibition du gonflement de la montmorillonite **88**

III - 1. Impact des molécules sur la distance basale et le gonflement de la montmorillonite *89*

III - 2. Impact des molécules organiques sur le gonflement macroscopique de la montmorillonite *99*

III - 3. Corrélations entre le gonflement de la montmorillonite aux échelles macroscopiques et cristallines et les propriétés des molécules organiques *109*

III - 4. Impact des molécules organiques sur la résistance à la compression *118*

Chapitre IV. Etude du phénomène de sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite, l'illite et la kaolinite. **125**

IV - 1. Utilisation de la sorption d'eau ou d'azote sur les minéraux argileux non traités pour caractériser leur surface *125*

IV - 2. Etude de la sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite *129*

IV - 3. Etude de la sorption de l'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et son impact sur le gonflement de l'argile *140*

IV - 4. L'octan-1,8-diamine (DC8) sur l'illite et la kaolinite *153*

IV - 5. Configuration des molécules adsorbées sur la montmorillonite *160*

Chapitre V. Caractérisation de la mouillabilité de la surface de la montmorillonite et évolution après traitement **166**

V - 1. Vérification des paramètres d'analyse et répétabilité de la mesure *166*

V - 2. Résultats sur les films argileux *174*

V - 3. Résultats sur les pastilles d'argiles *178*

V - 4. Lien entre tension superficielle des solutions, modification de la surface et réduction du gonflement de la montmorillonite ? *190*

Conclusion générale **195**

Perspectives **198**

Tables des figures, tableaux et équations **201**

Tableaux *201*

Figures *203*

Équations *214*

Bibliographie **217**

Annexes – Les techniques de construction en terre crue **227**

Annexes – Liens vers les fiches données sécurité des molécules organiques **229**

Annexes – Méthodes expérimentales **230**

Méthode de la remontée capillaire *230*

Méthode de la plaque de Wilhelmy *230*

La diffraction des rayons X (DRX) *230*

La mesure par DVS *232*

Calculs pour appliquer la méthode BET *234*

Le COT-mètre : mesure du carbone présent en solution *235*

L'Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflectance Totale Atténuée (IRTF – ATR) et spectres *235*

Annexes – Courbes de calibrations **237**

Calibration de l'humidité dans l'enceinte climatique *237*

Calibration et dérive des capteurs de déplacement du banc dilatométrique de l'enceinte climatique pour quantifier la dilatation macroscopique *237*

Courbes de calibration des alkyl-α,ω-diamines – COT-métrie *239*

Annexes – Liste des molécules organiques permettant l'inhibition du gonflement d'après la littérature **240**

Annexes – Caractérisation des matériaux et produits utilisés **241**

Granulométrie et sédimentométrie des minéraux argileux et du sable *241*

Diffractogrammes des minéraux argileux et du sable *242*

Spectres en Infrarouge à Transformée de Fourier *246*

Solvants pour la mesure des énergies de surface *256*

Caractérisation de l'argile verte de Romainville *256*

Caractéristiques des briques de terre crue *257*

Annexes – Impact de la température sur le gonflement résiduel de la montmorillonite traitée **258**

Annexes – Programme expérimental pour formuler un enduit à base d'une terre naturelle **264**

Mise au point de la formulation *265*

Tests d'éosion de surface avec un érodimètre à jets mobiles *271*

Annexes – Impact économique de la stabilisation d'un enduit en terre crue **274**

Annexes – Impact écologique de l'utilisation de molécules organiques dans la construction en terre crue .. **276**

Glossaire

Absorption : phénomène physique consistant en la pénétration d'une phase liquide ou gazeuse au sein d'une phase solide par des mécanismes de diffusion.

Adsorption : phénomène de surface, dépôt des molécules sur la surface d'un matériau, sans pénétration.

Aliphatique : molécule saturée ou insaturée ne répondant pas aux règles d'aromaticité.

Alkylaromatique : cycle benzénique comprenant une ou plusieurs chaînes aliphatiques (exemples : toluène, xylène)

Amphiphile : molécule possédant deux parties d'affinité différentes : une partie polaire hydrophile et une partie apolaire hydrophobe/lipophile.

Argile : matériau composé de grains fin généralement plastiques à la teneur en eau adéquate, durcissant au séchage ou au feu. Contient des phyllosilicates ainsi que d'autres phases conférant ou non de la plasticité au matériau et qui ne sont pas de la matière organique.

Capacité d'échange cationique (CEC) : capacité d'un minéral argileux à adsorber les cations dans une forme facilement échangeable par d'autres cations présents en solution aqueuse. Elle est exprimée en meq/100g.

Distance basale : mesure à l'échelle cristalline des minéraux argileux par diffraction des rayons X. Permet de connaître la distance entre deux feuillets en prenant en compte la hauteur d'un feuillet et l'espace interfoliaire.

Eau de gâchage : eau incorporée au mélange argile/sable pour le rendre plastique/ouvrable.

Espace interfoliaire : espace présent entre deux feuillets argileux. Espace dans lequel se trouvent les cations compensateurs de charge des minéraux argileux.

Gonflement : augmentation de la distance interfoliaire des particules argileuses après adsorption de molécules dans l'espace interfoliaire.

Hydrique : sollicitation à partir d'eau sous forme liquide

Hydrophile : composé qui a une affinité particulière avec l'eau dans laquelle il se dissout ou qui l'attire et l'adsorbe. Le contraire d'hydrophile est hydrophobe. Les composés hydrophiles sont également polaires. La cellulose est un composé très hydrophile car il possède de nombreux groupement –OH qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec l'eau.

Hydrophobe : composé qui est insoluble dans l'eau ou qui la repousse. Ces composés sont parfois lipophiles, ils ont alors une affinité particulière pour les graisses. Les composés huileux et cireux sont hydrophobes.

Hygrique : sollicitation à partir d'eau sous forme gazeuse

Lipophile : substance qui a une affinité particulière pour les composés lipidiques/les graisses.

Micelle : agrégat de molécules amphiphiles sous forme sphérique, cylindrique ou lamellaire en fonction de la concentration.

Micellisation : processus de mise en micelles des molécules amphiphiles.

Minéral argileux : minéraux d'aluminosilicates hydratés se présentant sous la forme de feuillets de taille comprise en 0.1 et 0.4 µm.

Molécule amphotère : molécule possédant une charge positive et/ou négative en fonction du pH du milieu.

Molécule anionique : molécule possédant une charge négative en solution.

Molécule apolaire/non polaire : molécule dont les liaisons ne sont pas ou peu polaires, ce qui a pour conséquence une répartition symétrique des charges sur la molécule. Exemples de molécules non polaire : CH_4 (méthane), O_2 (dioxygène).

Molécule cationique : molécule possédant une charge positive en solution.

Molécule non-ionique : molécule ne possédant pas de charge en solution.

Molécule polaire : molécule considérée comme un dipôle électrostatique par répartition asymétrique des charges la composant. Cette hétérogénéité est due à une différence d'électronégativité entre les atomes composant la molécule créant une différence de charge et une modification de leur arrangement dans l'espace. Exemples de molécules polaires : H_2O (l'eau), NH_3 (ammoniac).

Mouillage/mouillabilité : propriété intrinsèque à un système triphasique solide/liquide/gaz. Capacité d'un liquide à se maintenir en contact avec la surface du solide.

Tensioactif : molécule amphiphile capable de modifier les propriétés des solutions aqueuses. En fonction de sa nature, il peut conférer un pouvoir moussant, détergent ou encore hydrofuge.

pKa : permet d'estimer la force d'un acide : plus cette valeur est faible et plus l'acide est considéré comme fort.

Sorption : lorsque l'on parle de l'adsorption et de la désorption

Abréviations et notations

γ_{SG}	énergie de surface – énergie à l'interface solide/gaz (mN/m)
γ_{SG}^{P}	composante polaire de l'énergie de surface (mN/m)
γ_{SG}^{D}	composante dispersive de l'énergie de surface (mN/m)
γ_{LG}	tension superficielle des solutions – énergie à l'interface liquide/gaz (mN/m)
γ_{LG}^{P}	composante polaire de la tension superficielle des solutions (mN/m)
γ_{LG}^{D}	composante dispersive de la tension superficielle des solutions (mN/m)
γ_{SL}	énergie à l'interface solide/liquide (mN/m)
θ	angle de contact entre le solide et le solvant déposé (°)
HR	humidité relative (%)
T	température (°C ou Kelvins)
EAU	solvant eau
GLY	solvant glycérol
BROMO	solvant 1-bromonaphtalène
DC2	molécule éthan-1,2-diamine
DC3	molécule propan-1,3-diamine
DC8	molécule octan-1,8-diamine
LAW	molécule lawsone
GEL	molécule gélatine de porc
TX100	molécule triton X100
SAP	molécule saponine
PEI	molécule polyéthylènimine
DOP	molécule dopamine
BET	molécule bétaïne ou abréviation pour parler de la mesure des isothermes de sorption à l'azote (en fonction du contexte)

CEC	capacité d'échange cationique (meq/100g)
ATG-MS	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse : mesure de la masse de l'échantillon en fonction de la température avec analyseur des gaz par spectrométrie de masse.
ATD	Analyse thermodifférentielle : mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence en fonction de la température imposée.
VBS	Valeur au bleu de méthylène
DVS	Dynamic Vapor Sorption. Technique expérimentale permettant de suivre la masse d'un échantillon en fonction de l'humidité relative environnante
MEB	Microscope électronique à balayage. Technique expérimentale d'observation des échantillons avec un grossissement plus important que la microscopie optique.
DRX	Diffraction des rayons X. Technique expérimentale permettant de déterminer la minéralogie d'échantillons cristallins. Utilisée dans ce travail pour déterminer le gonflement cristallin des minéraux argileux.

Introduction générale

Contexte général de la construction en terre crue

Rapide historique de la construction en terre crue

Avec le bois, la terre et la pierre sont les plus anciens matériaux de construction utilisés par l'Homme pour construire abris, lieux de cultes ou lieux d'échanges commerciaux. Les premiers bâtiments en briques de terre crue sont apparus environ 10000 ans avant notre ère, dans la région mésopotamienne (Fig. Intro 1) (Costa et al., 2018). A l'heure actuelle, entre 30 et 50% des bâtiments construits et habités dans le monde sont des bâtiments construit tout ou en partie en terre crue (Olivier and Mesbah, 1993; Gallipoli et al., 2017; Costa et al., 2018).

Fig. Intro 1- Ziggurat d'Ur, fin du IIIème siècle av J.-C (Flickr, creative commons).

Il y a environ 2000 ans, une partie de la célèbre Grande Muraille de Chine a été construite en terre crue, ainsi que le palace d'Alhamba en Espagne, construit au Xème siècle (Fig. Intro 2 – (a) et Fig. Intro 2 – (b)).

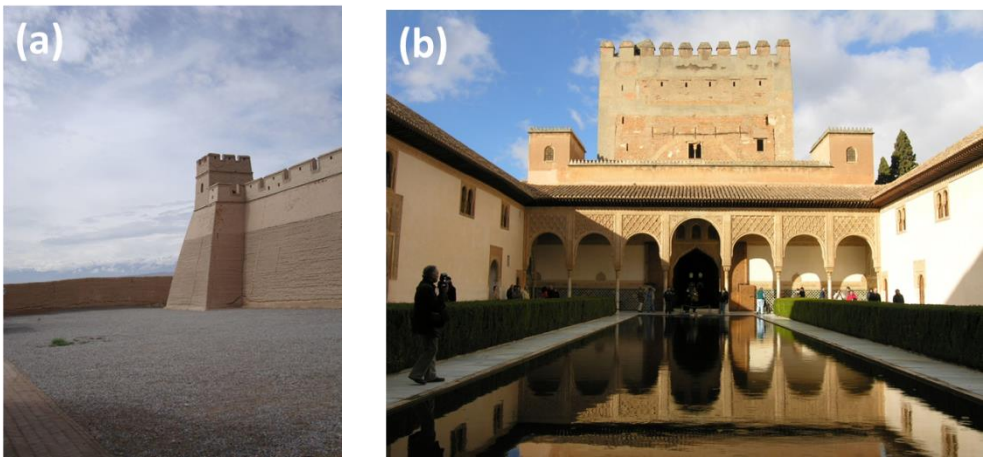


Fig. Intro 2 - (a) : Portion de la grande muraille de Chine construite en terre. Photo Gwydion Williams (Flickr, creative commons) et (b) : Palais d'Alhambra, Espagne. Photo Franscesco Bandarin, © UNESCO.

Les XVIII et XIXème siècles ont connu un engouement important de la construction en terre crue dans le monde et porté à notre connaissance grâce aux écrits de François Cointreaux. Cet engoue-

ment s'est cependant atténué après la 2nde guerre mondiale où la reconstruction des bâtiments détruits a dû se faire rapidement, au détriment de la considération environnementale par l'utilisation massive de béton, plus rapide et facile à mettre en œuvre. Ainsi, le béton et le métal ont été utilisés, supplantant à partir des années 1950 dans les pays développés, la construction en terre crue (Gallipoli et al., 2017). La construction en terre crue reprend aujourd'hui ses lettres de noblesse car elle possède de nombreux avantages. Sa mise en œuvre ne demande que très peu d'énergie thermique (autre que le soleil), contrairement aux matériaux de construction « modernes » (ciment, béton) nécessitant de chauffer un mélange d'argile et de calcaire à 1450°C pour la fabrication du clinker nécessaire à la préparation du ciment. Un intérêt et objectif majeur de la construction en terre crue est de pouvoir construire avec la terre du terrain. Le fait que cette matière première soit directement puisée sur site permet, en plus de limiter l'utilisation d'énergies fossiles et l'émission de gaz à effets de serre lors du déplacement des ressources, de limiter les coûts logistiques de mise en œuvre (Rakotomamonjy, 2016; ARESO et al., 2018; Costa et al., 2018). Dans les pays en voie de développement, notamment les pays africains, la terre crue est le matériau privilégié pour la construction où elle est utilisée pour fabriquer les murs mais également les plafonds et les sols. Dans les pays plus développés, la terre n'est souvent utilisée que pour la construction des murs (Niroumand et al., 2013). La terre crue permet également d'obtenir un confort de vie non égalé par les constructions actuelles en béton : sa faible résistance à la diffusion de la vapeur d'eau et son inertie thermique importante font d'elle un matériau capable de réguler l'hygrométrie à l'intérieur du bâtiment de façon à ce que cette dernière ne soit jamais ni trop élevée, ni trop basse pour le confort hygrique (Gallipoli et al., 2017; Giada et al., 2019). De plus, lorsqu'elle n'est pas stabilisée par des ajouts de ciment ou d'autres liants chimiques, la terre mise en œuvre est réutilisable à l'infini. A ce jour, des solutions pour produire des bétons « bas carbone » apparaissent et sont au cœur de nombreux projet de recherche. Elles consistent à substituer le ciment de Portland traditionnel par des géopolymères[1] à base d'argiles calcinées. Des cendres volantes ou encore des laitiers de haut fourneau peuvent également être utilisés en remplacement du calcaire[2]. La réduction du bruit est également importante dans les habitations en terre crue avec un niveau de réduction de 58.3 dB pour un mur épais de 30 cm et de densité de 2100 kg/m^3 (Gallipoli et al., 2017).

Les différentes techniques de construction en terre crue

Présente sur l'ensemble des continents, la construction en terre crue a permis et permet encore l'essor de bâtiments d'habitation, de lieux de culte, de commerces ou encore de palais et monuments funéraires (CRAterre-ENSAG, 2012). La diversité naturelle des sols entraine une diversité importante de mise en œuvre des terres et une diversité dans les paysages d'une région du monde à

[1] https://www.bouygues-construction.com/innovation/toutes-nos-innovations/le-beton-bas-carbone
[2] https://conseils.xpair.com/actualite_experts/beton-bas-carbone.htm

l'autre (Olivier and Mesbah, 1993; Ma, 2018). Les terres fines et argileuses sont propices à la construction sous forme de briques de terre crue et de bauge, tandis que les sols plus sableux et rocailleux sont privilégiés pour la technique du pisé (Olivier and Mesbah, 1993). En construction porteuse ou non porteuse (remplissage), monolithique ou par petits éléments, mise en œuvre sur place ou préfabriquée, la terre crue peut se mettre en œuvre d'au moins sept manières différentes. Les techniques du pisé, de la bauge, des briques en terre (adobes ou briques de terre compressées BTC) ou encore de la terre coulée sont des techniques porteuses, c'est-à-dire que le mur en terre crue se suffit à lui-même. Les techniques non-porteuses telles que le torchis ou la terre allégée nécessitent une construction de murs avec une ossature porteuse en bois (Olivier and Mesbah, 1993; Rakotomamonjy, 2016; ARESO et al., 2018). La Fig. Intro 3 montre quelques-unes de ces différentes techniques mises en œuvre. Le détail de chaque méthode de construction est présenté dans les Annexes.

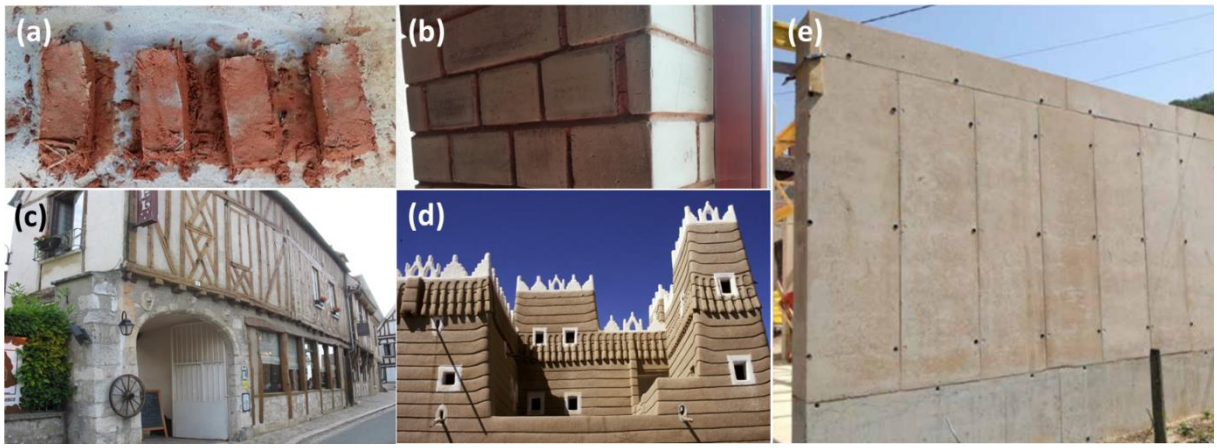


Fig. Intro 3 - Illustration des différentes techniques de mise en œuvre de la terre crue. (a) : Briques d'adobe façonnées manuellement. (b) : Briques de terre compressées. (c) : Construction en bois et torchis dans la ville médiévale de provins. ©Esther Westerveld. (d) : Palais d'Arabie Saoudite construit dans les années 1950 avec la technique de la bauge. ©CRA-Terre – ENSAG. (e) : Mur en terre coulée (Amàco, 2017).

Pathologies principales visibles sur les constructions en terre crue

Le matériau en terre crue, comme de nombreux matériaux de construction présentant une porosité, est sensible à l'humidité et aux apports d'eau. Des dégradations peuvent ainsi apparaître notamment aux pieds et aux sommets des murs : remontées capillaires, érosions, infiltrations d'eau et cristallisations de sels solubles véhiculés par les solutions en mouvement dans le réseau poreux sont les principales causes de dégradations (Avrami et al., 2008). Les cycles de gel/dégel sont également un facteur de dégradation important ainsi que les changements de températures brusques et les cycles d'humidification/séchage notamment nocifs pour les matériaux riches en argiles gonflantes (Crosby, 1987). Dans les régions arides, l'érosion par les tempêtes de sable n'est pas à négliger (Brimblecombe et al., 2011). La pollution atmosphérique par l'émission des gaz à effet de serres tels que les oxydes et dioxydes de soufre, de carbone ou d'azote constituent aussi des facteurs de dégradation car une fois dissoutes, des espèces acides vont venir se déposer à la surface des matériaux et dissoudre les espèces solubles en milieu acide telles que les carbonates (Ma, 2018). Lorsque les minéraux argileux

sèchent après leur mise en œuvre, des ponts capillaires entre les particules se mettent en place. Ces ponts entraînent des forces de succion entre ces particules donnant la cohésion au matériau une fois sec. Si de l'eau parvient à pénétrer dans le réseau poral du matériau terre crue mis en œuvre, ces forces de succion diminuent. Les phénomènes de dissolution ainsi que cette diminution des forces de succion au fur et à mesure de la propagation du front d'humidité sont à même de diminuer les propriétés de résistance mécanique du matériau et donc d'engendrer des dégradations structurelles du bâtiment (Bui et al., 2011). Une augmentation de la teneur en eau dans le matériau induit donc une diminution de sa résistance mécanique (Crosby, 1987; Bui et al., 2011). C'est pourquoi il est nécessaire de tester des remèdes pour limiter l'infiltration d'eau dans les murs en terre crue :

- Soit par ingéniosité architecturale : « des bonnes bottes et un bon chapeau », c'est-à-dire prévoir un soubassement en pierre non poreuse pour limiter les phénomènes de remontées capillaires et un toit suffisamment débordant pour éviter les infiltrations d'eau par le sommet des murs ;
- Soit par l'application d'enduits de surface, limitant l'accès de l'eau dans les murs. Ces enduits peuvent être traités pour acquérir une certaine imperméabilité avec du beurre de karité, de l'huile de lin ou encore de la caséine (Vissac et al., 2017).

La problématique des argiles gonflantes

La problématique du gonflement/retrait dans les sols induite par les argiles gonflantes (vermiculites et montmorillonites notamment, minéraux argileux de la famille des smectites) est connue depuis les années 1950 et est reconnue comme catastrophe naturelle en France depuis 1976. Ce problème apparaît lorsqu'un sol est sujet à de fortes variations de teneurs en eau impliquant une augmentation du volume du sol. La diminution de la teneur en eau du sol se traduit par sa rétraction. Des gradients de teneurs en eau dans les sols sont donc responsables de mouvements locaux du terrain et peuvent avoir de sérieuses conséquences sur le bâti. De la fissuration en façade à la rupture de canalisations enfouies, en passant par des distorsions des portes et fenêtres, les dégâts causés par les phénomènes de gonflement/retrait des sols argileux ont un fort impact économique qui se chiffre à plus de 13 milliards d'euros de dommages depuis 1989. Ce risque étant connu, il est alors possible de le limiter en construisant des fondations suffisamment profondes pour que l'impact de cycles successifs d'hydratation/déshydratation de la couche superficielle du sol soit négligeable, ou encore en procédant à un renforcement de la structure de l'habitat (BRGM, 2020).

En conservation de la pierre monumentale, la problématique des argiles gonflantes induisant des dégradations et pathologies sévères est également bien identifiée et largement étudiée (Veniale et al., 2001; Turkington, 2005; Sebastian et al., 2008; Wangler and Scherer, 2008; Shekofteh et al., 2019). Les argiles, principalement celles de la famille des smectites, gonflent en présence d'eau. Deux

mécanismes distincts de gonflement existent : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique. Le premier est lié à l'hydratation des cations interfoliaires de l'argile et est donc dépendant de leur nature. Le deuxième intervient lorsqu'il y a une forte différence de concentration en ions entre le milieu interfoliaire et le milieu extérieur. Dans ces conditions, un gonflement osmotique se met en place et met en jeu de l'eau liquide. Les deux types de gonflement induisent des contraintes sur et dans le matériau. Lors des phases d'humidification, des contraintes de cisaillement apparaissent à l'interface entre les premiers centimètres humides de la pierre et la pierre sèche située plus en profondeur. Lorsque la pierre sèche, des contraintes en traction se créent. En conséquence, la pierre se desquame, se dégrade par désolidarisation de matériau sous forme de plaque ou s'exfolie au voisinage de cette interface humide/sèche.

Contexte et objectifs de la thèse

La présente thèse s'inscrit dans le cadre du projet I-Site Future « Alluvium, des argiles pour construire la ville de demain et entretenir un patrimoine », porté et financé par l'Université Gustave Eiffel. Ce projet a pour objectifs de trouver des solutions pour préserver le patrimoine argileux existant et favoriser le réemploi de matériaux en les recyclant dans de nouveaux bâtiments en terre contenant des argiles.

Les argiles présentes dans les matériaux argileux peuvent présenter en effet deux comportements distincts :

- Le maintien de la cohésion entre les particules du matériau ;
- La dégradation par des répétitions de cycles de gonflements/retrait lors de variations d'hydro- et hygrométrie environnante de par leur forte sensibilité à l'eau.

Le projet Alluvium a pour finalité le réemploi de terres de chantier excavées riches en argiles (notamment gonflantes), donc des terres inutilisables telles quelles dans le domaine de la construction en terre crue. Il s'agit d'un projet pluridisciplinaire qui regroupe aussi bien des économistes, des architectes, des chercheurs sur les monuments historiques ou encore des ingénieurs de la construction. Ce projet multi-échelle travaille depuis l'échelle moléculaire avec la compréhension des mécanismes entre des molécules et les feuillets argileux, à l'échelle du bâtiment avec la construction de murs consolidés et suivis dans le temps.

L'objectif de la présente thèse dans le cadre du projet Alluvium est de définir comment stabiliser les minéraux argileux en inhibant les phénomènes de retrait/gonflement par voie chimique à l'aide de molécules organiques ayant, pour certaines d'entre elles, des propriétés tensioactives.

Il s'agit de chercher comment réduire le gonflement d'une argile dite gonflante sous sollicitations hygriques afin d'améliorer la durabilité du matériau terre crue sachant que l'eau est à l'origine des pathologies les plus marquées. Pour cela, on utilise des molécules organiques pouvant être des tensioactifs, comme des inhibiteurs de gonflement. L'objectif final vise à appréhender les mécanismes d'action des molécules organiques sur les argiles pour comprendre l'efficacité plus ou moins marquée de différentes molécules sur la réduction du gonflement.

La stabilisation du gonflement des argiles est une pratique menée depuis plusieurs années, notamment dans les domaines du forage pétrolier et dans la conservation de la pierre. Des traitements au ciment et à la chaux (Gomes et al., 2016), des traitements thermiques (Wang et al., 1990) ou des échanges chimiques avec des cations tels que K^+ sont en effet appliqués. Les traitements à base de potassium (sous forme saline KCl) sont efficaces mais ont pour défaut de former des sels parfois délétères pour le matériau massif tel que la pierre, voire de porter préjudice à l'environnement. Dans le domaine du forage pétrolier et de l'extraction de gaz, des inhibiteurs de gonflements contenant une ou plusieurs charges positives tels que des sels d'alkylammoniums, permettent d'éviter le gonflement des schistes riches en montmorillonite lors de l'injection du fluide de forage. Ils sont considérés comme plus compatibles avec l'environnement que les sels de potassium (Suter et al., 2011). Dans le domaine de la conservation de la pierre, les produits de traitement les plus fréquemment utilisés sont à base d'alkoxylsilanes, de silicones et de polymères fluorés. Malheureusement, ces produits montrent rapidement une diminution de leurs propriétés hydrofuges et sont parfois à l'origine de sels nocifs pour le matériau, rendant souvent ces produits inadaptés pour la conservation de la pierre, et probablement pour celle de la terre crue (Bromblet et al., 2002; Doehne and Price, 2010). A ce jour, des études sur le TEOS (orthosilicate d'éthyle) (Manganelli Del Fà et al., 2020; Mascha et al., 2020; Rucker et al., 2020; Tiennot et al., 2020) ou sur les nanoparticules de silices (Mascha et al., 2020; Stucchi et al., 2020) sont menées pour leurs propriétés en termes de consolidation. Les sels d'alkylammoniums et les alkyldiammoniums offrent quant à eux de nouvelles possibilités dans le traitement des sols pour le forage pétrolier ainsi que pour la conservation de la pierre et de la terre crue (Snethlage and Wendler, 1991; Wangler and Scherer, 2009; Wangler, 2016; Bourgès and Simon, 2018). L'efficacité de ces produits repose sur des interactions physico-chimiques avec les minéraux argileux. Ces molécules inhibitrices de gonflement sont parfois dites « tensioactives » car elles vont modifier certaines propriétés de surface de l'argile telles que la tension de surface et donc les interactions entre l'eau et la matière. Dans le cadre de la présente thèse, ce sont les molécules de la famille des alkyl-α,ω-diamines qui ont été particulièrement sélectionnées pour mieux comprendre le processus d'inhibition du gonflement des argiles.

Plan détaillé de la thèse

Après une présentation des enduits en terre crue, ce manuscrit débute par une revue bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux, ainsi que sur les phénomènes d'adsorption pouvant se produire sur les surfaces de ces derniers. Ainsi, l'adsorption de l'eau d'un point de vue thermodynamique (isothermes d'adsorption) et d'un point de vue énergétique (mouillabilité et état de surface) est étudiée. Ensuite les conséquences de cette adsorption d'eau sont présentées en insistant sur la description du gonflement des argiles gonflantes, les mécanismes mis en jeu et les conséquences à l'échelle du matériau. Une fois les mécanismes de gonflement décrits, la solution apportée dans cette thèse pour limiter les phénomènes de gonflement/retrait des argiles gonflantes est décrite. Les définitions relatives aux inhibiteurs de gonflement, aux tensioactifs en tant qu'inhibiteurs de gonflement, ainsi que leurs mécanismes d'action en fonction de leur structure chimique et leur incidence sur la mouillabilité des minéraux argileux sont décrits. A la fin de ce chapitre, les questions sans réponse au terme des recherches bibliographiques et au cœur de cette thèse sont énoncées.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés dans cette thèse et les méthodes appliquées pour répondre aux questions posées à la fin du Chapitre I. Minéraux argileux, sable et molécules organiques choisis pour l'étude sont caractérisés. Ce chapitre se termine par deux tableaux récapitulatifs des essais menés sur les différents échantillons fabriqués.

A l'issue de la bibliographie, un panel de 10 molécules a été sélectionné et est l'objet d'étude du troisième chapitre. Ce dernier compare les performances des molécules testées sur la réduction du gonflement de la montmorillonite, à l'échelle du micro (par la mesure du gonflement cristallin) et macro (par des mesures de dilatation macroscopique). Sur des critères basés sur l'efficacité du traitement, trois molécules de la famille des alkyl-α,ω-diamines ont été choisies pour poursuivre l'étude des interactions entre ces molécules et les minéraux argileux.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption et leurs conséquences sur la montmorillonite sont étudiés dans le quatrième chapitre. Le comportement de l'illite et la kaolinite est comparé à celui de la montmorillonite (en utilisant un nombre plus limité de test). Il s'agit d'étudier le comportement des minéraux argileux non traités puis traités avec les 3 molécules organiques de la famille des alkyl-α,ω-diamines. La vitesse d'adsorption et la quantité adsorbée de molécules (soit les isothermes d'adsorption) sont tout d'abord évaluées sur la montmorillonite. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en molécules est mis en évidence sur le taux de gonflement, de dilatation, de prise en eau de la montmorillonite et de la configuration des molécules. Ce dernier élément doit permettre de comprendre l'effet de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en molécules sur le recouvrement de la surface et son effet sur l'adsorption d'eau. Dans ce

chapitre est également étudié la tenue du traitement et son efficacité résiduelle après une sollicitation hydrique.

Le cinquième et dernier chapitre traite des phénomènes de mouillage de la montmorillonite. En effet, suite au troisième chapitre où nous montrons que les molécules organiques diminuent le gonflement de la montmorillonite et suite au quatrième chapitre où ce gonflement est réduit suite à l'adsorption de ces molécules sur la surface de la montmorillonite, une évaluation de la mouillabilité de l'argile, c'est-à-dire de son caractère hydrophile/hydrophobe est réalisée. Dans un premier temps, le développement de la méthode de la goutte posée sur la montmorillonite traitée est décrit. Des tests sur des matériaux de référence sont effectués et détaillés pour valider la méthode expérimentale. Ensuite, des essais sur la montmorillonite sont présentés permettant de montrer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la modification des propriétés de surface de la montmorillonite. Pour finir, à partir de la mesure de l'angle de contact entre différents solvants et la montmorillonite, son énergie de surface avant et après son traitement est évaluée. La modification des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface de la montmorillonite est discutée.

Conclusions et perspectives clôturent ce manuscrit de thèse en discutant de l'utilité des molécules organiques en tant qu'inhibiteurs de gonflement et sur leur utilisation potentielle dans des enduits protecteurs du matériau terre crue. L'intérêt de cette thèse est de comprendre comment interagissent certaines molécules organiques avec des minéraux argileux courants dans les sols français. Ceci ayant pour objectif final de pouvoir utiliser ces mêmes molécules organiques sur une terre possédant divers minéraux argileux pour pouvoir l'utiliser en tant que matériau de construction initialement pas viable.

Table des matières du Chapitre I

I - 1. Les enduits *21*
I - 1 - 1. Les différents types d'enduits 21
I - 1 - 2. Les enduits en terre crue 22
I - 1 - 2 - a. Définition d'un enduit en terre crue 22
I - 1 - 2 - b. Mise en œuvre d'un enduit en terre crue 23
I - 1 - 2 - c. Stabilisation du matériau terre crue pour les enduits 24
I - 1 - 2 - d. Validation des résultats pour la faisabilité d'un enduit 25
I - 2. Les argiles et minéraux argileux *26*
I - 2 - 1. Définitions et classification 26
I - 2 - 1. Structure des minéraux argileux 27
I - 2 - 1 - a. Minéraux argileux 1 :1 – la kaolinite 28
I - 2 - 1 - b. Minéraux argileux 2 :1 – l'illite et la montmorillonite 29
I - 2 - 2. Charges de surface des minéraux argileux 30
I - 2 - 3. L'espace interfoliaire 31
I - 3. Les phénomènes d'adsorption sur l'argile *32*
I - 3 - 1. L'adsorption chimique 32
I - 3 - 2. L'adsorption physique 32
I - 3 - 2 - a. Les isothermes de sorption et leurs hystérésis 33
I - 3 - 2 - b. La surface spécifique déterminée par physisorption 34
I - 3 - 3. La molécule d'eau 35
I - 3 - 4. L'adsorption d'eau sur l'argile – point de vue thermodynamique 36
I - 3 - 4 - a. Influence du cation interfoliaire sur l'adsorption de l'eau 37
I - 3 - 4 - b. Propriétés obtenues à partir des isothermes de sorption d'eau 37
I - 3 - 5. L'adsorption d'eau sur l'argile du point de vue de l'énergie de surface – mouillabilité des argiles 38
I - 3 - 5 - a. Caractère hydrophile des minéraux argileux 38
I - 3 - 5 - b. La mouillabilité des surfaces argileuses 39
I - 3 - 5 - c. L'énergie de surface 40
I - 3 - 5 - d. Paramètres influençant la mouillabilité d'une surface 42
I - 4. Conséquences de l'adsorption d'eau sur les argiles dites gonflantes *43*
I - 4 - 1. Le gonflement cristallin 44
I - 4 - 2. Le gonflement osmotique 45
I - 4 - 3. La condensation capillaire 47
I - 5. Les inhibiteurs de gonflement des argiles *47*
I - 5 - 1. Les composés inorganiques utilisées comme inhibiteurs de gonflement 48
I - 5 - 2. Les molécules organiques 49
I - 5 - 2 - a. Les molécules organiques non-ioniques 49

I - 5 - 2 - b. Les molécules organiques anioniques 50
I - 5 - 2 - c. Les molécules organiques amphotères 50
I - 5 - 2 - d. Les molécules organiques cationiques 50
I - 5 - 3. Influence de l'adsorption des molécules organiques sur la taille de l'espace interfoliaire 52
I - 5 - 4. Impact des molécules organiques sur l'interaction eau – montmorillonite 54
I - 5 - 4 - a. Adsorption de l'eau 54
I - 5 - 4 - b. Mouillabilité après le traitement avec des molécules organiques 54
I - 5 - 4 - c. Influence des molécules organiques sur l'énergie de surface des minéraux argileux 55
I - 5 - 5. L'inhibition du gonflement avec des molécules organiques 56
I - 5 - 5 - a. Inhibition du gonflement cristallin 56
I - 5 - 5 - b. Inhibition du gonflement macroscopique 56
I - 5 - 5 - c. Facteurs limitant le gonflement cristallin et macroscopique 57
I - 5 - 6. Cas des tensioactifs en tant qu'inhibiteur de gonflement 57
I - 5 - 6 - a. Définitions d'un tensioactif 57
I - 5 - 6 - b. Caractéristiques d'un tensioactif 59

I - 6. Synthèse et questions ouvertes : choix des molécules organiques 59

Chapitre I. Etat de l'art

Ce chapitre d'état de l'art débute par une présentation des enduits en terre crue qui sont utilisés pour protéger le matériau terre sous jacent (BTC, adobe…). Etant les plus exposés aux intempéries, il est nécessaire d'optimiser leur efficacité et allonger si possible leur durée de vie. Les enduits sont donc la technique terre crue la plus à même de bénéficier d'une avancée dans le domaine de la stabilisation de la terre qui est au cœur de ce travail de thèse. Une description générale des enduits puis des enduits en terre crue est proposée.

La structure minéralogique des minéraux argileux de type kaolinite, illite et montmorillonite est ensuite rappelée compte tenu que ce sont les trois familles de minéraux argileux les plus communément rencontrés en France dans les terres naturelles.

Suite à cette présentation, seront décrits successivement les interactions entre l'eau et l'argile à l'aide des outils de la thermodynamique et des énergies de surface, les conséquences de l'adsorption de l'eau sur les minéraux argileux et enfin, les inhibiteurs de gonflement (quels sont-ils, quelle est leur structure, leur impact sur plusieurs paramètres tels que la mouillabilité de la montmorillonite). Pour terminer, le plan expérimental est détaillé afin de répondre aux questions restées sans réponse à l'issue des recherches bibliographiques.

I - 1. Les enduits

I - 1 - 1. Les différents types d'enduits

Un enduit peut aussi bien s'appliquer à l'extérieur qu'à l'intérieur d'un bâtiment, ils n'auront alors pas la même fonction. Un enduit d'extérieur a pour rôle de protéger les mus de maçonnerie des différentes intempéries, de couvrir les imperfections du mur, mais également d'embellir le bien car il est là en dernière couche sur le mur. Tandis que l'enduit intérieur va principalement avoir un rôle décoratif. Il existe également des enduits respirant laissant passer la vapeur d'eau pour le confort hygrométrique d'un habitat tout comme des enduits hydrofuges qui vont permettre de protéger le support de l'humidité.

Les enduits traditionnels sont souvent à base de chaux (aérienne ou hydraulique), de ciment ou encore de plâtre. Ces enduits sont à ce jour bien connus et lorsque bien employés, présentent des propriétés de durabilité et de protection du bâtiment intéressantes. Avant d'appliquer un enduit, il est nécessaire de s'assurer de la bonne compatibilité entre les différents matériaux utilisés. Il peut s'agir de l'expansion thermique ou hygrique, tout comme de la perméabilité. Ainsi, un enduit à base de chaux ou de ciment sur un mur en terre crue peut causer des problèmes de compatibilité avec le support, diminuant leur durabilité. Effritement, érosion, faïençage, fissure, cloquage, éclatement,

efflorescence, infiltration ou encore salissure sont autant de pathologies qui peuvent survenir de manière naturelle ou anthropique (voir le Glossaire pour une définition de ces termes). Les enduits à base de terre présentent une bonne compatibilité avec le support en terre crue mais sont fragiles et nécessitent un entretien régulier.

I - 1 - 2. Les enduits en terre crue

I - 1 - 2 - a. Définition d'un enduit en terre crue

D'après le guide des bonnes pratiques de la construction en terre crue (ARESO et al., 2018), un enduit en terre crue est défini comme « *un mélange plastique ou mortier avec lequel on recouvre un mur ou un plafond brut, en général pour leur donner une surface uniforme et plane et éventuellement d'autres caractéristiques et fonctions comme celle de protéger des intempéries ou de constituer un parement uniforme à caractère décoratif. L'enduit peut être appliqué en une ou plusieurs couches, d'une épaisseur déterminée, et n'atteint ses propriétés définitives qu'une fois posé et durci* ». Pour être utilisée en tant qu'enduit, la terre doit être dans un état visqueux, compris entre l'état plastique et l'état liquide. Notez qu'aucune mesure quantitative de l'état de consistance ne semble être disponible dans la littérature pour définir les enduits et l'état est apprécié de manière empirique et évalué grâce à l'expertise de l'artisan spécialisé.

Un enduit en terre crue est composé de sable, d'argile et parfois de fibres végétales ou autres adjuvants (Hamard et al., 2013; Melià et al., 2014). Le sable (avec une granulométrie comprise entre 0.0625 et 2 mm) permet de constituer le squelette granulaire de l'enduit tandis que les argiles lui donnent de la cohésion. L'ajout de fibres permet de limiter les phénomènes de fissuration lorsque l'enduit sèche mais aussi une fois sec, en présence de variations hygrométriques. Un bon enduit doit contenir suffisamment de minéraux argileux pour assurer la cohésion des particules et prévenir son érosion mais un excès entraîne de la fissuration au séchage (Hamard et al., 2013). C'est pourquoi il est préconisé d'utiliser des terres ne contenant pas ou peu d'argiles gonflantes, mais plutôt des minéraux argileux de type kaolinite (Houben et al., 2006). Cependant, lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser un sol pauvre en argiles gonflantes, des ajouts de sable sont nécessaires pour diminuer la fraction argileuse dans le matériau constitutif de l'enduit et ainsi réduire sa capacité à gonfler de manière excessive et à se fissurer au séchage. Cet ajout est pratiqué de manière courante avec des ratios volumiques de 1 pour 1, 1 pour 2 ou 1 pour 3 en argile/sable (Figure I-1).

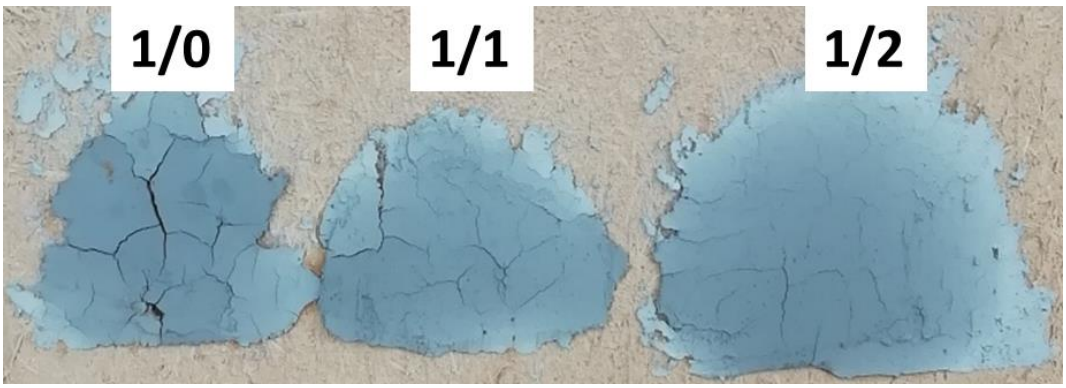


Figure I-1 - Enduits de montmorillonite et de sable dans des proportions volumiques 1/0 ; 1/1 et 1/2 en montmorillonite/sable. Enduit posé sur un mur en terre/paille. Photographies réalisées lors d'une formation sur la construction en terre crue dans l'écocentre du Périgord.

Les terres argileuses sont donc réservées aux enduits que l'on modifie par ajout de sable jusqu'à ce que la fissuration au séchage soit absente tout en gardant une certaine cohésion du matériau (propriété rhéologique) nécessaire pour la pose. *In fine*, la question est de savoir s'il est possible d'utiliser des terres trop riches en argiles gonflantes, alors considérées comme des déchets d'excavation. En effet, le stockage pouvant coûter cher tant sur le plan économique qu'écologique, il est important de pouvoir réemployer ces terres en mettant en place un plan d'économie circulaire. Stabiliser ces terres par différentes techniques est donc impératifs (voir partie I - 1 - 2 - c. sur la stabilisation du matériau terre crue).

L'enduit appliqué doit être perméable à la vapeur d'eau (enduit respirant) : la vapeur doit passer à travers sans la retenir trop longtemps ou gonfler sous son action. Si l'eau présente dans le mur ne peut pas s'évaporer à travers l'enduit, elle va condenser à l'interface entre l'enduit et le mur, créant des dommages encore plus importants que sans la présence de l'enduit (Morel and Hamard, 2012). De plus, un des avantages de la construction en terre crue est la régulation hygrique de l'environnement intérieur. Si les enduits appliqués sont totalement imperméables, les murs perdent leur capacité de tampon hygrique et l'avantage du confort hygrique est perdu. De plus, des moisissures et problèmes d'humidité peuvent également se développer à l'intérieur en cas de trop forte hygrométrie.

I - 1 - 2 - b. Mise en œuvre d'un enduit en terre crue

L'enduit en terre crue est souvent appliqué en trois couches (Morel and Hamard, 2012; Melià et al., 2014) : la première couche appelée gobetis (Houben et al., 2006) ou couche d'accroche (Morel and Hamard, 2012), permet d'homogénéiser la surface (présence de briques et de mortier), rattraper les défauts de planéité et de rendre la surface plus rugueuse pour assurer une bonne accroche des couches suivantes. La deuxième couche, d'une épaisseur de 15 à 20 mm, permet de lisser et d'aplanir la surface alors que la troisième couche, appelée couche de finition permet de donner l'aspect final à l'enduit. Elle est la plus riche en particules cohésives (argiles). Cette dernière couche peut être recou-

verte de peintures, d'huiles ou d'hydrofuges respirant, afin d'augmenter sa résistance à l'eau (Houben et al., 2006). La stabilisation de l'enduit peut se faire sur cette dernière couche seulement ou sur les trois couches précédemment citées (Morel and Hamard, 2012). L'avantage de ne traiter que la dernière couche très fine est de réduire nettement la quantité de matériau à traiter (dans la masse), ce qui réduit de ce fait le coût. Il faut cependant veiller à une bonne adéquation en termes de dilatation entre les différentes couches afin de limiter les incompatibilités et donc les dégradations et pathologies typiques des enduits.

I - 1 - 2 - c. Stabilisation du matériau terre crue pour les enduits

Lorsque la terre utilisée comme enduit se fissure au séchage après la pose, la stabilisation est nécessaire. Des liants minéraux à base de chaux, de chaux hydraulique ou ciment (Houben et al., 2006; Melià et al., 2014) sont souvent utilisés. Une augmentation de la résistance thermique (Liuzzi and Stefanizzi, 2016) et de la résistance à l'érosion et à l'abrasion (Minke, 2013) est clairement observée. En revanche, une augmentation de la prise en eau (Gomes et al., 2018) et un intérêt mitigé sur l'augmentation de la résistance mécanique en compression (Liuzzi and Stefanizzi, 2016; Gomes et al., 2018) sont relevés dans la littérature. De plus, la chaux et le ciment demandent un apport énergétique important pour être produit (Thomas et al., 2012) et sont à l'origine de rejets importants de CO_2. La préparation du matériau terre crue demande également de l'énergie pour préparer la terre avant sa mise en œuvre : séchage en usine pour obtenir un matériau sec sous forme de poudre, ou encore mécanisation lors de la formulation de l'enduit. Mais la préparation du matériau terre crue ne génère pas de CO_2 autre que celui nécessaire pour l'utilisation des machines ou le transport des terres entre l'usine de préparation et le chantier. La stabilisation à la chaux et au ciment n'est donc pas une technique à privilégier pour diminuer l'empreinte écologique du secteur de la construction. En ce qui concerne la terre crue, l'emploi restreint d'outils mécanisés pour sa préparation est nécessaire pour limiter son empreinte carbone.

Des stabilisants fibrés d'origine végétale comme le lin ou le chanvre (Zak et al., 2016) ou d'origine animale comme les poils de cochons (Araya-Letelier et al., 2018) et la laine de mouton (Aymerich et al., 2012) offrent d'autres voies de stabilisation des enduits en terre crue. Les fibres ont l'avantage d'apporter de la résistance mécanique (en traction notamment) en plus de la diminution de la fissuration au séchage. Des stabilisants chimiques issus de végétaux ou d'animaux, tels que la caséine de lait, le collagène (issu des os et de la peau) ou encore l'albumine (dans les œufs et le sang) (Kraus et al., 2015; Vissac et al., 2017) sont également possibles pour améliorer les propriétés mécaniques et de protection face aux intempéries et ainsi améliorer la durabilité du bâtiment en terre crue. Cependant, la plupart des composés cités précédemment sont biodégradables et peuvent être sensibles aux attaques d'insectes ou fongique (Losini et al., 2021), ce qui s'avère problématique dans nos régions où les variations hygriques sont importantes.

L'utilisation de molécules organiques (telles que les alkyl-α,ω-diamines étudiées dans cette thèse) offrent dans ce cas une voie de stabilisation des minéraux argileux efficace et durable sans le problème de dégradation lié à la croissance d'organismes vivants. Ces molécules sont d'ores et déjà connues pour être efficaces sur des matériaux argileux contenus dans des pierres de construction (Wangler and Scherer, 2009) ou encore dans une terre reconstituée (Bourgès and Simon, 2018), mais les mécanismes mise en jeu lors de l'inhibition du gonflement ne sont pas encore à l'heure actuelle bien connus.

I - 1 - 2 - d. Validation des résultats pour la faisabilité d'un enduit

Lorsqu'une construction en terre crue est envisagée, la terre utilisée est différente en fonction du site du chantier et il n'existe pas de composition type pour un enduit en terre crue. Le Guide des bonnes pratiques (ARESO et al., 2018) sur les enduits préconise de formuler un enduit en déterminant la teneur en eau et en sable optimales avant de commencer un chantier. La validation des formulations se fait par des tests visuels de fissuration au séchage de l'enduit appliqué sur la même surface que celle à enduire et par des tests de résistance au cisaillement (test de la cohésion à l'interface) par application d'une masse de 2 kg sur un carré d'enduit appliqué sur le mur (Figure I-2) (Morel and Hamard, 2012; Hamard et al., 2013). Si l'enduit ne présente pas de fissures au séchage et résiste au cisaillement pendant 30 secondes sur 5 échantillons similaires, la formulation est validée et utilisée pour la surface à enduire.

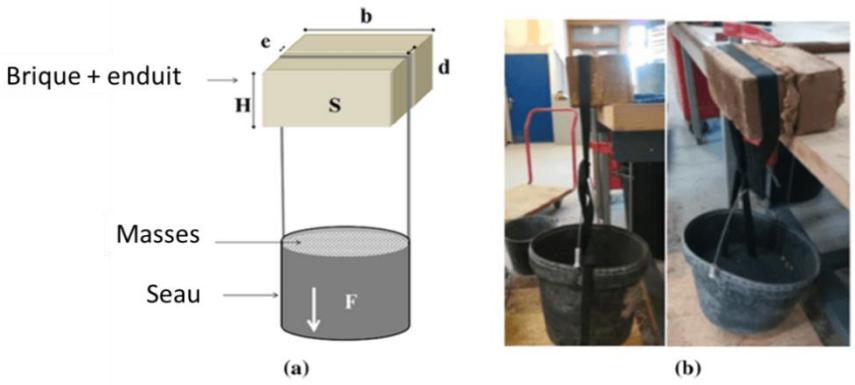


Figure I-2 - (a) Schématisation du système pour tester la résistance au cisaillement des enduits et (b) photographies du système réel (Duriez et al., 2020).

Ces essais de chantier permettent de valider la consistance de l'enduit qui doit pouvoir être étalé sur la paroi et ses performances d'adhérence sur cette dernière et de séchage sans fissuration. Ils doivent également être appliqués une fois la terre traitée par des ajouts de fibres, de sable ou de molécules organiques telles qu'envisagées dans ce travail de thèse. Si les inhibiteurs de gonflement que l'on souhaite appliquer modifient les propriétés de gonflement/adsorption d'eau des minéraux argileux, on s'attend à une modification également de la plasticité /rhéologie de la terre et potentiellement de sa cohésion. Un compromis doit donc être trouvé entre l'inhibition du gonflement à

l'origine des pathologies et les propriétés que doivent continuer de développer les minéraux dans la terre si on souhaite l'utiliser comme enduit.

I - 2. Les argiles et minéraux argileux

Dans la terre crue, les argiles sont essentielles pour assurer la cohésion du matériau mais en même temps elles peuvent présenter un gonflement sous sollicitation hygrique à l'origine des pathologies sur les bâtiments. Les minéraux argileux doivent donc être identifiés et leurs comportements bien appréhendés en présence d'eau.

I - 2 - 1. Définitions et classification

Les argiles sont des matériaux naturels composés principalement de minéraux finement divisés inférieurs à 2-4 µm, c'est-à-dire des matériaux non visibles en microscopie optique (Avrami et al., 2008). Les argiles sont plastiques à la bonne teneur en eau et durcissent au séchage ou à la cuisson (Guggenheim and Martin, 1995). En fonction du domaine d'activité, les argiles ne sont pas définies selon la même granulométrie : un géologue considère les « argiles » comme la fraction granulométrique des particules inférieures à 4 µm, un pédologue ou géotechnicien considère comme argile la fraction inférieure à 2 µm et en science des colloïdes, il s'agit des particules inférieures à 1 µm. Au sens géotechnique du terme, c'est-à-dire granulométrique, les argiles (ou fraction argileuse) sont composées de minéraux argileux, c'est-à-dire de phyllosilicates, mais elles contiennent également d'autres phases telles que du quartz, des carbonates ou encore des oxydes métalliques (Avrami et al., 2008). Les minéraux argileux font référence aux minéraux phyllosilicatés et aux minéraux donnant de la plasticité aux matériaux argileux et qui durcissent à la cuisson ou au séchage (Guggenheim and Martin, 1995).

Les minéraux argileux cristallins sont des phyllosilicates hydratés constitués de couches ou d'un réseau constitué de tétraèdres (T) de silicium/oxygène arrangés en forme d'hexagones condensés avec des couches octaédriques (O) d'aluminium pour former des empilements TO ou TOT de taille nanométrique (Mackenzie, 1959; Bergaya and Lagaly, 2013; Brigatti et al., 2013). L'épaisseur d'une couche tétraédrique est d'environ 3 Å, tandis qu'une couche octaédrique est épaisse de 4 Å (Velde, 1995). Les minéraux argileux peuvent être classés en deux catégories : les dioctaédriques et les trioctaédriques. Dans le premier cas, deux tiers des sites de la couche octaédrique sont remplis par des cations trivalents de type Al^{3+} ou Fe^{3+}. Dans le deuxième cas, tous les sites octaédriques sont remplis par des cations divalents de type Mg^{2+} ou Fe^{2+} (Brigatti et al., 2006). Les minéraux argileux peuvent être classés selon la représentation donnée en Figure I-3 (Pavón and Alba, 2021).

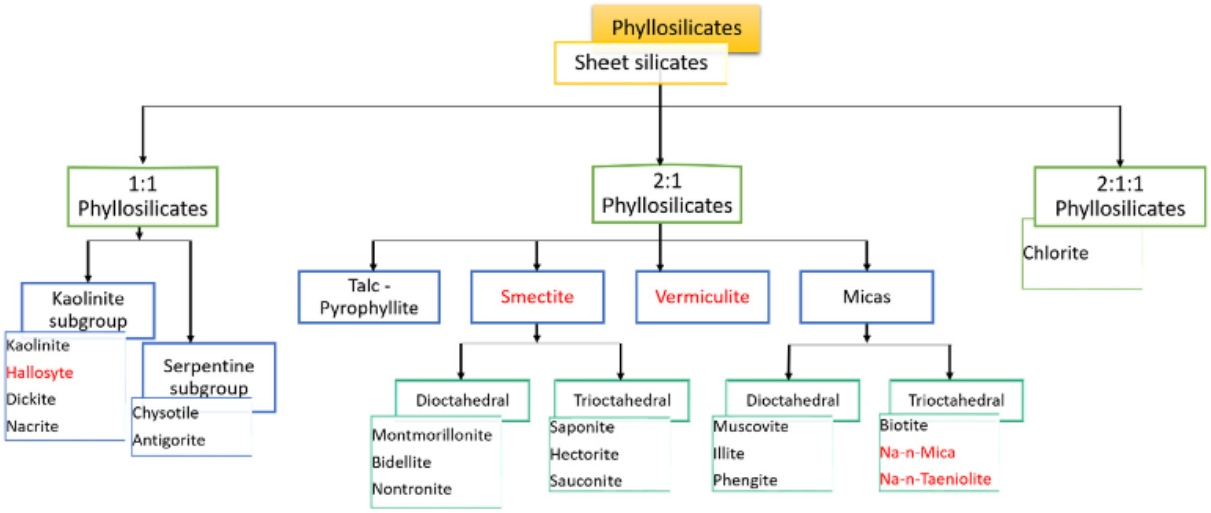


Figure I-3 - Classification des minéraux argileux (Pavón and Alba, 2021). En rouge : les minéraux argileux gonflants.

Les minéraux argileux dits « gonflants » sont représentés en rouge. Selon cette classification, trois grandes familles ressortent : les phyllosilicates de type 1 :1, de type 2 :1 et de type 2 :1 :1. Seuls les types 1 :1 et 2 :1 sont détaillés dans ce manuscrit.

I - 2 - 1. Structure des minéraux argileux

Les couches tétraédriques sont composées de tétraèdres dont le centre est un cation de type Si^{4+}, Al^{3+} ou Fe^{3+} entouré de 4 oxygènes liés à des tétraèdres adjacents par 3 sommets. Ces liaisons forment un plan basal en 2 dimensions présentant des cavités de forme hexagonale (Figure I-4) (Brigatti et al., 2013) dans lesquelles des molécules ou cations peuvent s'insérer. Les couches octaédriques sont constituées d'octaèdres dont le cation octaédrique est Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Mg^{2+} entourés de 6 oxygènes liés aux voisins par des faces (Figure I-5) (Brigatti et al., 2013).

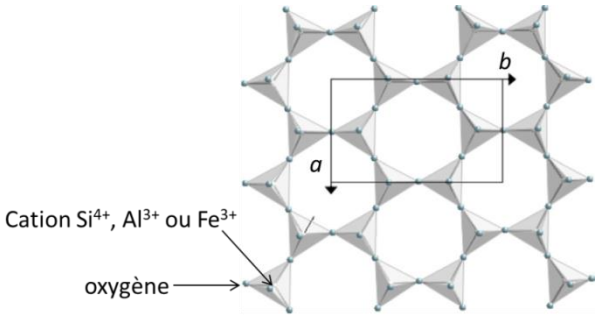


Figure I-4 - Couche tétraédrique. a et b correspondant aux paramètres d'unité cristalline (Brigatti et al., 2013)

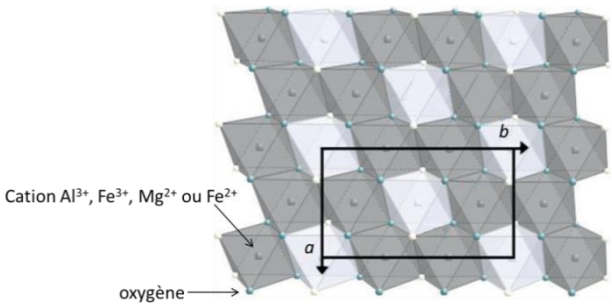


Figure I-5 - Couche octaédrique. a et b correspondent aux paramètres de l'unité cristalline (Brigatti et al., 2013)

Les oxygènes libres des tétraèdres pointent tous dans la même direction, permettant une connexion entre les tétraèdres et les octaèdres. L'assemblage d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O forme des minéraux argileux de type 1 :1 (ou TO) d'une épaisseur d'environ 7 Å (Figure I-6). L'assemblage d'une couche octaédrique O prise en sandwich entre deux couches tétraédriques T forme des minéraux argileux de type 2 :1 (ou TOT) (Figure I-7) dont l'épaisseur peut

varier de 9.1–9.5 Å pour le talc ou la pyrophyllite, jusqu'à 14.0–14.5 Å pour la chlorite. Ces différences d'espace entre les feuillets dépendent de l'occupation de l'espace entre les feuillets.

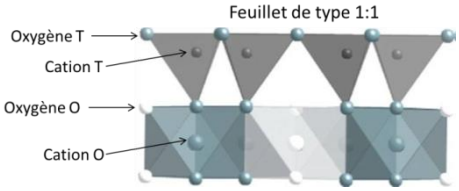


Figure I-6 - Feuillet de type 1:1. Inspiré de (Brigatti et al., 2013)

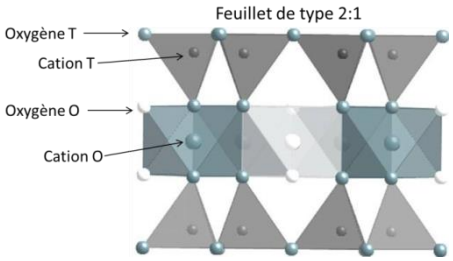


Figure I-7 - Feuillet de type 2:1. Inspiré de (Brigatti et al. 2013)

L'assemblage des couches tétraédriques et octaédriques forme des feuillets TO ou TOT. L'assemblage des feuillets forme des particules. L'assemblage de particules constitue des agrégats (Figure I-8).

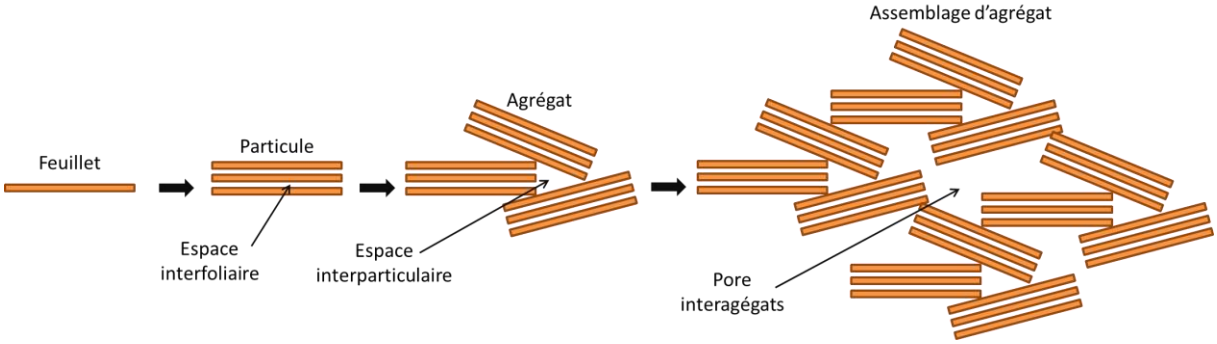


Figure I-8 - Schématisation de l'assemblage de feuillets. Inspiré de (Bergaya and Lagaly, 2013).

Pour chaque assemblage, il existe une porosité spécifique. A l'échelle de la particule, c'est l'espace interfoliaire ; à l'échelle de l'agrégat, on parle d'espace inter-particulaire et pour un assemblage d'agrégats, de la porosité inter-agrégat (Güven, 1992; Bergaya and Lagaly, 2013).

I - 2 - 1 - a. Minéraux argileux 1 :1 – la kaolinite

Les minéraux argileux 1 :1 sont composés d'un empilement d'une couche de tétraèdres siliceux et d'une couche d'octaèdres alumineux (ou empilement TO). Leur épaisseur est de 7 Å environ. La kaolinite est le principal minéral argileux de cette famille (Figure I-9). Sa formule est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ avec Al^{3+} comme cation remplissant les sites octaédriques. La kaolinite ne possède pas d'espace interfolaire compte tenu de la présence de liaisons hydrogènes fortes entre les feuillets (Dube et al., 2001) et pas de cations interfoliaires car elle ne présente aucune charge négative sur ses surfaces internes. Ainsi, elle est très peu réactive à l'eau et n'est alors pas un minéral gonflant.

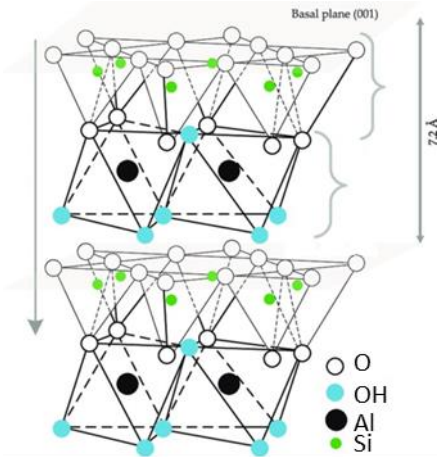


Figure I-9 – Structure de la kaolinite (Jaradat et al., 2017)

I - 2 - 1 - b. Minéraux argileux 2 :1 – l'illite et la montmorillonite

Les minéraux argileux de type TOT (ou 2 :1) sont composés d'une couche octaédrique alumineuse prise en « sandwich » entre deux couches tétraédriques siliceuses. Il existe de nombreux minéraux argileux appartenant à cette famille et selon Velde (1995), ils se répartissent en trois classes : les non chargés, les faiblement chargés et les fortement chargés en faisant la distinction entre les minéraux dioctaédriques et trioctaédriques (Tableau I-1). L'espace interfoliaire est d'environ 10 Å pour les minéraux argileux TOT déshydratés.

Tableau I-1 - Différents minéraux argileux TOT selon leur charge et leur occupation octaédrique (entre parenthèses) (Velde, 1995).

	Non-chargés	Faiblement chargés	Hautement chargés
Dioctaédriques	Pyrophillite (Al)	Montmorillonite (Al,Mg) Beidellite (Al) Nontronite (Fe^{3+})	Illite (Al, Mg) Glauconite-Celdonite
Trioctédriques	Talc (Mg)	Vermiculite (Mg, Al) Saponite (Mg, Al)	

La montmorillonite et l'illite sont les minéraux argileux TOT utilisés dans notre étude. Ces deux minéraux argileux présentent des charges permanentes de surface négatives dues à des substitutions isomorphiques dans les couches octaédriques principalement lors de leur genèse.

La montmorillonite (Figure I-10), de formule générale $M^n(Al, Mg, Fe^{2+})_2Si_4O_{10}(OH)_2 \bullet xH_2O$ ($n < 0.5$) est un minéral argileux dont les sites tétraédriques sont quasiment tous occupés par des Si^{4+}. Les feuillets étant faiblement chargés (charge comprise entre 0.2 et 0.7), les interactions entre les feuillets et les cations sont faibles. Cette caractéristique permet aux cations hydratés ou aux molécules polaires de pénétrer dans l'espace interfoliaire, pouvant ainsi modifier la distance basale initialement de 12.5 Å (Velde, 1995). En fonction de la nature du cation présent dans l'espace interfoliaire, un nombre variable de couches d'eau peuvent s'adsorber à la surface des feuillets argileux, impliquant un gonflement plus ou moins important.

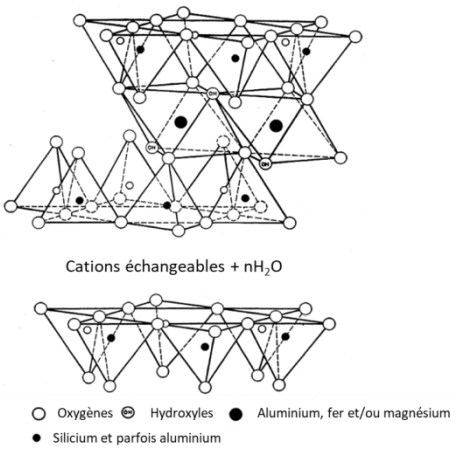


Figure I-10 - Représentation schématique de la structure de la montmorillonite, selon (Grim, 1962).

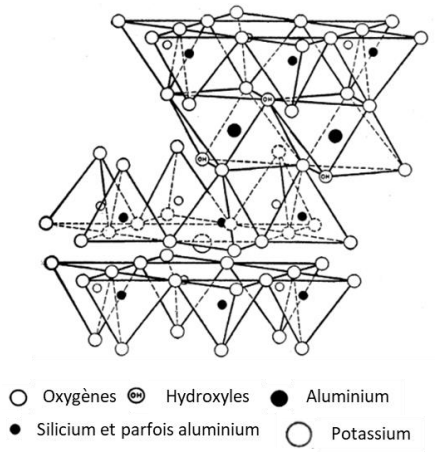


Figure I-11 - Représentation schématique de la structure de l'illite, selon (Grim, 1962)

L'illite, de formule générale $K_{0.8\text{-}0.9}(Al, Fe, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ (Figure I-11) est un minéral argileux dont l'espace interfoliaire d'environ 10 Å présente des charges négatives permanentes compensées par des cations potassium. La forte charge du minéral argileux, comprise entre 0.8 et 1.0 (Velde, 1995), implique que les feuillets sont fortement liés aux cations potassiques et les uns aux autres. Ainsi, l'illite est un minéral argileux peu gonflant.

I - 2 - 2. Charges de surface des minéraux argileux

Lors de la formation des feuillets (de l'interaction entre les couches O et T), les feuillets peuvent être électriquement neutres ou chargés négativement. La neutralité existe si les sites octaédriques des argiles dioctaédriques sont occupés par des cations trivalents, si les sites octaédriques des argiles trioctaédriques sont occupés par des cations divalents et si les sites tétraédriques sont occupés par des Si^{4+}. Si ces conditions ne sont pas respectées, c'est-à-dire s'il y a une substitution des cations Si^{4+} des couches tétraédriques par des cations Al^{3+} ou des Al^{3+} des couches octaédriques par des cations Mg^{2+}/Fe^{2+} ou encore une vacance en site octaédrique, une charge négative se créée (Tournassat et al., 2015). Cette charge négative permanente va être contrebalancée par les charges interfoliaires positives : les cations interfoliaires. Dans une montmorillonite, ces cations échangeables sont principalement Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+} (Yariv, 1992; Schoonheydt and Johnston, 2006).

Sur les surfaces latérales des minéraux argileux, les groupements –OH qui s'y trouvent ne sont pas autant coordonnés que les –OH des surfaces basales. Ainsi, en fonction du pH du milieu, ils peuvent être négatifs, neutres ou positifs (Schoonheydt and Johnston, 2006). Une propriété de ces surfaces est le point de charge nulle (ou pzc) qui correspond au pH pour lequel la quantité de charge positives et négatives est identiques ou bien tous les groupements sont sous la forme –OH. Si le pH est inférieur au pzc, alors des groupements terminaux sont sous la forme $–OH_2^{+}$, la surface attire préférentiellement des anions. Si le pH est supérieur au pzc alors des groupements terminaux sont sous la forme $–O^{-}$ et attirent préférentiellement les cations (Schoonheydt and Johnston, 2006). Ainsi,

en fonction du pH du milieu, les minéraux argileux ne vont pas attirer les mêmes espèces sur leurs surfaces latérales capables de complexer des espèces telles que des métaux lourds. En fonction de la méthode utilisée, le point de charge nulle de la montmorillonite est compris entre 4.0 et 5.3 (Pecini and Avena, 2013), celui de l'illite est à 7.3 (Rand and Melton, 1975) et celui de la kaolinite est à 2.4 (Zhao et al., 2014).

I - 2 - 3. L'espace interfoliaire

L'espace interfoliaire, comme montré sur la Figure I-12, est l'espace entre deux feuillets successifs TO ou TOT. Dans le cas d'un minéral argileux de type TOT comme la montmorillonite, cet espace est occupé par des cations dits échangeables ou compensateurs de charge, neutralisant les charges négatives induites lors des substitutions isomorphiques. Les cations compensateurs de charges sont facilement hydratables, ce qui cause le gonflement du minéral argileux (Yariv, 1992). Ainsi, la variation volumique de l'espace interfoliaire est dépendante de la nature des cations qui s'y trouvent et de la teneur en eau (Sposito and Prost, 1982). Plus d'informations sur les mécanismes de gonflement par l'hydratation des cations interfoliaires sont données en partie I - 4. sur le gonflement des minéraux argileux.

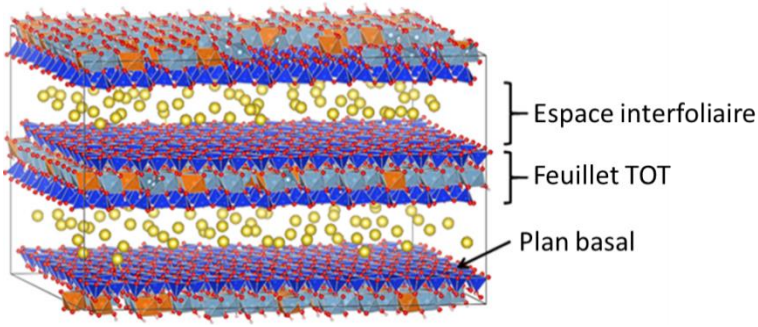


Figure I-12 - Représentation de trois feuillets et de l'espace interfoliaire d'un minéral argileux de type TOT (Yotsuji et al., 2021).

Les interactions entre les feuillets des minéraux argileux de type TOT de la montmorillonite sont faibles, de type van der Waals. L'eau, les polluants organiques ou encore les métaux lourds peuvent s'insérer dans l'espace interfoliaire et s'y fixer (Russell et al., 1991; Stevenson, 1994; Whitlow, 1995). De plus, possédant une surface spécifique entre 750 et 800 m²/g (Yariv, 1992) ainsi qu'une capacité d'échange cationique (CEC) d'environ 100 meq/100g (Mesri and E.Olson, 1971; Ma and Eggleton, 1999), la montmorillonite est très réactive vis-à-vis de son environnement, ce qui la rend propice à l'adsorption des polluants organiques et inorganiques (Russell et al., 1991; Stevenson, 1994). Les cations présents dans cet espace interfoliaire ont la capacité de s'échanger avec les polluants organiques cationiques principalement (Bekiari et al., 2017; Uddin, 2017; Alshameri et al., 2018). Afin d'améliorer l'adsorption des polluants non cationiques, il est possible de greffer des molécules cationiques aux minéraux argileux, les rendant plus hydrophobes et donc capable d'adsorber

des polluants non chargés (Wolfe et al., 1985; Yan et al., 2007; Tangaraj et al., 2017; Y. Li et al., 2018; Mahmoodi et al., 2019). Ainsi, par ces greffages, les minéraux argileux peuvent servir dans la problématique de dépollution des eaux, mais aussi des sols par l'adsorption des nitrates en excès lors de leur fertilisation (Lazaratou et al., 2020), ou des déchets radioactifs (Ringwood, 1985; C. K. Kim et al., 2013). C'est cette capacité d'échange cationique et d'adsorption des molécules qui va être mise à profit dans le cadre de notre travail.

I - 3. Les phénomènes d'adsorption sur l'argile

L'adsorption ne doit pas être confondue avec l'absorption. L'absorption est un phénomène physique consistant en la pénétration d'une phase liquide ou gazeuse au sein d'une phase solide par des mécanismes de diffusion (Sing et al., 1985). L'adsorption est un phénomène de surface. Il est possible de différencier l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption). Une molécule qui va s'adsorber sur une surface va venir occuper un site vacant. Cette même molécule, par équilibre chimique, peut également se désorber, rendant le site de nouveau disponible : il s'agit de la désorption.

I - 3 - 1. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique, chimisorption ou adsorption spécifique (Itodo and Itodo, 2010) forme des liaisons chimiques covalentes ou ioniques par partage d'électrons entre les atomes de la surface adsorbante et les molécules adsorbées (Gregg and Sing, 1967; Snyder, 1968; Itodo and Itodo, 2010). La sorption chimique est un processus lent (Snyder, 1968) dont la vitesse de réaction augmente avec la température (Gregg and Sing, 1967) et de grande énergie (plusieurs dizaines de kJ/mol), rendant les processus irréversibles sans variation des conditions expérimentales (pH, force ionique, température, etc.) (Itodo and Itodo, 2010). L'adsorption chimique se fait en monocouche dont le plateau d'adsorption est rapidement atteint (isotherme de type I, Figure I-13).

I - 3 - 2. L'adsorption physique

L'adsorption physique, est une adsorption rapide mettant en jeu des énergies de liaisons faibles (20-30 kJ/mol) de type van der Waals, interactions de London, liaisons hydrogènes ou interactions polaires et coulombiennes (Gregg and Sing, 1967; Snyder, 1968; Sing et al., 1985; Itodo and Itodo, 2010). Elle est fortement influencée par les propriétés de surface du solide adsorbant (rugosité, chimie, surfaces spécifiques (Sing et al., 1985), pH, structure porale (Itodo and Itodo, 2010)) et de celles de l'adsorbat (taille, forme, masse molaire) (Sing et al., 1985). Il s'agit d'une adsorption discrète, c'est-à-dire couche par couche dont l'adsorption de la première couche (monocouche) permet de déterminer la surface spécifique du solide. L'adsorption physique permet également d'avoir des informations sur la microporosité (pores de diamètre inférieur à 2 nm) et la mésoporosité (pores de

diamètre compris entre 2 et 50 nm) à partir du moment où l'adsorption se fait en multicouche, c'est-à-dire que les molécules d'adsorbat s'adsorbent les unes sur les autres (Sing et al., 1985). L'augmentation de la pression dans les pores par l'augmentation du nombre de molécule mène à une liquéfaction du gaz adsorbé ce qui crée de la condensation capillaire au sein des méso- et macro-pores (Sing et al., 1985; Thommes et al., 2015).

I - 3 - 2 - a. Les isothermes de sorption et leurs hystérésis

En fonction du couple adsorbant/adsorbat, la réactivité ne sera pas la même. Elle peut s'évaluer en réalisant des isothermes d'adsorption et de désorption de la phase gazeuse sur la phase solide en faisant varier la pression de la phase gazeuse. La quantité adsorbée de gaz sur la phase solide sous ces différentes pressions est mesurée. La quantité (en mol/g) ou la masse (en g/g) de gaz adsorbé en fonction de la pression du gaz (Figure I-13), que l'on appelle isothermes d'adsorption, est tracée (Gregg and Sing, 1967; Snyder, 1968; Sing et al., 1985; Montes-H et al., 2003; Thommes et al., 2015).

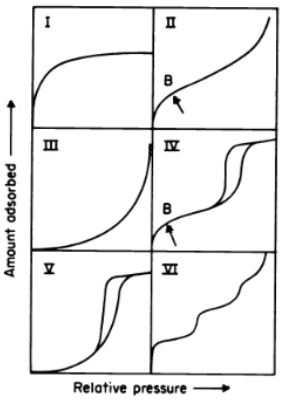


Figure I-13- Types d'isothermes d'adsorption physique (Gregg and Sing, 1967)

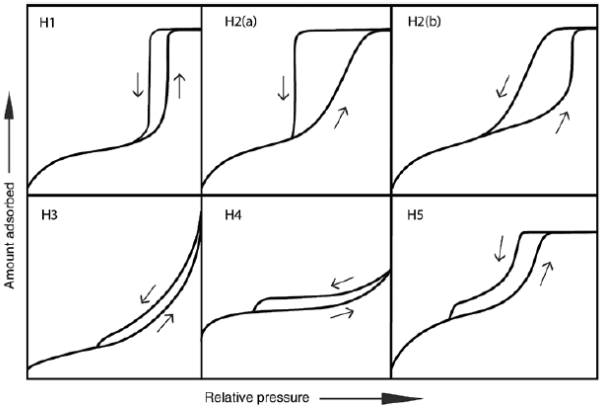


Figure I-14 - Types d'hystérésis (Thommes et al., 2015)

- Isotherme de type I : ou isotherme de Langmuir. Adsorption en monocouche uniquement, par la présence rapide d'un plateau d'adsorption. Description d'un solide microporeux de faible surface externe avec une adsorption limitée par le volume des micropores accessibles plutôt que par les surfaces externes. ;
- Isotherme de type II : sur solide adsorbant non-poreux ou macroporeux. Une adsorption en monocouche se fait jusqu'au point d'inflexion B, puis une adsorption en multicouches a lieu. Interaction plus forte entre le solide et le fluide ;
- Isotherme de type III : l'adsorption est plus facile une fois la monocouche remplie car les interactions entre les molécules adsorbées sont plus importantes qu'entre la surface et les molécules;
- Isotherme de type IV : isotherme similaire à l'isotherme de type II avec une adsorption en monocouche jusqu'au point d'inflexion B, puis en multicouche. La désorption ne présente pas le

même profil que l'adsorption, créant une hystérésis de type H1 ou H2, caractéristique de la condensation capillaire dans les mésopores de forme conique ou cylindrique ;

- Isotherme de type V : caractéristique d'une faible interaction entre les molécules adsorbées. Remplissage des mésopores par condensation capillaire ;
- Isotherme de type VI : adsorption en escalier caractéristique d'une adsorption en multicouches sur une surface homogène et non poreuse. Chaque marche représente la capacité d'adsorption de chaque couche.

Lorsque que la courbe associée au processus de désorption n'est pas superposée à celle du processus d'adsorption, une hystérésis se créée. Sa forme donne des informations sur la forme des pores notamment et elle apparaît lorsqu'il y a condensation capillaire dans le réseau mésoporeux, donc une adsorption en multicouches (Sing et al., 1985; Thommes et al., 2015). La présence d'une hystérésis lors de la sorption montre que le système n'est pas thermodynamiquement stable (Verburg and Baveye, 1994; Laird et al., 1995; Sing and Williams, 2004; Tambach et al., 2006). Elle est en partie liée à l'hydratation des cations compensateurs de charges interfoliaire et à leur nature (Johansen and Dunning, 1957; Verburg and Baveye, 1994; Chen et al., 2018), au gonflement cristallin du minéral argileux considéré ou aux hétérogénéités dans la répartition des charges sur la surface (Verburg and Baveye, 1994). Ainsi, en fonction de ces paramètres, elle peut avoir différentes formes (Figure I-14) :

- Hystérésis H1 : adsorption et désorption en parallèle. Les pores de l'adsorbant sont cylindriques ou en forme de bouteille d'encre avec une gamme de pores faible ;
- Hystérésis H2 : lors de l'adsorption, la condensation capillaire se fait dans les pores les plus larges, tandis que lors de la désorption elle aura lieu dans les pores les plus étroits ;
- Hystérésis H3 : adsorption sur agrégats, sur particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflants sous l'effet de la condensation capillaire. Adsorption dans un réseau poreux non entièrement rempli lors de la condensation capillaire ;
- Hystérésis H4 : adsorption sur agrégats sous forme de plaquettes étroites dont l'adsorption importante en basse pression montre une adsorption dans les micropores ;
- Hystérésis H5 : adsorption dans un système mésoporeux ouverts mais partiellement bloqué.

I - 3 - 2 - b. La surface spécifique déterminée par physisorption

La surface spécifique est une caractéristique intrinsèque à un solide qui se détermine par la capacité du solide à adsorber les espèces présentes en monocouche. Il existe différents modèles d'isothermes d'adsorption pour déterminer la capacité d'adsorption de la monocouche dont les plus connus sont le modèle de Langmuir, (1918) et de Brunauer et al., (1938), plus connu sous l'acronyme BET (Brunauer Stephen, Emmett P.H et Teller Edward). Le modèle de Langmuir permet de quantifier

l'adsorption de molécules en monocouche sur une surface, tandis que le modèle BET permet de comprendre l'adsorption en multicouche. Pour ces deux modèles, il est considéré que les sites d'adsorption en monocouche sont identiques et non influencés par les molécules déjà adsorbées, qu'une seule molécule peut s'adsorber par site d'adsorption, que le gaz adsorbé est parfait et que l'adsorption est localisée sur un site bien défini (Snyder, 1968; Ferrandon et al., 1995; Dada et al., 2012; Rahafza Abdul Manap et al., 2018). Le modèle de Langmuir est limité car ne permet que de décrire les adsorptions en monocouche, sur des surfaces sans rugosité et sans interactions entre les molécules adsorbées (Ferrandon et al., 1995; Van der Brugger, 2014). Le modèle BET (Brunauer et al., 1938) donne accès au volume de gaz adsorbé en monocouche à partir de l'Équation I-1 (Gregg and Sing, 1967). En linéarisant l'Équation I-1 (Équation I-2), les paramètres Vm et C peuvent se déterminer. A partir de ces données, la surface spécifique (Équation I-3) des minéraux argileux étudiés dans la présente thèse, déterminée lors d'une expérience d'adsorption de molécules d'eau, se calcule après transformation du volume d'eau adsorbé en masse d'eau adsorbée sur les minéraux argileux.

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P)\left(1 + (C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)}$$

Équation I-1- Equation d'adsorption BET

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Équation I-2- Linéarisation de la relation BET

$$SSA_{mont.}(m^2/g) = \frac{N_A * m_m}{M_w} * \phi_w * 10^{-20}$$

Équation I-3 - Calcul de la surface spécifique à partir de la relation BET

- V et Vm : le volume de gaz adsorbé à la pression partielle P/P_0 et sur la monocouche ;
- C : une constante BET reliée à l'énergie d'adsorption de la monocouche ;
- P et P_0 : la pression exercée et la pression de vapeur saturant ;
- N_A : le nombre d'Avogadro = $6.022*10^{23}$ mol^{-1} ;
- Mw : la masse molaire de l'eau = 18.0 g/mol ;
- ϕ_w : la surface recouverte par une molécule d'eau = 10.51 $Å^2$;
- m_m : la masse d'adsorbat adsorbée sur la monocouche (g)

I - 3 - 3. La molécule d'eau

L'eau est une molécule triatomique composée de deux atomes d'hydrogènes H et d'un atome d'oxygène O dont la différence d'électronégativité entre les deux atomes rend la molécule polaire (Figure I-15). Deux doublets non liants se trouvent sur l'oxygène, ce qui lui permet de faire des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau voisines et avec d'autres molécules comprenant des hydrogènes. Cette liaison hydrogène (Figure I-16) se fait entre un atome d'hydrogène et un atome plus électronégatif que lui et possédant au moins un doublet non liant. Cette liaison est de faible énergie

(≈ 45 kJ/mol) (Low, 1961). Une surface est considérée hydrophile si elle peut faire des liaisons hydrogènes et hydrophobe si elle ne peut pas en faire (Good and van Oss, 1992).

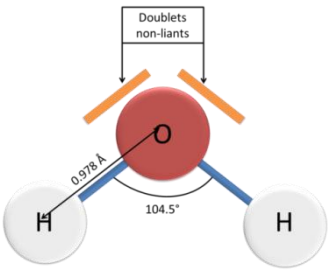


Figure I-15 - Schématisation de la molécule d'eau

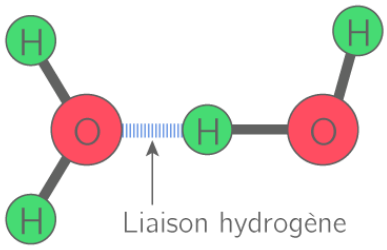


Figure I-16- Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau

L'eau, comme toute substance, peut se trouver sous trois formes en fonction des conditions de pression et de température : solide, liquide ou gazeuse. Quelle que soit sa forme, l'eau peut induire des dégradations dans les matériaux. Sous sa forme solide par des phénomènes de changement de phase liquide/solide lors de phases de gel/dégel, fragilisant le matériau (Ondrasina et al., 2002). Sous sa forme liquide par des phénomènes de gonflement/retrait des minéraux argileux et des matériaux massifs (Wangler and Scherer, 2009) ou de déliquescence de sels (Sato and Hattanji, 2018). Sous forme vapeur par des phénomènes de gonflement/retrait des minéraux argileux dans les matériaux massifs de type pierres ou matériaux terre crue (R. W. Mooney et al., 1952; Bourgès and Simon, 2018; Masson et al., 2020a).

Dans les minéraux argileux, il existe trois types d'eau : l'eau osmotique, l'eau interfoliaire et l'eau résiduelle. L'eau osmotique correspond à l'eau retenue autour des agrégats par les forces capillaires. L'eau interfoliaire est celle présente entre les feuillets des argiles. C'est l'eau d'hydratation des cations qui y sont présents mais également des molécules d'eau attirées par un processus osmotique. L'eau libre ou osmotique s'élimine généralement à température ambiante après mise sous vide de l'échantillon. L'eau résiduelle est l'eau d'hydratation des cations compensateurs de charge retenus par des forces plus énergétiques que les forces de van der Waals. Cette eau ne peut s'éliminer que par chauffage (Poinsignon and Cases, 1978).

I - 3 - 4. L'adsorption d'eau sur l'argile – point de vue thermodynamique

Afin de tester la prise en eau sous forme vapeur de la montmorillonite utilisée dans ce travail de thèse, des isothermes de sorption à la vapeur d'eau sont réalisées. Ainsi, on cherche à observer des différences de comportement (quantité d'eau adsorbée, forme de l'isotherme, présence d'hystérèse, etc.) en fonction du traitement appliqué sur l'argile et cela afin d'évaluer la sensibilité du minéral argileux par rapport à l'eau.

I - 3 - 4 - a. Influence du cation interfoliaire sur l'adsorption de l'eau

Dès les années 1920 (Thomas, 1924, 1928a, 1928b), l'adsorption de l'eau sur les sols contenant des argiles a été étudiée. Depuis, de nombreuses études ont été menées (Alexander, 1935; Barshad, 1952; R. Mooney et al., 1952; J.M. Cases et al., 1992; Bérend et al., 1995; Cases et al., 1997; Salles et al., 2013, 2016), permettant de comprendre le comportement de l'eau sur les argiles gonflantes. Ces études portent le plus souvent sur des montmorillonites homo-ionisées avec des cations alcalins Na^+, K^+, Li^+, Cs^+ et Rb^+ ou alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+} (Hendricks et al., 1940; Siefert and Henry, 1947; White, 1955; Hall and Astill, 1989; J.M. Cases et al., 1992; Bérend et al., 1995; Cases et al., 1997; Montes-H et al., 2003; Le Forestier et al., 2010; Salles et al., 2010, 2013, 2016). Elles montrent que le taux maximum d'adsorption d'eau des montmorillonites dépend du cation présent dans l'espace interfoliaire et de leur potentiel d'hydratation : l'énergie d'hydratation des cations monovalents décroît selon l'ordre suivant (Salles et al., 2007) : $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, de même que la taille des cations. Ainsi, plus le cation est gros (Cs^+) et plus l'énergie d'hydratation est importante et plus il est petit (Li^+), plus elle est faible. Par conséquent, le taux d'adsorption d'eau maximum mesuré pendant les isothermes de sorption d'eau est de plus en plus faible à mesure que l'énergie d'hydratation est élevée (Barshad, 1952). Pour les cations polyvalents, un classement plus complexe intervient entre la charge, la taille du cation de de celle de son rayon d'ionisation. Ainsi, selon Bérend et al., (1995) et Cases et al., (1997), la séquence d'hydratation des cations est la suivante, par ordre décroissant : $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

I - 3 - 4 - b. Propriétés obtenues à partir des isothermes de sorption d'eau

Les isothermes de sorption d'eau sur les argiles gonflantes présentent toutes le même profil, quelle que soit la nature du cation interfoliaire. Il s'agit d'isothermes de type II (Barshad, 1952) présentant des hystérésis entre la branche d'adsorption et de désorption de l'eau (Cases et al., 1992; Arthur et al., 2020) avec la branche de désorption au-dessus de la branche d'adsorption (Figure I-17).

Pour une P/P_0 inférieure à 0.16 (soit 16% humidité relative), l'eau adsorbée est principalement sur les surfaces externes des agrégats des feuillets (les surfaces internes faisant référence aux surfaces interfeuillets). Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET par adsorption de gaz et par adsorption d'eau vapeur sont similaires (Cases et al., 1992; Chen et al., 2018). En effet, la méthode d'adsorption par azote ne permet d'avoir accès qu'à la surface spécifique externe des minéraux argileux (Cerato and Lutenegger, 2002; Yukselen and Kaya, 2006; Ugochukwu, 2017).

Entre 20 et 60% HR, les molécules d'eau s'adsorbent sur les surfaces internes, c'est-à-dire dans l'espace interfoliaire en créant une structure en multicouche. La surface spécifique totale de la montmorillonite (environ 800 m^2/g) est progressivement atteinte. La distance basale augmente progressivement à mesure que l'humidité relative augmente : de 9.6 Å à l'état initial, à 12.5 Å pour une

adsorption monocouche, puis 15.6 Å pour l'adsorption de 2 couches d'eau puis 18.1 Å pour l'adsorption de 3 couches d'eau. Il s'agit du gonflement cristallin, expliqué dans le paragraphe I - 4 - 1. Au-delà de 60% HR, la condensation capillaire commence à avoir lieu, ce qui implique la présence d'eau sous forme liquide dans la porosité du matériau (Chen et al., 2018).

A partir de la branche de désorption d'eau, Mooney et al., (1952) calculent la surface spécifique de la montmorillonite entre 5 et 35% HR (P/P_0 entre 0.05 et 0.35), de la même manière qu'avec la méthode BET vue précédemment. Ainsi, ils trouvent que la surface spécifique de la montmorillonite mesurée à l'aide de la branche de désorption de l'eau de l'isotherme est comprise en 760 et 847 m^2/g en fonction du cation interfoliaire présent en majorité. Cette valeur est similaire à celle trouvée par des méthodes plus traditionnelles de mesure telle que celle à l'EGME (Heilman et al., 1965).

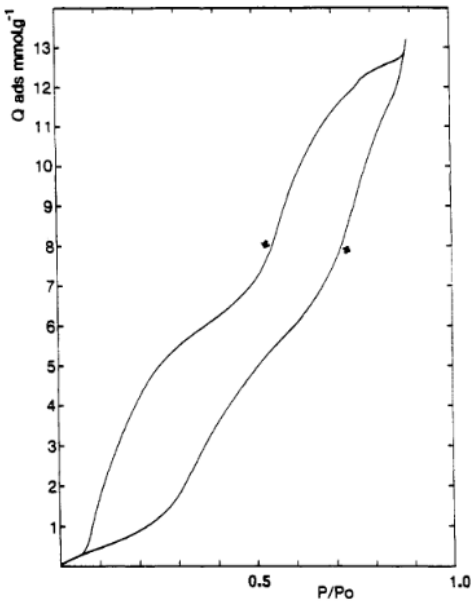


Figure I-17- Isotherme adsorption - désorption à la vapeur d'eau de la montmorillonite sodique à 25°C (Cases et al., 1992).

I - 3 - 5. L'adsorption d'eau sur l'argile du point de vue de l'énergie de surface – mouillabilité des argiles

Pour rendre un matériau moins sensible à l'eau, il faut modifier ses propriétés d'adsorption d'eau et donc l'affinité de ses sites pour la molécule d'eau. La plupart du temps, cela se traduit par une modification de la mouillabilité de la surface. Ce paragraphe explique pourquoi les minéraux argileux sont le plus souvent hydrophiles, mais il décrit également les phénomènes de mouillage des surfaces des matériaux, l'énergie de cette surface et les différents paramètres pouvant jouer sur sa mouillabilité.

I - 3 - 5 - a. Caractère hydrophile des minéraux argileux

Un minéral argileux est hydrophile par la présence des charges dans son espace interfoliaire. Lorsqu'un minéral argileux est neutre, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de charges liées à des substitutions isomorphiques ou à des variations de pH, sa surface est hydrophobe. Les surfaces sont non

polaires et donc incapables de former des liaisons hydrogènes stables avec l'eau (Schoonheydt and Johnston, 2006). Ainsi, la montmorillonite est considérée comme plus hydrophile que la pyrophyllite (Yariv, 1992). En effet, malgré la même structure minéralogique, ces deux minéraux argileux se différencient par la présence des charges dans l'espace interfoliaire. La montmorillonite ayant subi des substitutions isomorphiques lors de sa genèse, des cations compensateurs de charge facilement hydratables sont présents dans l'espace interfoliaire. La pyrophyllite ne présentant pas de charges, aucun cations ne peut s'hydrater dans l'espace interfoliaire. Les substitutions isomorphiques, et par conséquent la présence de cations compensateurs de charge hydratables sont en partie responsables du caractère hydrophile de certains minéraux argileux tels que la montmorillonite ou la vermiculite (Yariv, 1992; Schoonheydt and Johnston, 2006).

I - 3 - 5 - b. La mouillabilité des surfaces argileuses

L'adsorption de molécules sur la surface des matériaux peut avoir des conséquences sur leurs propriétés de surface, notamment sur leur mouillabilité (interaction avec l'eau). La mouillabilité est une propriété intrinsèque à un système triphasique solide/liquide/gaz. Elle résulte des interactions intermoléculaires entre les particules constitutives du solide et le liquide (Hirasaki, 1991) et correspond à la capacité d'un liquide à se maintenir en contact avec la surface solide (Bormashenko, 2016). La mouillabilité peut être caractérisée par le dépôt d'une goutte d'eau à la surface du matériau solide : plus celle-ci s'étale et plus la surface a une affinité importante avec l'eau. Cette surface est alors dite hydrophile. Moins la goutte d'eau s'étale et moins la surface a d'affinité avec l'eau, elle est alors considérée comme plus hydrophobe. Ainsi, par la simple mesure de l'angle de contact entre la surface du matériau et la goutte d'eau déposée, il est possible de savoir si une surface est plus ou moins hydrophobe (Figure I-18) :

- Si $\theta = 0°$: le mouillage est total, la goutte d'eau s'étale totalement, la surface est considérée hydrophile ;
- Si $0 < \theta < 90°$: le mouillage est élevée, la goutte d'eau s'étale mais pas totalement ;
- Si $90 < \theta < 180°$: le mouillage est faible ou imparfait, la goutte prend une forme hémisphérique ;
- Si $\theta = 180°$: le mouillage est nul, la goutte acquiert une forme quasi-sphérique.

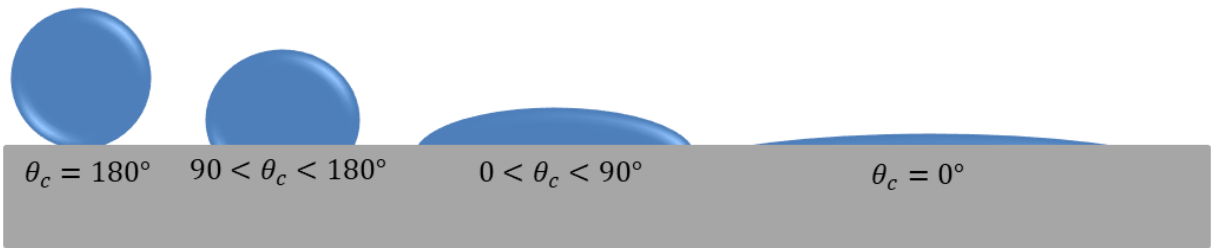


Figure I-18 - Représentation schématique de la mouillabilité en fonction de l'angle de contact solide-liquide.

L'angle de contact et les tensions aux interfaces (énergies, voir parties I - 3 - 5 - c. et I - 5 - 6 - a. pour plus d'informations sur les énergies) sont reliés par l'équation de Young, donnée en 1805 (Équation I-4) selon la représentation de la Figure I-19 – (a), p. 42.

$$\boxed{\gamma_{LG}\cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}}$$

Équation I-4 - Equation de Young

L'angle de contact dans l'équation de Young correspond à l'angle de contact apparent à l'équilibre entre la surface et le liquide, où la surface est considérée comme idéale (sans rugosité), chimiquement homogène (sans adsorption d'autres molécules que les molécules de la goutte posée), rigide, inerte, insoluble et non poreuse (Bormashenko, 2016; Hebbar et al., 2017) (voir partie I - 3 - 5 - d. pour plus de détails sur ces différents paramètres).

La propriété d'hydrophilie/hydrophobie des minéraux argileux et sa modification après le traitement avec les molécules organiques est montrée par la mesure des angles de contact. Cette méthode est aujourd'hui relativement facile à mettre en œuvre, la plus répandue pour évaluer les propriétés de surface des matériaux et ne demande que très peu de solvant par goutte ainsi qu'une quantité réduite de matériau (par rapport à la méthode de la remontée capillaire notamment, voir les Annexes). Sur les minéraux argileux, une goutte d'eau posée sur une surface de pyrophyllite présente un angle de contact compris entre 61 et 83° selon l'orientation des particules et des cristaux. Ces valeurs d'angles de contact appartiennent au domaine hydrophobe (Yariv, 1992). Cependant, cette valeur d'angle de goutte pour une vermiculite est comprise entre 0 et 15° (Yariv, 1992) et entre 20 et 30° pour une montmorillonite (Shang et al., 2010; Moslemizadeh et al., 2015; Moslemizadeh and Reza Shadizadeh, 2017). Ces valeurs d'angle de contact témoignent de valeurs représentatives du domaine hydrophile. Ces valeurs sont cohérentes avec la présence ou non de charges et de cations compensateurs de charge, comme indiqué précédemment.

I - 3 - 5 - c. L'énergie de surface

A partir de la mesure des angles de contact apparents, il est possible d'avoir une première estimation des propriétés de surface d'un matériau. Caractériser l'énergie de surface du matériau permet de déterminer précisément ses caractéristiques et de suivre de quelle manière l'adsorption de molécules impacte ses propriétés de surface. Dans notre étude, l'effet de l'ajout de plusieurs molécules organiques sur la montmorillonite sera étudié pour savoir si elles ont un impact sur ses propriétés hydrophiles et hydrophobes de l'argile.

Pour expliquer la notion d'énergie de surface, il faut savoir qu'à l'interface entre deux milieux (solide/liquide, liquide/gaz ou solide/gaz), la résultante des forces agissant sur une molécule n'est pas égale à zéro, comme elle peut l'être pour une molécule au centre d'une phase pure. Les forces

intermoléculaires agissant sur les molécules à l'interface entre deux milieux peuvent être dispersive, polaire, ionique, covalente ou métallique (Jouany et al., 1992). Une surface peut être de basse ou de haute énergie : les métaux, le verre et la céramique sont des matériaux de haute énergie car les liaisons entre les atomes sont fortes (de type liaisons covalentes – 10^3 mN/m). Tandis que les solides organiques pour lesquels les interactions sont faibles (de type van der Waals – 10 mN/m) sont de faible énergie (Schrader, 1992). Les minéraux argileux sont considérés comme des phases de haute énergie. L'énergie de surface entre une phase solide (S) et gazeuse environnante (G), notée communément γ_{SG}, correspond à la somme de ses composantes polaires γ_{SG}^{P} et dispersives γ_{SG}^{D} de sorte que $\gamma_{SG} = \gamma_{SG}^{P} + \gamma_{SG}^{D}$ (Owens and Wendt, 1969).

Parmi les différents modèles existant (Fowkes, 1964; Owens and Wendt, 1969) pour déterminer l'énergie de surface d'un matériau solide, le modèle d'Owens and Wendt, (1969) est celui utilisé dans ce travail. Par la mesure de l'angle de contact apparent entre différents solvants dont les composantes polaires et dispersives sont connues et la surface du matériau considéré, il est possible après avoir tracé une régression linéaire de retrouver les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du matériau. Le modèle d'Owens-Wendt est issu de l'équation à l'équilibre de Young (Équation I-4) et de l'équation d'Owens-Wendt (Équation I-5) permettant d'établir une relation entre l'angle de contact mesuré et les tensions superficielles des corps (solide S, liquide L et gaz G) en présence (Équation I-6).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^{D}\gamma_{LG}^{D}} - 2\sqrt{\gamma_{SG}^{P}\gamma_{LG}^{P}}$$

Équation I-5 - Equation d'Owens-Wendt

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_{LG}}{2\sqrt{\gamma_{LG}^{D}}} = \sqrt{\gamma_{SG}^{P}}\sqrt{\frac{\gamma_{LG}^{P}}{\gamma_{LG}^{D}}} + \sqrt{\gamma_{SG}^{D}}$$

Équation I-6 - Equation de Young et d'Owens-Wendt

Ainsi, en traçant la fonction linéaire $(1+\cos\theta)\gamma_{LG} / \left(2\sqrt{\gamma_{LG}^{D}}\right) = f\left(\sqrt{\gamma_{LG}^{P}/\gamma_{LG}^{D}}\right)$, la pente est égale à $\sqrt{\gamma_{SG}^{P}}$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $\sqrt{\gamma_{SG}^{D}}$. Ce modèle est préféré par rapport au modèle de Fowkes, (1964) car ce dernier ne permet de déterminer que la composante dispersive de l'énergie de surface du solide.

En appliquant la méthode d'Owens-Wendt aux résultats des mesures des angles de contact obtenus par Shang et al., (2010) sur des films argileux de montmorillonite naturelle, l'énergie de surface, $\gamma_{SG} = 61.3 \pm 8.0\,\mathrm{mN/m}$ avec $\gamma_{SG}^{P} = 37.0 \pm 5.7\,\mathrm{mN/m}$ et $\gamma_{SG}^{D} = 24.2 \pm 2.3\,\mathrm{mN/m}$. D'après ces valeurs, la polarité et l'hydrophilie décrites précédemment pour la montmorillonite, par les phénomènes de substitutions isomorphiques sont confirmées. Bien que la nature des cations interfoliaires influe grandement sur le taux d'adsorption des minéraux argileux (Mooney et al., 1952), elle

ne semble pas affecter l'énergie de surface avec une mesure d'angle de contact similaire entre une montmorillonite calcique, potassique, sodique et magnésique (Shang et al., 2010).

La montmorillonite est particulièrement sensible à l'eau et l'adsorbe facilement sur ses surfaces. Cette eau adsorbée a elle-même une énergie superficielle, qui influe sur la détermination de l'énergie superficielle du matériau (Busscher et al., 1983; Shang et al., 2010). Ainsi, des questions peuvent se poser quant aux valeurs obtenues par les différents auteurs ayant travaillés sur les mesures des angles de contact sur la montmorillonite (Jouany and Chassin, 1987; Shang et al., 2010). En effet, la polarité de l'eau adsorbée sur les films argileux lors de l'analyse peut avoir une influence sur les angles de contact entre ceux-ci et l'eau, comme montré par Shang et al., (2010). Ainsi, afin de connaître la sensibilité de notre système à l'adsorption d'eau, des mesures de gouttes posées et les calculs correspondant d'énergie de surface seront réalisés en modifiant l'humidité relative autour des échantillons. Les résultats sont présentés dans le Chapitre V sur les phénomènes de mouillabilité de la montmorillonite.

I - 3 - 5 - d. Paramètres influençant la mouillabilité d'une surface

L'angle de contact, qui matérialise la mouillabilité d'une surface, est dépendante de nombreux facteurs comme la chimie de surface, la rugosité, l'hétérogénéité ainsi que la taille et la forme des particules en surface (Chau et al., 2009). Modifier les propriétés de surface des matériaux est recherché pour des applications dans de nombreux domaines : le forage pétrolier (Moslemizadeh et al., 2017), l'industrie papetière (Ni et al., 2018), l'industrie métallurgique (Kim et al., 2013) ou encore les encres (Park et al., 2013).

L'équation de Young ne prend pas en compte les irrégularités (rugosité) de surface du matériau analysé. Ainsi, à partir de cette première équation, deux modèles prenant en compte la rugosité de la surface du matériau ont été développés : le modèle de Wenzel, (1936) et de Cassie and Baxter, (1944). Dans les deux cas, on note une différence de mouillabilité avec la prise en compte de la rugosité. La Figure I-19 représente une schématisation de l'angle de contact selon le modèle de Young, de Wenzel et de Cassie.

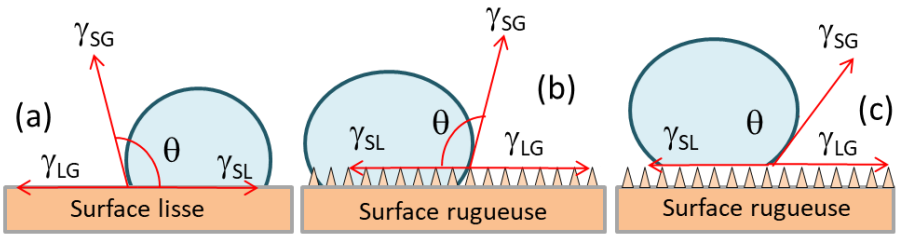


Figure I-19 – Représentation schématique de la relation à l'équilibre entre l'angle de contact et les tensions aux interfaces. (a) : selon Young ; (b) : selon Wenzel ; (c) : selon Cassie. (Wang et al., 2020).

D'après Ballah et al., (2016), la nature des cations interfoliaires influent sur la rugosité de surface des films de smectites avec une augmentation de la rugosité à mesure que la taille du cation augmente. Le modèle de Cassie-Baxter ne sera pas détaillé davantage dans ce manuscrit car non exploité.

Le modèle de Wenzel prend en considération la rugosité pour une surface chimiquement homogène. Un angle de contact réel (θ_W) est calculé à partir de l'angle de contact mesuré (θ_a) en prenant en compte cette rugosité (Ra) (Équation I-7) :

$$\boxed{\cos\theta_W = Ra * \cos\theta_a}$$

Équation I-7 - Angle de contact selon Wenzel

Pour une surface lisse, Ra = 1 tandis que pour les surfaces rugueuses, Ra >1. Ainsi, les surfaces hydrophiles (θ < 90°) deviennent plus hydrophiles selon le modèle de Wenzel tandis que les surface hydrophobes (θ > 90°) deviennent plus hydrophobes (Wang et al., 2020). Pour que cette relation soit effective, il faut que le volume de la goutte de liquide déposée soit suffisamment important pour qu'elle remplisse totalement la porosité de surface du matériau (Hebbar et al., 2017).

L'utilisation de molécules organiques peuvent avoir un effet sur la mesure de l'angle de contact avec notamment un effet hydrophobant (augmentation de l'angle de contact avec l'eau, voir partie I - 5 - 6. pour plus de détails). Pour que l'angle de contact soit modifié, il faut qu'il y ait un nombre suffisant de pores à la surface du minéral argileux qui soient remplis par les molécules. En effet, la prise en eau de l'argile est modifiée par une diminution de la quantité adsorbée, montrant une augmentation du caractère hydrophobe (Malm et al., 2018). Cette mesure est réalisée sur une échelle globale de l'échantillon analysé, tandis que l'angle de contact est mesuré à une échelle très locale. Ainsi même si l'argile dans sa globalité est moins mouillable, localement il peut s'avérer qu'elle le soit (Chen et al., 2018). Il faut néanmoins faire attention à la concentration en molécule utilisée. Dans un premier temps, les molécules s'adsorbent à la surface de l'argile en monocouche. S'il n'y a plus de place à la surface, elles peuvent s'adsorber les unes sur les autres pour former une bicouche de molécules. Cette adsorption en bicouche implique une diminution de l'angle de contact avec l'eau car les têtes polaires des molécules vont s'orienter de façon opposée à la surface, vers l'extérieur. La goutte d'eau qui se dépose va donc voir les têtes polaires hydrophiles plutôt que les queues apolaires hydrophobes (Cipriano et al., 2005).

I - 4. Conséquences de l'adsorption d'eau sur les argiles dites gonflantes

L'eau s'adsorbe sur les minéraux argileux avec plus ou moins de facilité en fonction de leur nature et de celle des cations interfoliaires. Cette adsorption d'eau va avoir des conséquences sur le volume de l'argile et sur son gonflement. On distingue deux mécanismes de gonflements : le gonflement cristal-

lin et le gonflement osmotique, présentés tous deux. A une échelle macroscopique et à forte teneur en eau, de la condensation capillaire se créée dans les plus gros pores, ce mécanisme est également présenté.

I - 4 - 1. Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin correspond à un gonflement « discret » par augmentation du nombre de couches d'eau s'adsorbant à la surface de l'argile (Laird et al., 1995; Cadene, 2005; Benchabane, 2006). En effet, le nombre de couches d'eau peut aller de n = 0 à n = 4 couches, avec n un nombre entier (Bish, 1988; Güven, 1992; Laird et al., 1995; Laird, 2006; Sun et al., 2015). Il intervient lorsque la teneur en eau est faible (Keren and Shainberg, 1975) en relation avec la solvatation des cations échangeables (Güven, 1992). En fonction du cation interfoliaire présent, l'hydratation des minéraux argileux gonflants varie. Ce phénomène est dû à une différence d'énergie d'hydratation des cations. En effet, comme évoqué précédemment, plus un cation monovalent est gros et plus son énergie d'hydratation est élevée (Barshad, 1952; Salles et al., 2007). Par conséquent, il est plus difficile d'hydrater un minéral argileux dont l'énergie d'hydratation des cations interfoliaires est élevée, ce qui implique un gonflement moins important (Yariv, 1992).

La conséquence de l'hydratation est une augmentation du volume de l'espace interfoliaire, et donc une séparation des feuillets argileux (Mooney et al., 1952; Moslemizadeh et al., 2017). D'une taille d'environ 10 Å à l'état non hydratée (Cases et al., 1992; Chipera et al., 1997; Laird, 2006), la montmorillonite peut voir sa distance balsale augmenter jusque 22 Å par le gonflement cristallin (Norrish, 1954; Laird et al., 1995; Meleshyn and Bunnenberg, 2005; Laird, 2006; Rao et al., 2013; Sun et al., 2015; Moslemizadeh et al., 2017). Cette augmentation se produit par pas de 2.5 Å par couche d'eau adsorbée (Laird, 2006). Une représentation schématique du processus de gonflement cristallin est proposée en Figure I-20 (Likos, 2003).

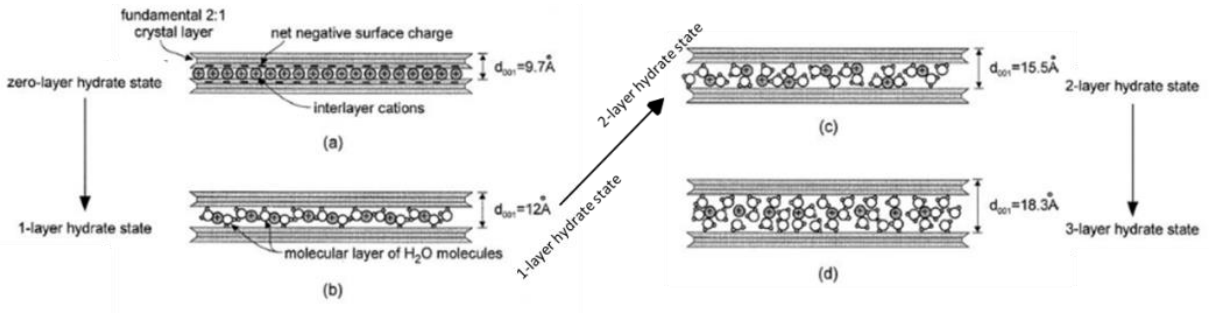


Figure I-20 - Représentation schématique du gonflement cristallin d'un minéral argileux 2:1 de type smectite (Likos, 2003)

- Etape (a) : système à l'état sec, les cations échangeables sont présents mais non hydratés ;
- Etape (b) : passage entre l'état sec et l'état monohydraté (une couche d'eau) ;
- Etape (c) : passage entre l'état monohydraté et bihydraté (de une à deux couches d'eau) ;

- Etape (d) : état hydraté à trois couches d'eau de la smectite.

Le gonflement cristallin est contrôlé par des forces de répulsion et d'attraction entre les feuillets et entre les feuillets et les cations échangeables, solvatés ou non (Sato et al., 1992; Laird, 1996, 2006). L'énergie potentielle d'attraction est principalement de nature électrostatique et provient de l'attraction coulombienne entre les sites de surfaces négatifs du minéral argileux dus aux substitutions isomorphiques et les cations échangeables positifs. La répulsion provient de l'hydratation des cations échangeables présents dans l'espace interfoliaire car les charges positives des cations sont écrantées par les molécules d'eau, les feuillets chargés négativement se repoussent (Sato et al., 1992), ce qui mène au gonflement du minéral argileux.

Le gonflement cristallin est quantifiable par une simple mesure en diffraction des rayons X (Figure I-21 et Figure I-22).

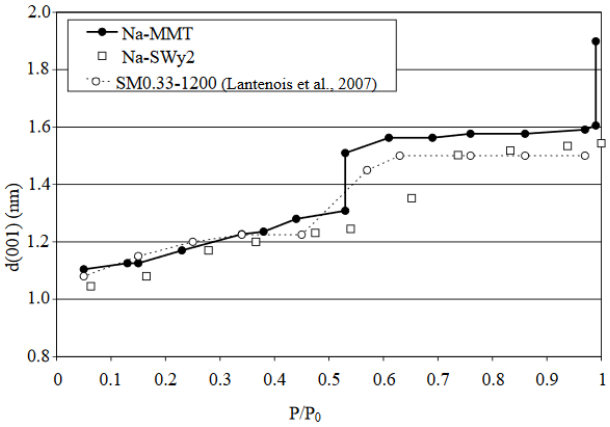


Figure I-21 - Evolution de l'espace interfoliaire de minéraux argileux gonflants en fonction de l'humidité relative (Le Forestier et al., 2010)

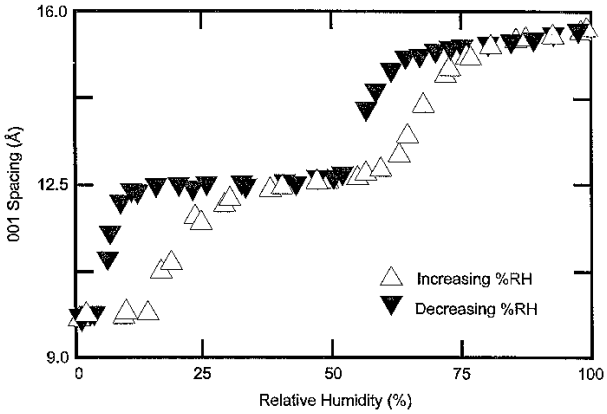


Figure I-22 - Evolution de l'espace interfoliaire d'une Na-montmorillonite en fonction de l'humidité relative (Chipera et al., 1997)

En effet, de nombreuses études (J.M. Cases et al., 1992; Laird, 1996; Chipera et al., 1997; Likos, 2003; Ahmad et al., 2021) dont celle de Le Forestier et al., (2010) ont montré ce gonflement par l'augmentation de l'espacement basal (plan cristallographique 001). La distance basale passe de 10.5 Å à 15.5 Å entre 5 et 99% HR pour la montmorillonite naturelle. Ce qui correspond à une adsorption de 2 couches d'eau, ce qui est en accord avec les recherches de Chipera et al., (1997) et de Laird, (2006) pour une montmorillonite sodique.

I - 4 - 2. Le gonflement osmotique

Le gonflement osmotique, ou gonflement intercristallin (Parker et al., 1982) est dû à la répulsion des doubles couches électriques diffuses adjacentes (Figure I-23). Le gonflement osmotique intervient lorsqu'il y a une différence de concentration en ions entre l'espace interfoliaire et la solution extérieure à cet espace (Yariv, 1992; Benchabane, 2006; Maddi et al., 2007; Karpinski and Szkodo, 2015; Moslemizadeh et al., 2017). Le gonflement osmotique peut conduire à une augmentation de la dis-

tance basale jusque 130 Å (K Norrish, 1954; Moslemizadeh et al., 2017). Il intervient à haute teneur en eau (Keren and Shainberg, 1975). Contrairement au gonflement cristallin qui est un gonflement dit « discret », le gonflement osmotique est dit « continu » ou macroscopique, ou encore « libre » (Cadene, 2005; Benchabane, 2006; Maddi et al., 2007; Moslemizadeh et al., 2017). Si le gonflement osmotique est trop important, c'est-à-dire si le nombre de molécules d'eau présentes entre les feuillets est trop important, tous les cations sont solvatés et les feuillets chargés négativement ne sont plus liés à ces cations. Des forces répulsives entre les feuillets se forment, les particules argileuses ne sont plus reliées (Cadene, 2005; Karpinski and Szkodo, 2015; Bourgès and Simon, 2018) permettant à l'argile de changer d'état, passant du solide à la suspension argileuse. En présence d'eau sous forme vapeur, Bish, (1988) a montré dans son étude sur l'hydratation de la smectite, qu'une smectite sodique commence son gonflement osmotique à partir de 2 couches d'eau adsorbée, soit pour une humidité relative supérieure à 90%. La Figure I-23 représente schématiquement le gonflement osmotique.

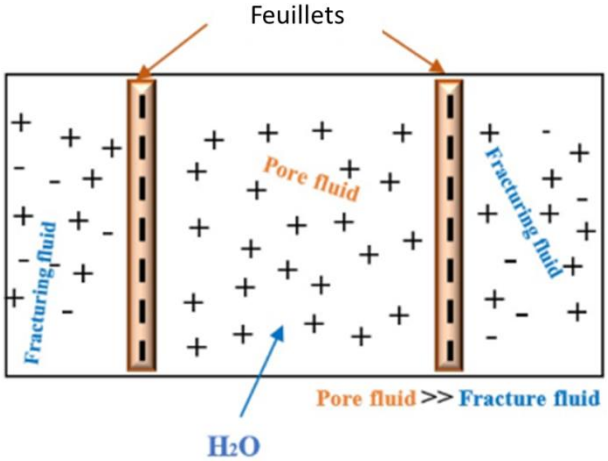


Figure I-23 - Représentation schématique du gonflement osmotique (Quainoo et al., 2020)

Le passage entre le gonflement cristallin à osmotique n'est possible que si l'énergie d'hydratation des cations est supérieure à la barrière d'énergie potentielle due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets et les cations échangeables. La nature des cations présents dans l'espace interfoliaire a donc une importance. En effet, une vermiculite « naturelle » ne présente pas de gonflement osmotique dans l'eau, tandis qu'une vermiculite homo-ionisée au lithium ou à l'hydronium (H_3O^+) par exemple (ions présentant une énergie d'hydratation faible) va macroscopiquement gonfler dans l'eau. Lors du gonflement cristallin, la distance basale peut atteindre 20 Å. Lors du gonflement osmotique, la distance basale augmente fortement et peut dépasser les 30 Å. Cela est dû à la formation d'une double couche diffuse d'eau à la surface des feuillets, modifiant les forces électrostatiques attractives en forces de répulsions, expliquant l'augmentation de la distance basale entre les feuillets (Norrish, 1954). Ainsi, dans les matériaux utilisés dans la présente thèse, le gonfle-

ment est probablement dû majoritairement au gonflement cristallin qui implique une ouverture des feuillets.

I - 4 - 3. La condensation capillaire

Les facteurs contrôlant la condensation capillaire des minéraux argileux sont la taille des pores, leur distribution ainsi que leur connectivité (Akin and Likos, 2017). Elle est dépendante de la taille des pores selon l'équation de Kelvin (Équation I-8) :

$$\boxed{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V_{l,mol}}{R_m RT}}$$

Équation I-8 – Equation de Kelvin

Avec :

- P est la pression de vapeur et P_0 la pression de vapeur saturante ;
- γ la tension de surface du gaz condensé ;
- $V_{l,mol}$, le volume molaire du gaz condensé adsorbé ;
- R_m le rayon de courbure moyen ;
- R la constante des gaz parfaits ;
- T la température.

Ainsi, plus les pores sont de petite taille et plus l'eau initialement sous forme vapeur va se condenser à une humidité relative faible, les saturant et formant des ménisques d'eau dans les pores de plus grande taille. Dans les minéraux argileux, la condensation capillaire apparaît le plus souvent à partir de 80% HR (Prost et al., 1998). Cette donnée est disponible à partir des isothermes de sorption d'eau sur les minéraux argileux à partir du moment où la prise en eau devient très importante par rapport à l'augmentation de l'humidité relative environnante. La condensation capillaire en elle-même n'est pas responsable du gonflement des minéraux argileux, au contraire, les forces de condensation capillaire sont opposées à celle de l'adsorption d'eau (Prost et al., 1998).

I - 5. Les inhibiteurs de gonflement des argiles

La problématique du gonflement des argiles est connue depuis plusieurs décennies. Que ce soit dans le domaine du forage pétrolier (Suter et al., 2011), dans les matériaux de type pierre (Wangler and Scherer, 2009) ou plus récemment dans la terre crue (Bourgès and Simon, 2018). Afin de limiter les dommages causés par les phénomènes de gonflement/retrait des minéraux argileux gonflants présents dans ces milieux, des inhibiteurs de gonflements sont utilisés.

Les minéraux argileux présentent des caractéristiques électrostatiques de surface telles que des charges négatives ou positives, permanentes ou non. La propriété des molécules permettant

d'inhiber le gonflement qui va nous intéresser est donc sa charge. Inorganiques ou organiques, les études sur la réduction du gonflement des minéraux argileux par voie chimique sont nombreuses. Ahmed et al., (2019) et Muhammed et al., (2021a, 2021b) ont proposé des synthèses bibliographiques sur l'inhibition du gonflement des argiles utilisées dans les boues de forage notamment et Gonzalez and Scherer, (2004), Wangler and Scherer, (2009), Caruso et al., (2012) et Bourgès and Simon, (2018) ont collecté des données sur des inhibiteurs de gonflement pour des utilisations sur la pierre monumentale et la terre crue.

I - 5 - 1. Les composés inorganiques utilisées comme inhibiteurs de gonflement

Depuis plusieurs décennies, le gonflement des argiles est stabilisé à l'aide de composés inorganiques, notamment dans les domaines du forage pétrolier et en conservation de la pierre. Des traitements au ciment et à la chaux (Gomes et al., 2016), des traitements thermiques (Wang et al., 1990) ou des échanges chimiques avec des cations issus de sels tels que KCl, $CaCl_2$ ou NaCl sont réalisés dans ce cas. Des silicates à base de SiO_2, d'alcalin (Na_2O/K_2O) et d'eau avec différentes structures moléculaires montrent des propriétés d'inhibition du gonflement par formation de gels de silice et de phénomènes de précipitation (Gomez and Patel, 2013).

Mais la demande énergétique pour le traitement thermique et ceux à base de chaux et de ciment doit être importante pour être efficace (Thomas et al., 2012). Malgré des avantages financiers (le ciment et la chaux sont des produits largement répandus donc peu chers) et de stabilité du traitement au cours du temps même sous des conditions environnementales difficiles (Gomez and Patel, 2013), les sels inorganiques ne présentent pas que des avantages. En premier, d'un point de vue environnemental, ils ne sont efficaces qu'à partir d'une concentration supérieure au seuil d'acceptabilité de l'environnement (Suter et al., 2011; Gomez and Patel, 2013). Deuxièmement, une fois que la solution saline n'est plus en contact avec l'argile (après un lessivage lié à des pluies météoriques par exemple), celle-ci se remet à gonfler en présence d'eau, montrant un traitement facilement réversible. Et troisièmement, les composés inorganiques sont la plupart du temps sous forme de sels. Lors de cycles de solubilisation/cristallisation en fonction des conditions d'humidité, ils peuvent créer des contraintes mécaniques importantes sur le matériau, le fragilisant.

Pour pallier les problèmes liés à l'utilisation des sels, de nouvelles méthodes de stabilisation des argiles sont mises en place, et notamment par l'utilisation de molécules organiques à base d'amines, mais également par le développement d'inhibiteurs du gonflement à base de molécules bio-sourcées. Ces molécules sont présentées dans la partie suivante (I - 5 - 2.).

I - 5 - 2. Les molécules organiques

Les molécules organiques sont réparties en quatre grandes familles décrites via leur charge : les non-ioniques, les anioniques, les amphotères et les cationiques. Des exemples de molécules utilisées dans le traitement des argiles sont donnés dans les paragraphes suivants pour chaque famille énoncée, cette liste n'est pas exhaustive. La plupart des molécules organiques sont considérées comme amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent deux parties avec des affinités pour l'eau différentes : une partie polaire et hydrophile qui est appelée « tête » de la molécule, et une partie apolaire et hydrophobe (ou lipophile), qui est appelé « queue » de la molécule. Pour toutes les molécules, la partie lipophile peut être soit aliphatique linéaire, ramifiée ou insaturée, soit aromatique, soit alkylaromatique (Larpent, 1995).

I - 5 - 2 - a. Les molécules organiques non-ioniques

Les molécules non-ioniques ne présentent pas de charge en solution. Dans les molécules non-ioniques utilisées pour inhiber le gonflement des argiles, la saponine (Moslemizadeh et al., 2017), le triton X100 (Ahmed Muherai et al., 2009) ou encore des polypropylène glycols (PPG) (Ouellet-Plamondon et al., 2014) et des amines éthoxylées (Silva et al., 2014) sont utilisées. Les représentations de ces molécules sont proposées en Figure I-24.

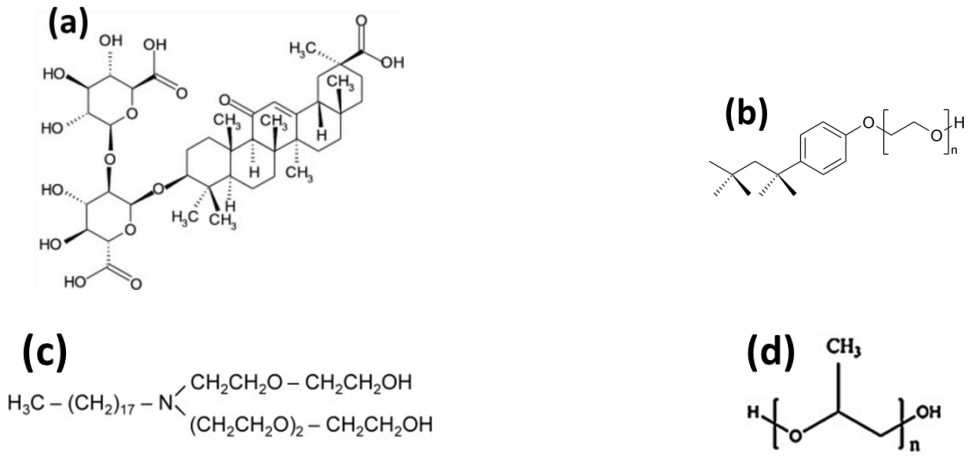


Figure I-24 - Molécules non-ioniques utilisées dans la réduction du gonflement des argiles. (a) : saponine (Moslemizadeh et al., 2017) ; (b) : triton X100 (Ahmed Muherai et al., 2009) ; (c) : amine éthoxylée TA50 (Silva et al., 2014) ; (d) : polypropylène glycol (Ouellet-Plamondon et al., 2014).

Les molécules non-ioniques sont souvent moins toxiques pour l'environnement que les molécules ioniques, notamment les cationiques. Ainsi, l'utilisation de cette famille est très recherchée, notamment dans le domaine du forage pétrolier où l'eau contenant les molécules est directement en contact avec le sol en place ou l'environnement marin (Anderson et al., 2010; Silva et al., 2014; Moslemizadeh et al., 2017). De plus en plus de molécules non-ioniques permettant de limiter le gonflement de l'argile sont des biomolécules, c'est-à-dire ayant une origine biosourcées et/ou sont compatibles avec l'environnement. Un recensement complet des molécules utilisées dans le domaine du

forage pétrolier a été réalisé par Quainoo et al., (2020) (voir les Annexes et le Tab. Annexes 2, pour la liste des biomolécules données par Quainoo et al., (2020)).

I - 5 - 2 - b. Les molécules organiques anioniques

Les molécules anioniques présentent une charge négative en solution. Elles ne sont que très peu utilisées pour réduire le gonflement de l'argile car leur charge négative entre en conflit avec les charges négatives des surfaces des minéraux argileux, induisant des répulsions. Ainsi, ces molécules ne s'adsorbent que très peu sur la montmorillonite et leur efficacité dans la réduction du gonflement est moins intéressante et importante que les molécules non-ioniques ou cationiques (Ahmed Muherai et al., 2009). Toutefois, Ahmed Muherai et al., (2009) et Hongliang et al., (2016) ont utilisé le sodium dodecyl sulfate (Figure I-25) pour réduire le gonflement et l'hydratation de la montmorillonite.

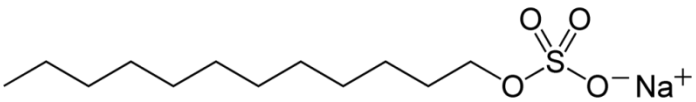


Figure I-25 - Sodium dodecyl sulfate (Ahmed Muherai et al., 2009)

I - 5 - 2 - c. Les molécules organiques amphotères

Les molécules amphotères présentent une charge positive et/ou négative en solution. La charge de ces molécules est sensible au pH du milieu qui influence directement leur réactivité. Des molécules de la famille des bétaïnes sont utilisées pour la réduction du gonflement des argiles gonflantes (Lazorenko et al., 2020) (Figure I-26), ainsi que des dérivés cellulosiques (Zhang and Sun, 1999).

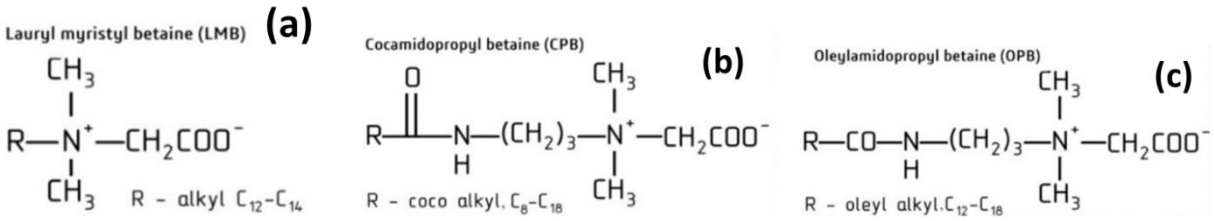


Figure I-26 - Structure de trois bétaïnes. (a) : bétaïne lauryl myristyl – (b) : cocamidopropylbétaïne ; (c) : bétaïne oleylamidopropyl (Lazorenko et al., 2020).

L'avantage d'utiliser des produits amphotères est que leur double charge leur permet de s'adsorber aussi bien sur les sites négatifs que sur les sites positifs des minéraux argileux. Ainsi, l'adsorption des molécules forment un film à la surface des minéraux permettant de limiter leur gonflement (Zhang and Sun, 1999).

I - 5 - 2 - d. Les molécules organiques cationiques

Les molécules cationiques présentes une charge positive en solution. Cette famille de molécule est la plus répandue dans le traitement des argiles gonflantes. En effet, leur charge positive leur permet la

plupart du temps de se comporter en tant qu'échangeur cationique avec les cations compensateurs de charge des minéraux argileux gonflants (Favre and Lagaly, 1991; Laird and Shang, 1997; Moslemizadeh et al., 2016). Cet échange confère à l'espace interfoliaire des propriétés hydrophobes et limite l'accès des molécules d'eau. De plus, comme les cations compensateurs de charge facilement hydratables sont échangés avec des molécules possédant des groupements plus hydrophobes avec des énergies d'hydratation plus importante (il est plus difficile d'hydrater les cations organiques que les cations inorganiques), l'espace interfoliaire est plus difficilement hydratable (Suter et al., 2011). Le mécanisme de gonflement des minéraux argileux démarrant par l'hydratation des cations compensateurs de charge (voir partie I - 4 - 1. sur le gonflement cristallin), il est important de limiter cette hydratation pour limiter le gonflement des argiles gonflantes.

Les molécules organiques cationiques les plus utilisées dans la réduction du gonflement sont celles à base d'ammoniums quaternaires comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) (Emerson, 1963; Moslemizadeh et al., 2016) (Figure I-27). Le CTAB est un sel d'alkylammonium. Il en existe beaucoup dont la différence réside dans la longueur de la chaîne carbonée et ont été très utilisés dans l'inhibition du gonflement (Theng et al., 1967; Lagaly and Beneke, 1991). Les études sur ces composés ont montré que l'espace interfoliaire des argiles gonflantes augmente après leur adsorption de façon d'autant plus importante que la longueur de la chaîne carbonée (Heinz et al., 2007) ou que la concentration augmente (Nuntiya et al., 2008). Une fois mises en place, les molécules permettent de limiter le gonflement des argiles. Ceci montre que les molécules s'intercalent dans l'espace interfoliaire par échange cationique avec les cations compensateurs de charge car l'espace interfoliaire devient moins sensible à l'eau (Laird et al., 1989) et que l'espace interfoliaire augmente en taille après le traitement (Vaia et al., 1994).

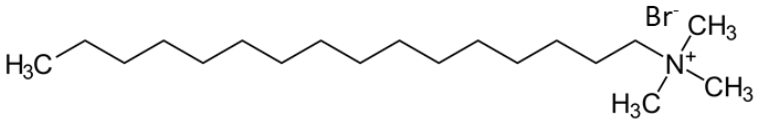


Figure I-27 - Représentation du bromure de cétyltriméthylammonium

Depuis quelques années, des polyamines de type alkyl-α,ω-diamines sont apparues dans le traitement des argiles gonflantes, dans le domaine de la pierre monumentale ou de la construction en terre crue(Wangler and Scherer, 2009; Bourgès and Simon, 2018), mais aussi pour le traitement des boues de forage (Guancheng et al., 2016). Xie et al., (2017) ont étudié la réduction du gonflement d'une Na-bentonite avec des pentamines (amines à 5 carbones) présentant entre 2 et 4 têtes azotées. Ils ont alors montré que l'efficacité de la réduction du gonflement augmente avec l'augmentation du nombre de têtes azotées, comme indiqué par Suter et al., (2011). Les alkylamines primaires avec plusieurs groupements $-NH_3^+$ sont plus efficaces dans la réduction du gonflement que

leur homologue à une seule tête azotée par effet d'épinglage menant à un mécanisme de pontage entre les feuillets des minéraux argileux.

I - 5 - 3. Influence de l'adsorption des molécules organiques sur la taille de l'espace interfoliaire

Le fait de pouvoir insérer des molécules organiques dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux gonflants permet parfois de limiter le gonflement au contact de l'eau (Wangler and Scherer, 2009; Suter et al., 2011; Xie et al., 2017; Mao et al., 2021). L'impact des molécules cationiques et non-ioniques sur l'espace interfoliaire est décrit ci-dessous. Celui des molécules anioniques n'est pas décrit plus précisément car les substitutions isomorphiques de la montmorillonite impliquent que l'espace interfoliaire est chargé négativement. Cette propriété rend difficile l'interaction des molécules anioniques avec l'espace interfoliaire.

Les molécules cationiques sont connues pour effectuer des échanges cationiques avec les cations compensateurs de charge des minéraux argileux gonflants. Lors de l'adsorption de molécules organiques de type alkylammonium (molécule positive, linéaire possédant un groupement azoté) de longueur de chaîne carbonée variable, augmente la distance basale de la montmorillonite de 12.4 Å pour la montmorillonite traitée au NH_4^+ (alkylammonium à 0 carbones) à 17.7 Å pour la montmorillonite traitée à l'alkylammonium à la plus longue chaîne (12 carbones) (Jouany and Chassin, 1987). La configuration de ce type de molécules varie en fonction de leur concentration et/ou de leur longueur (Figure I-28) (Lagaly, 1986; Jouany and Chassin, 1987; Vaia et al., 1994; Ipek Nakas and Kaynak, 2009). La dopamine, molécule avec une amine primaire et un cycle aromatique (Xuan et al., 2013), augmente la distance basale de 11.7 Å à 15.4 Å après intercalation.

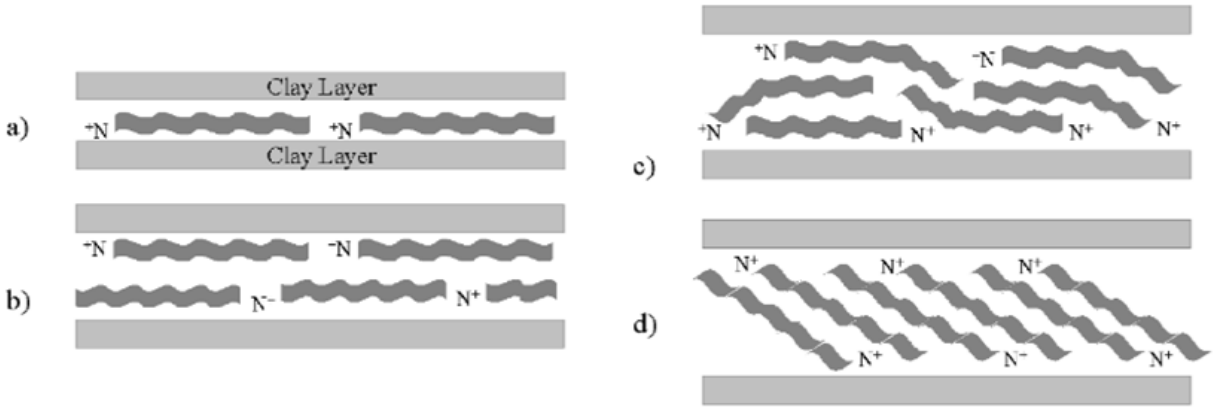


Figure I-28 - Configurations potentielles des cations d'alkylammoniums dans l'espace interfoliaire. (a) : adsorption en monocouche ; (b) : adsorption en bicouche ; (c) : adsorption en pseudo trois couches ; (d) : adsorption en assemblage paraffine (Lagaly, 1982, 1986; Bonczek et al., 2002).

La manière dont les molécules s'empilent et la concentration à partir de laquelle la configuration se modifie dépend de la densité de charge sur les surfaces de l'espace interfoliaire et du taux échange cationique, soit le nombre de sites négatifs compensés par les molécules positives (Bonczek

et al., 2002). Pour une même surface disponible, lorsque la concentration en molécules ou que la longueur de la chaîne carbonée augmente, elles se réarrangent afin qu'un maximum de molécules puisse s'insérer dans l'espace interfoliaire (Jouany and Chassin, 1987; Vaia et al., 1994). Si un empilement en monocouche impose une distance basale de 13.7 Å (Figure I-28 – (a)), un empilement bi-couche donne une distance basale de 17.7 Å (Figure I-28 – (b)), et un empilement en pseudo tri-couche de 21.7 Å (Figure I-28 – (c)) pour arriver à un empilement de type paraffine supérieur à 22 Å (Figure I-28 – (d)) (Bonczek et al., 2002). Le changement de configuration intervient lorsque la surface disponible par les sites échangeables est plus faible que la surface d'une molécule adsorbées (Jouany and Chassin, 1987).

La distance basale de minéraux argileux gonflants après l'utilisation d'alkyl-α,ω-diamines (molécules linéaires possédant un groupement azoté à chaque bout de la chaîne carbonée) est également modifiée : d'environ 10 Å pour la montmorillonite non traitée et de 13-14 Å après traitement (Wangler and Scherer, 2009; Xie et al., 2020). Contrairement à leurs homologues ne présentant qu'une seule charge, la distance basale avec les alkyl-α,ω-diamines n'augmente pas avec la longueur de la chaîne carbonée (Wangler and Scherer, 2009; Xie et al., 2017, 2020) : les molécules adsorbées restent en monocouche parallèle aux feuillets dans l'espace interfoliaire (Smith and Jaffe, 1991).

Bien que non-chargées, les molécules non-ioniques peuvent également s'intercaler dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (Shen, 2001; Ouellet-Plamondon et al., 2014; Guégan et al., 2017; X. Li et al., 2018; Santoso et al., 2020). Une augmentation de la distance basale est alors montrée : de 11.0 Å pour la montmorillonite non traitée, elle peut atteindre une valeur de 17.8 Å après intercalation des molécules (Shen, 2001) et elle est d'autant plus importante que la concentration en molécules est élevée. L'augmentation de la distance basale, de façon similaire à l'intercalation des molécules cationiques, se fait de façon discrète (Guégan et al., 2017) : à mesure que la concentration augmente, une monocouche (de 10 à 14 Å) et une bi-couche (de 14 à 17 Å) parallèles à la surface et pour finir un assemblage en trois couches perpendiculaires à la surface se forment (de 17 à 40 Å). L'adsorption de ces molécules se fait alors par liaisons hydrogènes entre les groupements d'oxydes d'éthylène et les SiO_2 de surface (Shen, 2001), avec la tête polaire hydrophile proche de la surface du minéral argileux (Guégan et al., 2017), laissant la queue apolaire hydrophobe au cœur de l'espace interfoliaire. La quantité adsorbée est plus importante que dans le cas des molécules cationiques car elles s'adsorbent sur toute la surface et non pas uniquement sur les sites chargés. D'après Shen, (2001), l'interaction chimique entre les molécules non-ioniques et la montmorillonite serait plus stable qu'avec les molécules cationiques car moins facilement lessivable.

I - 5 - 4. Impact des molécules organiques sur l'interaction eau – montmorillonite

I - 5 - 4 - a. Adsorption de l'eau

A ce jour, il n'existe que peu d'études sur l'influence de l'utilisation de molécules organiques sur la sorption d'eau sous forme vapeur sur des minéraux argileux. Cependant, Chen et al., (2018) ont utilisé des molécules organiques telles que le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) ou l'acide stéarique et ont montré un effet sur l'isotherme de sorption d'eau, notamment dans la zone de condensation capillaire (Figure I-29).

L'ajout de ces molécules implique une diminution de l'interaction entre l'eau et la montmorillonite par une diminution de la quantité totale d'eau adsorbée. De plus, l'hystérésis entre la branche d'adsorption et de désorption est plus faible, indiquant une modification dans l'énergie nécessaire pour hydrater l'espace interfoliaire, initialement rempli de cations compensateurs de charge facilement hydratables. L'énergie demandée pour hydrater/déshydrater les cations compensateurs de charge est responsable de l'hystérésis de sorption (Chen et al., 2018). Barati et al., (2017) ont également montré une diminution de la prise en eau vapeur maximale de 14% entre l'argile non traitée et celle traitée avec une molécule dérivée d'amines.

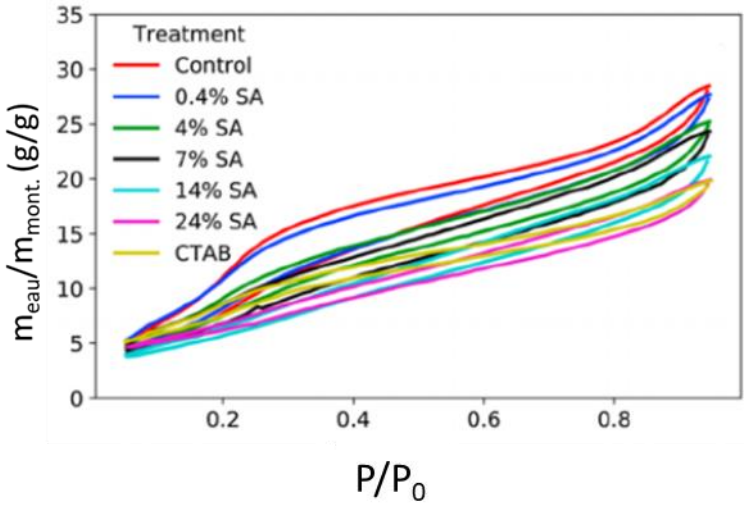


Figure I-29 - Isothermes de sorption d'eau sur un Ca-montmorillonite traitée avec différentes concentrations en acide stéarique (Chen et al., 2018)

I - 5 - 4 - b. Mouillabilité après le traitement avec des molécules organiques

Certaines molécules utilisées pour diminuer le gonflement des argiles vont agir directement sur leurs surfaces par adsorption et modification de leur mouillabilité. C'est le cas notamment de la saponine (Moslemizadeh et al., 2017; Aghdam et al., 2021), de l'extrait de henné (Moslemizadeh et al., 2015), de l'extrait de racine de gingembre rouge coréen (Ghasemi et al., 2019) ou encore de la gélatine (Li et al., 2018). Cette propriété est vérifiée par la mesure des angles de contact entre le minéral argileux sans et avec le traitement et une goutte d'eau déposée en surface (Figure I-30).

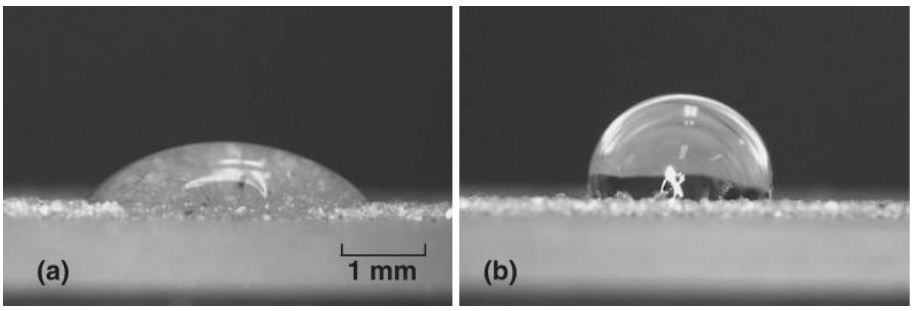


Figure I-30 - Mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface (a) avant et (b) après application d'acide stéarique sur du sable (Leelamanie et al., 2008).

L'angle de contact augmente, ce qui montre une diminution du caractère hydrophile de l'argile et donc une diminution de sa mouillabilité. Une augmentation de 60° pour la montmorillonite traitée à la saponine et à la gélatine est observée par Aghdam et al., (2021) et X. Li et al., (2018) respectivement, tandis que Moslemizadeh et al., (2015) observent une augmentation de 25° avec l'extrait de henné. La mouillabilité de l'argile est ainsi diminuée avec ces inhibiteurs de gonflement. La majorité du temps, les inhibiteurs de gonflement non-ioniques font augmenter l'angle de contact entre la goutte d'eau et l'argile (Moslemizadeh et al., 2015, 2017; Barati et al., 2017; X. Li et al., 2018; Zhang et al., 2019; Lazorenko et al., 2020) par la formation d'un film hydrophobe à la surface de l'argile, ce qui est considéré comme le mécanisme principal dans la réduction de la mouillabilité de l'argile par les inhibiteurs de gonflement non-ioniques. La diminution de la mouillabilité avec les molécules non-ioniques n'est cependant pas systématique, une diminution de l'angle de contact a été mesurée par Akbulut et al., (2012) montrant une augmentation de l'affinité de la surface pour l'eau.

Avec les inhibiteurs de gonflement cationiques qui agissent par échange cationique et ne forment pas obligatoirement un bouclier comme les inhibiteurs non-ioniques, l'augmentation de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface de l'argile n'est pas systématique. Pour Shah et al., (2013) et Zhong et al., (2015), l'utilisation de molécules cationiques possédant un cycle, aromatique ou non, permet d'augmenter l'angle de contact après le traitement. Même si les molécules sont adsorbées dans l'espace interfoliaire, les cycles permettent une augmentation du recouvrement de la surface, ce qui limite l'accès de la surface à l'eau. Ainsi, les molécules cationiques permettent également de former des films hydrophobes à la surface des minéraux argileux et donc d'augmenter l'angle de contact entre l'eau et la surface (Quainoo et al., 2020). Ainsi, la mouillabilité globale de l'argile est modifiée (Malm et al., 2018), sans pour autant modifier les angles de contact qui est une mesure très locale de la mouillabilité de l'argile (Chen et al., 2018).

I - 5 - 4 - c. Influence des molécules organiques sur l'énergie de surface des minéraux argileux

Certaines molécules utilisées en tant qu'inhibiteur de gonflement influent sur la mouillabilité de la surface des minéraux argileux (Moslemizadeh et al., 2015, 2017; X. Li et al., 2018) en augmentant l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface du matériau. Les molécules organiques peu-

vent ainsi avoir un impact sur l'énergie de surface des argiles. Jouany, (1991) a montré que l'énergie de surface globale de la montmorillonite diminue de 110 mN/m à 45 mN/m après ajout d'un polymère avec un effet plus important sur la composante polaire de l'énergie de surface. Cette diminution d'énergie de surface indique une augmentation du caractère hydrophobe de l'argile.

I - 5 - 5. L'inhibition du gonflement avec des molécules organiques

Afin de limiter le gonflement sous sollicitation hygrique et hydrique, des molécules organiques peuvent donc être utilisées. Elles peuvent agir non seulement sur le gonflement cristallin mais également sur le gonflement macroscopique.

I - 5 - 5 - a. Inhibition du gonflement cristallin

Comme indiqué précédemment, les molécules organiques interagissent avec l'espace interfoliaire (lieu du gonflement cristallin), influençant sa taille. Le gonflement cristallin est également modifié. En effet, que ce soit pour des molécules non-ioniques comme la gélatine (X. Li et al., 2018), ou pour des molécules cationiques telles que la dopamine (Xuan et al., 2013), des mono- (Theng et al., 1967) ou polyamines (Wangler and Scherer, 2009; Bourgès and Simon, 2018; Parvizi Ghaleh et al., 2020; Xie et al., 2020), le gonflement cristallin de l'argile traitée est réduit par rapport à celui de l'argile non traitée. D'une distance basale de 19.1 Å pour la montmorillonite non traitée, elle est de 18.6 Å avec la gélatine (X. Li et al., 2018). Cette réduction est encore plus importante dans le cas des polyamines avec un gonflement pouvant être nul pour les alkyl-α,ω-diamines (Wangler and Scherer, 2009; Masson et al., 2020a), que ce soit sous sollicitation hydrique ou hygrique. Cet effet est visible notamment pour les molécules avec une chaîne carbonée de plus de 3 carbones.

I - 5 - 5 - b. Inhibition du gonflement macroscopique

Pour le traitement des argiles gonflantes dans le domaine du forage pétrolier, l'inhibition du gonflement est observée sur une argile gonflante mise dans une solution contenant la molécule traitante. Ainsi, des solutions aqueuses à base de molécules non-ioniques telles que l'extrait de henné (Moslemizadeh et al., 2015), la saponine (Moslemizadeh et al., 2017) ou encore la gélatine (X. Li et al., 2018) font en sorte que l'argile gonflante gonfle moins à l'échelle macroscopique sous sollicitation hydrique. Pour les molécules de type cationique mono- ou polyamines (Wangler and Scherer, 2009; Xuan et al., 2013; Guancheng et al., 2016; Bourgès and Simon, 2018), le gonflement macroscopique est également réduit. Que ce soit pour les molécules non-ioniques ou cationiques, la réduction du gonflement est d'autant plus importante que la concentration en traitement est importante. Une réduction de 83% est observée pour le polyéthylènimine (An and Yu, 2018), la gélatine (X. Li et al., 2018) contre environ 50% pour l'extrait de henné (Moslemizadeh et al., 2015) et entre 25 et 45% pour les polyamines de type alkyl-α,ω-diamine (Wangler and Scherer, 2009) en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

I - 5 - 5 - c. Facteurs limitant le gonflement cristallin et macroscopique

Que ce soit à l'échelle du feuillet ou à l'échelle macroscopique, le gonflement des argiles est réduit lorsque des molécules organiques sont utilisées. Le pH et la température du système peuvent influer sur la réduction du gonflement (Moslemizadeh et al., 2015). Le pH influe car les sites de surface ainsi que la structure des molécules peuvent être modifiés, la température a un impact car les constantes thermodynamiques de réactions sont dépendantes de la température.

Pour qu'il y ait une influence des molécules sur le gonflement de l'argile, il faut que celles-ci s'adsorbent sur l'argile. Dans le cas des molécules non-ioniques, les interactions entre les molécules et la surface se font principalement par des liaisons hydrogènes entre les groupements –OH des molécules lorsqu'elles possèdent ces groupements et les oxygènes libres des groupements silanols (Si-O) des couches tétraédriques des minéraux (Rodriguez-Cruz et al., 2005; Ahmed Muherai et al., 2009; Amirianshoja et al., 2013; Moslemizadeh et al., 2015, 2017; X. Li et al., 2018). Dans le cas des molécules cationiques, en plus des liaisons hydrogènes qui peuvent se former entre les molécules et les surfaces des argiles (Xuan et al., 2013), l'effet d'échange cationique rentre en considération : les molécules organiques vont chasser les cations compensateurs de charge facilement hydratables. Avec des énergies d'hydratation plus élevées, ces molécules ne se solvatent pas facilement, limitant donc l'accès à l'eau dans l'espace interfoliaire, limitant le gonflement. De plus, pour les molécules polycationiques (Wangler and Scherer, 2009; Guancheng et al., 2016; Xie et al., 2020), l'effet de la polycharge permet de créer des ponts entre les feuillets, ce qui limite leur expansion.

L'adsorption de ces molécules permet de réduire l'énergie de surface et donc la mouillabilité des minéraux argileux. Cette diminution de la mouillabilité implique donc moins d'adsorption d'eau et donc moins de gonflement.

I - 5 - 6. Cas des tensioactifs en tant qu'inhibiteur de gonflement

Parmi les molécules organiques, il existe une catégorie de molécules appelées les « tensioactifs » qui ont les mêmes caractéristiques que les molécules organiques classiques : elles sont classées dans les 4 grandes familles citées précédemment et sont dotées d'un corps apolaire hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile. Ce qui les différencie des autres molécules organiques est leur pouvoir de diminuer la tension superficielle des solutions aqueuses et donc de modifier les interactions entre l'eau et l'environnement extérieur. Nous allons définir ce qu'est réellement un tensioactif et ses impacts sur l'inhibition du gonflement des argiles.

I - 5 - 6 - a. Définitions d'un tensioactif

Une molécule organique dite de « tensioactive » est une molécule capable de diminuer la tension superficielle à l'interface entre la solution et l'air notamment. La tension superficielle d'une solution

aqueuse est une valeur intrinsèque qui dépend du milieu dans laquelle elle se trouve, mais aussi de la température (Claussen, 1967). Elle résulte d'un non-équilibre entre les forces d'interactions entre les molécules au sein de la solution : lorsque les molécules sont au centre de la solution, la somme des forces d'interaction (de type van der Waals et interactions électrostatiques avec les molécules environnantes) agissant sur cette molécule est nulle, tandis que si la molécule se trouve à l'interface entre la solution aqueuse et l'air, la somme des forces n'est plus égale à zéro et est dirigée vers le centre du fluide (Figure I-31). Cette force tend à rendre le système le plus stable possible et de plus faible énergie possible. Ainsi, la résultante des forces dirigée vers l'intérieur du fluide implique que la forme la plus stable est la forme sphérique.

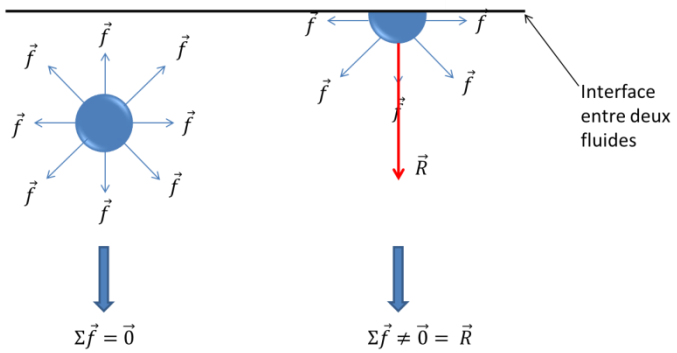


Figure I-31 - Schématisation de la tension superficielle à l'interface liquide/air.

La tension superficielle est une énergie (mN) par unité de surface (m) et est notée γ. En fonction des interfaces entre les milieux, elle peut s'appeler « tension interfaciale », « énergie interfaciale » ou « énergie d'interface » lorsqu'il s'agit d'une interface entre deux milieux denses (solide/liquide par exemple) et « tension superficielle », « tension de surface » ou « énergie de surface » lorsque l'interface est entre un milieu dense (solide ou liquide) et un gaz. En fonction de l'interface, une nomenclature est mise en place pour le manuscrit :

- Interface liquide/gaz : abréviation en LG : γ_{LG}
- Interface liquide/solide : abréviation en SL : γ_{SL}
- Interface solide/gaz : abréviation en SG : γ_{SG}

A 20 °C, la tension superficielle de l'eau pure est de 72.8 mN/m (Padday and Russell, 1960; Lunkenheimer and Wantke, 1981), tandis qu'à 0°C, elle est de 75.6 mN/m. Ainsi, lorsque la température augmente, la tension superficielle de l'eau diminue (Claussen, 1967; Bonnel et al., 2004). Cette propriété de la tension superficielle de l'eau qui diminue avec la température explique pourquoi il est plus facile de nettoyer un corps gras avec de l'eau chaude plutôt que de l'eau froide. En effet, plus la tension superficielle est faible, plus l'espèce considérée est hydrophobe/lipophile. Plus une espèce est hydrophobe et plus elle aura de facilité à interagir avec les autres espèces hydrophobes. Le pouvoir dégraissant de l'eau chaude seule n'est cependant pas suffisant, c'est pourquoi il faut rajouter

des espèces chimiques permettant d'abaisser encore d'avantage la tension superficielle de l'eau : les tensioactifs.

I - 5 - 6 - b. Caractéristiques d'un tensioactif

Une caractéristique des tensioactifs est leur capacité à se mettre sous forme de micelles lorsque la concentration atteint la « concentration micellaire critique » (CMC). Il s'agit de la concentration en solution nécessaire et suffisante pour que l'interface liquide/air soit saturée par les molécules et qu'elles s'agglomèrent en solution. Pour la connaître, des solutions avec une gamme de concentrations en molécules croissantes sont préparées et la tension superficielle de chacune des solutions est mesurée. La tension superficielle la plus basse, associée à la concentration en tensioactif la plus faible correspond à la CMC du tensioactif en milieu aqueux comme montré sur la Figure I-32. Différentes méthodes permettent de déterminer cette valeur : la méthode de la goutte pendante, la méthode avec l'anneau de Noüy ou encore par la plaque de Wilhelmy.

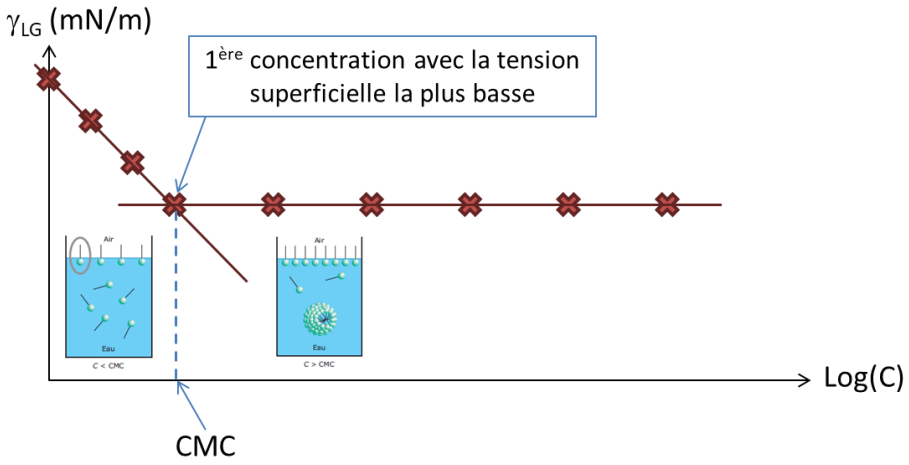


Figure I-32 - Tension superficielle d'une solution de tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif. Illustrations de la micellisation par Fameau et al., (2012).

A titre d'exemple, le triton X100 (Ahmed Muherai et al., 2009) et la saponine (Moslemizadeh et al., 2017), présentés précédemment, permettent d'abaisser la tension superficielle de 72.8 mN/m qui est la tension superficielle de l'eau, à environ 35 mN/m et 10 mN/m respectivement.

I - 6. Synthèse et questions ouvertes : choix des molécules organiques

Un certain nombre de molécules ont déjà été testées afin de réduire le gonflement des argiles gonflantes mais les études restent partielles, ciblant une échelle (micro ou macro) et les mécanismes d'actions des molécules ne sont pas toujours explicités de manière claire (étude empirique).

Les molécules qui ont été sélectionnées dans ce travail de thèse pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition du gonflement sont présentées en Figure I-33. Plusieurs familles sont représentées soit les cationiques, les amphotères et les non-ioniques. Aucune molécule anionique n'est

testée car elles sont déjà connues pour être moins efficaces que les molécules des autres familles (Ahmed Muherai et al., 2009). Les molécules sélectionnées présentent des charges en solution ainsi que des fonctions chimiques différentes ce qui permet de tester une variété importante de composés. On trouve des groupements azotés de type $–NH_2$/$-NH_3^+$, hydroxyles –OH ainsi que des cycles aromatiques. Elles offrent donc un large panel de caractéristiques et de propriétés pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réduction du gonflement de la montmorillonite. C'est pourquoi ces dix molécules sont sélectionnées. Quatre molécules non-ioniques sont choisies : la gélatine de porc, la saponine, le lawsone et le triton X-100. Une molécule amphotère est testée, la glycine bétaïne. Cinq molécules cationiques : le polyéthylènimine, l'éthan-1,2-diamine, le propan-1,3-diamine, l'octan-1,8-diamine et la dopamine.

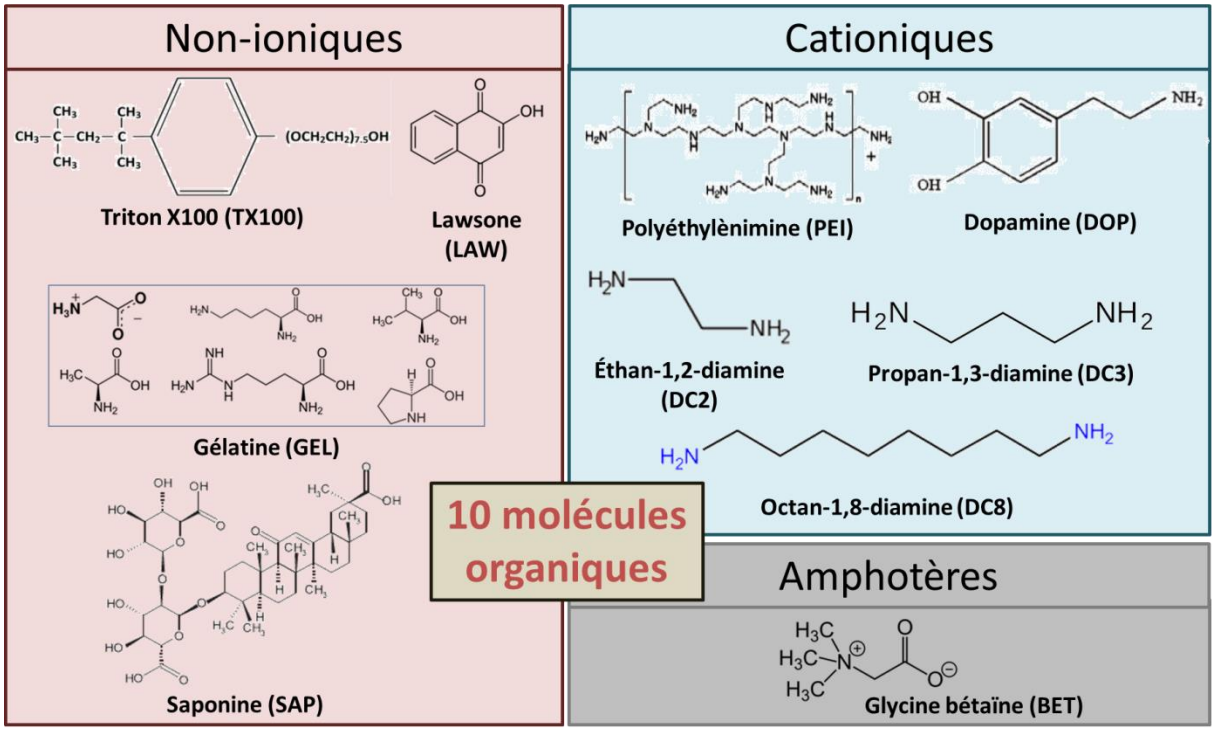


Figure I-33 - Classification des molécules organiques utilisées dans ce travail selon leur charge.

<u>Questions restées en suspens au terme de la bibliographie</u>

Excepté pour la glycine bétaïne, toutes ces molécules ont montré dans la littérature une certaine efficacité dans la réduction du gonflement d'argiles gonflantes face à des sollicitations hydriques/hygriques. Certaines d'entre elles (Ahmed Muherai et al., 2009; Moslemizadeh et al., 2015, 2017; Guancheng et al., 2016; X. Li et al., 2018) ont été testées dans l'optique d'être utilisées dans le domaine du forage pétrolier, c'est-à-dire en présence d'eau sous forme liquide. D'autres molécules de la famille des alkyl-α,ω-diamines (similaires au DC2, DC3 et DC8) ont été testées dans le domaine de la conservation des monuments historiques au travers de tests de gonflements sous sollicitation hydrique (Wangler and Scherer, 2009) et hygrique (Bourgès and Simon, 2018). Pour toutes ces molé-

cules, bien qu'il y ait déjà des informations données par les études précédemment citées, il reste des points à éclaircir notamment sur :

- Le comportement d'une argile gonflante sous sollicitation hygrique après son traitement : gonflement résiduel à **l'échelle cristalline et à l'échelle macroscopique** en fonction de la concentration notamment pour les molécules cationiques. Ce paramètre doit permettre de formuler un traitement efficace sans pour autant gaspiller des molécules coûteuses et pouvant s'avérer nuisibles pour l'environnement ;
- Les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules organiques sur l'argile gonflante soit la tenue du traitement sous sollicitations hygrique et hydrique cycliques et l'impact sur le taux de gonflement de la montmorillonite étudiée. Ce paramètre doit permettre de discuter de la durabilité du traitement ;
- Les propriétés de mouillabilité de l'argile gonflante, notamment après le traitement aux molécules cationiques testées. Le lien entre mouillabilité, propriétés de surface du point de vue énergétique, adsorption d'eau et gonflement est rarement réalisé dans son ensemble et les études dans la littérature restent souvent partielles avec seulement l'aspect microscopique ou macroscopique.

Dans un premier temps, il s'agit de comparer les performances des 10 molécules sur la réduction du gonflement d'une montmorillonite. Le gonflement à l'échelle cristalline (espace interfoliaire) ainsi que celui à l'échelle macroscopique (pores) sont quantifiés. En se basant sur l'efficacité des différentes molécules à réduire le gonflement, 3 molécules sont gardées pour étudier de manière approfondie les mécanismes d'interactions avec la montmorillonite. Comme une terre naturelle présente d'autres phases argileuses que la montmorillonite, certains tests sont également réalisés sur une illite et une kaolinite pour voir l'impact (positif ou négatif) de ces molécules sur leurs propriétés. La compréhension des interactions entre les phases minérales et les molécules organiques passe par l'étude de leur capacité à s'adsorber et à se désorber de la surface des minéraux argileux. Cette adsorption ayant un impact probable sur les interactions entre le minéral argileux et l'eau et donc sur ses propriétés hydrophiles et hydrophobes, les propriétés de surface après l'adsorption sont également évaluées.

Table des matières du Chapitre II

II - 1. Les minéraux argileux et le sable : présentation et caractéristiques *64*

II - 2. Les molécules organiques testés sur les minéraux argileux *66*

II - 3. Techniques expérimentales *67*

II - 3 - 1. Mesure par diffraction des rayons X du gonflement cristallin 67

II - 3 - 1 - a. Préparation des échantillons – étude discriminante 68

II - 3 - 1 - b. Préparation des échantillons – étude des interactions argile/alkyl-α,ω-diamines 68

II - 3 - 1 - c. Conditionnement et tests de variation hygrique des échantillons 70

II - 3 - 1 - d. Répétabilité de la mesure de diffraction des rayons X 71

II - 3 - 2. Essai dilatométrique uniaxial : mesure de la dilatation macroscopique 72

II - 3 - 2 - a. Proportion des matériaux pour la réalisation des éprouvettes 72

II - 3 - 2 - b. Malaxage et fabrication des éprouvettes 73

II - 3 - 2 - c. Propriétés géotechniques des éprouvettes 74

II - 3 - 2 - d. Principe et réalisation de la mesure de dilatation uniaxiale 76

II - 3 - 3. Isothermes de sorption d'eau par la technique de Dynamic Vapor Sorption 77

II - 3 - 3 - a. Conditions expérimentales 77

II - 3 - 3 - b. Utilisation du modèle BET appliqué à la courbe de sorption par DVS 78

II - 3 - 4. Isothermes de sorption/désorption des molécules organiques sur l'argile 78

II - 3 - 4 - a. Protocole de sorption des molécules sur la montmorillonite 78

II - 3 - 5. Caractérisation des argiles par Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR) 79

II - 3 - 6. Phénomènes de mouillage, évaluation de l'hydrophobie de la montmorillonite : mesure de l'énergie de surface 80

II - 3 - 6 - a. Description du goniomètre 80

II - 3 - 6 - b. Présentation de la méthode de la goutte posée : déterminer γ_{SG} 81

II - 3 - 6 - c. Préparation des échantillons de montmorillonite 82

II - 3 - 6 - d. Solvants pour déterminer l'énergie de surface γ_{SG} de la montmorillonite 82

II - 3 - 7. Tension superficielle des solutions aqueuses : déterminer γ_{LG} 83

II - 3 - 8. Essais complémentaires 83

II - 4. Tableaux récapitulatifs des essais *85*

Chapitre II. Matériaux et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents matériaux utilisés, leur provenance et leurs caractéristiques. Les diverses techniques analytiques et expérimentales mises en place pour répondre aux différentes problématiques de cette étude sont ensuite présentées. Les abréviations des molécules et des échantillons sont données en p. 7 et 9.

II - 1. Les minéraux argileux et le sable : présentation et caractéristiques

Dans cette étude, trois minéraux argileux présents en majorité dans les sols français sont utilisés. Ils sont représentatifs d'un sol français naturel potentiellement utilisable dans la construction en terre crue et sont :

- Une kaolinite française fournie par la Société Kaolinière Armoricaine (SOKA) ;
- Une illite verte française de la compagnie « Argile du Velay » (Arvel) ;
- Une montmorillonite de Sardaigne fournie par la société ABM (Argile du Bassin Méditerranéen).

Chacun de ces matériaux argileux ont été extraits de carrières puis préparés industriellement avec un séchage flash (haute température sur un laps de temps court) et un broyage industriel. Ces matériaux sont donc différents d'un matériau naturel directement prélevé depuis la carrière. Le traitement industriel pouvant avoir une influence sur la taille des particules, leur réactivité et les espèces chimiques en présence. La courbe de sédimentométrie de la montmorillonite, de l'illite et de la kaolinite sont présentées en Fig. Annexes 14, Fig. Annexes 16 et Fig. Annexes 17, respectivement (Norme NF P94 057, 1992; Norme XP P 94 041, 1995). Les diffractogrammes sur lames de ces trois matériaux argileux sont présentés en Fig. Annexes 18 (montmorillonite), Fig. Annexes 19 (illite) et Fig. Annexes 20 (kaolinite). Chaque matériau argileux est quasiment pur : des traces d'illite et de kaolinite et du quartz se trouvent dans la montmorillonite. Dans l'illite se trouve une fraction de kaolinite et inversement. La montmorillonite est le minéral argileux le plus représenté dans ce manuscrit, l'illite et la kaolinite le seront à moindre mesure. Ceci parce que la montmorillonite est le minéral présentant la plus forte réactivité et gonflement vis-à-vis de l'eau, il est alors plus aisé d'observer des comportements de gonflement avec lui. La montmorillonite est dite calcique car le cation le plus présent est le calcium parmi les quatre principaux mesurés (mesure en ICP-MS) (Tableau II-1).

Tableau II-1 - Proportion des cations mesurés par ICP-MS sur la montmorillonite

Cations	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}
Proportions (%)	53.1	44.7	1.8	0.4

Un sable de granulométrie 0-1 mm (courbe granulométrique en Fig. Annexes 15) est utilisé pour réaliser des éprouvettes avec les minéraux argileux. Les proportions massiques choisies pour la

confection des éprouvettes (Tableau II-7 et Tableau II-8) sont 30% d'argile et 70% de sable pour limiter la fissuration au séchage sous l'effet des gradients de teneur en eau (diffusion de l'eau dans l'éprouvette facilitée par la présence de sable). Si dans le domaine de la construction terre crue (type adobe ou bauge), la quantité d'argile est souvent faible (entre 10 et 20%), des quantités plus importante sont tolérées dans les enduits de terre crue dont les propriétés (fissuration au séchage par exemple) sont contrôlées par un ajout de sable. Cependant, en trop forte quantité (au-delà de 30%), une matrice argileuse contenant du sable est obtenue. Pour une quantité inférieure en minéraux argileux, une matrice sableuse avec un remplissage argileux entre les grains ou bien des argiles enrobant les grains de sables est obtenue. Aussi il est paru opportun de prendre un pourcentage de 30% de matériau argileux. Ce choix permet aussi d'avoir une cinétique de séchage des éprouvettes rapide (inférieure à une semaine). De plus, la confection d'éprouvettes avec une quantité d'argile trop importante est problématique lors du moulage avec compression sous presse. Ce sable qui provient de la Seine (Figure II-1) est essentiellement composé de quartz avec un peu de calcite, comme le montre le diffractogramme en Fig. Annexes 21. Cette analyse a été réalisée entre 3 et 80° 2θ, sur le sable broyé et tamisé à 63 µm (voir le Tableau II-2 pour les paramètres d'acquisition de la mesure en DRX).

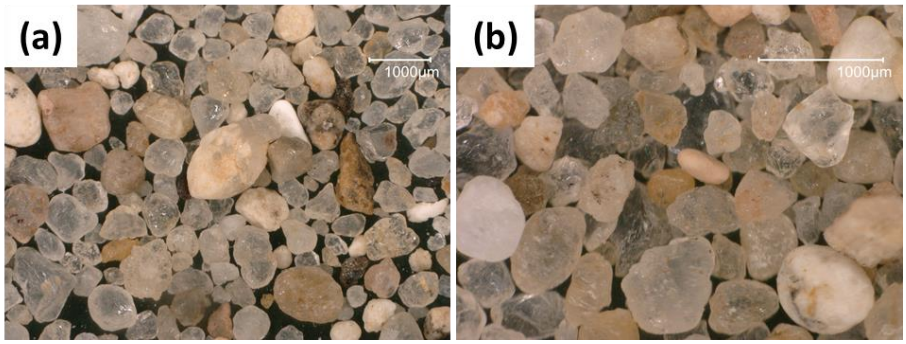


Figure II-1 - Photographies du sable prises au microscope 3D - (a) grossissement x50 ; (b) grossissement x100.

Tableau II-2 - Paramètres d'acquisition des diffractogrammes.

Objet	Paramètre
Anode radiation	CoKα (λ = 1.78897 Å)
Goniomètre	217.5 mm
Température	25°C
Puissance d'acquisition	35kV, 40 mA
Rotation de l'échantillon	Oui – 30 tr/mins
Fente de divergence	0.6° (fixe)
Fente de réception	0.15°
Monochromateur	Non
Détecteur	Lynx eye (détecteur rapide 1D avec une ouverture de 3°)
Collimateur	Collimateur avec couteau
Filtre	Filtre Fe pour les raies K_β
Gamme 2θ pour l'analyse	3-26° (2θ) (pic de la montmorillonite) / 3-80 ° (2θ) (lames)
Pas d'acquisition	0.01° (2θ)
Temps d'acquisition de chaque pas	1.5 s

Suite à une analyse sur la fraction inférieure à 80 µm, ce sable ne contient pas d'argiles mais la teneur en particule limoneuse inférieure à 80 µm est de l'ordre de 2%. Le Tableau II-3 résume les caractéristiques des matériaux utilisés : montmorillonite, illite, kaolinite et le sable. La CEC, les limites d'Atterberg (liquidité et plasticité), la teneur en eau ainsi que la surface spécifique déterminée par la mesure de sorption d'eau sont inclus dans ce tableau.

Tableau II-3 - Caractéristiques des matériaux utilisés. CEC et surface spécifique : valeur moyenne ± écart-type ; limite de liquidité et indice de plasticité : gamme de teneur en eau.

	Mont.	Illite	Kaolinite	Sable
CEC (meq/100g)	102.1 ± 6.1	19.5 ± 1.1	2.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1
Limite de liquidité (%)	145-135	56-52	51-50	-
Limite de plasticité (%)	97	47	42	-
Indice de plasticité (%)	48-38	14-9	9-8	-
Teneur en eau à 105°C (%)	16.6	4.1	0.5	0.2
SSA (DVS entre 5 et 35%HR) (m²/g)	633 ± 9	182 ± 13	30 ± 14	-

La capacité d'échange cationique (ou CEC) est mesurée par la méthode à la cobaltihéxamine (Norme NF EN ISO 23470, 2018) en utilisant la spectrophotométrie UV-visible (Aran et al., 2008). On peut observer que les valeurs de CEC mesurées correspondant au matériau illitique, kaolinitique et montmorillonite testé sont en accord avec la littérature : la kaolinite a une CEC comprise entre 2 et 20 meq/100g, l'illite entre 10 et 100 meq/100g et la montmorillonite entre 25 et 140 meq/100g (Mesri and E.Olson, 1971; Ma and Eggleton, 1999). Cette gamme de CEC allant de la plus faible à la plus forte permet de mettre en évidence l'effet de la charge de surface permanente des argiles.

La limite de liquidité est mesurée par la méthode au cône et par la coupelle de Casagrande. La limite de plasticité du matériau est déterminée après formation d'un rouleau continu de matériau d'un diamètre 3 mm sans se fissurer. La teneur en eau est mesurée à 105°C après 48 heures à l'étuve (Norme NF EN ISO 17892-12, 2018). Ces deux limites sont déterminées pour connaître la teneur en eau optimale pour concevoir les éprouvettes d'argile/sable.

La surface spécifique est déterminée par calcul en exploitant la courbe de désorption de vapeur d'eau lors des mesures gravimétriques de sorption dynamique de vapeur d'eau (Dynamic Vapour Sorption ou DVS) en utilisant l'équation BET appliquée entre 5 et 35% HR (voir les Annexes). La surface spécifique est calculée pour estimer le pourcentage de surface recouverte par les molécules organiques après adsorption.

II - 2. Les molécules organiques testés sur les minéraux argileux

Les différentes molécules organiques utilisées et testées pour réduire le gonflement de la montmorillonite sont fournies par Sigma Aldrich (Tableau II-5). Chaque molécule utilisée est choisie car citée dans la littérature en tant qu'inhibiteur de gonflement des argiles, notamment dans le domaine de la

prospection pétrolière et de la conservation du patrimoine bâti en pierres (Ahmed Muherai et al., 2009; Wangler and Scherer, 2009; Xuan et al., 2013; Carillo and Gibon, 2014; Moslemizadeh et al., 2015, 2017; An and Zu, 2018; Bourgès and Simon, 2018; X. Li et al., 2018).

La tension superficielle γ_{LG} des solutions aqueuses des molécules organiques testées à une concentration de 19.60 g/L est mesurée par la méthode de la goutte pendante avec une incertitude de 0.01 mN/m (voir section II - 3 - 7.) (Tableau II-4). Cette concentration est utilisée pour comparer les performances des molécules dans leur capacité à réduire le gonflement lorsqu'elles sont mises en contact avec la montmorillonite (voir le Chapitre III). La mesure de la tension superficielle de la solution de gélatine a été réalisée sur une solution chaude (60°C), la gélatine durcissant à froid. La tension superficielle des solutions aqueuses est dépendante de la température (Claussen, 1967) : $\gamma_{LG}(\mathrm{mN/m}) = -0.167 * \mathrm{T} + 75.8$, avec T la température (°C) et γ_{LG} la tensions superficielle de l'eau (mN/m). La valeur obtenue sur la solution de gélatine prend donc également ce paramètre en considération. L'agitation des molécules augmentant avec la température, elles quittent plus facilement l'interface entre la solution et l'air, migrant vers le cœur de la solution. La tension superficielle étant la force attirant les molécules vers l'intérieur d'une solution, elle diminue avec la température (Le Neindre, 1993). Ainsi, la tension superficielle de l'eau à 60°C est de 65.8 mN/m. Le pH de chaque solution est également mesuré. Les fiches de données de sécurité des 10 molécules sont en Annexes.

Tableau II-4 - Tension superficielle (γ_{LG}) et pH des solutions de molécules organiques utilisées pour comparer les performances des différentes molécules sur l'inhibition du gonflement de la montmorillonite. Mesures réalisées à 20°C.

Molécule	EAU	BET	SAP	DOP	DC2	DC3	DC8	TX100	PEI	$GEL_{60°C}$	LAW
γ_{LG} (mN/m)	72.8	71.9	40.3	70.1	69.0	68.3	51.0	31.6	71.4	57.7	71.6
pH des solutions	6.2	6.7	4.9	5.1	12.4	12.7	12.7	6.3	10.8	5.5	4.0

La saponine (SAP), l'octan-1,8-diamine (DC8), le triton X-100 (TX100) et la gélatine à 60°C ($GEL_{60°C}$) modifient la tension superficielle de l'eau pour la concentration utilisée : une nette diminution de la tension superficielle de l'eau lors d'une adjonction de ces molécules est mesurée. C'est le propre d'un tensioactif.

II - 3. Techniques expérimentales

Afin de répondre aux différentes questions posées à la fin du chapitre précédent, un panel de techniques expérimentales et analytiques est mis en place. De la mesure du gonflement cristallin et osmotique, à la mesure des énergies de surface de la montmorillonite après le traitement, une étude multi-échelle est ainsi réalisée.

II - 3 - 1. Mesure par diffraction des rayons X du gonflement cristallin

La mesure par diffraction des rayons X (DRX) est l'analyse structurale la plus pertinente pour pouvoir quantifier ce gonflement cristallin et discriminer les molécules entre elles dans leur efficacité à ré-

duire le gonflement. Ces analyses sont réalisées sur de la poudre de montmorillonite traitée avec chacune des molécules testées et conditionnées à 2 hygrométries différentes : 10 et 95% HR. Le principe de la DRX est présenté en Annexes. Les mesures sont réalisées selon les paramètres donnés dans le Tableau II-2.

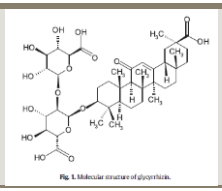
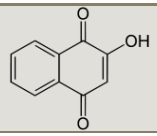
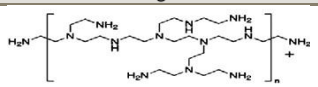
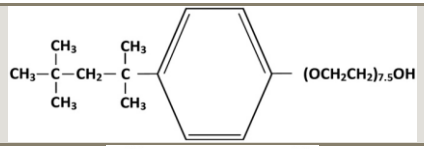
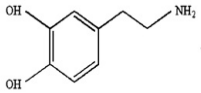
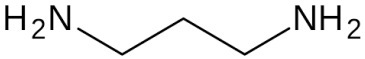
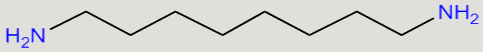
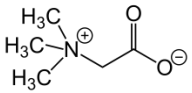
II - 3 - 1 - a. Préparation des échantillons – étude discriminante

Les analyses en diffraction des rayons X sont réalisées sur des poudres d'argiles traitées à partir de suspensions d'argile – solution aqueuse de molécules organique. Pour les tests de gonflement lors de l'étude comparative des effets des différentes molécules organiques, la même concentration massique en molécule organique est utilisée : 8 g de molécule organique est mélangé à 400 mL d'eau distillée (15 MΩ), puis 12 g de montmorillonite sont ajoutés à cette solution aqueuse. Dans le cas particulier de la gélatine, la solution est préalablement chauffée à 60°C avant d'être incorporée à l'argile. Le ratio solide/liquide utilisé lors de cette étape est le même pour toutes les expérimentations impliquant une mise en suspension de l'argile. Les suspensions sont ensuite mises en agitation pendant 24 heures avant d'être centrifugées pendant 20 minutes à 10000 tr/min, 20°C. L'étape de centrifugation permet de séparer l'argile de la solution aqueuse. L'argile est récupérée et mise à sécher à température et humidité relative ambiante avant d'être broyée et tamisée manuellement à 63 µm. Les poudres obtenues sont ensuite conditionnées aux humidités relatives retenues, dont les valeurs sont contrôlées par du silicagel et des solutions salines sursaturées, en milieu fermé, dans des contions isothermes. Ce conditionnement pendant une durée de 7 jours, permet de mesurer le gonflement cristallin pour une différence d'humidité relative prédéfinie.

II - 3 - 1 - b. Préparation des échantillons – étude des interactions argile/alkyl-α,ω-diamines

Suite à l'étape discriminante sur le gonflement, les alkyl-α,ω-diamines en tant qu'inhibiteur de gonflement sont gardés. Ils sont utilisés pour mieux comprendre leurs mécanismes d'interactions avec les surfaces de l'argile ainsi que sur l'inhibition du gonflement. Pour cela, la montmorillonite est traitée à trois concentrations choisies correspondant à un taux d'échange des cations échangeables de la montmorillonite de 20, 50 et 90% de la CEC, car les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sont cationiques. La montmorillonite a une CEC de 102.1 ± 6.1 meq/100g. Ainsi, pour échanger 50% de la CEC, il faut 51.05 meq/100g de molécule. Or, les alkyl-α,ω-diamines possèdent deux charges en solution. En considérant la relation suivante : 1 meq = 1 mmol*charge, pour échanger 50% de la charge de l'argile, soit 51.05 meq/100g, il faut ajouter l'équivalent de 25.53 mmol d'alkyl-α,ω-diamines pour 100 g de montmorillonite. Avec le rapport solide (g)/liquide (L) égal à 30, les concentrations utilisées pour la préparation de la montmorillonite traitée sont indiquées dans le Tableau II-10.

Tableau II-5 - Molécules organiques choisies pour l'inhibition du gonflement de la montmorillonite.

Molécules organiques	Informations générales Mécanisme de réaction argile-molécule	Représentation moléculaire/ composition type	Référence bibliographique
Saponine (SAP)	Molécule organique non ionique d'origine végétale Dans la littérature : les molécules se mettent à la surface des particules argileuses, la queue hydrophobe vers le cœur de l'argile, la tête hydrophile vers l'eau, formant un bouclier hydrophobe à la surface des particules.		(Moslemizadeh et al., 2017)
Gélatine de porc (GEL)	Molécule organique non ionique d'origine animale Dans la littérature : les molécules vont à la surface des particules argileuses et vont former une barrière empêchant l'eau de rentrer. Adsorption par liaisons hydrogènes et interactions électrostatiques	Assemblage d'acides aminés (glycine, proline, valine, lysine, alanine, arginine)	(X. Li et al., 2018)
Extrait de henné (lawsone) (LAW)	Molécule organique non ionique Dans la littérature : augmentation de l'hydrophobicité de la surface des particules argileuses. Adsorption par liaisons hydrogène		(Moslemizadeh et al., 2015)
Polyethyleimine (PEI)	Molécule organique cationique Dans la littérature : adsorption à la surface des particules et entre les feuillets de l'argile. Compensation des charges négatives des feuillets par les charges positives des molécules de tensioactif		(An and Zu, 2018)
Triton X100 (TX100)	Molécule organique non ionique Dans la littérature : liaisons hydrogènes entre les groupements fonctionnelles de l'argile et le TX100 et interactions hydrophobes.		(Ahmed Muherai et al., 2009)
Dopamine (DOP)	Molécule organique cationique Dans la littérature : Echange des cations échangeables de l'espace entre les feuillets. Réactions électrostatiques (les charges négatives de l'argile sont compensées par les charges positives de la dopamine). Adsorption de la dopamine entre les feuillets de l'argile		(Xuan et al., 2013)
Ethan-1,2-diamine (DC2)	pKa : 5.3 Molécule organique cationique Dans la littérature : réaction d'échange cationique partielle ou totale		(Wangler and Scherer, 2009)
Propan-1,3-diamine (DC3)	pKa : 6.4 Molécule organique cationique Dans la littérature : réaction d'échange cationique partielle ou totale		(Wangler and Scherer, 2009)
Octan-1,8-diamine (DC8)	pKa : 7.0 Molécule organique cationique Dans la littérature : réaction d'échange cationique partielle ou totale		(Wangler and Scherer, 2009)
Glycine bétaïne (BET)	Molécule organique amphotère Molécule choisie car de petite taille. Possible échange avec les cations interchangeables. Possibilité d'extraire la glycine bétaïne de plantes		(Carillo and Gibon, 2014)

II - 3 - 1 - c. Conditionnement et tests de variation hygrique des échantillons

L'objectif est de regarder l'effet des molécules organiques utilisées sur la position de la raie de diffraction caractéristique des argiles utilisées, et notamment celle de la montmorillonite qui se situe entre 10 et 22 Å en fonction de son état d'hydratation (K. Norrish, 1954; J. M. Cases et al., 1992; Laird et al., 1995; Chipera et al., 1997; Meleshyn and Bunnenberg, 2005; Laird, 2006; Rao et al., 2013; Sun et al., 2015; Moslemizadeh et al., 2017). Le conditionnement en dessiccateur sous vide pendant une semaine de la montmorillonite à 10 (silicagel) et 95% (solution saline de K_2SO_4) HR, rend la mesure de son gonflement cristallin possible. Pendant l'analyse, les poudres sont protégées par un film Kapton® de 7.5 µm d'épaisseur (Figure II-2 et Figure II-3) pour limiter leur variation hygrique. La poudre est mise dans le porte échantillon par compression à l'aide d'une lame de verre. Les minéraux sont donc en parti orientés selon le plan cristallin 001.

Figure II-2 - Porte-échantillon pour les analyses en DRX avec la poudre protégée d'un film Kapton® de 7.5 µm d'épaisseur

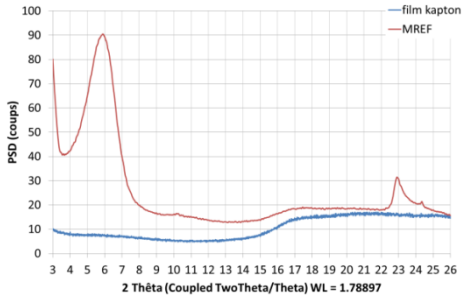


Figure II-3 - Diffractogrammes du film Kapton® seul et de la montmorillonite avec le film Kapton®

L'utilité du film Kapton® lors des analyses est vérifiée par des mesures sur une poudre de montmorillonite de référence conditionnée à 95% HR avec et sans film Kapton®. L'objectif est d'évaluer la modification de distance basale (d-spacing) en fonction du temps d'analyse (Figure II-4). Une diminution de la distance basale implique un séchage de la poudre de montmorillonite.

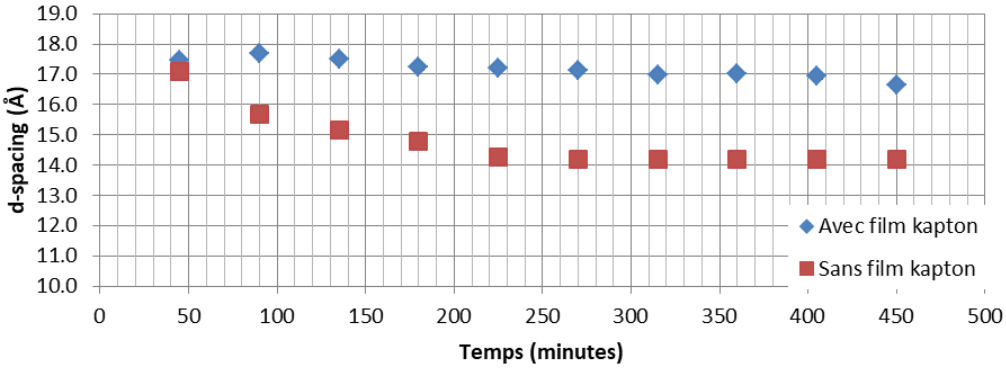


Figure II-4 – Mesure de la distance basale de la montmorillonite en fonction du temps d'analyse, avec ou sans film Kapton®. Mesure par DRX.

La distance basale de l'échantillon protégé avec le film Kapton® diminue d'environ 1 Å après 10 acquisitions successives du diffractogramme. La variation de distance basale est négligeable pour les trois premières mesures : il est possible de préparer jusqu'à 3 échantillons et de les analyser successivement. Pour l'échantillon sans protection avec le film Kapton®, la distance basale diminue de 4.9 Å après 10 analyses successives, dont 1.4 Å entre la première et la deuxième analyse. Le film Kapton®

est donc nécessaire pour étudier finement les variations de distance basale de la montmorillonite sous différentes humidités relatives.

II - 3 - 1 - d. Répétabilité de la mesure de diffraction des rayons X

Les poudres de montmorillonite traitées étant fabriquées manuellement pour l'essai de diffraction de rayons X, des essais de répétabilité sur la mesure en DRX sont réalisés sur la montmorillonite non traitée pour avoir l'incertitude sur la mesure. Ainsi, trois suspensions (batchs) de montmorillonite sont préparées selon le même protocole que pour les poudres traitées. Deux mesures sur un même porte-échantillon rempli sont réalisées pour vérifier la répétabilité de l'analyse en DRX (Tableau II-6). L'incertitude mesurée sur la mesure des distances basales est de **± 0.1 Å**. Cette valeur sera utilisée pour toutes les analyses de diffraction des rayons X.

Tableau II-6 - Mesures de la distance basale de la montmorillonite non traitée - test de répétabilité du protocole de suspension des argiles.

	Batch 1	Batch 2	Batch 3	Moyenne
Espace intefoliaire (Å)	14.9 ± 0.2	15.0 ± 0.0	14.9 ± 0.0	15.0 ± 0.1

Dans un second temps, des analyses de répétabilité de la mesure en faisant varier l'humidité relative sont réalisées. La réversibilité de la prise en eau est ainsi vérifiée : pour un même échantillon, un conditionnement à 10% HR, puis à 95% puis de nouveau à 10% est mis en place, et inversement pour les échantillons pour lesquels le 1er conditionnement est à 95% HR. Les résultats obtenus sont montrés en Figure II-5.

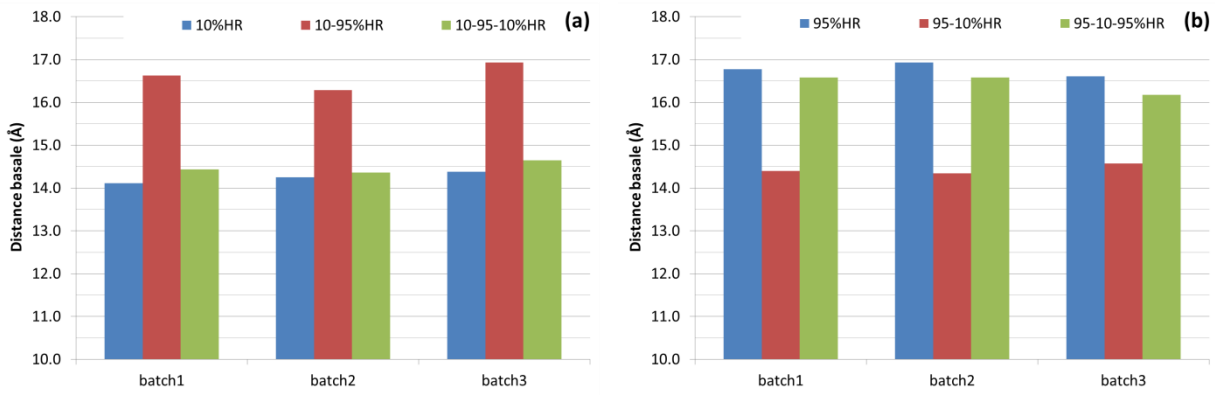


Figure II-5 - Mesure de la distance basale à HR fixée sur 3 batchs de montmorillonite non traitée et test de réversibilité de la prise en eau. (a) – 1er conditionnement à 10% HR puis conditionnement à 95% puis à 10%. (b) – 1er conditionnement à 95% HR puis conditionnement à 10% puis à 95%.

La distance basale à 10% HR est de 14.4 ± 0.1 Å en prenant en compte toutes les valeurs à 10% HR, quelle que soit la 1ère humidité de conditionnement. La distance basale à 95% HR est de 16.6 ± 0.2 Å, quelle que soit la 1ère humidité de conditionnement. L'incertitude sur la mesure pour les deux humidités relatives imposées est faible. Une bonne répétabilité sur la mesure en DRX est obtenue en conditions hygrométriques contrôlées et le processus d'adsorption et de désorption de l'eau est réversible avec un espace interfoliaire initial retrouvé.

II - 3 - 2. Essai dilatométrique uniaxial : mesure de la dilatation macroscopique

Un autre paramètre déterminant permettant de discriminer l'impact des molécules sur la réduction du gonflement de la montmorillonite est sa différence de dilatation macroscopique sous variation hygrique avant et après son traitement. Cette mesure unidimensionnelle est réalisée sur des éprouvettes fabriquées manuellement par moulage par compression sous un chargement prédéfini à l'aide d'une presse, avant d'être soumises à des cycles d'humidification/séchage dans une enceinte climatique.

II - 3 - 2 - a. Proportion des matériaux pour la réalisation des éprouvettes

La teneur en eau pour la conception des éprouvettes de montmorillonite/sable est fixée. La concentration massique en molécule organique est également fixe, sauf pour les éprouvettes traitées au PEI et au GEL pour lesquelles la concentration de traitement était trop importante pour assurer la cohésion de la pâte argileuse. Cette concentration est donc diminuée. Les proportions massiques des composés des éprouvettes sont regroupées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 - Proportions massiques des composants (en pourcentages) des éprouvettes d'argile/sable/produit pour la sélection des différentes molécules organiques testées (les masses de matériau font référence aux masses sèches à 105°C des matériaux).

<table>
<tr><th>Nom</th><th>Sable (wt%)</th><th>Mont. (wt%)</th><th>Eau (wt%)</th><th>Molécule (wt%)</th></tr>
<tr><td>MREF</td><td>55.12</td><td>23.62</td><td>21.26</td><td>0.00</td></tr>
<tr><td>MDC2</td><td rowspan="8">54.47</td><td rowspan="8">23.35</td><td rowspan="8">21.01</td><td rowspan="8">1.17</td></tr>
<tr><td>MDC3</td></tr>
<tr><td>MDC8</td></tr>
<tr><td>MBET</td></tr>
<tr><td>MSAP</td></tr>
<tr><td>MLAW</td></tr>
<tr><td>MDOP</td></tr>
<tr><td>MTX100</td></tr>
<tr><td>MPEI</td><td rowspan="2">54.95</td><td rowspan="2">23.55</td><td rowspan="2">21.20</td><td rowspan="2">0.30</td></tr>
<tr><td>MGEL</td></tr>
</table>

La teneur en eau a été choisie de manière à être légèrement au-dessus de la limite de plasticité de la montmorillonite. D'après les limites d'Atterberg mesurées (Tableau II-3), la limite de plasticité de la montmorillonite est de 97%, la quantité d'eau totale pour la réalisation des éprouvettes est fixée à 104% (dont environ 15% d'eau présente naturellement dans la montmorillonite conservée sous hygrométrie et température ambiante du laboratoire). Cette teneur en eau permet d'obtenir des pâtes de montmorillonite/sable plastiques et suffisamment souples pour être moulées. Les différentes étapes du moulage/démoulage sont détaillées ci-après (partie II - 3 - 2 - b.).

Après la discrimination des produits, de nouveaux lots d'éprouvettes sont réalisés en faisant varier la concentration en molécule organique dans les éprouvettes sable/argile en fonction de la CEC (20, 50 et 90% d'échange théorique) de la montmorillonite (Tableau II-8).

Tableau II-8 - Proportions massiques (en pourcentages) des composants des éprouvettes d'argile/sable/molécule organique (matériau sec à 105°C) après les étapes de sélections.

Nom	Sable (wt%)	Mont. (wt%)	Eau (wt%)	Molécule (wt%)
MREF	55.12	23.62	21.26	0.00
MDC2 0.2CEC	54.92	23.65	21.29	0.14
MDC2 0.5CEC	54.92	23.54	21.19	0.35
MDC2 0.9CEC	54.76	23.47	21.12	0.65
MDC3 0.2CEC	55.02	23.58	21.22	0.17
MDC3 0.5CEC	54.88	23.52	21.17	0.44
MDC3 0.9CEC	54.68	23.43	21.09	0.80
MDC8 0.2CEC	54.87	23.52	21.17	0.44
MDC8 0.5CEC	54.65	23.42	21.08	0.85
MDC8 0.9CEC	54.27	23.26	20.93	1.56

II - 3 - 2 - b. Malaxage et fabrication des éprouvettes

Les pâtes sont réalisées en mélangeant mécaniquement à l'aide d'un malaxeur de chez Controlab, la montmorillonite et le sable à une vitesse de 62 tr/min (la vitesse la plus faible possible disponible sur le malaxeur pour éviter l'envoi des particules fines) pendant environ une minute. Ensuite, la solution aqueuse (sans ou avec les molécules organiques) est ajoutée en continu tout en malaxant la pâte. Le mélange est laissé sous agitation lente jusqu'à ce que toute la solution soit ajoutée puis la vitesse du malaxeur est augmentée au maximum (125 tr/min) pour bien homogénéiser la pâte. La pâte collant à la pale d'agitation, le malaxeur est régulièrement arrêté pour décoller la pâte et la remettre dans le bol. Le malaxage est repris jusqu'à ce que la pâte colle de nouveau à la pale. L'opération est répétée trois fois. Une fois mélangée, la pâte est laissée au repos pendant 48h (en la préservant du séchage) avant d'être de nouveau malaxée juste avant le moulage des éprouvettes. Les éprouvettes sont moulées à l'aide d'une presse mécanique Instron étalonnée, munie d'un capteur de force de 5 kN et pilotée par le logiciel Merlin 5500. La Figure II-6 montre la presse mécanique utilisée pour le moulage et le démoulage des éprouvettes. Des éprouvettes démoulées et séchées y sont également montrées.

Trente-trois grammes de pâte sont insérés à la main dans un moule en PVC de diamètre interne 22 mm et de hauteur 45 mm. Une compression à l'aide de la presse et du piston adapté en acier (Figure II-6 – (b)) jusqu'à atteindre une contrainte de 0.15 MPa à une vitesse de chargement de 0.5 mm/min, est réalisée. Ces conditions, préalablement testées (Tiennot et al., 2014), sont considérées comme suffisantes pour obtenir une compacité homogène à l'œil nu et pour permettre un démoulage aisé, sans générer de zone d'adhésion résiduelle de la matière sur le moule lors du démoulage. Les éprouvettes sont démoulées dans la demi-journée suivant le moulage et laissées séchées à l'air libre pendant une durée minimale de 5 jours à 21 °C – 50% HR.

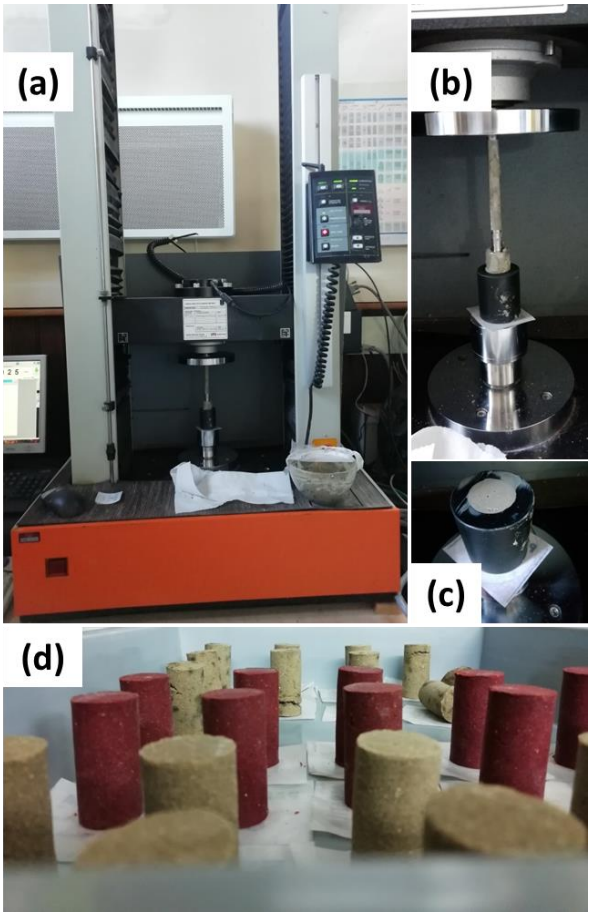


Figure II-6 – (a) : presse mécanique INSTRON utilisée pour le moulage des éprouvettes ; (b) : piston en acier adapté au diamètre des moules en PVC utilisés pour me moulage des éprouvettes ; (c) : pâte de montmorillonite dans son moule en PVC de 22 mm de diamètre sur 45 mm de hauteur après compression ; (d) : éprouvettes démoulées et séchées.

II - 3 - 2 - c. Propriétés géotechniques des éprouvettes

Les caractéristiques des éprouvettes fabriquées sont données dans le Tableau II-9. La masse volumique moyennée des particules de la phase solide (ρ_s) est estimée à 2.68 g/cm^3, la masse volumique de l'eau (ρ_ω) est estimée à 1 g/cm^3.

Une différence dans le degré de saturation des éprouvettes est observée. Ce degré correspond au rapport du volume occupé par l'eau sur le volume des vides (pores). Cette valeur est donc directement impactée par la teneur en eau des échantillons ou par une modification de la porosité des échantillons. La porosité mesurée par intrusion de mercure étant proche pour tous les échantillons, la teneur en eau est le paramètre influant sur le degré de saturation des éprouvettes. Si elle diminue, le degré de saturation diminue. Une diminution de la teneur en eau des éprouvettes pour une même hygrométrie de conditionnement implique une diminution de l'adsorption de l'eau par les échantillons traités avec certaines molécules organiques. C'est le cas notamment avec les alkyl-α,ω-diamines (DC2, DC3 et DC8), mais aussi pour MBET, et MTX100. Ces produits induisent une diminution de l'adsorption de l'eau par la montmorillonite. Au contraire, une augmentation du degré de saturation est induite par une teneur en eau plus importante et donc par une adsorption de l'eau plus importante : c'est le cas pour MSAP et pour MGEL.

Tableau II-9 - Propriétés des éprouvettes après séchage à l'air libre à 25°C et après un séchage à 105°C. Vs : volume des particules solides ; Vω : volume de l'eau ; Vv : volume des vides ; Sr : degré de saturation ; e : indice des vides ; n_{Hg} : porosité mesurée par intrusion de mercure (pores > 3.6 nm de diamètre) ; n : porosité calculée

Eprouvettes	$m_{25°C}$ (g)	$V_{25°C}$ (g)	$\rho_{25°C}$ (g/cm³)	$\omega_{105°C}$ (%)	$m_{105°C}$ (g)
Formule utilisée	*Mesuré*	*mesuré*	$m_{25°C}/V_{25°C}$	*mesuré*	$m_{25°C}-\omega_{105°C}*m_{25°C}$
MREF	25.24±0.17	14.37±0.13	1.76±0.01	4.96±0.04	23.99±0.17
MDC2	24.49±1.37	14.08±0.75	1.74±0.00	2.56±0.20	23.86±1.29
MDC3	24.82±0.60	14.35±0.27	1.73±0.01	2.58±0.05	24.18±0.59
MDC8	24.70±0.03	14.56±0.29	1.70±0.03	2.55±0.00	24.07±0.03
MBET	25.76±0.62	14.70±0.34	1.75±0.00	3.56±0.05	24.84±0.61
MSAP	25.97±0.13	14.82±0.17	1.75±0.01	4.17±0.08	24.88±0.13
MLAW	25.68±0.42	14.36±0.14	1.79±0.01	4.30±0.01	24.57±0.40
MDOP	25.33±1.43	14.45±0.76	1.75±0.01	4.69±0.06	24.15±1.35
MPEI	25.40±0.51	14.36±0.26	1.77±0.01	4.82±0.11	24.48±0.37
MTX100	25.80±0.13	15.64±0.12	1.65±0.00	3.65±0.03	24.86±0.12
MGEL	25.72±0.40	14.61±0.14	1.76±0.01	4.83±0.05	24.88±0.13

Eprouvettes	V_s (cm³)	V_ω (cm³)	V_v (cm³)	Sr (%)	e	n_{Hg} (%)	n (%)	$n-n_{Hg}$ (%) porosité < 3.6 nm
Formule utilisée	$m_{105°C}/\rho_s$	$m_{25°C}*\omega_{105°C}$	$V_{25°C}-V_s$	V_ω/V_v	$(\rho_s-\rho_{25°C})/(\rho_{25°C}-Sr*r_\omega)$	*mesuré*	$e/(1+e)$	-
MREF	8.95±0.06	1.25±0.01	5.42±0.11	0.23±0.01	0.61±0.01	30.7	37.7	7.1
MDC2	8.90±0.48	0.63±0.08	5.18±0.27	0.12±0.01	0.58±0.00	31.2	36.8	5.6
MDC3	9.02±0.22	0.64±0.00	5.33±0.05	0.12±0.00	0.59±0.01	31.4	37.1	5.7
MDC8	8.98±0.01	0.63±0.00	5.58±0.28	0.11±0.01	0.62±0.03	33.3	38.3	5.0
MBET	9.27±0.23	0.92±0.01	5.43±0.12	0.17±0.00	0.59±0.00	30.3	36.9	6.6
MSAP	9.29±0.05	1.08±0.02	5.54±0.13	0.40±0.01	0.60±0.01	32.3	37.4	5.1
MLAW	9.17±015	1.11±0.02	5.19±0.01	0.21±0.00	0.57±0.01	30.0	36.2	6.2
MDOP	9.01±0.50	1.19±0.08	5.44±0.26	0.22±0.01	0.60±0.01	31.7	37.6	6.0
MPEI	9.02±0.19	1.22±0.02	5.34±0.07	0.23±0.01	0.59±0.01	32.0	37.2	5.2
MTX100	9.27±0.05	0.94±0.01	6.36±0.07	0.15±0.00	0.69±0.01	32.0	40.7	8.7
MGEL	9.14±0.14	1.24±0.03	5.47±0.06	0.40±0.01	0.60±0.01	30.7	37.5	6.8

La porosité mesurée par intrusion de mercure ne mesure qu'une porosité partielle. En effet, la pression sur le mercure pendant l'analyse ne permet d'atteindre que des pores de diamètre supérieur à 3.6 nm. Par les calculs géotechniques, il est possible d'évaluer la porosité totale des échantillons et donc de déterminer le pourcentage de porosité inférieure à 3.6 nm.

II - 3 - 2 - d. Principe et réalisation de la mesure de dilatation uniaxiale

La dilatation macroscopique d'éprouvettes d'argile-sable (30/70) est mesurée sur un banc dilatométrique dédié, constitué de 8 capteurs de déplacement inductif LVDT (linear variation differential transformer) de marque TWK et d'étendue de mesure de ± 1 mm (Mertz et al., 2012). Le statif-support des capteurs est placé dans une enceinte climatique Vötsch VCL 4006 (Figure II-7), permettant conjointement une régulation de la température entre -10 et 50°C et de l'humidité relative entre 10 et 98% HR. Ces variables sont suivies en continu à l'aide d'une sonde PT100 pour la température et une sonde de type HIH4000 pour l'humidité. Les capteurs et sondes sont reliés à un ordinateur et pilotés grâce au logiciel Benchlink® de Agilent.

Figure II-7 - Banc dilatométrique en enceinte climatique avec des éprouvettes d'argile/sable/molécules organiques.

Des cycles d'humidification/séchage sont programmés à l'aide de l'enceinte climatique, entre 30 et 90% HR, à 23 °C. La droite de calibration de l'humidité relative est présentée dans les Annexes, Fig. Annexes 10. L'amplitude de dilatation macroscopique des éprouvettes d'argile/sable(/molécules organiques) est mesurée. Trois cycles sont réalisés : une première phase de stabilisation à 30% HR pendant 10 heures, suivie de plateaux à 90 et 30% HR maintenus pendant 36 heures, durée suffisante pour atteindre la stabilisation de la dilatation apparente des éprouvettes de montmorillonite non traitée. La durée totale des 3 cycles est de 118 heures (9.5 jours). Les trois cycles permettent d'évaluer le degré de réversibilité dimensionnelle du comportement des éprouvettes testées. Le suivi de la déformation unidirectionnelle des éprouvettes est réalisé à la fréquence d'une mesure toutes les 15 minutes. Lors des essais, une cale en laiton non poreuse est incorporée entre la tête du capteur et la face supérieure de l'éprouvette afin de limiter le poinçonnement de la surface et mieux répartir la charge de 1 N due à la pression exercée par le ressort de rappel des capteurs. La calibration des capteurs de déplacement est détaillée dans les Annexes.

II - 3 - 3. Isothermes de sorption d'eau par la technique de Dynamic Vapor Sorption

Les matériaux argileux (en particulier la montmorillonite), se caractérisent par une grande affinité avec l'eau. Afin de caractériser la prise en eau de l'argile et cette remarquable sensibilité entre l'argile et l'eau, des mesures gravimétriques de prise en eau en fonction de la pression de vapeur d'eau au contact des argiles sont réalisées par sorption dynamique de vapeur (DVS ou Dynamic Vapor Sorption). Le principe de fonctionnement de la DVS est présenté en Annexes.

II - 3 - 3 - a. Conditions expérimentales

L'essai de sorption d'eau en conditions isothermes se déroule à 25.0 ± 0.1 °C. Trois cycles d'adsorption et de désorption d'eau sont réalisés entre 0 et 90% HR, selon les pas prédéfinis présentés sur la Figure II-8. Trois cycles sont réalisés dans le but de voir si un comportement différent de la montmorillonite traitée est visible sur trois cycles : la tenue du traitement et l'efficacité face à la prise en eau est alors testée. L'humidité relative est contrôlée à ± 1% sur cette gamme d'humidité par un flux d'azote à 250 mL/min. La durée nécessaire pour atteindre un état d'équilibre massique entre deux paliers d'humidité successifs a été déterminée lors d'essais préalables, en fonction de la masse de l'échantillon soumis à l'adsorption/désorption. Le suivi de l'évolution de la masse en fonction de l'hygrométrie est présenté sur la Figure II-9 par comparaison avec les valeurs de consignes imposées sur l'humidité.

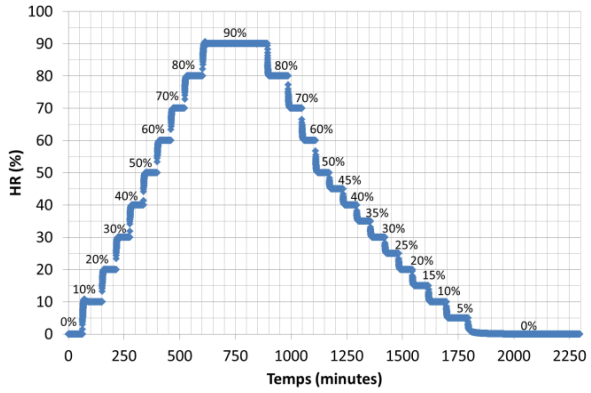


Figure II-8 – Paliers d'humidité relative retenus pour la mesure de sorption d'eau sur les argiles.

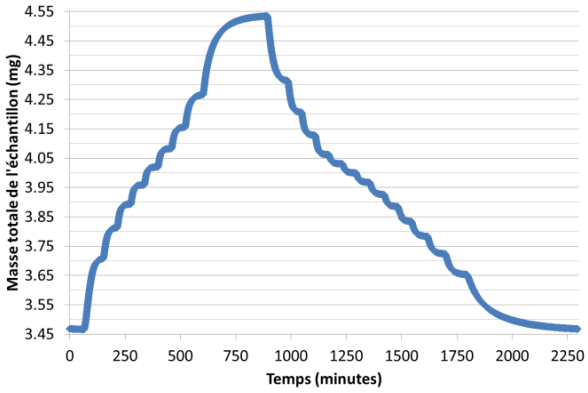


Figure II-9 – Evolution de la masse de la montmorillonite non traitée soumise à une sollicitation hygrique entre 0 et 90% d'HR.

Avant analyse, la montmorillonite est conditionnée à 50% HR et 21 °C pendant au moins une semaine. La masse de l'échantillon de montmorillonite arbitrairement retenue pour l'analyse de sorption est comprise entre 4 et 5 mg. Cette valeur de masse, relativement faible, correspond à un compromis entre la nécessité de limiter le temps d'analyse et la consommation d'azote tout en réalisant l'essai sur un échantillon d'argile aussi représentatif que possible. Cette faible masse ne permet cependant pas d'appliquer cet essai sur les mélanges sable/argile. L'essai complet, à savoir trois cycles d'adsorption/désorption dure environ 5 jours sur la montmorillonite non traitée et entre 2 et 3 jours pour une montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines.

II - 3 - 3 - b. Utilisation du modèle BET appliqué à la courbe de sorption par DVS

La courbe de désorption isotherme d'eau est construite de manière à augmenter le nombre de paliers d'humidité afin d'affiner au mieux l'utilisation de la méthode BET valable seulement sur la fraction d'humidité comprise entre 5 et 35% HR en désorption. C'est dans ce domaine, qui correspond à la partie linéaire de la courbe de désorption d'une monocouche d'eau qu'il est possible de déterminer par calcul la surface spécifique (SSA) de la montmorillonite (Brunauer et al., 1938; R. Mooney et al., 1952). Voir les Annexes pour le détail des calculs. La surface spécifique ainsi calculée des minéraux argileux utilisés est présentée dans le Tableau II-3.

II - 3 - 4. Isothermes de sorption/désorption des molécules organiques sur l'argile

Afin de déterminer le taux d'adsorption des molécules sur l'argile et connaître leurs affinités respectives, des isothermes d'adsorption et de désorption de molécules organiques, et plus particulièrement des alkyl-α,ω-diamines qui sont les molécules sélectionnées pour une étude approfondie, ont été réalisées. La cinétique d'adsorption de ces molécules a été également évaluée. Ces molécules contenant du carbone et étant incolores en solution aqueuse, la mesure du carbone organique total (COT) en phase liquide est la technique choisie pour déterminer la concentration restante en solution après adsorption sur l'argile. Le principe de fonctionnement du COT-mètre est présenté dans les Annexes, de même que les droites de calibrations des alkyl-α,ω-diamines.

II - 3 - 4 - a. Protocole de sorption des molécules sur la montmorillonite

Que ce soit pour l'évaluation de la cinétique d'adsorption des molécules d'alkyl-α,ω-diamine ou pour les isothermes de sorption, la montmorillonite est mise en suspension dans des solutions aqueuses contenant une concentration initiale connue en alkyl-α,ω-diamine.

Isothermes d'adsorption :

- 0.75 g de montmorillonite dans 25 mL de solution d'alkyl-α,ω-diamine dont les concentrations sont calculées en fonction de la CEC de la montmorillonite (Tableau II-10) ;
- Agitation pendant 24 heures sur une table d'agitation va-et-vient ;
- Filtration sous vide sur un filtre Whatman ME25 composé d'un mélange d'esters de cellulose, d'un diamètre de 47 mm avec une maille de 0.45 µm ;
- Séchage des boues de montmorillonite pour la réalisation des isothermes de désorption et récupération des solutions pour la mesure du carbone en solution ;
- Dilution des solutions d'alkyl-α,ω-diamine trop concentrées pour rentrer dans la gamme de linéarité du COT-mètre selon un facteur de dilution suffisant pour que la réponse soit inférieure à 1000 mV/min. Facteur estimé à partir des droites de calibration et de la concentration avant contact avec la montmorillonite.

Isothermes de désorption : idem que pour les isothermes d'adsorption, sauf que la solution aqueuse est de l'eau distillée et non pas des solutions d'alkyl-α,ω-diamine.

Cinétique d'adsorption : pour mesurer la cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines, seule la concentration équivalente à 0.5CEC de la montmorillonite est utilisée (voir Tableau II-10). Les suspensions sont mises en agitation sur une table d'agitation suivant les temps suivants : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1440 et 2880 minutes. Les suspensions sont ensuite filtrées sous vide sur un filtre Whatman ME25 de maille 0.45 µm.

Tableau II-10 - Concentrations molaires et massiques des solutions d'alkyl-α,ω-diamines en fonction du taux d'échange par rapport à la CEC de la montmorillonite.

Taux d'échange par rapport à la CEC	C (mol/L)	C_{DC2} (g/L)	C_{DC3} (g/L)	C_{DC8} (g/L)
0	-	-	-	-
0.1	0.00153	0.0920	0.114	0.221
0.25	0.00383	0.0230	0.284	0.552
0.5	0.00766	0.0460	0.558	1.10
0.75	0.0115	0.0690	0.851	1.66
1.0	0.0153	0.920	1.14	2.21
2.5	0.0383	0.230	2.84	5.52
5.0	0.0766	0.460	5.58	11.0
10.0	0.153	9.20	11.4	22.1
20.0	0.306	18.40	27.6	44.2
30.0	0.459	27.6	34.1	66.3

Les solutions avant et après contact avec la montmorillonite sont analysées au COT-mètre pour avoir la concentration initiale et finale pour déterminer la quantité de produit adsorbé à la surface de l'argile (Équation II-1). La quantité de produit désorbé de la montmorillonite est calculée via l'Équation II-2.

$$q_{ads}(mg/g) = \frac{C_i - C_f}{m} * V$$

Équation II-1 - Equation d'adsorption des produits sur la montmorillonite

$$q_{des}(mg/g) = C_f * \frac{V}{m}$$

Équation II-2 - Equation de désorption des produits de la montmorillonite

- C_i et C_f (g/L) : les concentrations initiales et finales en alkyl-α,ω-diamine déterminées par la mesure au COT-mètre et les droites de calibration ;
- m (g) : la masse de montmorillonite pesée avec une précision de 0.0001 g et mise en contact avec les solutions d'alkyl-α,ω-diamine. Cette masse correspond à la masse prélevée dans le sac conservé au laboratoire ;
- V (mL) : le volume de solution mise en contact avec la masse m de montmorillonite

II - 3 - 5. Caractérisation des argiles par Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR)

Le principe de l'analyse par spectrométrie infrarouge est donné en Annexes. Le spectromètre utilisé est un PerkinElmer de type Spectrum 100 FTIR Spectrometer. Les analyses sont réalisées entre 550 et 4000 cm^{-1} avec 50 balayages. Les échantillons analysés sont sous forme de poudre d'argile inférieure à 63 µm préconditionnés à 50%HR – 21°C. Pour l'analyse, la poudre est appuyée contre le cristal de diamant avec une force de 110 N. Un blanc de l'atmosphère est réalisé avant chaque nouvel échantil-

lon. Les spectres des minéraux argileux ainsi que des molécules d'alkyl-α,ω-diamines et de l'eau sont présentés dans les Annexes. La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en réflexion totale atténuée (ATR) sur cristal de diamant est utilisée pour identifier la modification des liaisons chimiques des sites de surface de l'argile en présence de molécules organiques (modification de l'environnement des sites) ou encore, des liaisons de la molécule compte tenu par exemple d'un confinement (et donc d'une configuration particulière) dans l'espace interfoliaire de l'argile.

II - 3 - 6. Phénomènes de mouillage, évaluation de l'hydrophobie de la montmorillonite : mesure de l'énergie de surface

Plus une molécule organique possède d'atomes de carbone dans son squelette et plus son caractère hydrophobe augmente. Les molécules organiques utilisées dans cette étude ont donc une potentielle influence sur le caractère hydrophobe de l'argile une fois adsorbée à sa surface. Ce changement de propriétés de surface de l'argile devrait avoir pour conséquence de modifier son comportement face à l'eau. D'après les mesures d'angles de contact entre la montmorillonite et 3 solvants différents, l'énergie de surface, γ_{SG}, de la montmorillonite est de 60.4 ± 13.5 mN/m (Shang et al., 2010), par application du modèle d'Owens and Wendt, (1969). A titre de comparaison, le téflon qui est connu pour être un matériau très hydrophobe a une énergie de surface de 18 mN/m[3]. Plus l'énergie de surface est basse et moins la surface est mouillable par l'eau : plus l'énergie de surface est faible, plus celle-ci est hydrophobe.

L'évaluation de la modification du caractère hydrophobe de l'argile après traitement se fait par l'évaluation de la mouillabilité ainsi que de l'énergie de surface à l'aide de la méthode de la goutte posée. La tension superficielle des solutions aqueuses des molécules organiques (Tableau II-4) est quant à elle mesurée par la méthode de la goutte pendante. Les mesures sont réalisées en utilisant un goniomètre de chez Krüss.

II - 3 - 6 - a. Description du goniomètre

Le goniomètre utilisé est un mesureur d'angle de contact (Drop Shape Analyser, DSA 25) fabriqué par Krüss (Figure II-10). Le pilotage du goniomètre, dépôt des microgouttes ainsi que les mesures d'angles sont réalisés grâce au logiciel ADVANCE. Muni d'une caméra rapide, le système d'acquisition permet de suivre la décroissance angulaire d'une goutte posée, à raison de 200 images par secondes. La chambre environnementale permet une régulation thermique (avec une précision ± 0.1 °C, sonde PT100) et de l'humidité ambiante au cours de l'analyse. La régulation hygrique dans la chambre est contrôlée par un flux d'air comprimé pur à plus de 99.9%, fourni par Air Liquide.

[3] www.cetice.universite-paris-saclay.fr/2006/biophysique/_lfrFR/index.html?contenuFrame=a10360.html

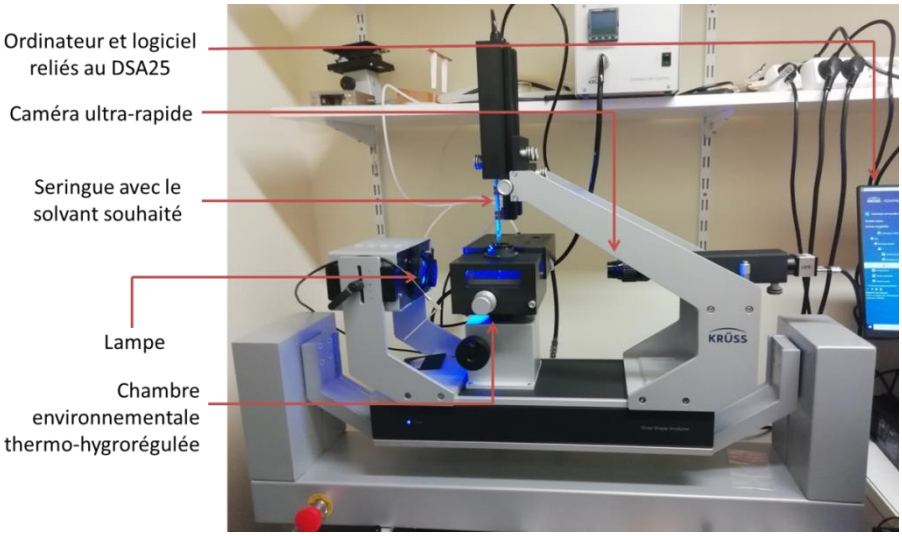


Figure II-10 - Goniomètre DSA25 de chez Krüss avec chambre environnementale

II - 3 - 6 - b. Présentation de la méthode de la goutte posée : déterminer γ_{SG}

La mouillabilité de l'argile est évaluée par la méthode de la goutte posée : une goutte de solvant est déposée à la surface du matériau à analyser et l'angle de contact (θ) au point triple entre les phases solide (l'argile) – liquide (le solvant) – gaz (l'air) est mesuré (Figure II-11).

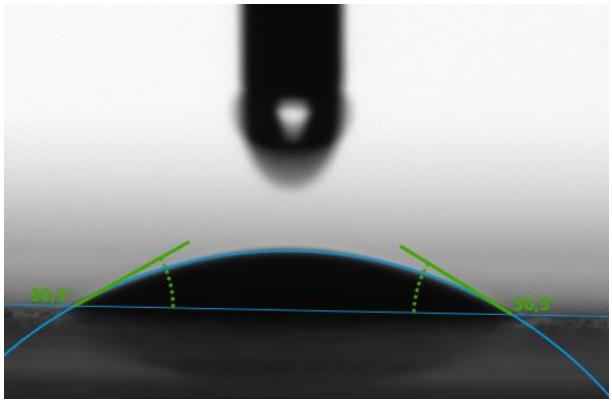


Figure II-11 - Goutte d'eau posée sur la surface d'un matériau argileux

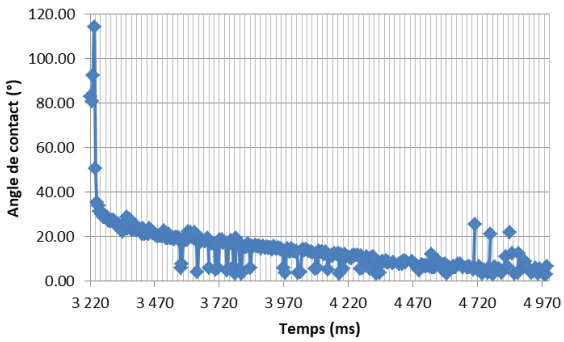


Figure II-12 - Cinétique d'évolution de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la montmorillonite non traitée en fonction du temps

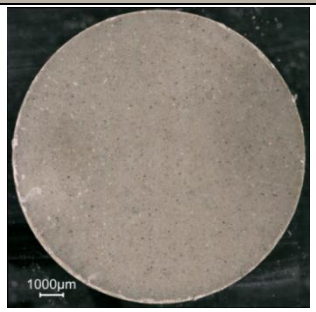
La détection de l'angle de contact se fait de manière optique grâce au logiciel d'acquisition du goniomètre. Le contour de la goutte est modélisé selon le modèle de Young-Laplace. Toutes les mesures sont réalisées à une température de 20 °C et à humidité relative imposée et contrôlée. Les argiles étant des matériaux poreux, elles sont naturellement soumises au processus de capillarité, qui rend plus complexe la mise en œuvre de la méthode, de sorte que plusieurs paramètres expérimentaux sont susceptibles d'impacter la qualité des mesures. Ainsi, afin de minimiser les erreurs, des essais préliminaires ont permis d'arrêter les paramètres et conditions analytiques suivantes :

- Volume de goutte = 0.25 µl ;
- Valeurs d'angles de contact prises en considération après dépôt immédiat de la goutte car l'absorption des solvants hydrophiles est rapide (Figure II-12) ;

- HR de mesure fixée de façon à avoir le même taux d'adsorption de l'eau sur la montmorillonite en fonction de la molécule organique adsorbée.

II - 3 - 6 - c. Préparation des échantillons de montmorillonite

Afin de mieux appréhender l'influence au caractère poreux et capillaire des argiles, la méthode de la goutte posée est réalisée sur des échantillons de montmorillonite préparés de deux manières différentes : sur des films de montmorillonite déposés sur une lame de verre (Figure II-13) et sur des pastilles pressées (à 739 MPa) de montmorillonite (Figure II-14). Le protocole de préparation de chaque configuration d'échantillon est détaillé ci-dessous. Les mesures sont réalisées sur 30 échantillons de même nature pour des raisons statistiques et de représentativité.

Films de montmorillonite sur lames de verre	Pastilles de montmorillonite
Figure II-13 - Films de montmorillonite sur lames de verre	 **Figure II-14 - Pastille de montmorillonite**
• Suspension : de 2 g de montmorillonite dans 100 mL de solution aqueuse d'alkyl-α,ω-diamine ; • Agitation 24h par barreau aimanté ; • Dépôt avec une pipette de 10 gouttes de volume 0.05 mL au centre d'une lame de verre de 22*22 mm (lames de microscope) ; • 30 lames par formulation (10 par solvant de mesure de goutte) ; • Séchage : 21°C – 50%HR pendant 1 semaine avant analyse.	• Suspension : 10 g de montmorillonite dans 333 mL de solution aqueuse d'alkyl-α,ω-diamine ; • Agitation 24h sur table d'agitation va-et-vient ; • Centrifugation 20 mins, 10000 tr/min, 20°C ; • Séchage de la boue, broyage et tamisage à 63 µm ; • Compression de 0.15 g de montmorillonite sous une charge de 10 tonnes. Pastille de Ø13mm ; • 30 pastilles par formulation (10 par solvant de mesure de goutte) ; • Conditionnement à 21°C – 50%HR des pastilles pendant 1 semaine avant analyse.

II - 3 - 6 - d. Solvants pour déterminer l'énergie de surface γ_{SG} de la montmorillonite

La mesure de l'énergie de surface d'un matériau solide à partir de la méthode de la goutte posée nécessite d'utiliser plusieurs solvants dont les composantes polaires γ_{LG}^{P} et dispersives γ_{LG}^{D} sont connues. Trois solvants sont utilisés dans cette étude : l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène dont les tensions superficielles et leurs composantes polaires et dispersives sont données dans le Tableau II-11. Ces valeurs de tension correspondent à celles de la base de données Krüss fournies avec le goniomètre DSA25. Ces trois solvants sont choisis pour leurs tensions superficielles totales différentes, mais également pour leur rapport différent entre la part polaire et dispersive de la tension superficielle totale. Ils sont fréquemment utilisés et répertoriés dans la littérature (Van Oss et al.,

1989; Giese et al., 1990; Carré, 2007; Shang et al., 2010) pour les mesures d'angles de contact sur des minéraux argileux.

Tableau II-11 - Tension superficielle (γ_{LG}) et leurs composantes polaires et dispersives des solvants utilisés pour déterminer l'énergie de surface de la montmorillonite

	γ_{LG} (mN/m)	γ_{LG}^{P} (mN/m)	γ_{LG}^{D} (mN/m)	$\sqrt{\gamma_{LG}^{P}/\gamma_{LG}^{D}}$
Eau	72.8	51.0	21.8	1.53
Glycérol	63.4	26.4	37.0	0.84
1-Bromonaphtalène	44.4	0	44.4	0

II - 3 - 7. Tension superficielle des solutions aqueuses : déterminer γ_{LG}

La méthode dite de la goutte pendante permet de déterminer la tension superficielle d'une solution à partir de l'analyse de la géométrie d'une goutte restée suspendue à l'extrémité d'un capillaire. Ainsi, une analyse du profil de goutte comme celui présenté en Figure II-15 permet de déterminer la tension de surface γ_{LG} de solutions comme celles données dans le Tableau II-4.

Figure II-15 - Goutte pendante d'une solution aqueuse de DC2.

L'aiguille de la seringue (servant de capillaire) présente un diamètre externe de 1.83 mm. L'acquisition des mesures se fait à une fréquence d'une image toutes les 2 secondes pendant 5 minutes, pour que les molécules organiques aient le temps de se distribuer à l'interface liquide/air et ainsi être dans un état thermodynamiquement stable. Les mesures sont réalisées à température constante de 20 °C pour limiter l'effet de la température sur la tension superficielle (Claussen, 1967). Les méthodes de la plaque de Wilhelmy ou l'anneau de Noüy ne sont pas utilisées dans ce travail car la méthode de la goutte pendante est fiable et demande moins de solution que les deux autres méthodes, ce qui la rend plus économe.

II - 3 - 8. Essais complémentaires

Afin de compléter les essais à l'échelle microscopique réalisés pour approfondir la nature les interactions entre l'argile et les molécules organiques utilisées, des essais de caractérisation à l'échelle macroscopique sont également réalisés. Ces essais permettent de manière indirecte d'évaluer

l'influence des molécules organiques sur certaines propriétés macroscopiques des argiles et *in fine* du matériau terre crue.

- Microscopie électronique à balayage (MEB) : observation d'éprouvettes d'argile/sable séchées à l'air libre sans et avec le traitement. L'influence des molécules sur la microstructure et la forme des particules sont ainsi réalisées. La pression de vapeur d'eau est de 0.68 torr en bas vide, la tension est de 20 kV.
- Porosimétrie par intrusion de mercure : la répartition porale avant et après le traitement est ainsi évaluée par injection de mercure dans des éprouvettes d'argile/sable avec une pression comprise entre 0.0035 et 413 MPa, soit une taille de pores entre 430 µm et 3.6 nm de diamètre, selon la loi de Laplace :

$$\boxed{D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P}}$$

  avec D le diamètre d'entrée des pores, γ la tension superficielle du mercure = 48.5 mN/m, θ l'angle de contact entre le mercure et la surface du matériau = 130° et P la pression appliquée sur le mercure (Daïan, 2007).
- Essais mécaniques en compression : la résistance à la compression uniaxiale sur les éprouvettes manufacturées sont réalisés pour évaluer les modifications des propriétés mécaniques par l'ajout des molécules organiques. En effet, un surplus de molécules de butan-1,4-diamine dihydrochloride (Bourgès and Simon, 2018) diminue la résistance à la compression par une augmentation de la porosité des échantillons. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de 22 mm de diamètre sur 45 mm de haut dont les surfaces sont polies et aplanies avant essais.

- Analyse thermogravimétrique : la stabilité des molécules organiques adsorbées sur l'argile est testée. Les mesures sont réalisées sur une masse de 180 mg d'échantillon soumis à des températures comprises entre 20 et 1250 °C sous flux d'azote de 80 mL/min dans un creuset en alumine Al_2O_3. La montée en température se fait à une vitesse de 10°C/min. L'ATG est couplée à un spectromètre de masse pour analyser le CO_2 et l'H_2O émis pendant la montée en température.

II - 4. Tableaux récapitulatifs des essais

Tableau II-12 - Récapitulatif des échantillons et essais réalisés sur les poudres d'argile.

Analyses sur poudre de minéraux argileux							
Echantillons	**DRX**	**IRTF-ATR**	**ATG-MS**	**DVS**	**CEC**	**Ads./dés. molécules (isothermes)**	**γ_{SG}**
MREF	X	X	X	X	X	X	X
MDC2	X	X		X	X	X	
MDC2 0.2CEC	X	X		X	X	X	
MDC2 0.5CEC	X	X		X	X	X	
MDC2 0.9CEC	X	X		X	X	X	X
MDC3	X	X		X	X	X	
MDC3 0.2CEC	X	X		X	X	X	
MDC3 0.5CEC	X	X		X	X	X	
MDC3 0.9CEC	X	X		X	X	X	X
MDC8	X	X		X	X	X	
MDC8 0.2CEC	X	X	X	X	X	X	
MDC8 0.5CEC	X	X	X	X	X	X	
MDC8 0.9CEC	X	X	X	X	X	X	X
IREF	X	X		X	X	X	
IDC8 0.2CEC	X	X		X		X	
IDC8 0.9CEC	X	X		X		X	
KREF	X	X		X	X	X	
KDC8 0.2CEC	X	X		X		X	
KDC8 0.9CEC	X	X		X		X	
MLAW	X	X					
MTX100	X						
MBET	X	X		X			
MSAP	X						
MPEI	X						
MDOP	X						
MGEL	X						

Tableau II-13 - Récapitulatif des échantillons et essais réalisés sur les éprouvettes d'argile/sable/molécules organiques.

	Analyses sur éprouvettes argile/sable/molécule organique			
Echantillons	**Dilatation phase vapeur**	**MEB**	**Essais méca. compression**	**Porosimétrie par intrusion de mercure**
MREF	X	X	X	X
MDC2	X		X	X
MDC2 0.2CEC	X			X
MDC2 0.5CEC	X			X
MDC2 0.9CEC	X			X
MDC3	X		X	X
MDC3 0.2CEC	X			X
MDC3 0.5CEC	X			X
MDC3 0.9CEC	X			X
MDC8	X	X	X	X
MDC8 0.2CEC	X			X
MDC8 0.5CEC	X			X
MDC8 0.9CEC	X			X
IREF	X	X		X
IDC8 0.2CEC	X			X
IDC8 0.9CEC	X	X		X
KREF	X	X		X
KDC8 0.2CEC	X			X
KDC8 0.9CEC	X	X		X
MLAW	X		X	X
MTX100	X		X	X
MBET	X		X	X
MSAP	X		X	X
MPEI	X		X	X
MDOP	X		X	X
MGEL	X		X	X

Table des matières du Chapitre III

III - 1. Impact des molécules sur la distance basale et le gonflement de la montmorillonite 89

III - 1 - 1. Impact des molécules organiques sur la distance basale à une même humidité relative de 10% 89

III - 1 - 1 - a. Augmentation de l'espace interfoliaire par rapport à la montmorillonite non traitée 91

III - 1 - 1 - b. Espace interfoliaire similaire à celui de la montmorillonite non traitée 93

III - 1 - 1 - c. Cas des alkyl-α,ω-diamines : impact de la longueur de la chaîne carbonée 94

III - 1 - 2. Impact des molécules organiques sur le gonflement cristallin de la montmorillonite 96

III - 1 - 3. Conclusions intermédiaires 98

III - 2. Impact des molécules organiques sur le gonflement macroscopique de la montmorillonite 99

III - 2 - 1. Résultats de la dilatation macroscopique des éprouvettes 99

III - 2 - 2. Discussions sur la dilatation macroscopique des éprouvettes 100

III - 2 - 2 - a. La molécule organique amphotère 100

III - 2 - 2 - b. Les molécules organiques non-ioniques 101

III - 2 - 2 - c. Les molécules organiques cationiques 105

III - 2 - 3. Conclusions intermédiaires 109

III - 3. Corrélations entre le gonflement de la montmorillonite aux échelles macroscopiques et cristallines et les propriétés des molécules organiques 109

III - 3 - 1. Influence de la tension superficielle γ_{LG} des solutions sur le gonflement de la montmorillonite 109

III - 3 - 2. Influence de la taille des molécules sur la réduction du gonflement 111

III - 3 - 3. Relation taille des molécules – tension superficielle des solutions 113

III - 3 - 4. Corrélation entre le gonflement cristallin et la dilatation macroscopique de la montmorillonite 114

III - 3 - 5. Gonflement, dilatation et prise en eau 115

III - 3 - 6. Conclusions intermédiaires 117

III - 4. Impact des molécules organiques sur la résistance à la compression 118

Chapitre III. Comparaison des performances de différentes molécules organiques sur l'inhibition du gonflement de la montmorillonite

Suite à l'état de l'art (Chapitre I), 10 molécules organiques sont sélectionnées pour être testées sur la réduction du gonflement de la montmorillonite, sur des critères de fonctions chimiques (groupements hydroxyles, carbonyles, cycles aromatiques, groupements azotés), de charge (cationique, non-ionique ou amphotère) et d'origines (bio-sourcées ou non). Les objectifs de ce chapitre sont de (1) valider leur potentiel de réduction de gonflement par rapport aux résultats obtenus dans la littérature et (2) savoir lesquelles parmi elles présentent la meilleure efficacité sur cette réduction de gonflement. Ainsi, des tests de gonflement de la montmorillonite sous sollicitation hygriques sont effectués aux deux échelles de gonflement possible : cristallin et macroscopique. A la suite de ces tests, les molécules les plus efficaces d'entre elles sont gardées pour comprendre leurs mécanismes d'interaction avec la montmorillonite.

La discussion débute par le gonflement cristallin en lien avec la taille des molécules et avec l'humidité relative ambiante sur la distance basale de la montmorillonite. Les résultats sur la dilatation macroscopique sont présentés dans un second temps en détaillant le comportement des 10 molécules testées. Pour terminer ce chapitre, un bilan sur le gonflement aux deux échelles est présenté. L'influence de la tension superficielle sur la réduction du gonflement, l'influence de la structure de ces molécules sur la réduction du gonflement et la conclusion sur le choix des molécules sur lesquelles l'étude va se poursuivre seront détaillés dans cette dernière partie.

Le Tableau III-1 rappelle les noms des différentes molécules utilisées dans ce chapitre, leurs abréviations et les charges qu'elles portent en solution.

Tableau III-1 - Molécules utilisées, leur abréviations et leur charge en solution. + = positif ; - = négatif ; 0 = pas de charge.

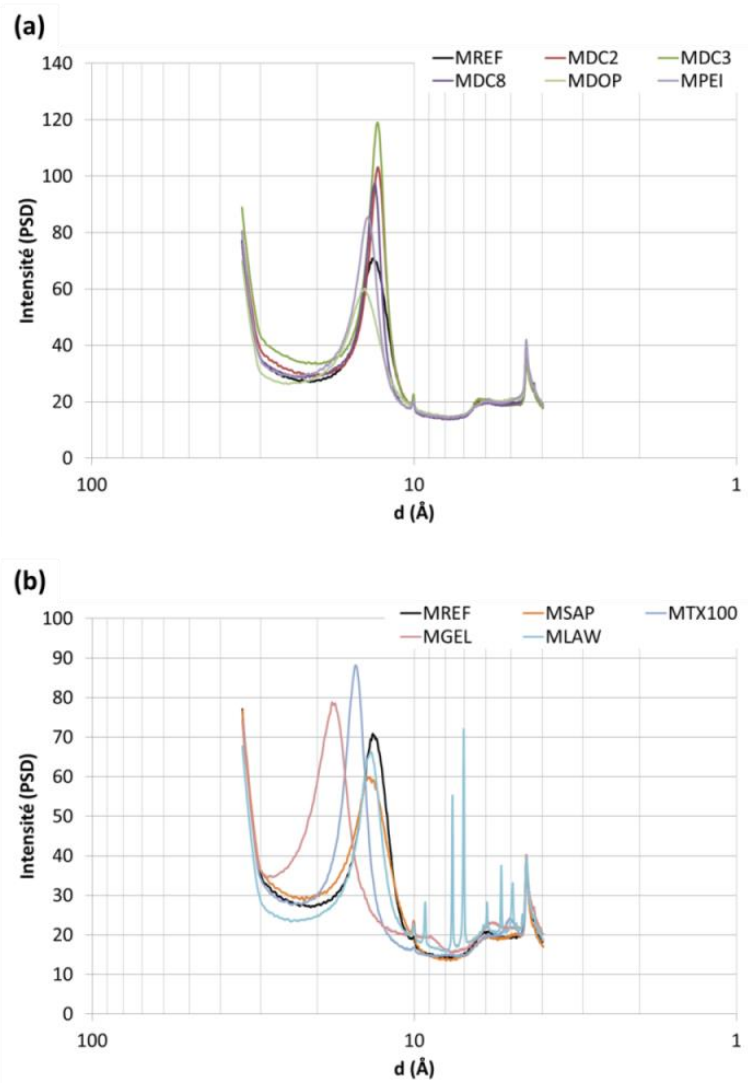
Molécule	Abréviation	Charge
Ethan-1,2-diamine	DC2	2+
Propan-1,3-diamine	DC3	2+
Octan-1,8-diamine	DC8	2+
Dopamine	DOP	+
Polyéthylènimine	PEI	n+
Triton X100	TX100	0
Glycine bétaïne	BET	+/-
Saponine	SAP	0
Lawsone	LAW	0/-
Gélatine de porc	GEL	0/+

III - 1. Impact des molécules sur la distance basale et le gonflement de la montmorillonite

Cette partie est consacrée à l'espace interfoliaire/la distance basale de la montmorillonite. La première partie montre l'influence de la taille de la molécule et/ou de ses charges sur la distance basale de la montmorillonite à une même humidité relative de 10%. La deuxième partie est consacrée au gonflement cristallin résultant après l'interaction de la montmorillonite avec les 10 molécules organiques sélectionnées.

III - 1 - 1. Impact des molécules organiques sur la distance basale à une même humidité relative de 10%

Les valeurs de distance basale données tout au long du manuscrit sont déterminées à partir des diffractogrammes de la montmorillonite avec et sans le traitement, avant et après sollicitation hygrique. En fonction de la distance basale, le pic caractéristique de la montmorillonite se déplace sur les diffractogrammes (Figure III-1).



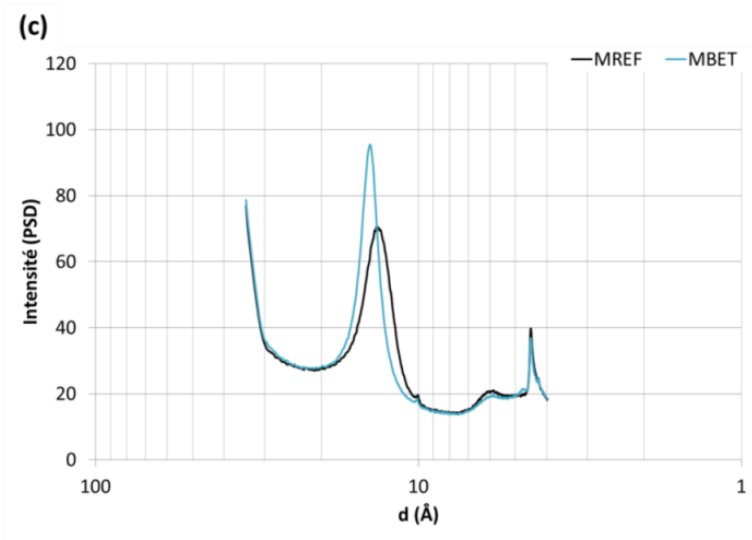


Figure III-1 - Diffractogrammes de la montmorillonite traitée aux (a) molécules organiques cationiques ; (b) molécules organiques non-ioniques et (c) molécule organique amphotère.

Naturellement situé à 13.4 Å, le pic de la montmorillonite se déplace entre 12.9 et 18.0 Å en fonction de la molécule utilisée. A partir de ces courbes il est possible de dire que les molécules cationiques en Figure III-1 – (a) ne modifient que très peu la distance basale (et donc l'espace interfoliaire) par rapport aux molécules non-ioniques (Figure III-1 – (b)). La molécule amphotère augmente également la distance basale (Figure III-1 – (c)). Le détail pour chaque modification est donné dans les paragraphes suivants. Le diffractogramme de MLAW présente des raies de diffraction supplémentaires par rapport à celui de la montmorillonite non traitée. Il s'agit du lawsone cristallisé à la surface de la montmorillonite.

La Figure III-2 montre la distance basale de la montmorillonite (en Å) traitée avec chacune des 10 molécules et conditionnées à 10% HR avant analyse en diffraction des rayons X (DRX).

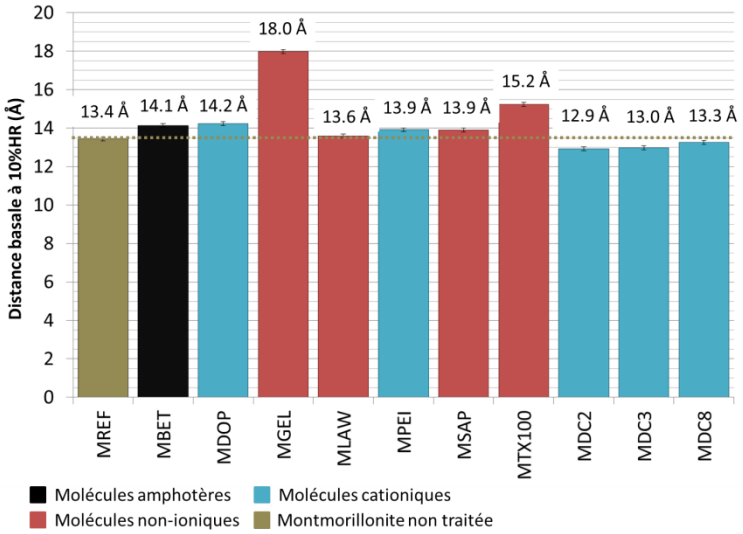


Figure III-2 – Distance basale de la montmorillonite après le traitement aux molécules organiques - 10%HR. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques.

La montmorillonite non traitée présente une distance basale 13.4 Å. La montmorillonite non traitée et séchée à 105°C (température de mesure de la teneur en eau (Norme NF EN ISO 17892-12, 2018)) a une distance basale de 11.9 Å. Ainsi à 10% HR, la montmorillonite est dans un état mono-hydraté car la différence entre les deux valeurs est de 2.5 Å, ce qui correspond à une couche d'eau (Laird, 2006).

En fonction de la molécule utilisée, la distance basale à 10% HR n'est pas la même. De 12.9 Å pour MDC2, il augmente jusqu'à 18.0 Å pour MGEL, ce qui est en accord avec des études précédentes (Wangler and Scherer, 2008; X. Li et al., 2018). Une modification de l'espace interfoliaire implique une interaction entre celui-ci et les molécules dans le milieu environnant. Trois cas peuvent se produire : une augmentation, une diminution ou aucune modification de la valeur de l'espace interfoliaire.

III - 1 - 1 - a. Augmentation de l'espace interfoliaire par rapport à la montmorillonite non traitée

L'utilisation des molécules de gélatine (GEL), triton X-100 (TX100), dopamine (DOP), polyéthylènimine (PEI) et glycine bétaïne (BET) augmente l'espace interfoliaire de la montmorillonite par rapport à celui de la montmorillonite non traitée (MREF). Nous distinguerons deux cas : le cas où cette augmentation est liée à la taille de la molécule adsorbée et celui où elle est due à l'hydratation de la molécule organique elle-même ou à des répulsions stériques engendrées par les charges portées par la molécule.

Le premier cas de modification de la taille de l'espace interfoliaire pour une même humidité relative concerne les molécules de grande taille qui entrent entre deux feuillets argileux. C'est le cas de la gélatine de porc qui est une molécule dont le comportement est proche de celui d'un polymère comprenant de nombreux groupements chimiques et atomes (X. Li et al., 2018). Lors de la mise en suspension au contact de l'eau, les feuillets de la montmorillonite s'ouvrent, permettant à la molécule de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Lorsque la montmorillonite sèche, la molécule étant fixée, l'espace interfoliaire est contraint et se contracte moins qu'avant le traitement. Le même raisonnement peut être appliqué à MTX100 et à MDOP (Figure III-3 pour leur représentation et une estimation de leur dimension). Le point commun entre ces molécules est l'existence d'au moins un cycle aromatique dans leur structure. Ce groupement chimique est peu déformable, ce qui limite la diminution de l'espace interfoliaire lors du séchage de l'argile.

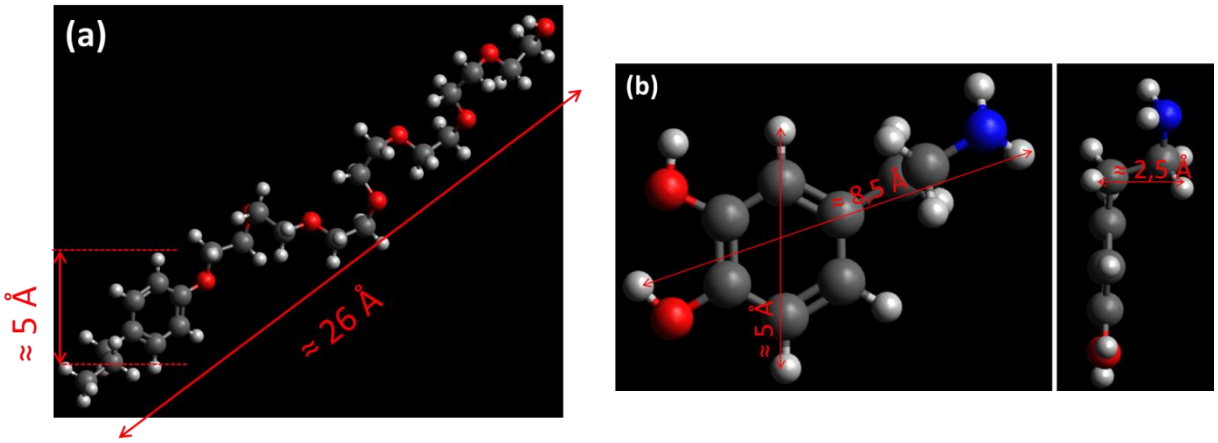


Figure III-3 - Représentation de (a) le TX100 et (b) la dopamine.

La molécule de PEI a une taille importante avec de nombreuses ramifications dans son squelette chimique : de longues chaînes carbonées avec des atomes d'azote entre chaque chaîne (amines secondaires ou tertiaires), ainsi qu'en bout de chaîne (amine primaire). Les amines primaires du PEI se protonnent en solution (elles se chargent positivement), pouvant pénétrer dans l'espace interfoliaire et agir en tant qu'échangeur cationique (Patzkó and Dékány, 1993) (voir Figure III-4). La présence de plusieurs groupements aminés permet aux têtes positives d'interagir par liaisons électrostatiques avec les charges négatives des surfaces internes aux feuillets de la montmorillonite. Un effet de pontage se crée entre les feuillets (Figure III-4), ce qui les rapproche (Smith and Jaffe, 1991; Wangler and Scherer, 2008). Ainsi, la dualité entre les longues chaînes carbonées et cet effet de pontage tend à accroître l'espace interfoliaire de la montmorillonite de façon limitée en comparaison à des chaînes alkyles avec une seule tête azotée (Laird et al., 1987; Ipek Nakas and Kaynak, 2009).

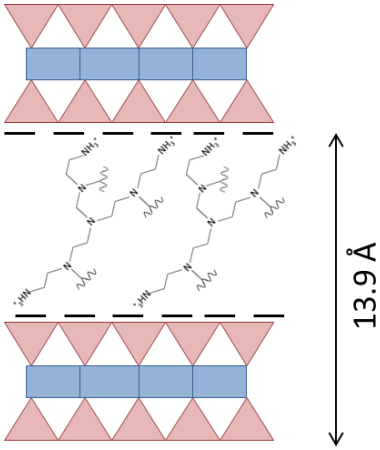


Figure III-4 - Proposition d'intercalation des molécules de PEI dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

D'après (Moslemizadeh et al., 2017), la saponine s'adsorbe à la surface de la montmorillonite par liaisons hydrogènes entre les fonctions –OH de la saponine et les oxygènes des surfaces externes de la montmorillonite, sans interaction avec son espace interfoliaire. Les mesures en diffraction des rayons X effectuées après le traitement à la saponine montrent une différence par rapport aux interprétations données par Moslemizadeh et al., (2017) mais sont cohérentes avec celles données par

Santoso et al., (2020). Ces derniers montrent une augmentation de l'espace interfoliaire comprise entre 0.4 et 1.3 Å en fonction de la concentration en saponine utilisée. Dans notre étude, l'augmentation de l'espace interfoliaire est de 0.5 Å.

Le deuxième cas d'augmentation de l'espace interfoliaire intervient après l'utilisation de la glycine bétaïne. Cela peut être dû à (1) la présence d'une sphère d'hydratation autour de la molécule à cette humidité et/ou (2) à une répulsion stérique entre les charges négatives de la molécule et celles de la montmorillonite. Une analyse d'adsorption d'eau en phase vapeur par DVS montre que la glycine bétaïne sous forme de poudre est très hydrophile avec une prise de masse supérieure à 500% à 90% HR (Figure III-5 – (a)). Toutefois, pour une humidité de 10%, la glycine bétaïne n'adsorbe pas d'eau de manière significative tandis que la montmorillonite traitée avec cette molécule adsorbe 4% d'eau à cette même humidité (Figure III-5 – (b)). Donc, à 10% HR, l'hydrophilie de la glycine bétaïne n'influe pas sur la prise en eau de la montmorillonite alors que l'espace interfoliaire de cette dernière est légèrement plus important que celui de la montmorillonite non traitée.

L'hypothèse de la répulsion stérique semble donc privilégiée pour expliquer un tel phénomène : l'augmentation de l'espace interfoliaire par ajout de la glycine bétaïne serait alors plutôt liée à la répulsion stérique entre les charges négatives de la molécule et des feuillets plutôt qu'à la capacité d'adsorption d'eau.

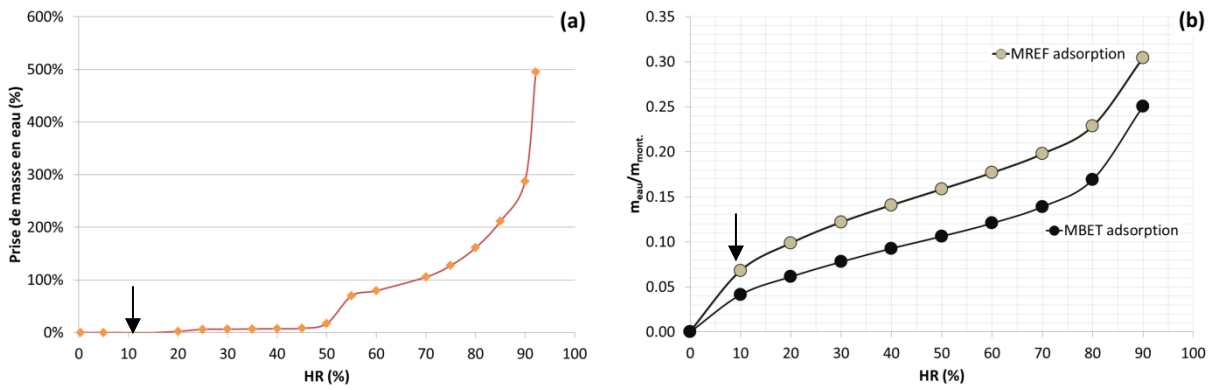


Figure III-5 - Isotherme d'adsorption de l'eau sur (a) la glycine bétaïne et (b) la montmorillonite non traitée et la montmorillonite traitée à la glycine bétaïne.

III - 1 - 1 - b. Espace interfoliaire similaire à celui de la montmorillonite non traitée

La montmorillonite traitée au lawsone (MLAW) présente un espace interfoliaire à 10% HR similaire à celui de la montmorillonite non traitée. Potentiellement, la molécule de lawsone n'entre donc pas dans l'espace interfoliaire. Elle est de relativement grande taille (voir les dimensions et la représentation en Figure III-6) et elle ne possède pas de groupements chimiques capables de se protoner pour permettre à la molécule de devenir positive.

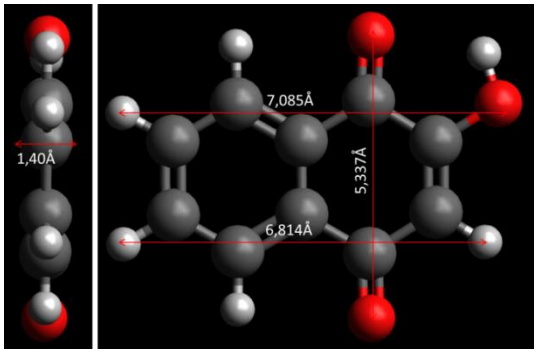


Figure III-6 – Représentation de la molécule de lawsone selon le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012).

Le lawsone est une molécule non-ionique à anionique en fonction des conditions du milieu (Ibrahim et al., 2019) : Figure III-7 pour la réaction en milieu basique et Figure III-8 pour la réaction en milieu acide.

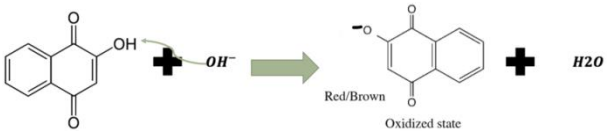


Figure III-7 – Réaction du lawsone en milieu basique (Ibrahim et al., 2019).

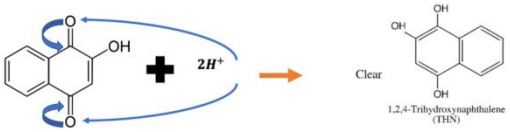


Figure III-8 – Réaction du lawsone en milieu acide (Ibrahim et al., 2019).

Ainsi, les seules interactions possibles avec l'argile sont de type électrostatiques par liaisons hydrogènes entre les hydrogènes de la molécule et les oxygènes externes de la montmorillonite (Moslemizadeh et al., 2015; Moslemizadeh and Shadizadeh, 2017) avec possiblement des répulsions stériques entre les charges négatives de la molécule et les charges négatives de la montmorillonite. D'après ces auteurs, la molécule n'est donc pas capable d'interagir avec l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

III - 1 - 1 - c. Cas des alkyl-α,ω-diamines : impact de la longueur de la chaîne carbonée

La distance basale des montmorillonites traitées aux alkyl-α,ω-diamines DC2 et DC3 est plus faible que celui de la montmorillonite non traitée (Figure III-2), tandis que celui de la montmorillonite traitée au DC8 est similaire à la référence : de 13.9 Å pour MREF, il diminue à 13.0 et 12.9 Å pour MDC3 et MDC2 respectivement et est de 13.1 Å pour MDC8, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées par Wangler and Scherer, (2009) et par Xie et al., (2017). Ces différences sont significatives car l'incertitude sur la mesure est de 0.1 Å.

Pour expliquer ce comportement, la charge portée par les molécules doit d'abord être explicitée. Le pKa des solutions est de 5.3, 6.4 et 7.0 pour DC2, DC3 et DC8 respectivement. Le pKa est déterminé par titrage acido-basique entre les solutions d'alkyl-α,ω-diamines et une solution d'HCl de concentration 1 mol/L (Figure III-9).

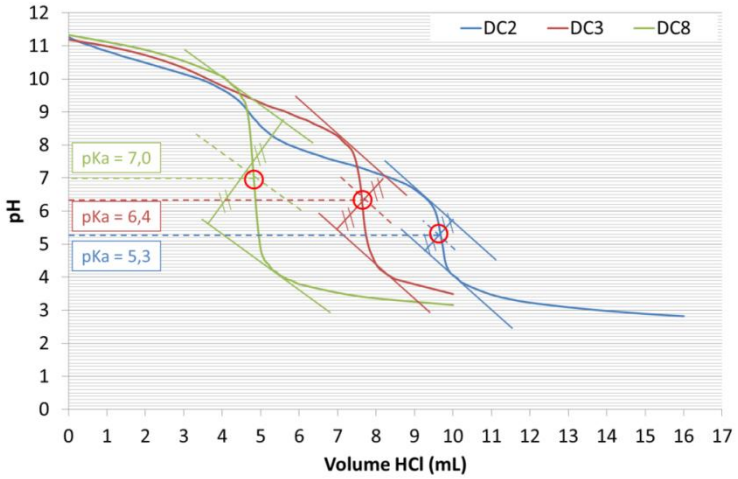


Figure III-9 - Titrage acido-basique entre les solutions d'alkyl-α,ω-diamines et HCl à 1 mol/L.

Le pH des solutions initiales d'alkyl-α,ω-diamines est compris entre 12.0 et 12.7 à une concentration de 19.6 g/L, il est donc basique. Cela signifie que les H^+ présents dans l'eau avant l'ajout des molécules ont été consommés par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines (Équation III-1) (avec n = 2, 3 ou 8) :

$$\boxed{H_2N-(CH_2)_n-NH_2+2H^+ \rightarrow NH_3^+-(CH_2)_n-NH_3^+}$$

Équation III-1 - Réaction des alkyl-α,ω-diamines dans l'eau.

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sont chargées en solution lors de la mise en suspension avec la montmorillonite. Des interactions électrostatiques entre les charges opposées (négatives des feuillets et positives des molécules) et des liaisons hydrogènes entre les amines primaires et les oxygènes des couches tétraédriques se produisent. Les liaisons hydrogènes formées entre les molécules organiques et les surfaces argileuses sont plus fortes que celles formées entre l'eau et les surfaces argileuses (Xie et al., 2017). Les molécules interagissent dans l'espace interfoliaire avec les deux têtes azotées de la molécule formant un pont entre les deux côtés de l'espace interfoliaire, comme représenté sur le schéma en Figure III-10.

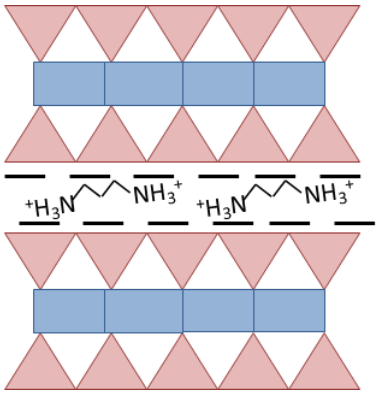


Figure III-10 - Représentation schématique de l'intercalation des molécules d'alkyl-α,ω-diamines dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Une molécule d'alkyl-α,ω-diamine a une taille d'environ 2.3 Å, ce qui est inférieur à la taille de la sphère d'hydratation d'un cation tel que Ca^{2+} qui est de l'ordre de 2.5 – 3.0 Å (Ariyarathna and

Miliordos, 2020). Ainsi, lors de l'interaction, les cations interfoliaires et leur sphère d'hydratation sont probablement chassés de l'espace interfoliaire par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines, réduisant la distance basale. La mesure de la CEC ne permet cependant pas de vérifier cette théorie (Figure III-11). Cela peut signifier que (1) la mesure à la cobaltihéxamine n'est pas la méthode à privilégier pour déterminer la capacité d'échange cationique de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et/ou (2) ces cations compensateurs de charges ne sont alors pas chassés de l'espace interfoliaire. Une augmentation du caractère hydrophobe de l'espace interfoliaire est également possible, limitant son interaction avec l'eau et donc l'hydratation des cations compensateurs de charge.

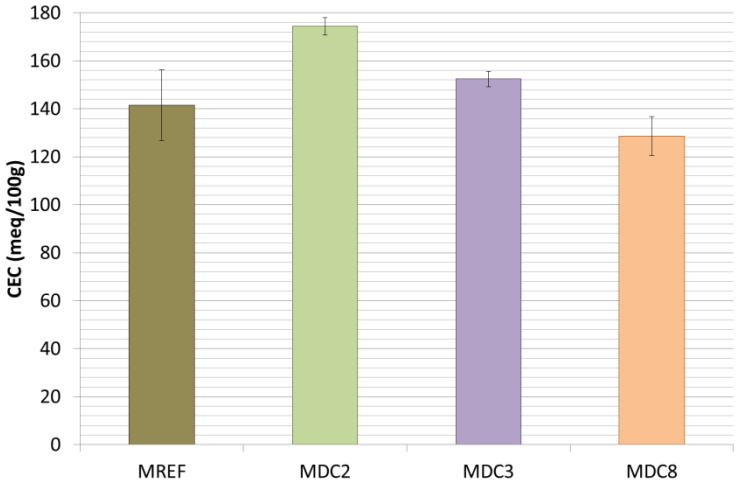


Figure III-11 - CEC mesurée sur MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 à une concentration de 19.6 g/L en alkyl-α,ω-diamines.

Cette dernière hypothèse est vérifiée par les mesures de teneur en eau de la montmorillonite avant et après le traitement (Tableau III-2).

Tableau III-2 - Teneur en eau (105°C) des échantillons de montmorillonite avant et après l'intercalation des molécules d'alkyl-α,ω-diamine à une concentration de 19.6 g/L.

Echantillons	MREF	MDC2	MDC3	MDC8
Teneur en eau à 105°C (%)	15.4	10.4	9.1	5.1

Une diminution de la teneur en eau montre que l'interaction entre la montmorillonite et les molécules d'alkyl-α,ω-diamines permettent de modifier l'interaction entre la montmorillonite et l'eau, de manière d'autant plus importante que la chaîne carbonée est longue. Ainsi, les molécules peuvent soit chasser les cations interfoliaires et leur sphère d'hydratation, soit limiter l'adsorption de l'eau sur les surfaces externes de la montmorillonite.

III - 1 - 2. Impact des molécules organiques sur le gonflement cristallin de la montmorillonite

Des mesures par diffraction des rayons X sur la montmorillonite pure traitée avec chacune des 10 molécules sont réalisées à deux hygrométries différentes : 10 et 95% HR. Les poudres sont analysées sous film Kapton® pour limiter toute modification d'hygrométrie au cours de l'analyse. La Figure III-12 présente les variations de la distance basale de la montmorillonite traitée avec les 10 molécules

organiques testées pour un conditionnement à 10% HR (en gris) et à 95% HR (en bleu). Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs mesurées pour la montmorillonite non traitée.

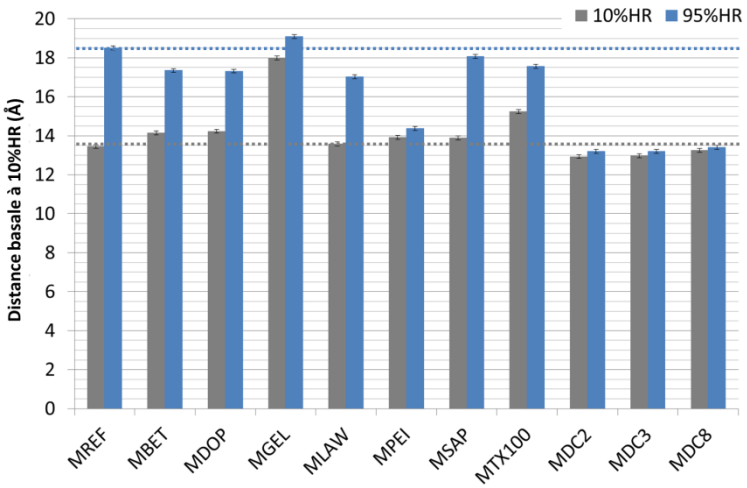


Figure III-12 – Valeurs de la distance basale de la montmorillonite traitée et conditionnée à 10 (gris) et 95%HR (bleu).

Tous les échantillons présentent une distance basale plus importante après le conditionnement à 95% HR (haute humidité) par rapport à celui à 10% HR. Cela signifie que la montmorillonite, même une fois traitée peut présenter un gonflement cristallin résiduel. Seules les montmorillonites traitées aux alkyl-α,ω-diamines (DC2, DC3 et DC8) ne gonflent plus après le traitement. Ainsi, toutes les molécules utilisées permettent de réduire le gonflement cristallin de la montmorillonite mais toutes ne permettent pas de totalement l'inhiber.

En calculant la différence entre la valeur de la distance basale à 95% HR et celle à 10% HR, le gonflement cristallin est quantifié et présenté en Figure III-13. La montmorillonite non traitée (MREF) présente un gonflement de 5.1 Å, ce qui correspond à une adsorption de deux couches de molécules d'eau interfoliaire, et donc de trois couches d'eau entre la montmorillonite séchée à 105°C et celle conditionnée à 95% HR (Laird, 2006). Même si la distance basale à 95% HR pour la montmorillonite traitée à la gélatine est plus importante que celle de la montmorillonite non traitée (Figure III-12), la différence de distance basale entre 10% HR et 95% HR est plus faible (Figure III-13), indiquant une réduction du gonflement cristallin. C'est le cas pour toutes les molécules utilisées sur la montmorillonite : toutes les molécules organiques choisies dans cette étude réduisent le gonflement cristallin de la montmorillonite.

Le gonflement est réduit de 18% pour MSAP, 33% pour MLAW, 37% pour MBET, 39% pour MDOP, 55% pour MTX100, 78% pour MGEL, 90% pour MPEI, 94% pour MDC2, 96% pour MDC3 et 98% pour MDC8. Autrement dit, **l'efficacité du traitement sur la réduction du gonflement cristallin décroît dans cet ordre : MDC8, MC3, MDC2, MPEI, MGEL, MTX100, MDOP, MBET, MLAW et MSAP**.

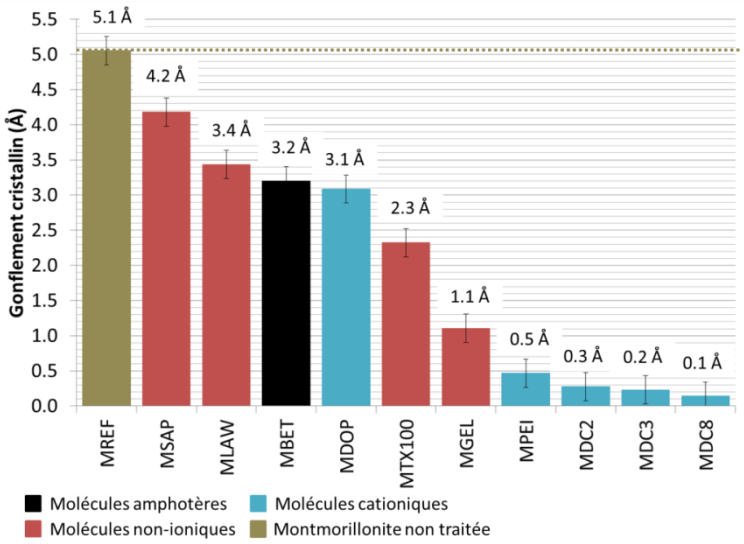


Figure III-13 - Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée avec les 10 molécules organiques. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques.

III - 1 - 3. Conclusions intermédiaires

L'influence des molécules sur l'augmentation, la diminution ou l'absence de modification de la distance basale pour une même humidité relative est complexe et les mécanismes impliqués ne sont pas encore complètement validés. Toutefois, les faits suivants peuvent être avancés :

- L'**augmentation** de la distance basale consécutive à l'introduction des molécules GEL, TX100, PEI et DOP peut être attribuée à la taille de la molécule qui pénètre dans l'espace interfoliaire. Tandis que celle avec la molécule de glycine bétaïne (BET) est probablement due aux répulsions stériques entre les charges négatives de la molécule et celles de la surface de la montmorillonite en plus de son hydratation propre ;
- La **diminution** de la distance basale mesurée avec les molécules d'alkyl-α,ω-diamines DC2 et DC3 est certainement due à un échange cationique entre les cations compensateurs de charge hydratés de l'espace interfoliaire et ces molécules. Les molécules possédant de courtes chaînes carbonées et deux têtes azotées protonées, un effet de pontage entre deux feuillets opposés se met en place et conditionne favorablement leur rapprochement ;
- La **non modification** de la distance basale peut être liée à une absence d'interaction avec celui-ci comme c'est le cas avec la molécule de lawsone. Mais également, notamment pour la molécule de DC8, à un échange cationique avec les cations compensateurs de charge et un pontage en partie compensé par la grande longueur de la chaîne carbonée.

L'humidité relative environnant la montmorillonite a une influence sur la valeur de sa distance basale. Pour tous les traitements, excepté ceux aux alkyl-α,ω-diamines, l'espace interfoliaire augmente avec l'augmentation de l'humidité relative. Par conséquent, les molécules organiques utilisées ne permettent pas de totalement inhiber le gonflement cristallin de la montmorillonite. Excepté pour

MDOP qui présente un gonflement cristallin résiduel de 3.1 Å, l'efficacité du traitement avec les molécules cationiques est la plus importante, notamment pour les alkyl-α,ω-diamines qui montrent une inhibition totale du gonflement cristallin.

III - 2. Impact des molécules organiques sur le gonflement macroscopique de la montmorillonite

Dans cette partie, la dilatation macroscopique est décrite avant et après ajout des 10 molécules organiques lors de la préparation d'éprouvettes confectionnées à base de montmorillonite (30 wt%[4]) et de sable (70 wt%). Les concentrations des molécules organiques utilisées sont données dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 - Proportion massique en molécule organique (wt%) dans les éprouvettes manufacturées montmorillonite/sable/molécule organique.

Echantillon	MDC2	MDC3	MDC8	MLAW	MSAP	MDOP	MBET	MTX100	MPEI	MGEL
Molécule (wt%)	1.2								0.3	

Des mesures de dilatation hygrique uniaxiale à l'aide de capteurs de déplacement linéaire sont réalisées en enceinte climatique en imposant des variations contrôlées d'humidité entre 30 et 90% HR, pour des conditions isothermes choisies et fixées à 23 °C (température recommandée pour les essais sur les pierres). Le graphique en Figure III-14 montre la différence entre la valeur de dilatation maximale à 90% HR et la valeur de rétraction maximale à 30% HR sur un cycle d'humidification/séchage.

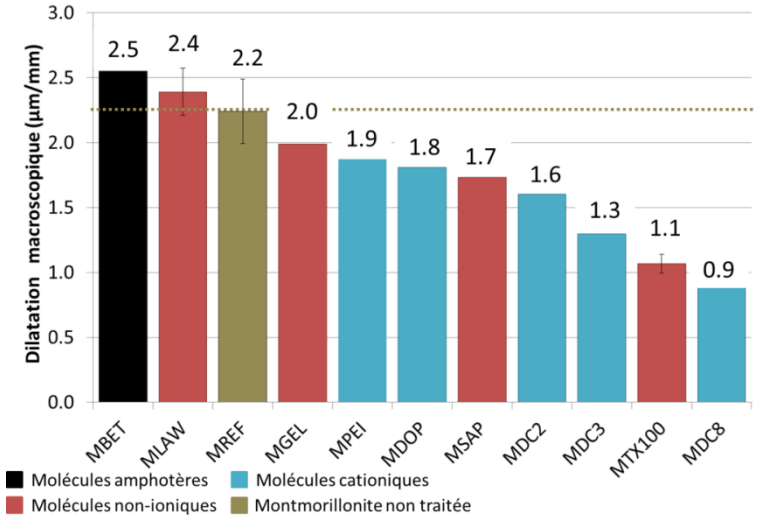


Figure III-14 - Dilatation macroscopique des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques.

III - 2 - 1. Résultats de la dilatation macroscopique des éprouvettes

La montmorillonite non traitée (MREF) présente une dilatation maximale de 2.2 ± 0.2 µm/mm tandis que MBET se dilate de 2.5 µm/mm. Les montmorillonites traitées aux produits non-ioniques, MLAW,

[4] wt% = pourcentage massique

MGEL, MSAP et MTX100 se dilatent de 2.4 ± 0.2, 2.0, 1.7 et 1.1 µm/mm respectivement. Les montmorillonites traitées aux produits cationiques MPEI, MDOP, MDC2, MDC3 et MDC8 se dilatent de 1.9, 1.8, 1.6, 1.3 et 0.9 µm/mm respectivement. Par rapport à la montmorillonite non traitée MREF, la dilatation moyenne de MBET et MLAW est supérieure de 14% et de 9%. Pour MGEL, MPEI, MDOP, MSAP, MDC2, MDC3, MTX100 et MDC8, la dilatation par rapport à MREF est inférieure de 9%, 14%, 18%, 23%, 27%, 41%, 50% et 59%, respectivement. Sous sollicitations hygriques contrôlées, les molécules organiques, exceptée la glycine bétaïne, utilisées permettent de réduire la dilatation macroscopique de la montmorillonite sous forme d'éprouvettes.

III - 2 - 2. Discussions sur la dilatation macroscopique des éprouvettes

III - 2 - 2 - a. La molécule organique amphotère

Le choix de la glycine bétaïne, molécule de petite taille de la famille des amphotères, comme inhibiteur de gonflement peut se justifier par son origine : issue d'organismes vivants tels que des mollusques, crustacés, bactéries et certaines plantes (de Zwart et al., 2003) et extraite pour la première fois à partir de la sève de la betterave sucrière (Scheibler, 1869), elle est facilement disponible à partir de ressources bio-sourcées. Son coût à l'achat est également intéressant. En effet, elle est moins chère que d'autres molécules amphotères de la famille des bétaïnes et possède les mêmes groupements fonctionnels. C'est pourquoi il est intéressant de tester ses capacités de réduction du gonflement sur la montmorillonite. L'utilisation de cette molécule dans la montmorillonite entraine une dilatation de la montmorillonite plus importante que celle mesurée sur le matériau non traité (Figure III-15).

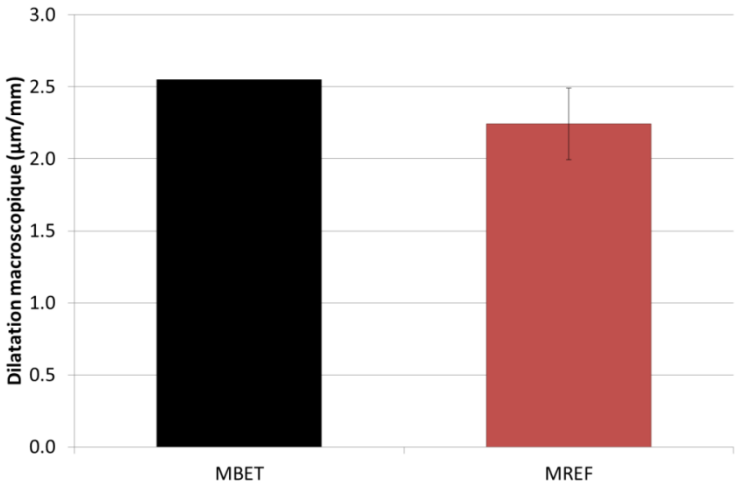


Figure III-15 – Dilatation macroscopique des éprouvettes MREF et MBET.

Cette molécule possède deux groupements polaires : un groupement ammonium quaternaire ($(CH_3)_3N^+$) et un groupement carbonyle ($C(O)O^-$) (). Un seul carbone permet de lier ces deux groupements. Cette molécule présente un caractère hydrophobe faible car ne possède pas de chaîne carbonée hydrophobe. Par conséquent, lorsqu'elle s'adsorbe par interaction électrostatique à la surface de

la montmorillonite, soit sur les sites positifs de par son groupement négatif, soit sur les surfaces négatives de par son groupement positif (Zhang, 1999), la faible part hydrophobe ne permet pas de compenser la part hydrophile de la molécule donnée par ses deux groupements chargés. Lors de la dilatation macroscopique, la molécule de glycine bétaïne adsorbe de l'eau (voir Figure III-5 - (a), p. 93) via les liaisons hydrogènes sur les doublets non-liants des atomes d'oxygènes. Cette prise en eau implique une augmentation du volume de la molécule par la formation de sphères d'hydratations autour d'elle. Cette augmentation de volume de la molécule se rajoute à l'augmentation de la distance basale de la montmorillonite lors de la prise en eau (Figure III-13, p. 98), renforçant la dilatation macroscopique. De plus, la présence de ces molécules chargées à la surface des particules argileuses influe sur l'état d'agrégation de ces particules : une diminution de la taille des nanopores dans la gamme 0.001 – 0.1 µm est observée (Figure III-16) et une légère diminution de la porosité de 37.7 à 36.9% pour MREF et MBET respectivement est calculée.

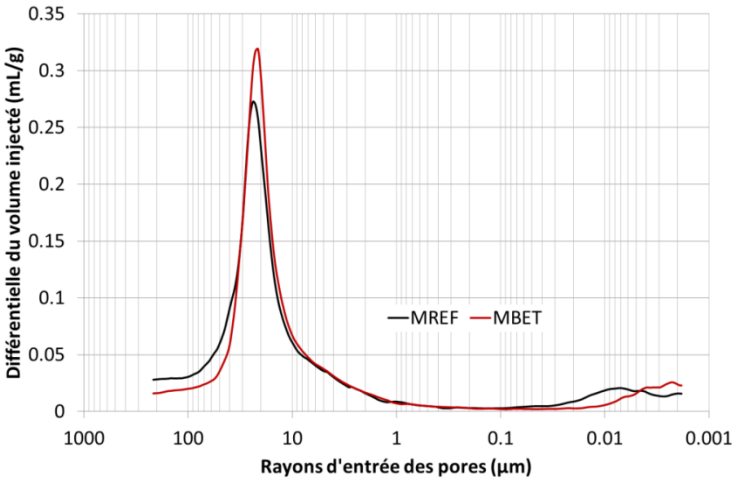


Figure III-16 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la glycine bétaïne (MBET). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

Dans le cas des molécules de la famille des bétaïnes, le rôle de la longueur de la chaîne carbonée semble alors être prédominant par rapport au rôle de la charge dans la réduction du gonflement des smectites (Shah et al., 2017; Zhang et al., 2018; Lazorenko et al., 2020). En effet, ces auteurs ont montré une diminution de la dilatation de bentonite après l'utilisation de molécules de bétaïne avec une chaîne carbonée plus longue.

III - 2 - 2 - b. Les molécules organiques non-ioniques

La montmorillonite traitée avec les molécules organiques non-ioniques voit sa dilatation macroscopique inchangée ou diminuée (Figure III-17). Le détail pour chaque molécule non-ionique utilisé est donné ci-après, dans l'ordre croissant d'efficacité : lawsone, gélatine de porc, saponine et triton X100. La porosité atteignable par le mercure ainsi que celle calculée sont données dans le Tableau III-4 pour les éprouvettes traitées aux molécules non-ioniques.

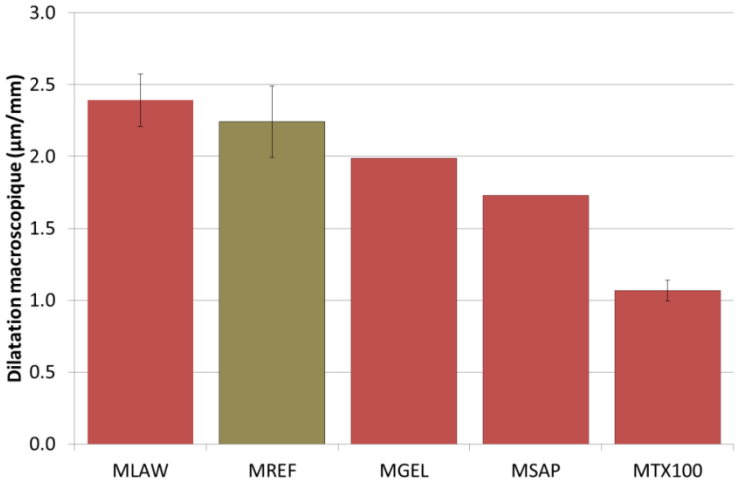


Figure III-17 - Dilatation macroscopique des éprouvettes traitées avec les molécules non ioniques.

Tableau III-4 - Porosité atteignable par le mercure et porosité calculée pour les éprouvettes traitées avec les molécules non-ioniques.

Eprouvettes	n (%)	n_{Hg} (%)	$n - n_{Hg}$ (%) - porosité < 3.6 nm
MREF	37.7	30.7	7.1
MSAP	37.4	32.2	5.1
MLAW	36.2	30.0	6.2
MTX100	40.7	32.0	8.7
MGEL	37.5	30.7	6.8

La Figure III-17 montre que le **lawsone** n'a pas d'influence sur la dilatation macroscopique de la montmorillonite sous sollicitation hygrique, ce qui est différent de l'étude de Moslemizadeh et al., (2015) étudiant la dilatation de la bentonite sous sollicitation hydrique : une diminution de la dilatation de la bentonite lorsque celle-ci est dans les solution d'extrait de henné est montrée. Ainsi, nous montrons que sous sollicitation hygrique, le lawsone seul ne permet pas de modifier les propriétés de dilatation de la montmorillonite..

Cela, probablement par une adsorption sur les surfaces externes uniquement car la distance basale n'est pas modifiée lors de cette adsorption (Figure III-2, p. 90) et entre les charges négatives des hydroxyles et les charges positives des surfaces externes de la montmorillonite (Moslemizadeh et al., 2015; Moslemizadeh and Shadizadeh, 2017).

La Figure III-17 montre que l'utilisation de la **gélatine de porc** n'impacte pas la dilatation macroscopique de la montmorillonite : d'une dilatation de 2.2 µm/mm pour MREF, elle est de 2.0 µm/mm pour MGEL, ce qui correspond à l'incertitude sur la mesure. Cette mesure est en désaccord avec l'étude menée par X. Li et al., (2018) où la dilatation hydrique de la montmorillonite est réduite par formation d'un film de gélatine autour des particules argileuses. Ce film rend la surface plus hydrophobe (augmentation de l'angle de contact goutte d'eau-montmorillonite), montrant que les surfaces externes sont modifiées par le traitement à la gélatine. Dans notre cas, la microstructure des éprouvettes de MGEL n'est pas modifiée par rapport à l'éprouvette non traitée (Figure III-18) et

la porosité n'est pas impactée par l'utilisation de la gélatine : de 37.7% pour MREF, elle est de 37.5% pour MGEL (Tableau III-4).

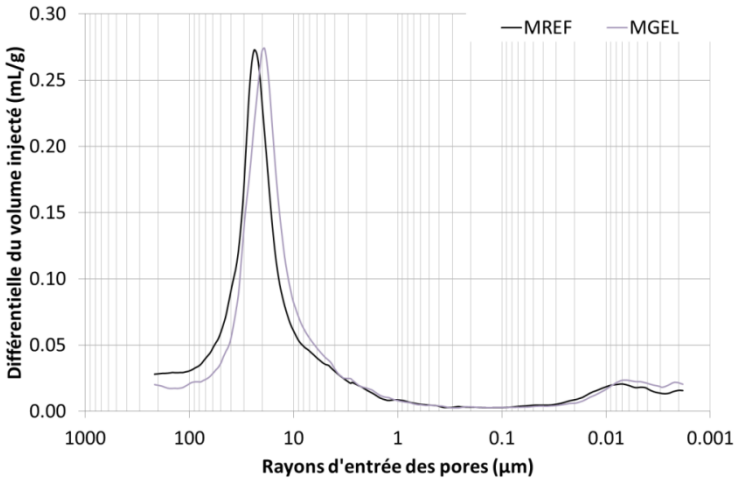


Figure III-18 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la gélatine de porc (MGEL). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

La gélatine de porc n'a donc pas d'effet sur la microstructure des éprouvettes. Par conséquent, seul l'espace interfoliaire de la montmorillonite est modifié par l'adsorption des molécules de gélatine et donc seul le gonflement cristallin est réduit par la gélatine de porc.

La dilatation de la montmorillonite traitée à la **saponine** est réduite à 1.7 µm/mm, comparée à la dilatation de la montmorillonite non traitée à 2.2 µm/mm (Figure III-17). La Figure III-19 représente la distribution porale d'une éprouvette non traitée et d'une traitée à la saponine. La porosité des éprouvettes MSAP est de 37.4%, celle des éprouvettes MREF de 37.7% (Tableau III-4), il n'y a donc qu'une faible différence de porosité avant ou après le traitement à la saponine. Cette différence provient de la diminution de la taille des nanopores (Figure III-19) de l'éprouvette traitée à la saponine.

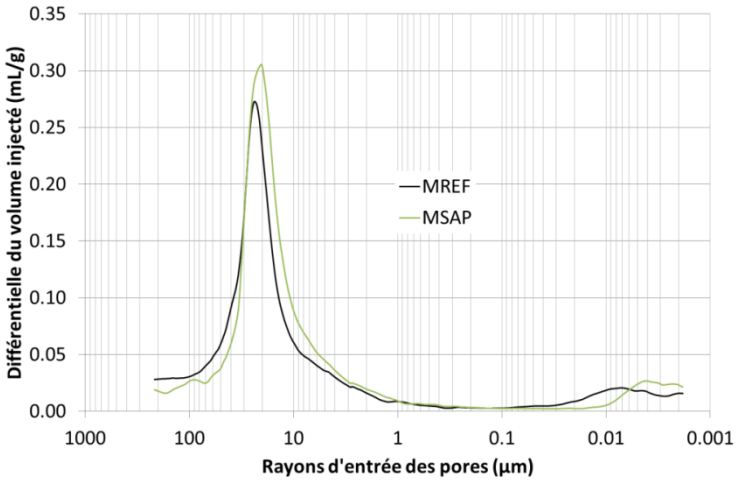


Figure III-19 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la saponine (MSAP). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

Une modification de la répartition des pores indique que la molécule de saponine s'adsorbe et interagit sur les surfaces externes et entre les agrégats argileux. En effet, le mercure ne permet pas d'atteindre les pores de diamètre inférieur à 3.6 nm, soit une valeur supérieure à celle de l'espace interfoliaire (environ 0.15 nm). D'après plusieurs auteurs (Moslemizadeh et al., 2017; Zhang et al., 2019; Aghdam et al., 2021), l'adsorption de la saponine augmente le caractère hydrophobe de la surface de la montmorillonite par augmentation de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface de la montmorillonite. Cette observation serait à vérifier par la même mesure sur notre montmorillonite traitée à la saponine. La surface devenue plus hydrophobe après l'adsorption de la saponine limite donc les interactions avec l'eau. De plus, d'après Santoso et al., (2020), la saponine peut également s'intercaler dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Ainsi, la saponine permettrait d'inhiber le gonflement de la montmorillonite par augmentation du caractère hydrophobe des surfaces internes et externes, limitant l'interaction entre les cations échangeables facilement hydratables et les surfaces de la montmorillonite, ainsi que celle de l'eau et des surfaces et donc le gonflement de la montmorillonite.

La dilatation des éprouvettes traitées au **triton X100** est de 1.1 µm/mm, soit une réduction de près de 60% par rapport à la dilatation des éprouvettes non traitées (Figure III-17). La distribution porale de l'éprouvette MTX100 en Figure III-20 montre une diminution de la taille des nanopores : d'un rayon d'entrée d'environ 10 nm, il diminue à 4 nm avec la molécule de TX100. La porosité des éprouvettes MTX100 est de 40.7% contre 37.7% pour MREF (Tableau III-4) qui est corrélée à la légère augmentation de la répartition des macropores autour de 25 µm de rayon.

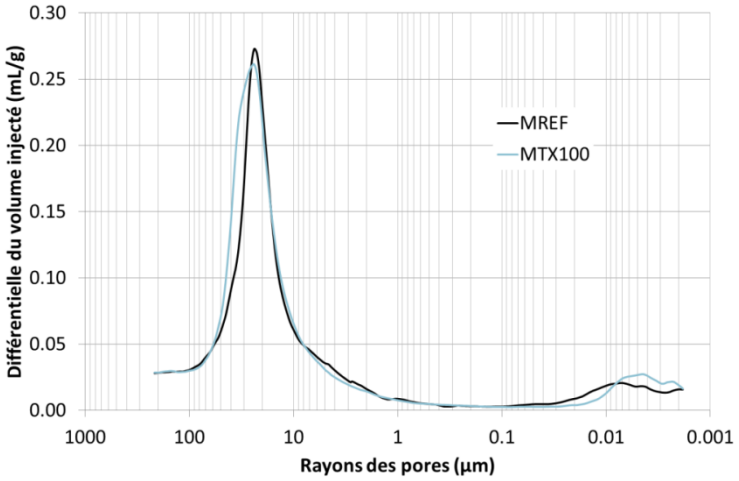


Figure III-20 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée au triton X100 (MTX100). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

La molécule de TX100 est une grosse molécule, de l'ordre de 25 Å de longueur, elle ouvre donc les macropores ce qui a pour conséquence de fermer les nanopores, mais elle peut également elle-même boucher les nanopores, les rendant moins accessibles à l'eau et réduisant la dilatation macroscopique des éprouvettes de montmorillonite. D'après Ahmed Muherai et al., (2009), l'adsorption

du triton X-100 sur la montmorillonite se fait principalement par liaisons hydrogènes, la molécule possédant de nombreux hydrogènes.

III - 2 - 2 - c. Les molécules organiques cationiques

La dilatation macroscopique de la montmorillonite avec les molécules organiques cationiques est diminuée pour toutes les molécules testées dans la présente étude (Figure III-21).

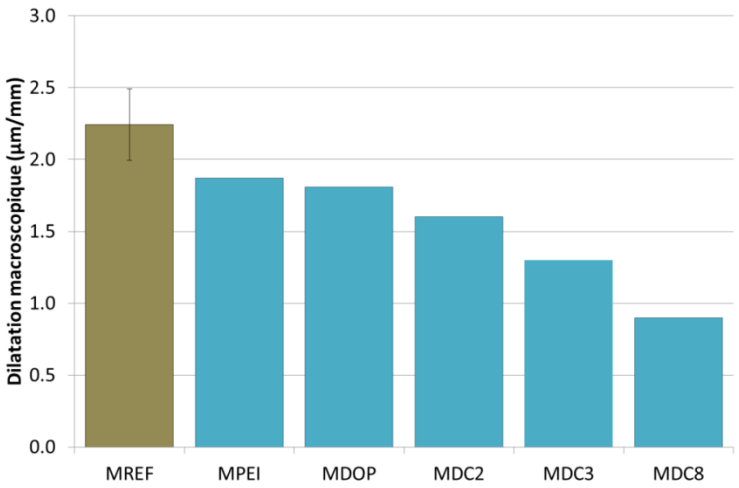


Figure III-21 - Dilatation macroscopique des éprouvettes traitées avec les molécules cationiques.

Le détail pour chaque molécule est donné ci-après dans l'ordre croissant d'efficacité sur la diminution de la dilatation : polyéthylènimine, dopamine et alkyl-α,ω-diamines (DC2, DC3 et DC8). La porosité atteignable par le mercure ainsi que celle calculée sont données dans le Tableau III-5 pour les éprouvettes traitées aux molécules cationiques.

Tableau III-5 - Porosité calculée et porosité atteignable par le mercure des éprouvettes manufacturées de montmorillonite traitée avec les molécules cationiques.

Eprouvettes	n (%)	n_{Hg} (%)	$n - n_{Hg}$ (%) - porosité < 3.6 nm
MREF	37.7	30.7	7.1
MDC2	36.8	31.2	5.6
MDC3	37.1	31.4	5.7
MDC8	38.3	33.3	5.0
MDOP	37.6	31.7	6.0
MPEI	37.2	32.0	5.2

L'utilisation du **PEI** permet de diminuer la dilatation de l'éprouvette à 1.9 µm/mm contre 2.4 µm/mm pour MREF (Figure III-21). Entre les atomes d'azote du PEI et les hydrogènes de la surface de la montmorillonite ainsi qu'entre les atomes d'hydrogène de la molécule et les oxygènes de la montmorillonite, des liaisons hydrogènes peuvent se former (Guancheng et al., 2016). La molécule est chargée positivement sur les atomes d'azote, aussi des attractions électrostatiques se font avec les charges négatives de la surface de la montmorillonite. Ainsi, les cations échangeables hydratés ne peuvent plus interagir avec les charges négatives, limitant la prise en eau de la montmorillonite et donc son gonflement. La porosité totale des éprouvettes MPEI est plus faible que celle des éprou-

vettes MREF (Tableau III-5) mais la porosité atteignable par le mercure est plus importante après que avant le traitement. Ainsi, il y a plus de pores de taille supérieure à 3.6 nm après le traitement qu'avant, comme montré sur la courbe de distribution porale (Figure III-22).

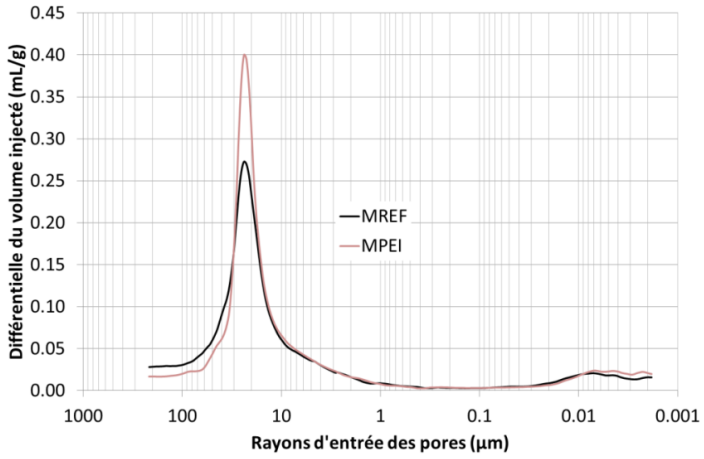


Figure III-22 - Distribution porale des éprouvettes non traitées (MREF) et traitée au PEI (MPEI). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

La **dopamine** permet de réduire la dilatation des éprouvettes de montmorillonite : initialement de 2.2 µm/mm, la montmorillonite traitée à la dopamine ne se dilate que de 1.8 µm/mm (Figure III-21). Avec son groupement amine primaire, cette molécule organique est cationique en solution. La charge positive de la molécule permet donc de neutraliser les charges négatives de la surface de la montmorillonite. La porosité totale des éprouvettes MDOP est inférieure à celle des éprouvettes MREF : 37.2% contre 37.7% et la porosité atteignable par le mercure (pores de diamètres supérieurs à 3.6 nm) est supérieure pour MDOP que pour MREF : 31.7 contre 30.7% (Tableau III-5). Ainsi, il y a plus de pores de taille supérieure à 3.6 nm après le traitement à la dopamine comme visible sur la Figure III-23 : l'intensité du pic des macropores (autour de 20-30 µm de rayon) et sa surface sont plus importants dans le cas de MDOP.

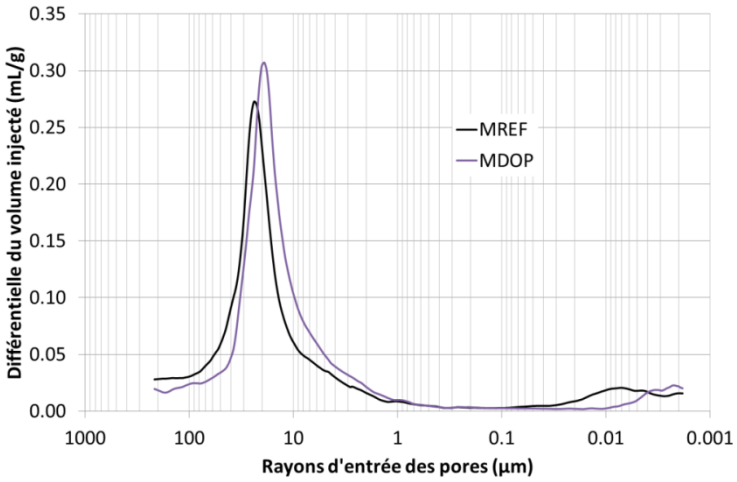


Figure III-23 - Distribution porale des éprouvettes non traitées (MREF) et traitée à la dopamine (MDOP). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes.

Des ponts entre les agrégats argileux peuvent se former : la part cationique provenant de l'amine primaire interagit avec une charge négative de surface tandis que les groupements hydroxyles interagissent par liaisons hydrogènes avec les oxygènes et hydrogènes disponibles sur les surfaces de la montmorillonite. Ainsi, les agrégats argileux se rapprochent, formant des nanopores de plus petite taille. En plus de modifier la microstructure, la dopamine agit sur l'espace interfoliaire (Figure III-2, p. 90) avec une augmentation de celui-ci. La dilatation de la montmorillonite traitée à la dopamine est ainsi réduite par interaction avec l'espace interfoliaire et sur les surfaces externes.

La dilatation macroscopique avec les **alkyl-α,ω-diamines** (DC2, DC3 et DC8) est réduite de 27%, 41% et 59% par rapport à celle de la montmorillonite non traitée. Cette diminution est corrélée avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule. Il est possible que l'adsorption des molécules cationiques sur les surfaces externes chargées négativement de la montmorillonite permette de créer des ponts entre plusieurs agrégats. Les deux têtes chargées positivement vont s'adsorber sur deux particules différentes selon le schéma présenté en Figure III-24 où quatre agrégats sont représentés (entités entourées).

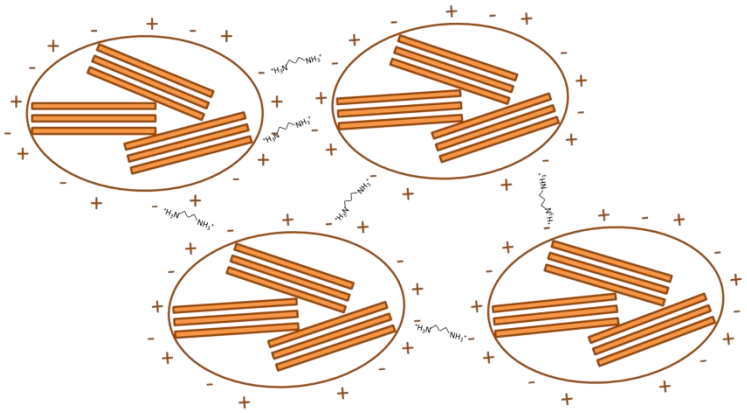


Figure III-24 - Schématisation de l'interaction entre les agrégats de montmorillonite et les alkyl-α,ω-diamines.

Ainsi les molécules d'alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent dans la porosité inter-agrégats, en plus de l'adsorption dans l'espace interfoliaire. Le pourcentage de porosité atteignable par le mercure (Tableau III-5) augmente à mesure que la longueur de la chaîne alkyle des molécules augmente : de 30.7% pour la montmorillonite non traitée, elle est de 31.2, 31.4 et 33.3 pour MDC2, MDC3 et MDC8, respectivement. En revanche, plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus la valeur modale des macropores des éprouvettes diminue (Figure III-25). La taille des macropores diminue mais ils sont plus nombreux et la proportion des pores inférieurs à 3.6 nm diminue avec la longueur de la chaîne carbonée (Tableau III-5).

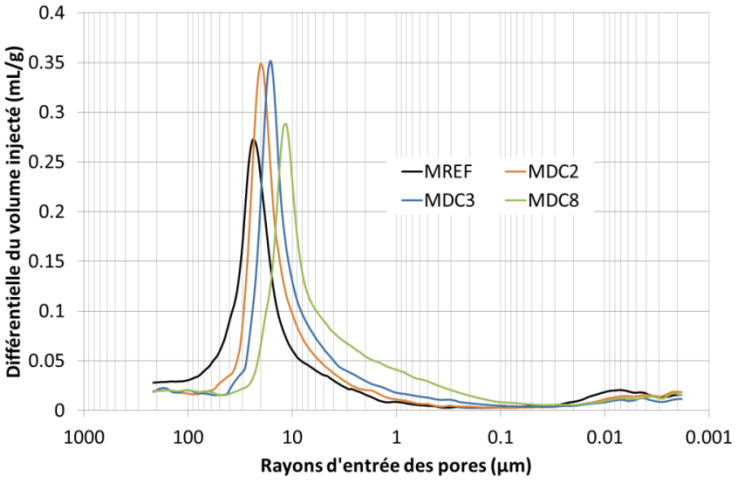


Figure III-25 - Répartition porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée et traitées aux alkyl-α,ω-diamines à une concentration de 1.2 wt% en molécules.

Si la molécule est assez longue, elle peut annuler deux charges négatives sur le même agrégat argileux comme schématisé sur la Figure III-26. Ainsi, un effet de recouvrement de surface en plus de l'interaction entre les agrégats apparaît avec la molécule avec la plus longue chaîne carbonée.

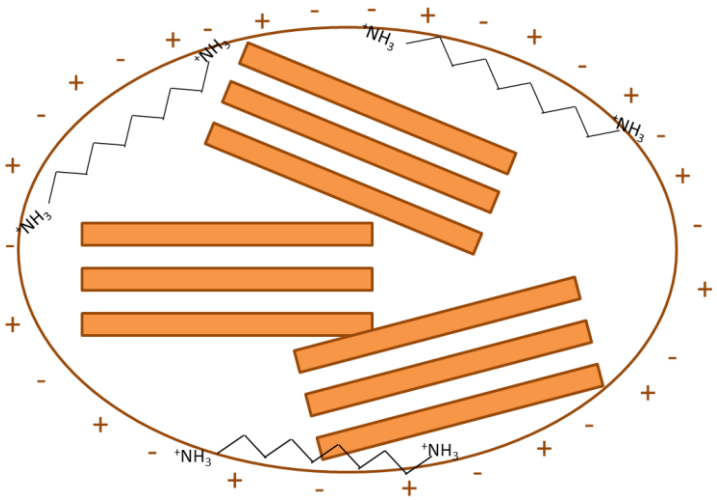


Figure III-26 - Schématisation de l'interaction entre des charges négatives d'un agrégat de montmorillonite et des molécules de DC8.

Il y a une augmentation du pouvoir d'inhibition de la dilatation de la montmorillonite avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines par un pontage probable entre les agrégats et par un recouvrement de la surface en plus des processus décrits au niveau des espaces interfoliaires, tel que l'échange cationique. Ce dernier point tend à montrer que plus la longueur de la chaîne carbonée est importante et plus la surface est hydrophobe. Ce point sera développé plus avant dans le Chapitre V sur les phénomènes de mouillage de la montmorillonite.

III - 2 - 3. Conclusions intermédiaires

Les molécules organiques utilisées ont permis pour la plupart de diminuer la dilatation macroscopique de la montmorillonite après leur adsorption. La molécule la plus efficace pour traiter la dilatation de la montmorillonite est le DC8, appartenant à la famille des molécules cationiques de type alkyl-α,ω-diamine. Les deux autres molécules de la même famille (DC2 et DC3) montrent également une bonne capacité de réduction de la dilatation macroscopique. La molécule non-ionique présentant les meilleures performances dans la réduction de la dilatation de la montmorillonite est le TX100. Une efficacité plus importante a été montrée pour les molécules cationiques dès lors que celles-ci présentent uniquement plusieurs amines primaires, ce qui est le cas du DC2, DC3 et DC8. Ceci montre l'impact de la taille et la multiplicité des charges sur une molécule. Dans le cas de l'utilisation de la gélatine et du triton X-100, les concentrations utilisées sont plus faibles que pour les autres molécules. Ainsi, même avec une concentration plus faible, ces molécules présentent des propriétés d'inhibition de la dilatation plus importante que les autres molécules organiques non-ioniques.

L'efficacité de la molécule sur la réduction de la dilatation ne semble pas uniquement liée à sa charge : la saponine et le triton X100 présentent une efficacité plus importante que certaines molécules cationiques. Cela peut alors venir de la tension superficielle des solutions ou de la taille des molécules. Ces deux points sont détaillés ci-après pour toutes les molécules.

III - 3. Corrélations entre le gonflement de la montmorillonite aux échelles macroscopiques et cristallines et les propriétés des molécules organiques

Suite aux mesures de gonflement aux échelles cristalline et macroscopique, la nature de la molécule organique utilisée pour réduire le gonflement de la montmorillonite à ces deux échelles a une influence indéniable. Dans cette partie, nous allons voir :

- Si cette modification du gonflement est liée à la tension superficielle des solutions aqueuses des molécules organiques et/ou à la taille des molécules ;
- S'il est possible de découpler le gonflement cristallin de la dilatation macroscopique au niveau du gonflement des éprouvettes.

III - 3 - 1. Influence de la tension superficielle γ_{LG} des solutions sur le gonflement de la montmorillonite

La tension superficielle des solutions aqueuses des molécules organiques est mesurée par la méthode de la goutte pendante (voir les Annexes) et permet de statuer sur le caractère tensioactif des molécules utilisées. La caractérisation des molécules données dans le Tableau II-4, p. 67 permet de dire que les solutions de SAP, de DC8, de TX100 et de $GEL_{60°C}$ présentent un caractère tensioactif car elles permettent de largement diminuer la tension superficielle de l'eau. Tandis que les molécules de

BET, DOP, DC2, DC3, PEI et LAW ne la diminuent pas suffisamment pour être qualifiés de tensioactives.

La Figure III-27 – (a) montre le gonflement cristallin et la Figure III-27 – (b) la dilatation macroscopique des éprouvettes, les deux en fonction de la tension superficielle γ_{LG} (mN/m) des solutions aqueuses des molécules organiques.

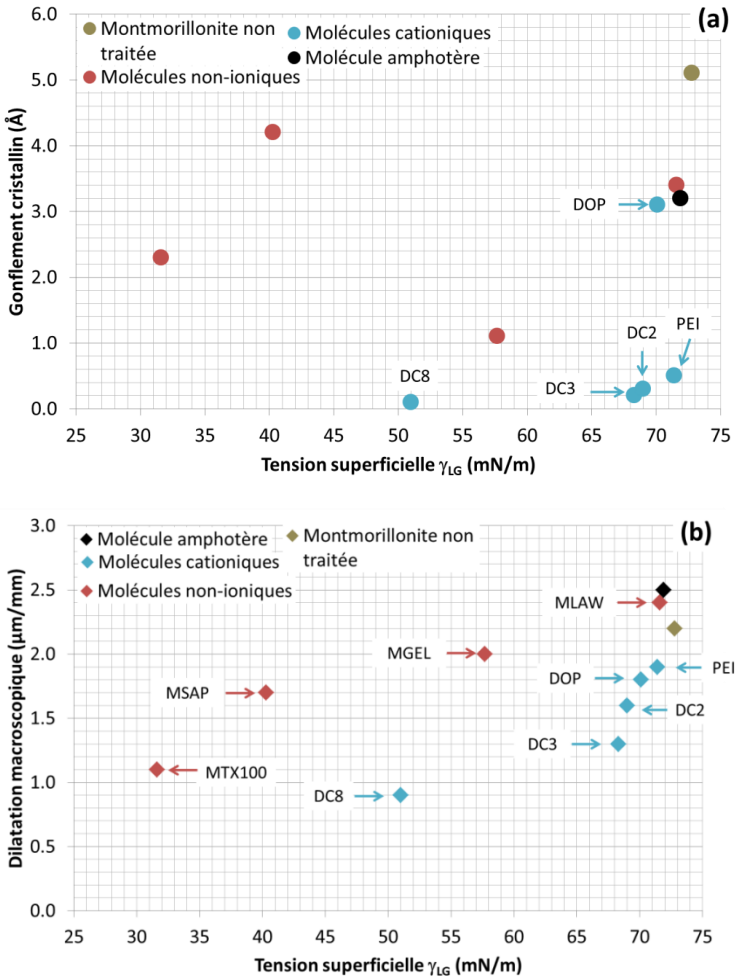


Figure III-27 - Relation entre la tension superficielle des solutions de molécules organiques/tensioactifs et (a) le gonflement cristallin et (b) la dilatation macroscopique des échantillons avant et après le traitement.

En regardant toutes les molécules de façon indifférenciée par rapport à leur famille ionique, bien que le gonflement diminue, la tension superficielle des solutions de molécules organiques ne diminue pas en même temps. En effet, pour une même tension superficielle d'environ 70 mN/m, la montmorillonite traitée au DC3 présente un gonflement cristallin quasiment inhibé tandis que la montmorillonite non traitée voit son espace interfoliaire augmenter de 5.1 Å. De même pour la dilatation macroscopique : l'éprouvette traitée avec la solution de plus faible tension superficielle n'est pas celle qui présente la plus faible dilatation. Pour les molécules non-ioniques, la dilatation macroscopique diminue avec la tension superficielle des solutions, de même que pour les molécules cationiques. Plus la tension superficielle d'une solution est faible, plus celle-ci est hydrophobe. Ainsi, pour une même famille de molécules, l'augmentation du caractère hydrophobe des solutions semble donc

augmenter celui de la montmorillonite, impliquant une diminution de son affinité pour l'eau et donc sa dilatation.

Cette tendance pour le gonflement cristallin, est moins précise. La montmorillonite traitée au PEI, au DC2, au DC3 et au DC8 présente une diminution du gonflement avec la tension superficielle de ces solutions. Ce n'est en revanche pas le cas pour MDOP dont la tension superficielle de la solution est proche de celle du PEI, du DC2 et du DC3. La tension superficielle de la solution aqueuse n'est donc pas le seul facteur intervenant dans la réduction du gonflement cristallin avec les molécules cationiques. Pour les molécules non-ioniques, aucune tendance n'est observable sur le gonflement cristallin en fonction de la tension superficielle des solutions.

III - 3 - 2. Influence de la taille des molécules sur la réduction du gonflement

Un autre facteur pouvant avoir une influence sur l'adsorption de l'eau sur la montmorillonite traitée est la taille de la molécule adsorbée. En effet, plus elle est de grande taille et plus elle va recouvrir une surface importante de la montmorillonite lorsque la concentration molaire est équivalente. Si la molécule recouvre une surface plus importante de la montmorillonite, elle peut potentiellement bloquer davantage l'accès de l'eau à la surface et aux pores. Une représentation des molécules organiques et tensioactifs utilisés est proposée en Figure III-28 (BET, PEI, DC2, DC3 et DC8). Pour une représentation de TX100 et de DOP, voir Figure III-3, p.92. Pour une représentation de LAW, voir Figure III-6, p.94. Les molécules de saponine et de gélatine ne sont pas représentées car la composition exacte et la répartition des différents groupements ne sont pas connues. Une seule configuration pour les molécules est présentée arbitrairement, notamment pour les molécules possédant de longues chaînes alkyles susceptibles de se déformer. La représentation proposée de la molécule de PEI ne comporte qu'une seule unité mais elle peut être 2, 3 voire plus, de fois plus grosse. La longueur des liaisons entre les atomes sont données dans le Tableau III-6. L'estimation de la taille des molécules donnée en Figure III-28 a été réalisée à partir du logiciel de modélisation Avogadro (Hanwell et al., 2012). La taille de la molécule de PEI correspond à une unité moléculaire de PEI.

Tableau III-6 - Longueur des liaisons dans les molécules organiques

Liaison	C-C	C-H	C-O	C=O	C-N	N-H
Longueur (Å)	1.5	1.1	1.4	1.3	1.5	1.0

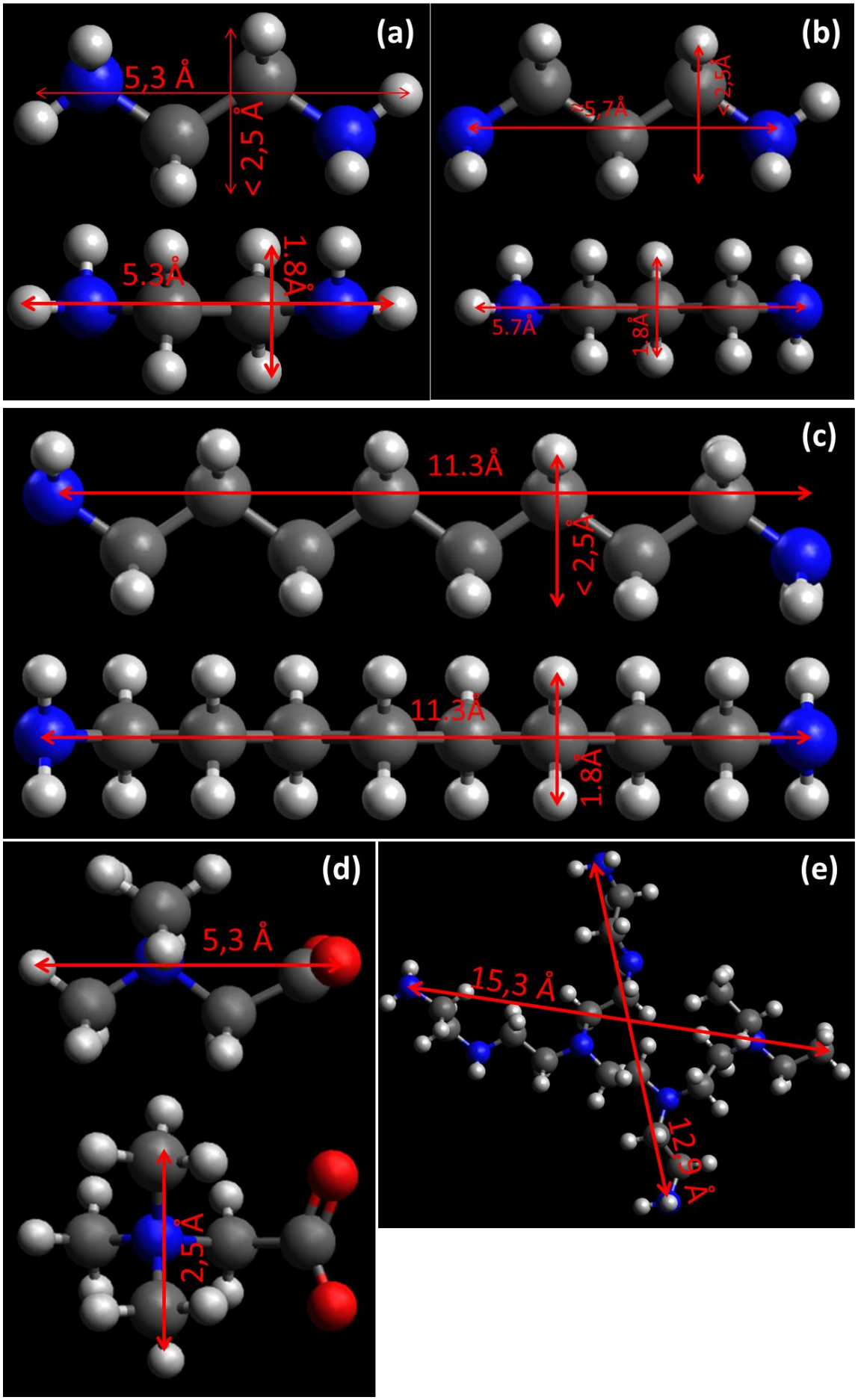


Figure III-28 – Représentation et estimation de la taille, selon le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012), des molécules organiques de (a) DC2, (b) DC3, (c) DC8, (d) BET et (e) PEI. En rouge : les atomes d'oxygène ; en bleu : les atomes d'azote ; en gris foncé : les atomes de carbone ; en gris clair : les atomes d'hydrogènes.

La Figure III-29 – (a) représente le gonflement cristallin et la Figure III-29 – (b) la dilatation macroscopique de la montmorillonite en fonction de la longueur de la molécule organique.

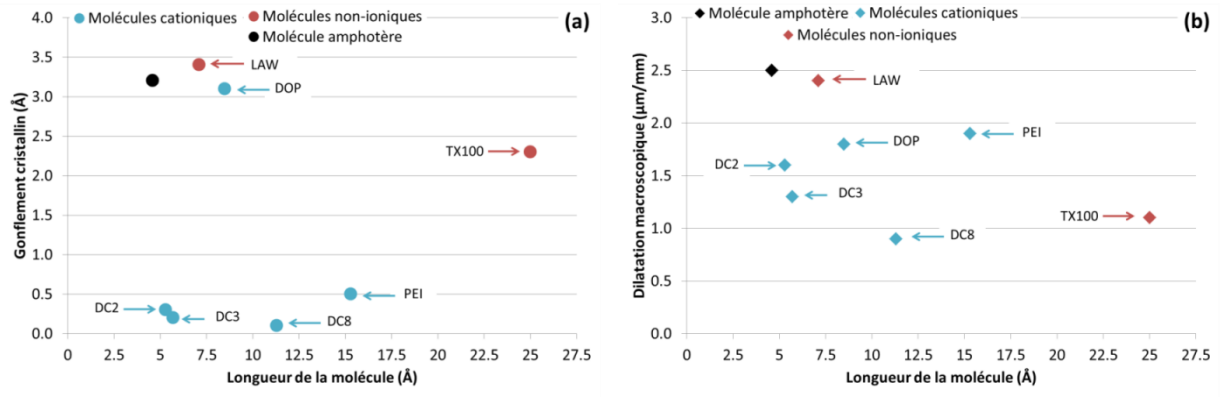


Figure III-29 - Relation entre la longueur de la molécule organique et (a) le gonflement cristallin ; (b) la dilatation macroscopique des échantillons de montmorillonite traitée.

Dans l'ensemble, de même que pour la tension superficielle, il n'y a pas de corrélation directe entre la taille de la molécule utilisée pour traiter la montmorillonite et la réduction de son gonflement aux deux échelles. Il faut regarder par famille de molécules pour avoir des tendances. Pour les molécules non-ioniques TX100 et LAW, le gonflement cristallin et la dilatation macroscopique diminuent avec l'augmentation de la taille de la molécule (Figure III-29) : l'encombrement des molécules sur la surface de la montmorillonite semble être un facteur important dans l'efficacité du traitement. En effet, plus la surface est recouverte par ces molécules et moins elle est accessible pour l'eau. Un accès limité à l'eau implique son adsorption limitée et ainsi un gonflement réduit. Pour les molécules cationiques, seules les molécules d'alkyl-α,ω-diamines (DC2, DC3 et DC8) présentent une corrélation entre le gonflement/la dilatation et la taille des molécules : une augmentation de l'efficacité du traitement avec la longueur de la chaîne carbonée se produit pour ces trois molécules.

III - 3 - 3. Relation taille des molécules – tension superficielle des solutions

La relation entre la tension superficielle des solutions de molécules et la longueur des molécules est également intéressante à observer (Figure III-30). Hormis pour la tension superficielle de la solution de PEI avec une longueur de molécule à 15.3 Å et une tension superficielle de 71.4 mN/m, une relation entre la tension superficielle et la longueur de la molécule semble apparaître. Ainsi, plus la molécule est longue et plus la tension superficielle de la solution de molécule organique/tensioactif, pour une même concentration massique, diminue. Ainsi, plus la molécule est longue et plus elle est hydrophobe.

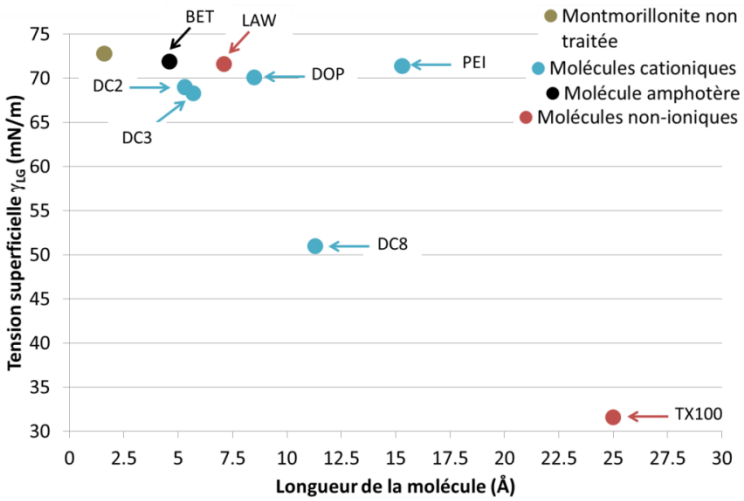


Figure III-30 - Relation entre la tension superficielle des solutions aqueuses de molécules organiques/tensioactifs en fonction de la longueur de la molécule.

III - 3 - 4. Corrélation entre le gonflement cristallin et la dilatation macroscopique de la montmorillonite

La Figure III-31 représente le gonflement cristallin (en ordonnées) en fonction de la dilatation macroscopique (en abscisse) de la montmorillonite traitée avec les 10 molécules organiques/tensioactifs choisis dans cette étude. Une valeur positive indique un gonflement plus important que celui de la montmorillonite non traitée (expansion) (augmentation notée en pourcentage), tandis qu'une valeur négative indique que le gonflement est moins important que celui de montmorillonite non traitée (diminution notée en pourcentage également). Pour rappel, le gonflement cristallin est mesuré sur les poudres de montmorillonite dont la granulométrie est inférieure à 63 µm tandis que la dilatation macroscopique est mesurée sur des éprouvettes manufacturées.

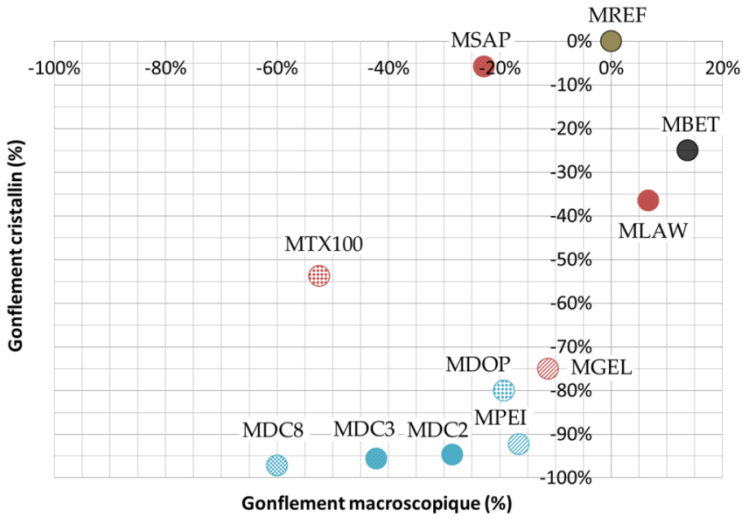


Figure III-31 - Corrélation entre gonflement cristallin et la dilatation macroscopique pour les 10 molécules organiques/ tensioactifs utilisés. En marron : montmorillonite non traitée ; noir : montmorillonite traitée avec la molécule organique amphotère ; rouge : montmorillonite traitée avec les molécules organiques/tensioactifs non ioniques ; bleu : montmorillonite traitée avec les molécules organiques/tensioactifs cationiques.

Les molécules organiques/tensioactifs **non-ioniques** (en rouge sur la Figure III-31) présentent une large variabilité dans l'efficacité contre le gonflement/la dilatation. Alors que les molécules orga-

niques/tensioactifs **cationiques** (MDC2, MDC3, MDC8, MDOP et MPEI) (en bleu sur la Figure III-31) sont très efficaces, notamment contre le gonflement cristallin, avec une réduction comprise entre 80 et 97% pour MDOP et MDC8 respectivement. La molécule présentant la meilleure efficacité sur le gonflement et la dilatation est le DC8 avec une réduction du gonflement cristallin de presque 100% et de la dilatation macroscopique de 60%. Le fait de réduire le gonflement va permettre d'induire moins de contraintes de déformation sur le matériau massif lorsque l'hygrométrie varie (Wangler et al., 2006). Les pressions de gonflement délétères pour le matériau sont alors limitées car la dilatation libre des argiles gonflantes ne peut pas s'exercer lors des sollicitations hygriques (Ruedrich et al., 2011). Les déformations étant inhibées, les dégradations sur le matériau liées aux phénomènes de gonflement/retrait des minéraux argileux sont donc réduites.

III - 3 - 5. Gonflement, dilatation et prise en eau

La montmorillonite traitée au DC8 ne présente plus de gonflement cristallin. En revanche, lorsque la montmorillonite traitée au DC8 se présente sous forme d'éprouvettes argile/sable, une dilatation à l'échelle macroscopique est mesurée. Ainsi, la dilatation de l'éprouvette de montmorillonite/sable/DC8 ne se fait que par un mécanisme macroscopique. Le gonflement est dans ce cas lié à une adsorption de l'eau dans les espaces intergranulaires (dièdres entre les grains du sable) et sur les surfaces externes (porosité inter-agrégats et macroscopique) de la montmorillonite et non pas sur les surfaces internes (espaces interfoliaire/porosité intra-agrégats). En effet, les mesures d'isothermes de sorption d'eau (Figure III-32) suggère que la montmorillonite traitée au DC8 adsorbe une quantité d'eau totale d'environ 10% à 90% HR, sans pour autant que le matériau ne présente de gonflement cristallin. De plus, son cycle d'adsorption/désorption présente une hystérésis entre 45% et 90% HR, tandis que celle de MREF est présente sur toute la gamme d'humidité. Ceci a pour conséquences des phénomènes thermodynamiques irréversibles avec une énergie d'hydratation de MDC8 plus importante et une adsorption d'eau en monocouche sur une plus grande gamme d'humidité relative.

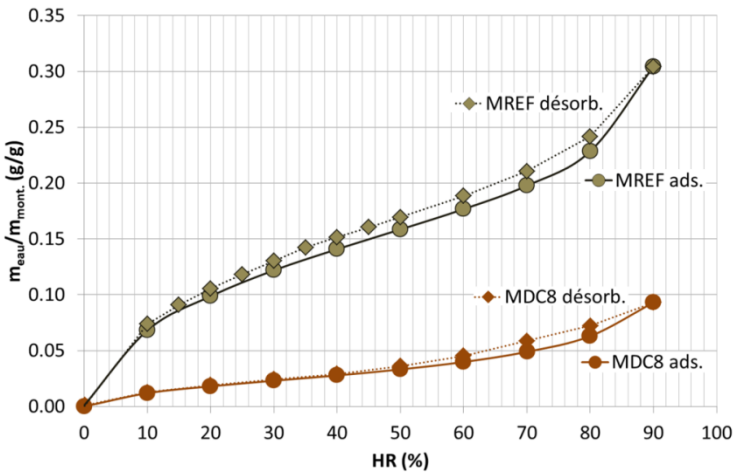


Figure III-32 - Isothermes de sorption d'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et traitée au DC8 (MDC8). Figurés : ronds + ligne pleine : adsorption ; losanges + ligne en pointillée : désorption.

Cette capacité d'adsorption d'eau sans pour autant voir l'espace interfoliaire augmenter de taille, confirme la capacité des matrices sable/montmorillonite à adsorber de l'eau sur les surfaces externes des agrégats et dans les pores (voir Figure III-33 pour une photographie prise au MEB d'une éprouvette MREF et MDC8).

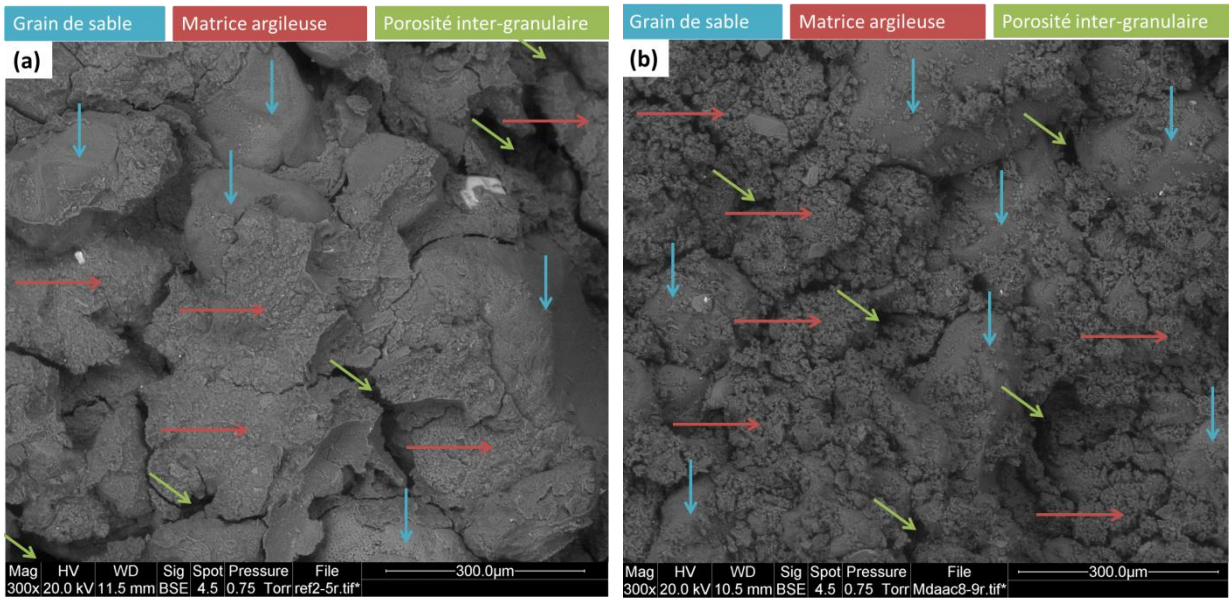


Figure III-33 - Photographie au MEB d'une éprouvette (a) – MREF et (b) - MDC8. Flèches rouges : matrice argileuse ; flèches bleues : grains de sables ; flèches vertes : porosité inter-granulaire.

Pour comparaison, la capacité d'une illite et d'une kaolinite à adsorber l'eau est étudiée. Les isothermes de sorption d'eau sont montrées sur la Figure III-34.

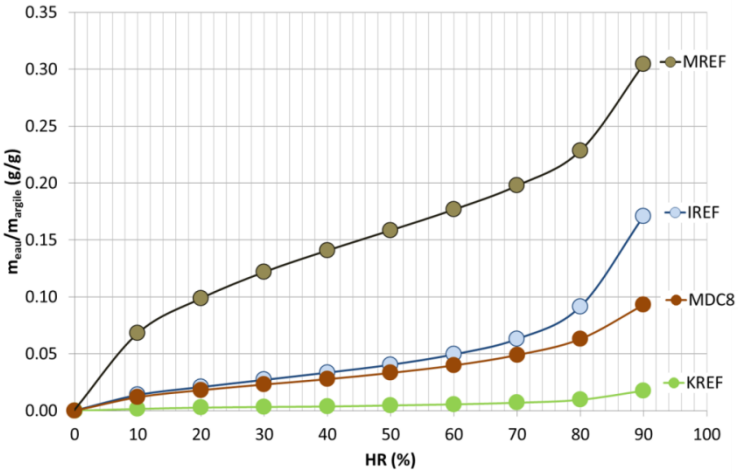


Figure III-34 - Isothermes d'adsorption d'eau de la montmorillonite non traitée (MREF - marron), de l'illite non traitée (IREF – bleu), de la kaolinite non traitée (KREF – vert) et de la montmorillonite traitée au DC8 (MDC8 – orange).

L'illite et la kaolinite sont des argiles fréquentes dans les sols français mais présentent des propriétés de gonflement moins importantes que la montmorillonite. La kaolinite et l'illite étudiées sont peu chargées (CEC = 2.3 meq/100g et 20.6 meq/100g respectivement) avec une absence de cations interfoliaires hydratables pour la kaolinite et des cations potassium avec une énergie d'hydratation importante (il est difficile d'hydrater les cations K^+) dans l'espace interfoliaire de l'illite. Ainsi, ces deux argiles sont moins réactives en présence d'eau. La montmorillonite traitée au DC8 qui ne voit

pas son espace interfoliaire se modifier avec l'augmentation de l'humidité, présente une adsorption d'eau intermédiaire entre l'illite et la kaolinite qui ont une teneur en eau respective de 20 et 2% à 90% HR.

La surface spécifique mesurée sur la courbe de désorption d'eau (voir les Annexes pour le détail des calculs de la surface spécifique) est de 633 m²/g pour MREF, 174 m²/g pour IREF, 132 m²/g pour MDC8 et 23 m²/g pour KREF. Une diminution significative de la surface spécifique est alors observée pour la montmorillonite traitée au DC8. Cette surface spécifique étant calculée à partir des courbes de désorption d'eau, cela implique que moins d'eau vient s'adsorber sur la surface de la montmorillonite. Celle-ci présente un comportement d'adsorption intermédiaire entre la kaolinite et l'illite non traitée. Ainsi, la réactivité face à l'eau sous forme vapeur de la montmorillonite traitée au DC8 présentant un gonflement cristallin nul et est intermédiaire entre l'illite et la kaolinite, qui sont eux-mêmes des minéraux argileux qui ne gonflent pas à l'échelle cristalline.

III - 3 - 6. Conclusions intermédiaires

Deux paramètres sont donc susceptibles d'avoir une influence sur le gonflement/la dilatation de la montmorillonite : la tension superficielle des solutions de molécules organiques et la taille/ l'encombrement de ces molécules. Nous avons pu constater que :

- Pour les **molécules non-ioniques** : la dilatation macroscopique diminue avec la tension superficielle des solutions mais celle-ci n'a pas d'effet sur le gonflement cristallin. L'augmentation de la taille et l'efficacité des molécules sur le gonflement/la dilatation sont corrélées ;
- Pour les **molécules cationiques** : la diminution de la dilatation macroscopique est corrélée à celle de la tension superficielle des solutions, pour toutes les molécules. En revanche, cette diminution de tension superficielle n'est corrélée à la diminution que pour les molécules polyazotées (DC2, DC3, DC8 et PEI). Le gonflement/la dilatation sont tous deux réduits à mesure que la chaîne carbonée augmente entre DC2, DC3 et DC8. Globalement, le gonflement/la dilatation sont davantage réduits avec les molécules cationiques possédants plusieurs groupements azotés (les polyamines DC2, DC3, DC8 et PEI).

Ainsi, les molécules cationiques et notamment celles présentant plusieurs charges présentent une efficacité forte sur la réduction du gonflement/de la dilatation de la montmorillonite. Cela est dû au double effet charge et à la présence d'une chaîne carbonée pouvant être plus ou moins longue. Les charges positives des têtes polaires interagissant plus fortement avec les charges négatives des surfaces que ne le font les cations compensateurs de charge facilement hydratables. Les cations sont chassés pendant que la chaîne carbonée augmente le caractère hydrophobe de la montmorillonite. La multiplication des charges positives permet de créer des ponts entre les feuillets, augmentant la rigidité de la structure et limitant son gonflement.

Les molécules cationiques vont venir annuler les charges négatives et limiter la prise en eau de l'argile. Cependant, cette prise en eau contrôle la plasticité du matériau et donc sa capacité à être mis en forme correctement, ne doit pas être totalement annulée : toutes les charges négatives ne doivent pas être annulées par les molécules. En effet, la plasticité est source de cohésion entre les particules via la molécule d'eau. Si d'un côté le phénomène de gonflement/retrait est réduit, les autres propriétés du matériau peuvent être dégradées : la tenue mécanique (résistance en compression, force de cisaillement, résistance à la traction), l'inertie thermique ou l'hygro-régulation via les changements de phase de l'eau dans les pores du matériau peuvent alors être modifiées. La perte de résistance mécanique ou de cohésion entre particules va impacter la durabilité du matériau sous l'effet de frottement (vent) ou d'érosion via l'écoulement d'eau liquide à sa surface.

III - 4. Impact des molécules organiques sur la résistance à la compression

Dans le domaine de la construction en terre crue, en plus de devoir être hygriquement résistant, le matériau doit également présenter des propriétés mécaniques intéressantes. Dans la cadre de notre étude, nous nous intéressons particulièrement aux enduits qui doivent avant tout adhérer sur le support choisi et protéger la surface du mur sous-jacent. Ils n'ont cependant pas vocation à assurer une résistance mécanique. Toutefois, l'utilisation des molécules organiques peut s'imaginer dans la masse d'une brique qui est un élément structurel nécessitant une certaine résistance mécanique. C'est pourquoi les propriétés mécaniques en compression des mélanges de montmorillonite/sable (70/30) avec ou sans traitement sont testées.

La consolidation de la terre est possible par l'utilisation de molécules de la famille des polysaccharides tels que la cellulose ou l'amidon (Vissac et al., 2017; Tourtelot et al., 2021) par création de liaisons entre les particules argileuses via les longues chaînes des molécules. Ainsi, une terre dont la résistance à la compression est de 3.5 MPa peut atteindre les 5.5 MPa avec la cellulose (Tourtelot et al., 2021), tout comme avec l'alginate par une augmentation de 2.2 à 3.8 MPa (Galán-Marín et al., 2010). En revanche, certaines molécules organiques telles que le diaminobutane dihydrochloride, lorsqu'utilisées en excès (concentration supérieure à la CEC du matériau) implique une diminution de la résistance mécanique à la compression par une diminution de la cohésion des particules argileuses et une augmentation de la porosité de la terre (Bourgès and Simon, 2018). Cependant, si elle est utilisée sans excès, cette molécule permet de réduire la prise en eau du matériau terre crue, ce qui la rend intéressante dans les processus de dilatation/contraction des minéraux argileux (Masson et al., 2020a). Dans cette étude, les essais mécaniques en compression sont réalisés sur les éprouvettes traitées avec les dix molécules utilisées (Figure III-35). L'objectif étant de déterminer si le traitement a un effet positif ou négatif sur les propriétés mécaniques des mélanges montmorillonite/sable. Les essais sont réalisés sur les éprouvettes de 22 mm de diamètre sur 45 mm de hauteur pour une même concentration massique en molécule excepté pour MPEI et MGEL où la concentration a été divisée

par 4 pour pouvoir mouler les éprouvettes à une même teneur en eau (1.2 wt% contre 0.3 wt% pour PEI et GEL). La vitesse de chargement est de 0.3 mm/min sur les éprouvettes séchées et conditionnées à 21°C/50% HR.

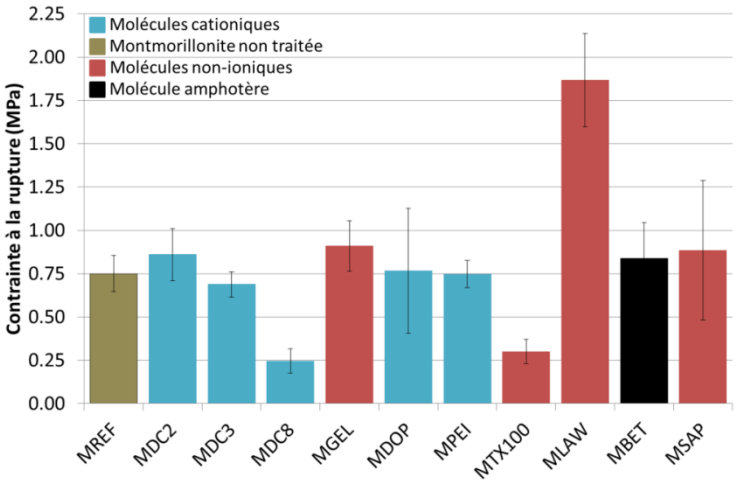


Figure III-35 - Contrainte à la rupture des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques.

Aucune différence de résistance en compression n'est observée entre l'éprouvette non traitée et les éprouvettes traitées au DC2, DC3, GEL, DOP, PEI, BET et SAP : ces molécules n'ont pas d'influence sur la résistance à la compression des mélanges. En revanche, le DC8 et le TX100 diminuent la contrainte à la compression d'une valeur initiale de 0.75 ± 0.11 MPa à une valeur de 0.25 ± 0.07 MPa pour MDC8 et 0.30 ± 0.07 MPa pour MTX100, soit une diminution de près de 67% et 60% respectivement. Une augmentation de la contrainte à la rupture de 0.75 ± 0.11 MPa à 1.87 ± 0.27 MPa pour MLAW est mesurée, soit une augmentation de 60%.

La porosité calculée (voir Tableau II-9, p. 75 pour le détail des calculs) et la contrainte à la rupture sont mises en relation sur la Figure III-36. L'augmentation de la contrainte à la rupture est corrélée avec la diminution de la porosité calculée et inversement, la diminution de la contrainte à la rupture est liée à l'augmentation de la porosité calculée pour les éprouvettes MLAW, MDC8 et MTX100. La concentration en DC8 et en TX100 est possiblement trop élevée pour permettre une cohésion des particules suffisante pour garantir une résistance à la compression. La concentration utilisée dans le matériau stabilisé doit être choisie avec attention.

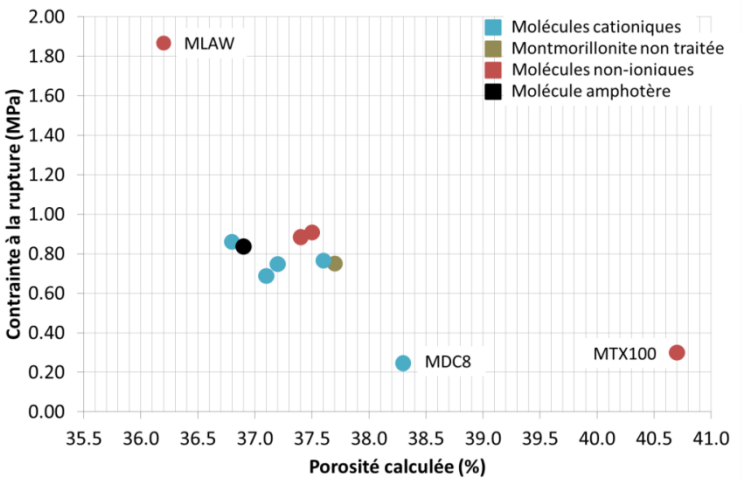


Figure III-36 - Contrainte à la rupture des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques en fonction de leur porosité calculée. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques.

Afin d'approfondir l'aspect de l'impact des molécules organiques sur la résistance mécanique des minéraux argileux, des essais en traction ou en flexion sont à envisager. En effet, ces deux contraintes sont celles qui seront les plus importantes dans le cas de la pose d'un enduit sur un mur.

Conclusions sur le choix des molécules organiques pour l'étude de leur interaction avec les minéraux argileux

Le **gonflement cristallin** est totalement inhibé et la **dilatation macroscopique** est fortement réduite avec les molécules cationiques de la famille des alkyl-α,ω-diamines. Les molécules **éthan-1,2-diamine (DC2), propan-1,3-diamine (DC3) et octan-1,8-diamine (DC8)** sont donc très intéressantes à étudier pour la suite de cette étude. En effet, la longueur de la chaîne carbonée influence clairement l'efficacité de la réduction du gonflement. Plus la chaîne carbonée est longue, plus le gonflement est réduit. L'inhibition du gonflement/de la dilatation de la montmorillonite peut se faire par :

- **échange cationique** entre les molécules cationiques et les cations compensateurs de charges facilement hydratables via la protonation des têtes azotées en milieu aqueux, rendant l'espace interfoliaire plus hydrophobe ;
- **encombrement stérique** avec l'augmentation de la taille des molécules : augmentation de la place occupée sur les surfaces de la montmorillonite et modification de l'entropie du système par cette augmentation.

Ces deux paramètres seront approfondis dans les chapitres suivants avec les alkyl-α,ω-diamines. L'impact de la concentration en molécules ajoutées à la montmorillonite et la longueur de la chaîne carbonée de la molécule ajoutée seront des paramètres considérés.

Des études sur l'efficacité du gonflement de matériaux argileux traités avec ces mêmes molécules ont déjà été réalisées sur des roches (Snethlage and Wendler, 1991; Gonzalez and Scherer, 2004; Wangler and Scherer, 2008). Une des différences notable entre le matériau roche et le matériau terre crue est la teneur en argiles impliquées dans le processus de gonflement, plus importante et variable dans le matériau terre que dans la roche. Tandis que le matériau roche permet des études de gonflement en condition hydrique et hygrique, un matériau comprenant 30% d'argile dans sa matrice peut difficilement être analysé en conditions hydriques sans totalement perdre de sa cohésion. C'est pourquoi les études de gonflement sont réalisées en conditions hygriques et non hydriques dans ce travail de thèse.

L'utilisation des molécules d'alkyl-α,ω-diamines n'est pas encore très courante dans le domaine de la terre crue. Néanmoins, Bourgès and Simon, (2018) ont étudié l'effet du butan-1,4-diamine dihydrochloride ajouté à une terre soumise ensuite à des sollicitations hygriques. Cet additif a montré de très bons résultats pour la réduction du gonflement sous réserve d'une adaptation des quantités de solutions introduites. Ainsi, dans la continuité de cette étude, la présente recherche s'est étendue aux molécules DC2, DC3 et DC8 permettant un panel plus complet et cohérent.

Cependant, des zones d'ombres restent à éclaircir, notamment sur :

- La vitesse et la quantité d'adsorption des molécules ;
- Le mécanisme d'adsorption des molécules : échange d'ions versus adsorption par liaison physique ;
- L'impact de la longueur de la chaîne (à caractère apolaire/hydrophobe) carbonée sur cette adsorption ;
- L'influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des molécules sur la prise en eau et le gonflement de la montmorillonite : dualité entre le processus d'échange d'ions et caractère hydrophobe des molécules ;
- La modification de la mouillabilité de la montmorillonite après l'adsorption de ces molécules ;
- La réversibilité du traitement, si elle existe, et sous quelles conditions.

Ces questions sont les principales questions dont les réponses seront données au Chapitre IV décrivant les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules sur la montmorillonite, mais également sur l'illite et la kaolinite. En effet, un matériau terre naturel possède une minéralogie complexe incluant différents minéraux argileux dont l'illite et la kaolinite. Le Chapitre V détaille quant à lui les phénomènes de mouillabilité de la montmorillonite après adsorption des molécules d'alkyl-α,ω-diamines.

Table des matières du Chapitre IV.

IV - 1. Utilisation de la sorption d'eau ou d'azote sur les minéraux argileux non traités pour caractériser leur surface 125

IV - 1 - 1. Isotherme de sorption d'azote sur la montmorillonite non traitée 125

IV - 1 - 2. Isotherme de sorption d'eau sur les minéraux argileux 126

IV - 2. Etude de la sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite 129

IV - 2 - 1. Cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite 129

IV - 2 - 2. Isotherme de sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite 132

IV - 2 - 2 - a. Adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite 132

IV - 2 - 2 - b. Désorption des molécules d'alkyl-α,ω-diamines de la surface de la montmorillonite 133

IV - 2 - 2 - c. Taux de recouvrement de la surface de la montmorillonite par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines 135

IV - 2 - 3. Etude de l'interaction entre la surface de la montmorillonite et les molécules d'alkyl-α,ω-diamines par IRTF-ATR 136

IV - 2 - 4. Evaluation du taux d'échange des cations compensateurs de charge par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines 137

IV - 2 - 4 - a. Taux d'échange mesuré au contact de la cobaltihéxamine 137

IV - 2 - 4 - b. Taux d'échange obtenu par calcul 139

IV - 2 - 5. Conclusions intermédiaires 139

IV - 3. Etude de la sorption de l'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et son impact sur le gonflement de l'argile 140

IV - 3 - 1. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur la prise en eau de la montmorillonite 140

IV - 3 - 1 - a. Mesure de la prise en eau maximale 140

IV - 3 - 1 - b. Hystérésis entre la branche d'adsorption et de désorption 142

IV - 3 - 1 - c. Cinétique de sorption de l'eau sur la montmorillonite traitée 144

IV - 3 - 2. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur le gonflement cristallin de la montmorillonite 145

IV - 3 - 2 - a. La distance basale à basse humidité relative 146

IV - 3 - 2 - b. Amplitude du gonflement cristallin de la montmorillonite 147

IV - 3 - 2 - c. Relation entre prise en eau, surface recouverte et gonflement cristallin 148

IV - 3 - 3. Influence de la lixiviation sur le gonflement cristallin de la montmorillonite 150

IV - 3 - 4. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur la dilatation macroscopique de la montmorillonite 150

IV - 3 - 4 - a. Microstructure des éprouvettes 151

IV - 3 - 4 - b. Dilatation macroscopique des éprouvettes 152

IV - 3 - 4 - c. Lien entre la prise en eau et la dilatation macroscopique 153

IV - 3 - 5. Conclusions intermédiaires 153

IV - 4. L'octan-1,8-diamine (DC8) sur l'illite et la kaolinite 153

IV - 4 - 1. Sorption du DC8 sur l'illite et la kaolinite 154
IV - 4 - 2. Adsorption de l'eau sur l'illite et la kaolinite traitées au DC8 155
IV - 4 - 3. Gonflement cristallin de l'illite et la kaolinite 156
IV - 4 - 4. Dilatation macroscopique des éprouvettes d'illite et kaolinite 157
IV - 4 - 5. Conclusions intermédiaires 160

IV - 5. Configuration des molécules adsorbées sur la montmorillonite 160

Chapitre IV. Etude du phénomène de sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite, l'illite et la kaolinite.

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les molécules organiques permettent de réduire le gonflement de manière plus ou moins importante en fonction de leur nature. Trois molécules ont montré des performances sur l'inhibition du gonflement de la montmorillonite plus intéressantes que les autres molécules, notamment sur le gonflement cristallin. Ces trois molécules appartiennent à la famille des alkyl-α,ω-diamines. Ce chapitre s'intéresse aux phénomènes d'adsorption et de désorption de ces trois molécules dont la chaîne carbonée varie de 2, 3 et 8 carbones, sur la montmorillonite principalement. Suite à différents tests, la molécule possédant la plus longue chaîne carbonée s'avère très intéressante sur différentes propriétés. C'est pourquoi l'adsorption de cette même molécule est également étudiée sur l'illite et la kaolinite, deux minéraux argileux présents naturellement dans une terre (Smaranda et al., 2017; Lima et al., 2020). Le travail est découpé en quatre parties :

- L'adsorption de l'eau et de gaz (azote N_2) sur les trois minéraux argileux non traités pour comprendre les phénomènes physiques entrant en jeu lors de cette interaction ;
- La sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite ;
- La sorption de l'eau sur les trois minéraux argileux traités avec les différents alkyl-α,ω-diamines : l'affinité entre l'eau et les minéraux argileux sera montrée ainsi que le gonflement résiduel de ceux-ci après le traitement ;
- La modification de la configuration des molécules adsorbées sur la montmorillonite sera observée par mesure en IRTF-ATR.

Ces différentes observations serviront par la suite pour mieux comprendre comment traiter une terre de chantier excavée riche en minéraux argileux gonflants. Comprendre les mécanismes opérant à l'échelle microscopique permettra de comprendre les mécanismes agissant lors du traitement d'une terre avec une minéralogie complexe.

IV - 1. Utilisation de la sorption d'eau ou d'azote sur les minéraux argileux non traités pour caractériser leur surface

IV - 1 - 1. Isotherme de sorption d'azote sur la montmorillonite non traitée

A partir de la courbe de sorption de gaz N_2 sur la Figure IV-1, la montmorillonite utilisée est considérée comme un solide micro- et mésoporeux, dont la morphologie est de type II avec une hystérésis de type H3 (Brunauer et al., 1938; Gregg and Sing, 1967; Thommes et al., 2015). A basse pression relative P/P_0, entre 0.05 et 0.35, les surfaces des micropores se recouvrent d'azote et forment une monocouche ce qui permet de déterminer la surface spécifique externe, communément appelée surface BET N_2.

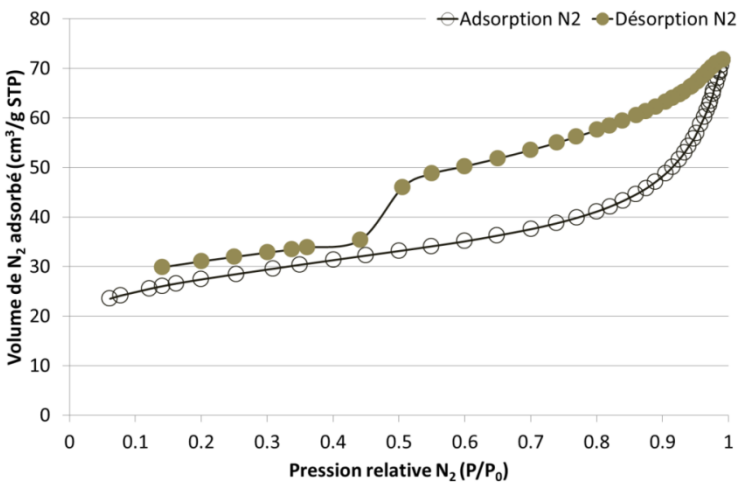


Figure IV-1 - Isotherme d'adsorption et désorption de l'azote sur la montmorillonite non traitée.

Pour la montmorillonite testée, cette surface spécifique est de 95.6 ± 1.1 m²/g, ce qui est proche de la valeur déterminée par Kaufhold et al., (2010) de 100 m²/g pour une smectite calcique. Les mesures ont été réalisées sur de la poudre de montmorillonite après le protocole de suspension, avec une granulométrie inférieure à 63 µm. La présence de l'hystérésis entre la branche d'adsorption et de désorption montre une irréversibilité thermodynamique indiquant que la désorption est énergétiquement plus difficile à réaliser que l'adsorption (Johansen and Dunning, 1957; Verburg and Baveye, 1994). Nous pouvons constater que la branche de désorption ne recouvre pas celle de l'adsorption à basse pression, ce qui n'est pas courant lors de l'étude des isothermes d'adsorption à l'azote. D'après Silvestre-Albero et al., (2012), il s'agit d'un artefact de mesure lié l'absence d'équilibre dans l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption ou à un mauvais dégazage initial. Cette hypothèse est valable étant donné que cette observation d'hystérésis à basse pression est également observée pour la montmorillonite traitée au DC8 aux trois concentrations.

IV - 1 - 2. Isotherme de sorption d'eau sur les minéraux argileux

Pour toutes les isothermes de sorption d'eau, que ce soit de les minéraux argileux non traités ou traités aux alkyl-α,ω-diamines, 3 cycles d'humidification/séchage entre 0 et 90% HR sont réalisés par mesure gravimétrique de prise en eau à l'aide de la DVS (Dynamic Vapor Sorption) en fonction de l'HR imposée. Plusieurs cycles sont réalisés dans le cas où des espèces peuvent réagir avec l'eau pendant le 1er cycle, donnant un deuxième cycle différent (Malm et al., 2018). De plus, les trois cycles permettront par la suite de montrer la tenue du traitement sous sollicitations hygriques.

Les différents paramètres obtenus en utilisant le modèle BET sur la branche de désorption de l'eau des minéraux argileux entre 35 et 5% HR (gamme d'HR pour laquelle la relation BET est linéaire, selon Mooney et al., (1952)) sont donnés dans le Tableau IV-1. La kaolinite ne présente pas d'incertitude sur les valeurs car seule la branche de désorption du 3ème cycle est utilisable pour les calculs. La prise en eau maximale (valeur à 90% HR) pour ces trois minéraux argileux est également présentée dans ce tableau.

Tableau IV-1 - Paramètres déterminés à partir de l'isotherme de désorption de l'eau entre 5 et 35%HR via le modèle BET sur les minéraux argileux non traités : pente et ordonnée à l'origine de la droite entre 5 et 35%HR, R^2 le coefficient de détermination de la droite entre 5 et 35%HR, m_{mono} (mg/g) la masse d'eau adsorbée en monocouche, SSA (m^2/g) la surface spécifique. Prise en eau à 90% HR. Mont. = montmorillonite ; Kaol. = kaolinite.

	Pente	Ordonnée à l'origine	R^2	m_{mono} (mg/g)	SSA (m^2/g)	$m_{eau}/m_{arg.}$ (g/g)
Mont.	10.6 ± 0.1	0.47 ± 0.08	0.999	90.0 ± 1.3	633 ± 9	0.30 ± 0.01
Illite	32.8 ± 8.1	5.9 ± 5.4	0.959	51.8 ± 3.8	182 ± 13	0.20 ± 0.00
Kaol.	285.4	25.33	0.992	6.4	23	0.02

Pour calculer la surface spécifique, la masse de la monocouche d'eau est multipliée par deux, comme préconisé par Mooney et al., (1952). D'après ces auteurs, à l'humidité relative de 35%, une seule couche d'eau est adsorbée entre les feuillets de la montmorillonite (analyse par DRX). Or, pour des minéraux argileux gonflants comme la montmorillonite, l'interprétation par l'analyse BET ne donne pas directement la surface spécifique à l'eau (capacité d'adsorption sur la monocouche) mais l'adsorption lorsqu'une seule couche d'eau est adsorbée. Un schéma récapitulatif est proposé en Figure IV-2.

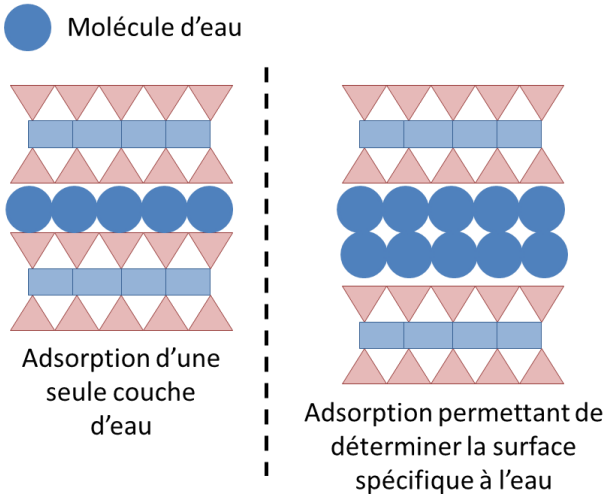
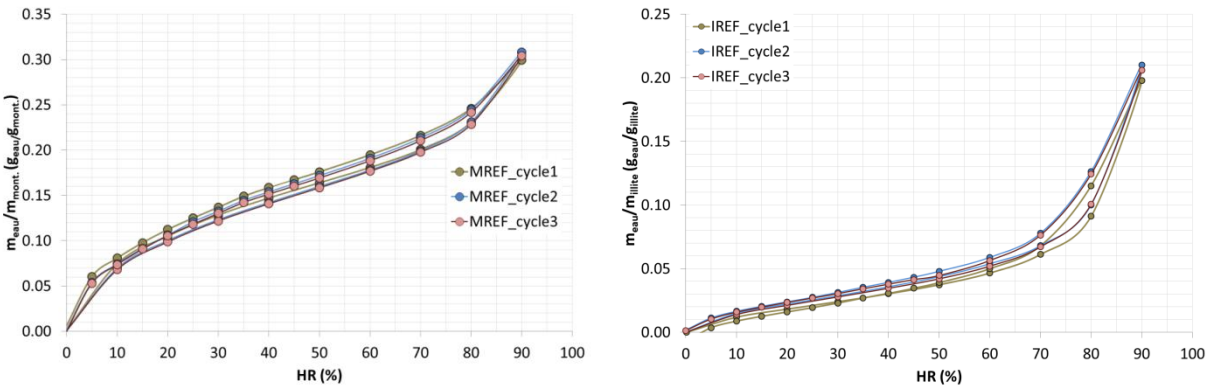


Figure IV-2 - Schéma de la prise en eau permettant de remonter à la surface spécifique des minéraux argileux, selon Mooney et al., (1952).

Pour la montmorillonite, l'illite et la kaolinite non traitées, les trois cycles de sorption sont présentés en Figure IV-3. Le premier cycle sur la kaolinite n'est pas montré suite à des artefacts de mesure.



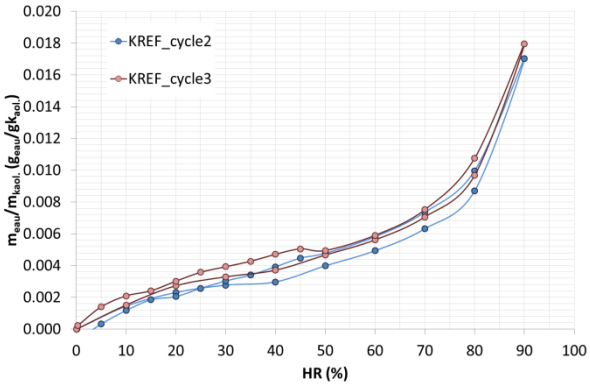


Figure IV-3 - Isothermes de sorption de l'eau sur la montmorillonite, l'illite et la kaolinite non traitées sur 3 cycles d'adsorption/désorption d'eau.

Pour la montmorillonite, une hystérésis est présente pour les trois cycles. Les branches entre l'adsorption et la désorption sont parallèles entre 30 et 70% HR. Le phénomène d'adsorption d'eau n'est donc pas totalement réversible. L'isotherme de sorption d'eau est de type II avec une hystérésis H3 (Gregg and Sing, 1967; Thommes et al., 2015), caractéristique d'une argile gonflante (Brunauer et al., 1938). La branche de désorption reste toujours légèrement au-dessus de la branche d'adsorption sur toute la gamme d'humidité relative, résultant d'une pénétration irréversible de l'eau dans l'espace interfoliaire impliquant son expansion/contraction (Sing and Williams, 2004). D'après Salles et al., (2009) :

- Pour une **HR inférieure à 10%** : l'eau est adsorbée sur les surfaces externes ;
- Pour une **HR entre 10 et 20%** : l'eau commence à pénétrer dans l'espace interfoliaire en monocouche (hydratation interparticulaire) ;
- Pour une **HR entre 20 et 60% HR** : l'adsorption de l'eau se poursuit pour créer des multicouches d'adsorption d'eau dans les feuillets ou pour remplir la mésoporosité ;
- Pour une **HR supérieure à 60%** : les mésopores sont remplis et les feuillets ont adsorbés plusieurs couches d'eau.

Cela se vérifie par des mesures en diffraction des rayons X (DRX) à basse et haute humidité relative où une augmentation de la distance basale de la montmorillonite de 11.5 ± 0.1 Å à 10% HR jusqu'à 13.4 ± 0.1 Å à 95% HR est mesurée (Figure IV-19, p. 147), correspondant à une adsorption de deux couches d'eau (Laird, 2006).

Pour l'illite, de même que pour la montmorillonite, une hystérésis est présente sur toute la gamme d'humidité relative avec une forte augmentation de la prise en eau pour une HR à partir de 60%. Ceci montre un potentiel de gonflement pour l'illite. Pour la kaolinite, l'hystérésis n'est pas présente, indiquant que celle-ci a peu de chances de gonfler à l'échelle cristalline.

IV - 2. Etude de la sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

L'étude de l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite se découpe en trois parties distinctes. Il s'agit :

- D'étudier la **cinétique d'adsorption** en fonction la longueur de la chaîne carbonée des molécules est d'abord présentée. Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption est déterminé. Il permet de fixer le temps de mise en contact pour réaliser les isothermes de sorption des molécules sur la montmorillonite ;
- De réaliser des **isothermes d'adsorption et de désorption** de ces molécules sur la montmorillonite. L'objectif étant d'identifier le mode d'adsorption en mono- ou en multicouches et de quantifier les molécules adsorbées sur la monocouche. Le taux de recouvrement de la montmorillonite par les molécules en fonction du nombre de carbones dans leur chaîne carbonée est également évalué. Les isothermes de désorption donnent une idée sur la réversibilité du phénomène d'adsorption et donc des forces mises en jeu lors de l'adsorption ;
- D'évaluer le **taux d'échange** entre les molécules d'alkyl-α,ω-diamines et les cations compensateurs de charge de la montmorillonite. Une discussion sur la compétition entre l'échange d'ion et l'adsorption physique via les chaînes carbonées des molécules est menée.

IV - 2 - 1. Cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

La vitesse de réaction entre les alkyl-α,ω-diamines et la montmorillonite est montrée sur la Figure IV-4. Les lignes en pointillé correspondent à la quantité initiale des molécules en solution en $mmol_{DC}/g_{mont}$ et elle est notée q_{max}, soit la quantité maximale théorique que la montmorillonite peut adsorber lors de la réaction. La concentration des solutions est équivalente à 0.5CEC de la montmorillonite (concentration équivalente à 50% de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite). D'après ces courbes de cinétique, la quantité adsorbée ainsi que la vitesse de réaction et le pourcentage d'adsorption par rapport à la quantité de molécule initiale, peuvent être déterminés (Tableau IV-2).

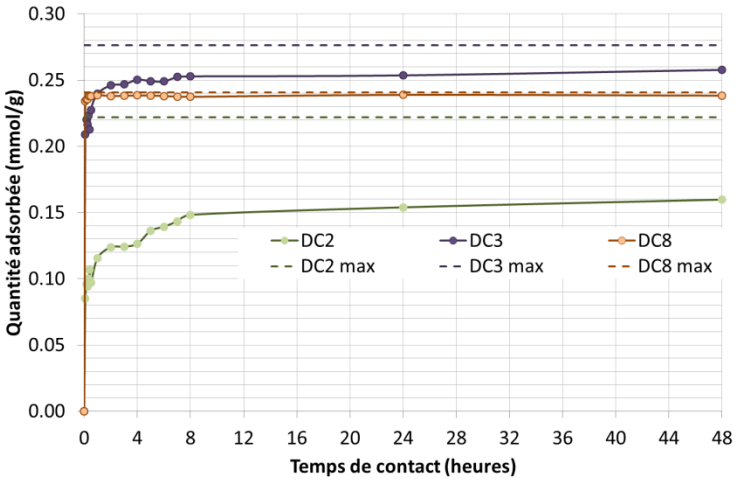


Figure IV-4 - Cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite.

Tableau IV-2 - Quantité maximale adsorbée (q_{ads}, mmol/g) en DC2, DC3 et DC8 lors de la cinétique d'adsorption en comparaison avec la quantité maximale théorique (q_{max}, mmol/g) disponible en DC2, DC3 et DC8.

	DC2	DC3	DC8
q_{ads} (mmol/g)	0.160	0.258	0.238
q_{max} (mmol/g)	0.222	0.276	0.241
% adsorption	72%	93%	99%

Ainsi, plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus l'adsorption est totale : une augmentation de l'affinité entre la montmorillonite et la molécule d'alkyl-α,ω-diamine à mesure que sa longueur de chaîne carbonée augmente, est visible. De plus, la solubilité dans l'eau des molécules d'alkyl-α,ω-diamines diminue à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente : l'affinité entre les molécules d'alkyl-α,ω-diamines et l'eau diminue à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente, comme montré sur la Figure IV-5. Favorisant ainsi l'adsorption des molécules sur la montmorillonite plutôt que leur solvatation.

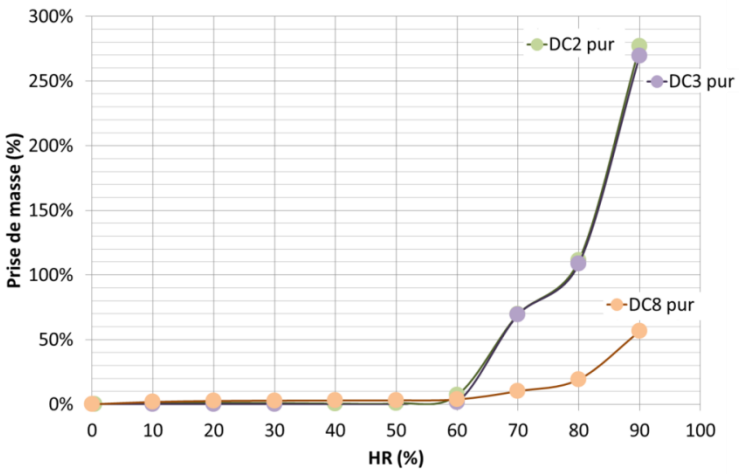


Figure IV-5 - Isotherme d'adsorption d'eau sur le DC2, DC3 et DC8 purs. Analyse par DVS.

Selon les équations de cinétiques proposées par Alshameri et al., (2018) et Gamoudi and Srasra, (2019) (Équation IV-1), la cinétique de réaction suit un ordre 2 (Figure IV-6). Les paramètres déterminés à partir de ces droites sont la quantité adsorbée à l'équilibre ($q_{ads,éq}$) et la vitesse de la réaction (h) (Tableau IV-3).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads} * q_{ads_{éq}}^2} * \frac{t}{q_{ads_{éq}}} \text{ et } h = k_{ads} * q_{ads_{éq}}^2$$

Équation IV-1 - Equations du pseudo second ordre cinétique selon Alshameri et al., (2018) et Gamoudi and Srasra, (2019).

- t : le temps en minutes ;
- q_t : la quantité adsorbée au temps t (mmol/g) ;
- $q_{ads,éq}$: la quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g) ;
- k_{ads} : la constance d'adsorption (g/mmol.min) ;
- h : la vitesse d'adsorption (mmol/g.min).

Tableau IV-3 - Paramètres de la cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite déterminés en utilisant une équation de pseudo ordre 2 selon Alshameri et al., (2018) et Gamoudi and Srasra, (2019). $q_{ads,éq}$: quantité maximale adsorbée à l'équilibre (mmol/g) ; k_{ads} : constante d'adsorption (g/mmol.min) ; h : vitesse d'adsorption (mmol/g.min).

	DC2	DC3	DC8
$q_{ads,éq}$ (mmol/g)	0.160	0.257	0.238
k_{ads} (g/mmol.min)	0.2016	0.6206	18.5767
h (mmol/g.min)	0.005	0.041	1.06

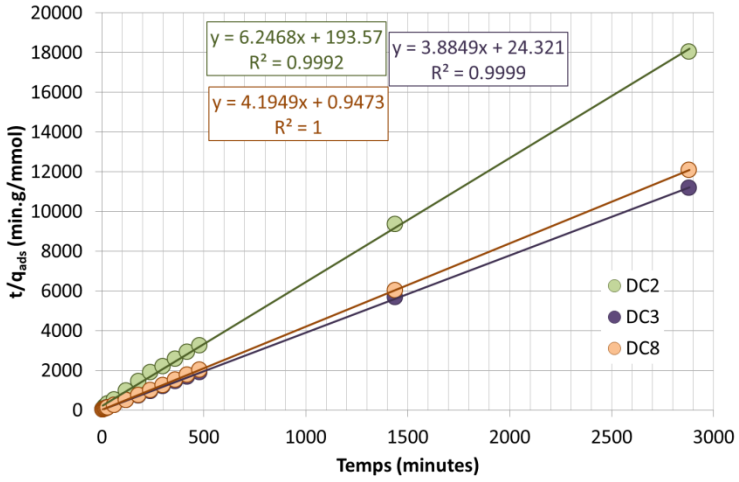


Figure IV-6 - Relation linéaire d'ordre 2 appliquée aux cinétiques d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite.

La Figure IV-4 montre que le temps pour atteindre le plateau maximum d'adsorption est différent pour chacune des molécules et est d'autant plus faible que la longueur de la chaîne carbonée est longue : 24 heures pour le DC2, 4 heures pour le DC3 et 5 minutes pour le DC8. Cette observation permet de définir une durée de 24 heures d'agitation pour réaliser les isothermes d'adsorption des molécules sur la montmorillonite (partie IV - 2 - 2.). Lors de la mise en suspension de la montmorillonite en solution contenant les alkyl-α,ω-diamines, une compétition entre l'affinité des molécules pour l'eau et pour la montmorillonite se met alors en place. Le DC2 étant plus soluble dans l'eau que le DC8, il va avoir plus de difficultés à s'adsorber sur la montmorillonite, ainsi son adsorption sur la montmorillonite rentre en compétition avec sa solvatation et sa réaction avec l'eau. C'est pourquoi la cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée (Xie et al., 2019) : d'une vitesse de 0.31 mg/g.min (5.2 µmol/g.min) pour le DC2, elle augmente à 152 mg/g.min (1.1 mmol/g.min) pour le DC8 (Tableau IV-3). Le paramètre de cinétique semble donc bien relié à la longueur de la chaîne carbonée : l'adsorption est d'autant plus facile que la masse des molécules adsorbées augmente par attraction de van der Waals entre les chaînes carbonées des molécules en plus de l'interaction entre les molécules et la surface de l'argile (Wang and Lee, 1993; Xie et al., 2019).

IV - 2 - 2. Isotherme de sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

IV - 2 - 2 - a. Adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

Une augmentation de la quantité adsorbée (en mmol/g) en fonction de la concentration à l'équilibre dans la solution, est observée pour les trois molécules testées (Figure IV-7). D'après la classification de Giles et al., (1974)[5], ces isothermes sont de type L (L pour Langmuir). Pour le DC2 et le DC3, l'augmentation pour les faibles concentrations est considérée linéaire jusqu'à la quantité de 0.5 mmol/g et 0.4 mmol/g respectivement. Pour le DC8, cette augmentation est linéaire jusqu'à environ 0.7 mmol/g. Ensuite, un début de plateau d'adsorption est observé pour les trois molécules. Cela signifie que quelle que soit la quantité en alkyl-α,ω-diamine supplémentaire ajoutée en solution, la montmorillonite ne peut pas en adsorber plus.

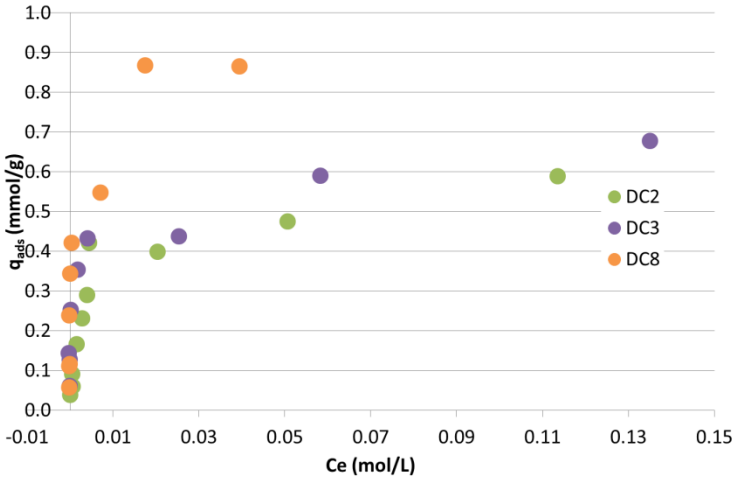


Figure IV-7 - Isotherme d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. Ce : concentration à l'équilibre en alkyl-α,ω-diamines en solution (mol/L) ; q_{ads} (mmol/g) : quantité en alkyl-α,ω-diamine adsorbée sur la montmorillonite.

Les paramètres d'adsorption peuvent être déterminés en modélisant les données expérimentales via des modèles empiriques. Le modèle dit de Langmuir, (1918) permet d'estimer la capacité maximale que le solide peut adsorber en monocouche. Ce modèle pose comme hypothèse que la surface est énergétiquement homogène et que le processus d'adsorption se fait en monocouche. Si les points expérimentaux sont proches du modèle réalisé, cela signifie que les modèles s'adsorbent en monocouche. Cette donnée pourra alors être comparée aux mesures en diffraction des rayons X, mesurant l'espace basale de la montmorillonite. En effet, en fonction du nombre de couches de molécules adsorbées, l'espace basal ne sera pas le même. Le modèle de Langmuir appliqué à notre système permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption en monocouche q_m de la montmorillonite à partir de l'Équation IV-2 linéaire en traçant $Ce/q_{ads} = f(Ce)$.

[5] Classification adaptées pour les interactions avec les molécules adsorbées en phase liquide.

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Équation IV-2 - Relation linéaire de Langmuir

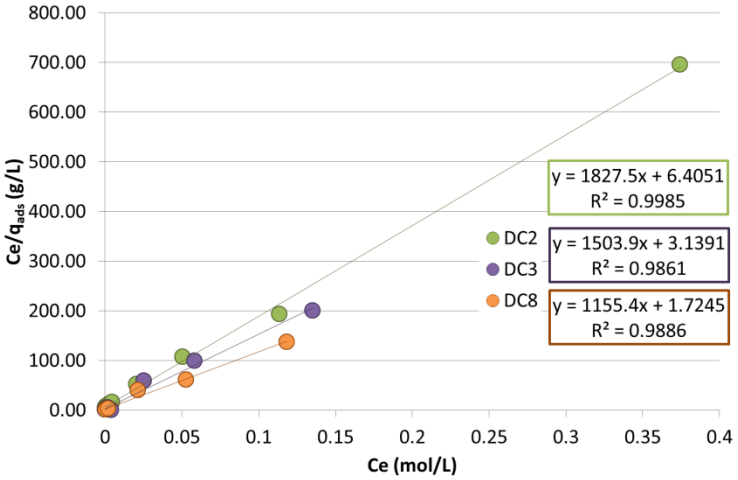


Figure IV-8 - Modèles de Langmuir appliqué aux isothermes d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

D'après les régressions linéaires obtenues, la capacité de la monocouche, q_m de la montmorillonite pour le DC2 est de 0.55 $mmol_{DC2}/g_{mont.}$, pour le DC3 elle est de 0.66 $mmol_{DC3}/g_{mont.}$ et pour le DC8 elle est de 0.87 $mmol_{DC8}/g_{mont.}$. Ainsi, plus la longueur de la chaîne carbonée augmente et plus il y a de molécules qui peuvent venir s'adsorber sur la monocouche. L'affinité entre la montmorillonite et les molécules semble donc augmenter avec la longueur de la chaîne carbonée. L'adsorption sur la montmorillonite est plutôt liée au caractère hydrophobe des chaînes alkyles plutôt qu'à une interaction avec les groupements silanols (Si-OH) de la montmorillonite (Parida et al., 2006). Ainsi, plus la molécule présente des chaînes alkyles longues, plus l'adsorption est favorisée. Dans les paragraphes suivants, nous verrons que cette adsorption en monocouche sur la montmorillonite est également montrée par les mesures en diffraction des rayons X, où une seule couche de molécules a pu s'adsorber entre les feuillets de la montmorillonite.

IV - 2 - 2 - b. Désorption des molécules d'alkyl-α,ω-diamines de la surface de la montmorillonite

Afin de tester la tenue des molécules d'alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite une fois adsorbées, des isothermes de désorption sont réalisées pour le DC2, DC3 et DC8 respectivement (Figure IV-9 - (a), (b) et (c)). Les échantillons de montmorillonite utilisés pour les mesures de désorption sont les poudres collectées après les mesures d'adsorption. Les poudres récupérées sur un filtre sont séchées et broyées à 63 µm. La poudre n'est pas rincée avant de réaliser la courbe de désorption.

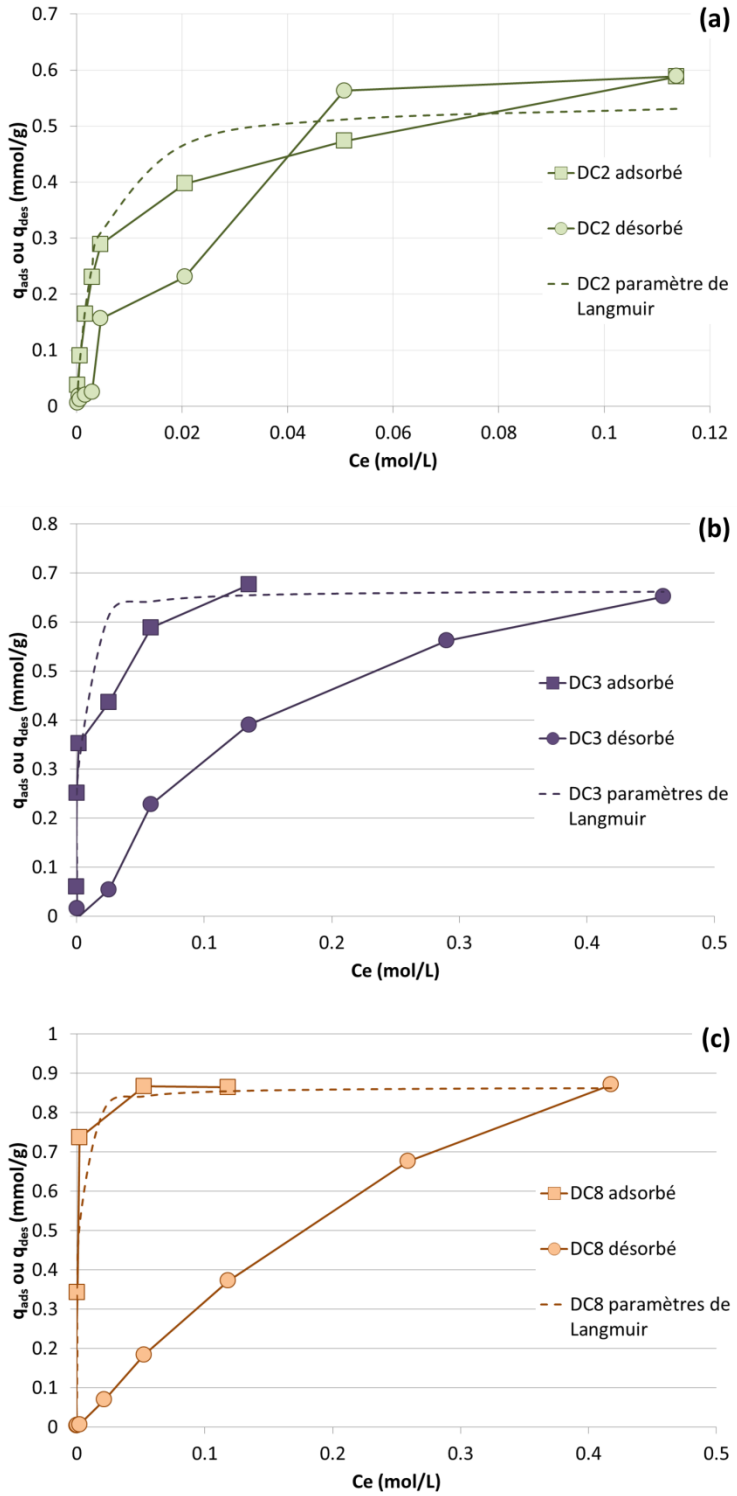


Figure IV-9 – Isothermes d'adsorption et de désorption et modèle de Langmuir des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite.

Pour le DC3 et le DC8 la quantité désorbée n'est pas égale à la quantité adsorbée sur toute la gamme de concentration : des molécules restent adsorbées sur la montmorillonite même après mise en contact avec l'eau. Pour les faibles concentrations, aucune molécule n'est désorbée : toutes les molécules adsorbées restent liées à l'argile après la mise en contact avec l'eau ultrapure à 15 MΩ. Le DC2 se désorbe y compris pour les faibles concentrations. Pour les très fortes concentrations, la totalité des molécules adsorbées sont désorbées.

Il apparaît donc que le DC2 se lie de manière moins importante à la montmorillonite que le DC3 et le DC8 pour les faibles concentrations. Plus la chaîne alkyle est longue et plus il est thermodynamiquement difficile de désorber la molécule car les interactions électrostatiques entre la chaîne alkyle et l'argile sont d'autant plus fortes que la chaîne carbonée est longue (Ganguly et al., 2010). De plus, les interactions de van der Waals entre les chaînes carbonées sont d'autant plus fortes que les chaînes carbonées sont longues (Wang and Lee, 1993). Ainsi, plus la chaîne carbonée de l'alkyl-α,ω-diamine est longue et plus la molécule sera fixée fortement à la montmorillonite. En complément, le DC2 est plus soluble dans l'eau que le DC8 (Figure IV-5, p. 130). Ainsi lors de la remise en suspension de la montmorillonite traitée au DC2, la molécule sera attirée par l'eau plutôt que par la surface de la montmorillonite (Xie et al., 2019) : la molécule se désorbe de la surface de la montmorillonite.

IV - 2 - 2 - c. Taux de recouvrement de la surface de la montmorillonite par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sont représentées sur la Figure IV-10 et leur taille est déterminées à l'aide du logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012). Ces molécules s'adsorbent sur la surface de la montmorillonite de manière d'autant plus importante que la chaîne carbonée est longue. Un paramètre intéressant à connaître pour comprendre les modifications de comportement de la montmorillonite face à l'eau est la surface recouverte par les molécules après adsorption : plus la surface est recouverte par les molécules et moins elle est susceptible d'interagir avec l'eau.

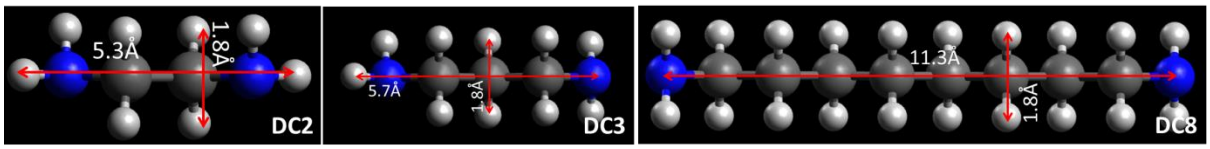


Figure IV-10 - Représentation en vue de dessus des molécules de DC2, DC3 et DC8 avec leurs dimensions déterminées par le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012).

D'après la courbe de désorption de l'eau obtenue par DVS, la surface spécifique moyenne de la montmorillonite est de 633 m²/g. En considérant que les molécules de DC sont rectangulaires, parfaitement linéaires et qu'elles s'adsorbent de façon linéaire et parallèle aux feuillets de la montmorillonite (Smith and Jaffe, 1991) et en monocouche (soit sur 317 m²/g), il est possible d'évaluer la surface recouverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite (Tableau IV-4). La quantité adsorbée considérée est la capacité maximale de la monocouche déterminée par le modèle de Langmuir.

Tableau IV-4 - Paramètres géométriques de l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite.

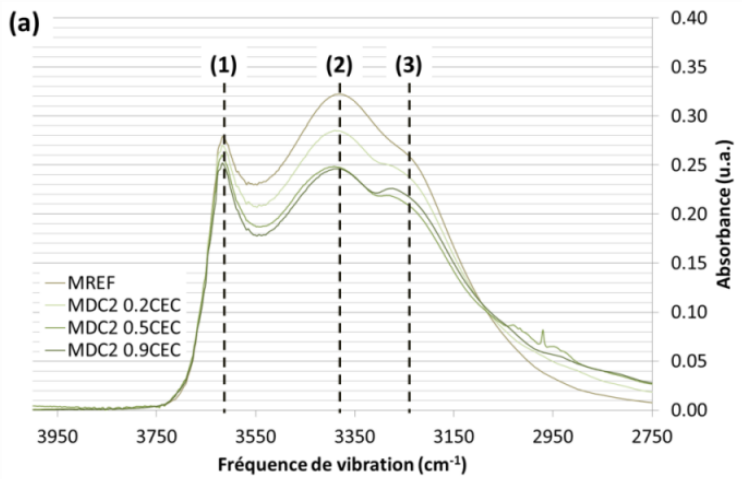
	Surface d'une molécule (m²)	(molécules/g) max.	q_m*10^{-4} (mol/g)	(molécules/g) adsorbées en monocouche	% recouvrement
DC2	$9.5*10^{-20}$	$3.3*10^{21}$	5.5	$3.3*10^{20}$	10%
DC3	$10.3*10^{-20}$	$3.1*10^{21}$	6.6	$4.0*10^{20}$	13%
DC8	$20.3*10^{-20}$	$1.6*10^{21}$	8.7	$5.2*10^{20}$	33%

Le pourcentage de recouvrement de la surface est calculé en divisant le nombre de molécules adsorbées sur la monocouche déterminé par le modèle de Langmuir, par le nombre maximal de molécules qui peuvent être adsorbées. Il apparaît que plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus la surface recouverte est importante. L'adsorption présente un palier à partir d'une certaine concentration pour chaque molécule utilisée : 0.55 mmol/g, 0.66 mmol/g et 0.87 mmol/g pour le DC2, DC3 et DC8 respectivement. Pour ces paliers, le pourcentage de recouvrement de la surface n'est pas de 100%. Il n'est donc pas nécessaire de recouvrir toute la surface de la montmorillonite pour que l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines ne puisse plus se faire et que celle-ci montre une efficacité sur la réduction du gonflement de la montmorillonite (Bourgès and Simon, 2018).

IV - 2 - 3. Etude de l'interaction entre la surface de la montmorillonite et les molécules d'alkyl-α,ω-diamines par IRTF-ATR

L'adsorption des molécules sur les surfaces, en plus des interactions électrostatiques entre les charges positives des molécules et les charges négatives des surfaces, peut se faire par des liaisons hydrogènes avec les groupements Si-OH à la surface de la montmorillonite (Alcañiz-Monge et al., 2010). Ces groupements liés aux alkyl-α,ω-diamines ne sont alors plus disponibles pour former des liaisons hydrogènes avec l'eau. Un moyen de confirmer cette hypothèse est de regarder les spectres obtenus par mesure en Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode de Réflectance Totale Atténuée (ATR) de la montmorillonite non traitée et traitée. Les pics caractéristiques des groupements –OH de l'eau liée à la montmorillonite ainsi que les –OH de la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines sont observés pour établir une comparaison.

Avant l'analyse en IRTF-ATR, les poudres de montmorillonite sont conditionnées à 21°C/25%HR. L'eau adsorbée sur une smectite présente une bande d'adsorption comprise entre 3620 et 3640 cm^{-1} (Sposito and Prost, 1982). Les spectres sont présentés en Fig. Annexes 29 à Fig. Annexes 31. La zone d'analyse intéressante pour observer la modification d'hygrométrie est dans la zone entre 2750 et 4000 cm^{-1} (Figure IV-11). Les spectres sont normalisés (l'intensité est considérée être la même pour tous les spectres) à 977 cm^{-1}.



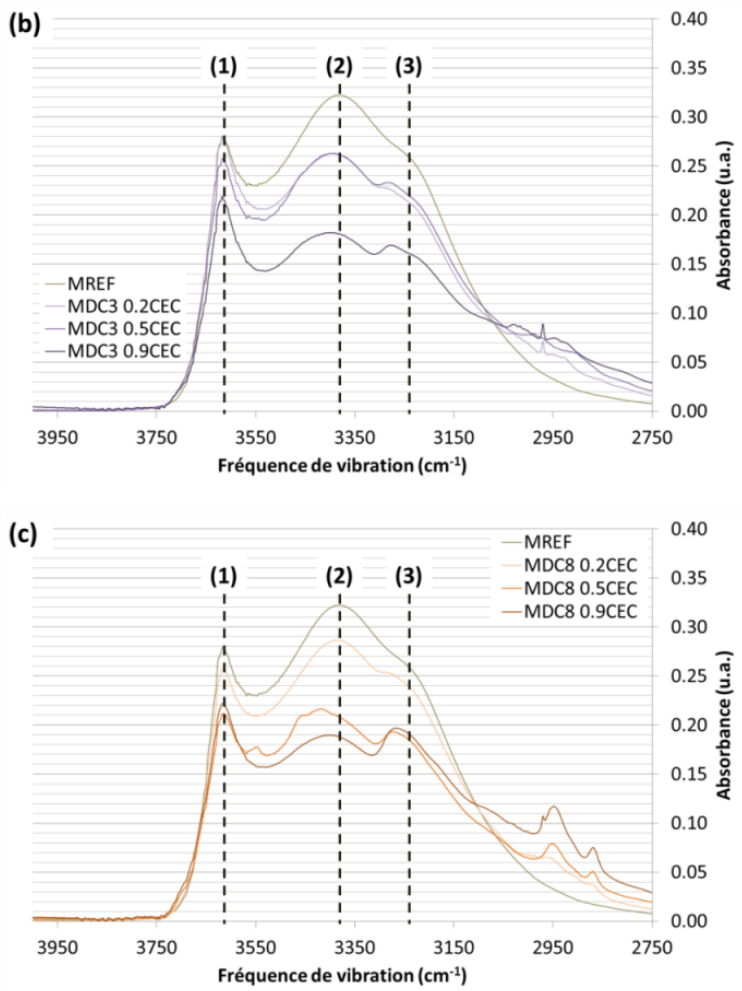


Figure IV-11 - Spectres IRTF-ATR de la montmorillonite traitée au (a) - DC2 ; (b) - DC3 ; (c) - DC8 aux trois concentrations. Zoom sur la zone entre 4000 et 2750 cm^{-1}.

Pour les trois molécules, une diminution globale de l'intensité de l'absorbance des spectres est observée dans la zone entre 2750 et 4000 cm^{-1} qui comporte trois bandes : vers 3615 cm^{-1}, 3380 cm^{-1} et un épaulement vers 3270 cm^{-1}. Ces bandes correspondent respectivement à l'élongation des liaisons O-H de l'eau fortement liée à la montmorillonite, à l'eau faiblement liée à la montmorillonite et à l'eau adsorbée à la surface de la montmorillonite (Bishop et al., 1994). Une diminution de l'intensité de ces bandes implique une diminution de l'eau adsorbée à la surface de la montmorillonite. Donc plus la concentration en alkyl-α,ω-diamine augmente, moins il y a d'eau adsorbée à la surface de la montmorillonite. L'eau s'adsorbant par liaisons hydrogène sur la montmorillonite, la diminution de l'intensité des bandes d'absorption indique une diminution des liaisons hydrogène entre l'eau et la montmorillonite. Ainsi, l'interaction entre la montmorillonite et l'eau est réduite après le traitement, comme nous le verrons dans le paragraphe IV - 3.

IV - 2 - 4. Evaluation du taux d'échange des cations compensateurs de charge par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines

IV - 2 - 4 - a. Taux d'échange mesuré au contact de la cobaltihéxamine

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sont composées de deux têtes $-NH_3^+$ en solution (Figure III-9, p. 95). Ces molécules peuvent agir en tant qu'échangeurs cationiques et venir chasser les cations com-

pensateurs de charge présents initialement sur la montmorillonite (Mortland, 1970). Pour étudier le comportement de la montmorillonite face aux alkyl-α,ω-diamines et évaluer les capacités d'inhibition du gonflement de ces molécules, trois concentrations sont testées. L'évaluation du taux d'échange entre les molécules d'alkyl-α,ω-diamines et les cations compensateurs de charge est réalisée par une mesure de la CEC par la cobaltihéxamine sur les montmorillonites traitées (Figure IV-12).

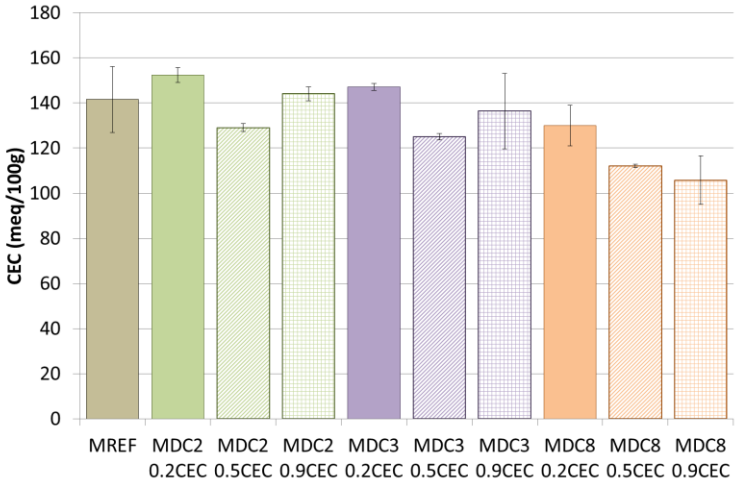


Figure IV-12 - Capacité d'échange cationique de la montmorillonite non traitée et traitée au DC2, DC3 et DC8 à 3 concetrations équivalentes à la CEC de la montmorillonite.

La différence entre la CEC de MDC2 et MDC3 pour toutes les concentrations n'est pas significative par rapport celle de MREF. Une diminution de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite traitée au DC8 est mesurée pour des concentrations équivalentes à 0.5 et 0.9CEC. Cependant, les CEC mesurées sur MDC8 ne correspondent pas à l'échange théorique attendu. La montmorillonite non traitée présente une CEC de 142 meq/100g tandis que la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration équivalent à 0.9CEC présente une CEC de 106 meq/100g. Si 90% des cations échangeables avaient été échangés, la CEC de MDC8 0.9CEC aurait dû être de 14.2 meq/100g. La mesure de la CEC s'effectuant à l'aide de cobaltihéxamine, il est possible que cette molécule ait une meilleure affinité pour la montmorillonite que les molécules d'alkyl-α,ω-diamines, permettant à une proportion non connue de molécules de DC de se désorber au profit de la cobaltihéxamine. De plus, comme vu précédemment, le DC2 se désorbe en solution aqueuse. Ainsi lors du protocole de mesure à la CEC (mise en suspension de la montmorillonite dans une solution aqueuse de cobaltihéxamine), les molécules de DC2 se désorbent facilement au profit des molécules de cobaltihéxamine. Ces dernières vont pouvoir s'adsorber sur les sites précédemment utilisés par les molécules de DC2. Malgré une valeur de CEC plus élevée que celle attendue pour le DC8, une diminution est observée pour MDC8 à une concentration de 0.5 et 0.9CEC. Ainsi, le DC8 est un échangeur cationique de la montmorillonite. Cette observation est cohérente avec les mesures de diffractions des rayons X effectuées sur la montmorillonite traitée : une augmentation de l'espace interfoliaire est observée avec le traitement au DC8 (Figure IV-18, p. 146). Cependant, par la mesure à la cobaltihéxamine, il n'est pas possible de statuer sur le caractère d'échangeur cationique du DC2 et du DC3. De la même manière que pour le DC8, l'espace interfoliaire est modifiée lors du traitement avec ces deux molécules. Le

DC2 et le DC3 appartement à la même famille que le DC8, des mécanismes d'échange similaires doivent s'opérer.

IV - 2 - 4 - b. Taux d'échange obtenu par calcul

La mesure à la cobaltihéxamine n'est donc pas forcément la meilleure manière de déterminer le taux d'échange entre les molécules d'alkyl-α,ω-diamine et les cations compensateurs de charge. Il est possible d'évaluer par calcul théorique, en considérant qu'une charge de molécule échange une charge de cation, le taux d'échange. Le Tableau IV-5 regroupe les quantités adsorbées en meq/100g en molécules d'alkyl-α,ω-diamine sur la montmorillonite pour les 3 concentrations et pour le plateau d'adsorption selon le modèle de Langmuir. En considérant une CEC de la montmorillonite de 142 meq/100g, le taux d'échange calculé est donné dans ce même tableau.

Tableau IV-5 – Quantité en meq/100g en molécules d'alkyl-α,ω-diamines adsorbées sur la montmorillonite aux concentrations théoriques de 0.2, 0.5 et 0.9CEC et au plateau d'adsorption. Pourcentage d'échange calculé.

	DC2		DC3		DC8	
	q_{ads} (meq/100g)	%échange	q_{ads} (meq/100g)	%échange	q_{ads} (meq/100g)	%échange
0.2CEC	11.6	**8.2%**	25.1	**17.7%**	22.9	**16.1%**
0.5CEC	32.9	**23.3%**	50.2	**35.4%**	47.4	**33.4%**
0.9CEC	56.6	**39.8%**	86.4	**60.8%**	84.1	**59.2%**
Plateau ads.	109.8	**77.3%**	132.3	**93.1%%**	173.3	**122.0%**

D'après ces calculs, le DC3 échange pratiquement tous les cations compensateurs de charge au plateau de Langmuir, tandis que le DC8 présente une surcompensation de charge. De plus entre la concentration initiale mise en contact avec la montmorillonite (0.2, 0.5 ou 0.9CEC) et le taux d'échange recalculé à partir de la quantité de molécules adsorbées, une différence est souvent observée. La différence la plus importante est avec le DC2 pour les trois concentrations. Cela montre que toutes les molécules mises en solution ne sont pas adsorbées par la montmorillonite lors de l'interaction.

IV - 2 - 5. Conclusions intermédiaires

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent en monocouche selon le modèle de Langmuir sur la surface de la montmorillonite avec une cinétique et une quantité d'autant plus importante que la longueur de la chaîne carbonée des molécules augmente. En effet, l'affinité entre la montmorillonite et les molécules augmente avec le nombre de carbones dans la molécule. Ce phénomène se produit par une augmentation des interactions de van der Waals entre les chaînes carbonées des molécules et par une diminution de leur solubilité dans l'eau, ce qui diminue leur affinité avec l'eau. Ce dernier paramètre influe sur la désorption des molécules lors de la remise en suspension de la montmorillonite : le DC2 se désorbe légèrement de la montmorillonite tandis que le DC3 et le DC8 restent fixés pour des concentrations initiales inférieures ou égales à la CEC de la montmorillonite. De plus, le recouvrement de la surface par les molécules est d'autant plus important que la longueur de la chaîne carbonée est importante. Il n'est toutefois pas nécessaire de recouvrir toute la surface de la

montmorillonite pour que la saturation en adsorption soit atteinte pour les trois molécules : un recouvrement maximum de 10, 13 et 33% est estimé pour le DC2, DC3 et DC8 respectivement. Le DC8, agit à coup sûr comme un échangeur cationique pour la montmorillonite alors que le DC2 et le DC3 ont une action sans doute similaire mais impossible à montrer à l'aide des mesures traditionnelles de CEC à la cobaltihéxamine. Une évaluation par le calcul du taux d'échange montre que le DC3 échange presque tous les cations compensateurs de charge au plateau de Langmuir tandis que les molécules de DC8 sont présentes en excès par rapport à la CEC de la montmorillonite.

IV - 3. Etude de la sorption de l'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et son impact sur le gonflement de l'argile

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent à la surface de la montmorillonite. Cette partie décrit l'influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des molécules sur la prise en eau de la montmorillonite et le lien entre son gonflement cristallin et dilatation macroscopique. La concentration des molécules en solution est modifiée pour savoir si une concentration minimale, nécessaire et suffisante existe pour réduire le gonflement de la montmorillonite. Trois concentrations sont testées et sont équivalentes à un taux d'échange des cations compensateurs de charges, à savoir 20% (noté 0.2CEC), 50% (0.5CEC) et 90% (0.9CEC). La CEC de la montmorillonite n'est pas dépassée pour ne pas potentiellement annuler toutes les charges de la montmorillonite et perdre ainsi ses propriétés de cohésion reliées aux interactions électrostatiques entre les charges négatives des feuillets et les cations compensateurs de charge. L'évaluation de la prise en eau de la montmorillonite est réalisée par mesure gravimétrique de prise en eau par DVS.

IV - 3 - 1. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur la prise en eau de la montmorillonite

IV - 3 - 1 - a. Mesure de la prise en eau maximale

Quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée et la concentration, l'adsorption d'eau à 90% HR est diminuée (Figure IV-13). Les pourcentages indiqués sur la figure correspondent à la diminution de la prise en eau de la montmorillonite traitée par rapport à la montmorillonite non traitée. Pour une même concentration en molécules, la prise en eau de la montmorillonite diminue avec la longueur de la chaîne carbonée. D'après les données d'adsorption des molécules sur la montmorillonite obtenues en partie IV - 2 - 2. , plus la concentration et la longueur de la chaîne carbonée augmentent, plus la surface recouverte par les molécules est importante (Tableau IV-6).

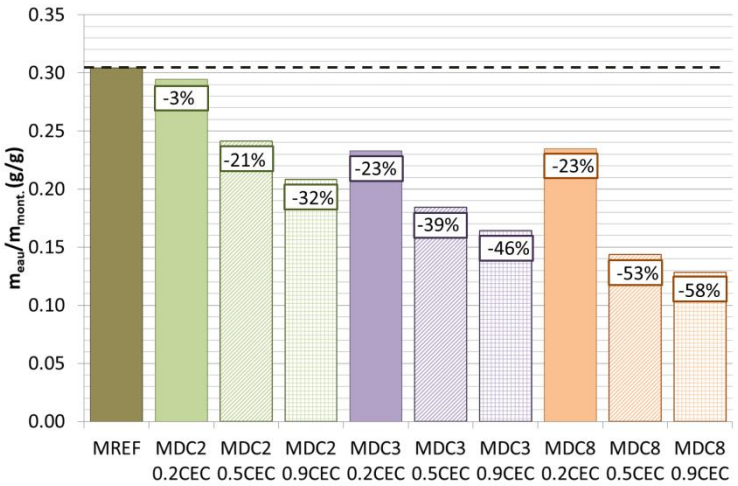


Figure IV-13 - Adsorption d'eau à 90% HR sur les isothermes d'adsorption de l'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des molécules sur le 3ème cycle d'adsorption.

Tableau IV-6 - Quantité adsorbée en alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée et calcul de la surface recouverte par les molécules.

	$q_{ads.}$ (mg/g)			$q_{ads.}*10^{-4}$ (mol/g)			(molécules/g)*10^{20}			% recouvrement		
	DC2	DC3	DC8	DC2	DC3	DC8	DC2	DC3	DC8	DC2	DC3	DC8
0.2CEC	4	9	17	0.58	1.3	1.1	0.35	0.76	0.69	**1.1**	**2.5**	**4.4**
0.5CEC	10	19	34	0.17	1.7	2.4	0.99	1.5	1.4	**3.0**	**4.9**	**9.2**
0.9CEC	17	32	61	0.28	4.3	4.2	1.7	2.6	2.5	**5.1**	**8.5**	**16.2**

Pour rappel, le pourcentage de recouvrement de la surface par les molécules est calculé en divisant le nombre de molécules adsorbées par gramme de montmorillonite par le nombre de molécules pouvant être adsorbées au maximum. Ainsi, plus la surface est recouverte par les molécules et moins elle est accessible à l'eau, donc moins elle en adsorbe. La capacité de la monocouche est de 0.55, 0.66 et 0.87 mmol/g pour DC2, DC3 et DC8 respectivement (voir partie IV - 2 - 2.). Pour une concentration de 0.9CEC en DC2 et DC8, la quantité adsorbée est de 50% de la capacité maximale d'adsorption sur la monocouche tandis que pour DC3, l'adsorption est de 65% de la capacité maximale à 0.9CEC. Le recouvrement de la surface, pour cette concentration, est donc deux fois moins important pour le DC2 et le DC8 et de 35% moins important pour le DC3.

La prise en eau de la montmorillonite et le pourcentage de surface recouverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines sont mis en relation sur la Figure IV-14. Ainsi, plus la surface est recouverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines et moins la montmorillonite est capable d'adsorber l'eau.

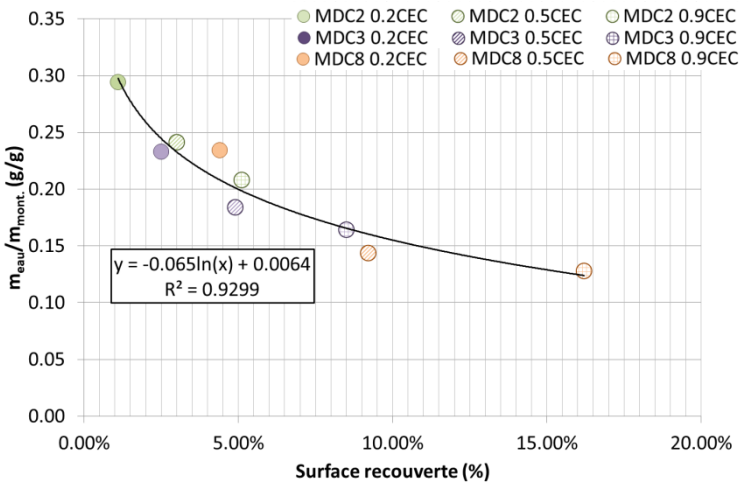
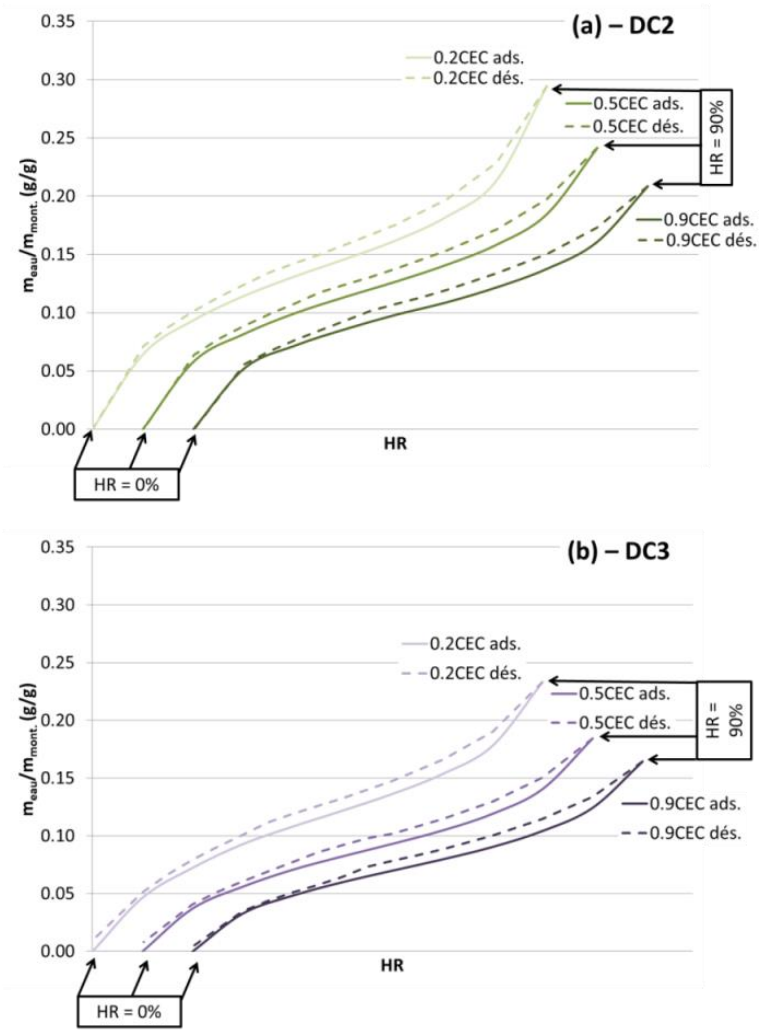


Figure IV-14 - Relation entre la prise en eau de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et le pourcentage de recouvrement de la surface par les molécules.

IV - 3 - 1 - b. Hystérésis entre la branche d'adsorption et de désorption

Les courbes de sorption d'eau sur la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines montrent une hystérésis entre les deux branches (Figure IV-15).



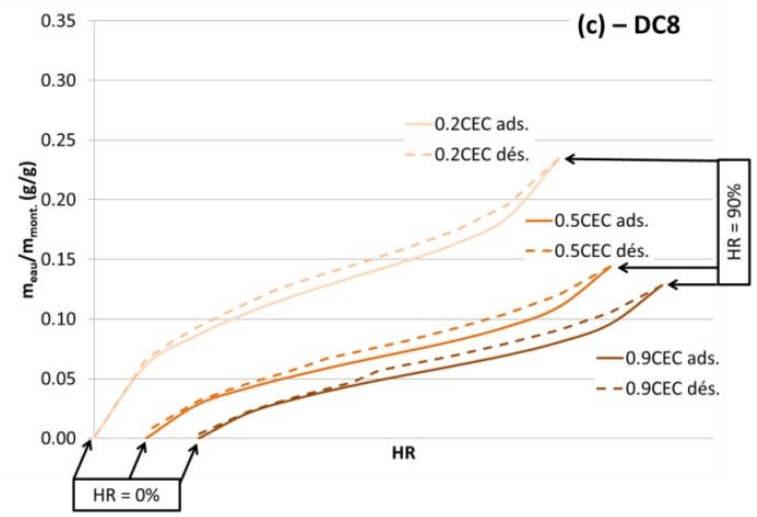


Figure IV-15 - Isothermes de sorption d'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) : DC2 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (b) : MDC3 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (c) : MDC8 0.2, 0.5 et 0.CEC. Courbes en plein = adsorption ; courbes en pointillées = désorption. Décalage des isothermes pour éviter la superposition.

Bien que la prise en eau maximale soit de plus en plus faible avec l'augmentation de la taille de la molécule et de sa concentration (Figure IV-13), la forme de la courbe de sorption reste la même pour les trois molécules et les trois concentrations, à savoir une isotherme de type II avec une hystérésis de type H3, typique des argiles gonflantes (Brunauer et al., 1938). Toutefois, une différence notable entre les différentes hystérésis vient de leur humidité relative de départ (Tableau IV-7).

Tableau IV-7 - Pourcentage d'humidité relative à partir duquel l'hystérésis lors de la sorption d'eau apparaît.

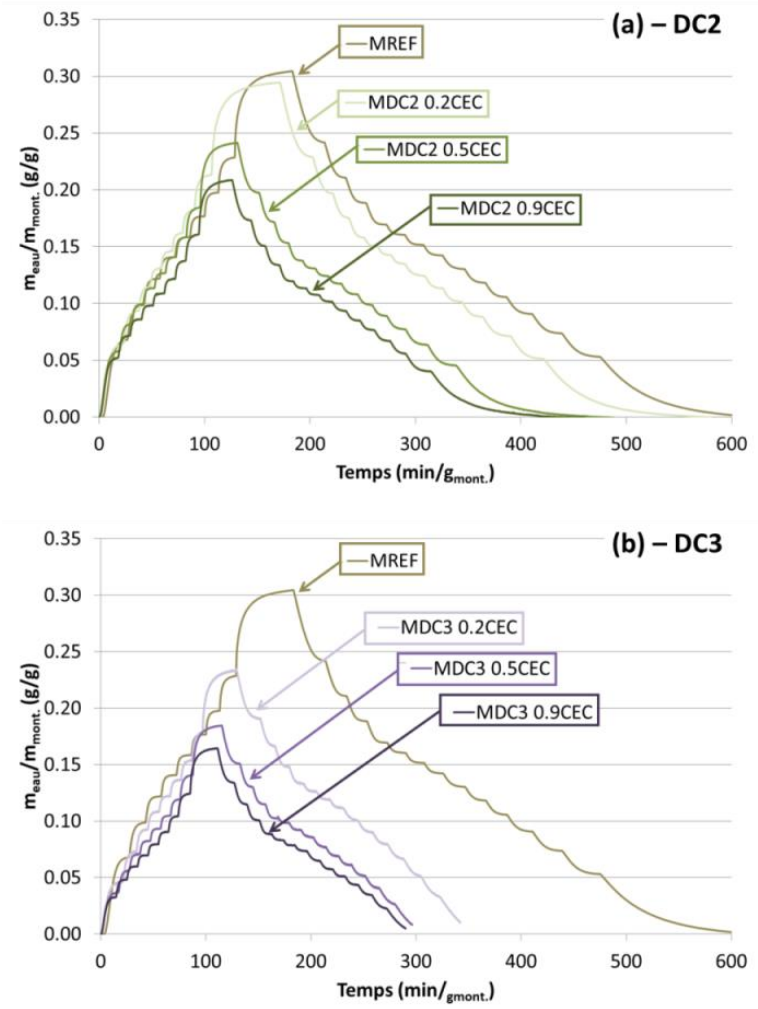
DC2			DC3			DC8		
0.2CEC	**0.5CEC**	**0.9CEC**	**0.2CEC**	**0.5CEC**	**0.9CEC**	**0.2CEC**	**0.5CEC**	**0.9CEC**
10%	10%	10%	10%	20%	20-30%	10-20%	20-30%	30%

L'hystérésis peut être due à la condensation capillaires et à l'adsorption en multicouche de l'eau sur la montmorillonite, ainsi l'hystérésis est reliée à l'énergie nécessaire pour qu'une molécule d'eau puisse pénétrer dans l'espace interfoliaire (Johansen and Dunning, 1957; Mikhail et al., 1979). Avant le début de l'hystérésis, entre 0 et 1 couche d'eau sont adsorbées à la surface de la montmorillonite. Pour la montmorillonite non traitée, l'hystérésis est présente sur toute la gamme d'humidité relative étudiée. Elle est due au gonflement cristallin de la montmorillonite et à l'intercalation de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (Mikhail et al., 1979; Barrer, 1989), indiquant que toutes les molécules d'eau ne sont pas désorbées à basse pression. En effet, entre la montmorillonite séchée à 105°C (température considérée suffisante pour retirer l'eau libre des minéraux argileux) et la montmorillonite conditionnée à 10% HR, une couche d'eau est adsorbée (différence d'espace interfoliaire de 2.5 Å). Ainsi, dès les basses pressions, la montmorillonite non traitée présente une couche d'eau adsorbée. Le gonflement de la montmorillonite est un procédé thermodynamique nécessitant le passage de barrières d'énergie pour qu'il s'enclenche. Ces barrières d'énergies sont dépendantes des cations présents dans les montmorillonites : plus un cation a une affinité importante avec la surface de la montmorillonite/une énergie d'hydratation importante, et plus la barrière d'énergie à franchir pour passer d'un état d'hydratation à un autre, sera importante (Tambach et al., 2006). La

pression de vapeur d'eau nécessaire pour que l'hydratation des cations se fasse doit être plus importante. Nous avons vu précédemment que plus la longueur de la chaîne carbonée était importante, et plus l'adsorption de la molécule, et donc son affinité avec la montmorillonite/avec les autres molécules environnantes était importante. D'après nos résultats, la pression de vapeur d'eau exercée doit être de plus en plus importante à mesure que la longueur de la chaîne carbonée et que la concentration en alkyl-α,ω-diamine augmente. Cela signifie que la barrière d'énergie à franchir pour hydrater la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines est d'autant plus importante que la longueur de la chaîne carbonée et que la concentration en molécules sont importantes : il est de plus en plus difficile d'hydrater l'espace interfoliaire de la montmorillonite à mesure que la concentration ou que la longueur des chaînes carbonées augmentent.

IV - 3 - 1 - c. Cinétique de sorption de l'eau sur la montmorillonite traitée

La cinétique d'adsorption et de désorption de l'eau sur la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines est également modifiée en fonction de la molécule et de la concentration utilisée (Figure IV-16). Afin de comparer les différents traitements entre eux, le temps de sorption est rapporté à la masse initiale de montmorillonite. La désorption requière plus de temps pour être effectuée du fait que plus de paliers sont imposés pour pouvoir appliquer le modèle BET.



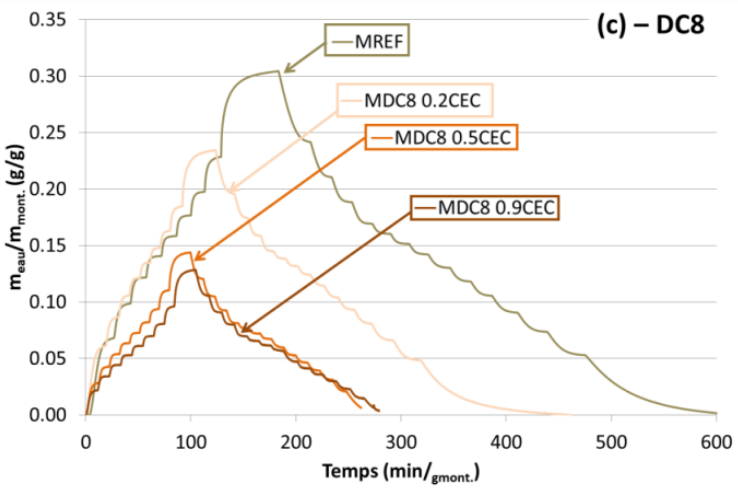


Figure IV-16 - Cinétique de sorption de l'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) : DC2 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (b) : DC3 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (c) : DC8 0.2, 0.5 et 0.9CEC.

Plus la molécule possède une longue chaîne, plus l'eau s'adsorbe rapidement (Figure IV-17). Le lien avec la concentration n'est pas aussi évident car la cinétique de sorption pour atteindre l'adsorption maximale à 90% HR est similaire lorsque les concentrations en alkyl-α,ω-diamines sont de 0.5 et 0.9CEC pour les trois molécules.

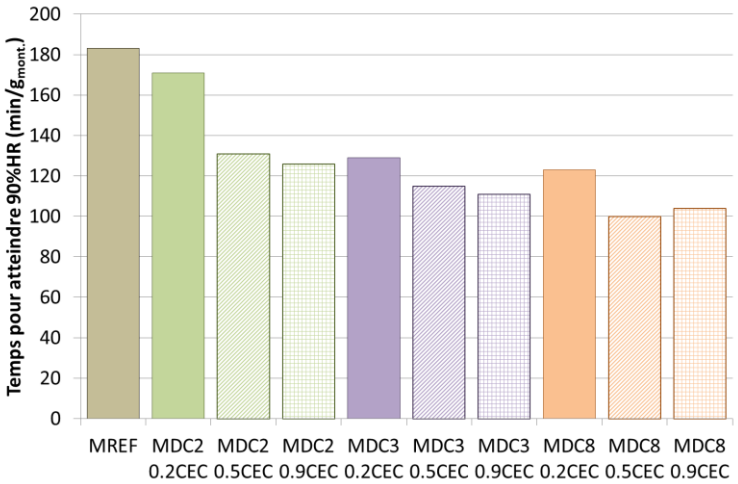


Figure IV-17 - Temps nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption à 90%HR en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des molécules d'alkyl-α,ω-diamines et de leur concentration.

La diminution du temps nécessaire pour atteindre 90% HR indique que l'interaction entre l'eau et la montmorillonite traitée est plus rapide. De plus, la quantité adsorbée diminue avec la longueur de la chaîne carbonée et avec sa concentration. Ainsi, plus l'adsorption de l'eau sur la montmorillonite est rapide et moins elle en adsorbe.

IV - 3 - 2. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur le gonflement cristallin de la montmorillonite

Dans la partie précédente nous avons vu le lien entre la concentration, la longueur de la chaîne carbonée et la prise en eau de la montmorillonite. Suite à cette prise en eau, nous pouvons nous demander si un lien existe entre la concentration, la longueur de la chaîne carbonée et le gonflement cristallin de la montmorillonite. Ce sont ces paramètres qui vont être étudiés dans cette partie.

IV - 3 - 2 - a. La distance basale à basse humidité relative

Dans un premier temps, l'influence de la molécule la distance basale à 105°C est montrée sur la Figure IV-18 – (a). La Figure IV-18 – (b) montre la valeur de la distance basale de la montmorillonite soumise à une hygrométrie de 10% HR avant la mesure en diffraction des rayons X. L'incertitude sur les mesures est de ± 0.1 Å.

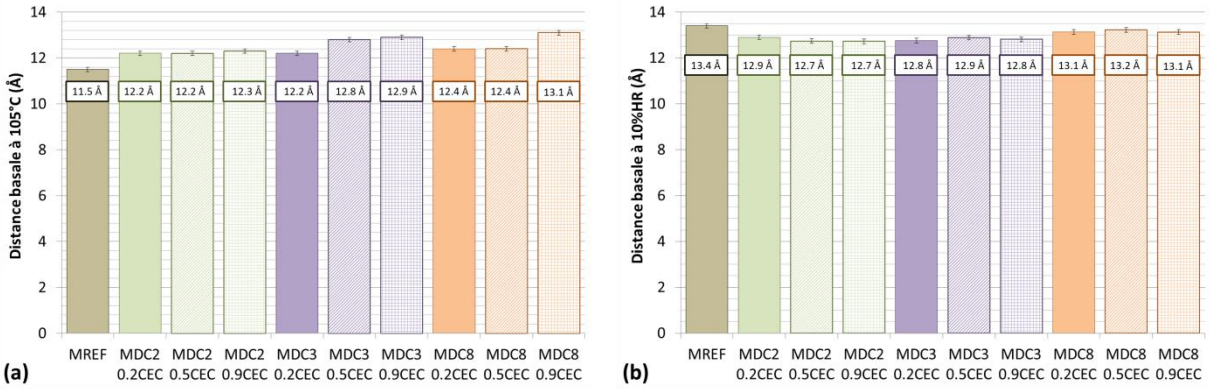


Figure IV-18 – Distance basale de la montmorillonite traitée au alkyl-α,ω-diamines en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration. (a) : mesure à 105°C ; (b) : mesure à 10%HR.

A 105°C, la distance basale de la montmorillonite non traité est plus faible que celle des montmorillonites traitées aux alkyl-α,ω-diamines : une pénétration des molécules dans l'espace interfoliaire a lieu. Cette distance basale est comprise entre 12.2 et 13.1 Å et augmente avec la longueur de la chaîne carbonée et avec la concentration en molécules. Cette augmentation n'est toutefois pas proportionnelle avec la longueur de la chaîne carbonée de la molécule comme lors de l'adsorption d'alkyl-α,ω-amines (amines primaires aliphatiques avec une seule tête azotée $–NH_3^+$) (Laird et al., 1987; Ipek Nakas and Kaynak, 2009). La valeur de la distance basale montre que les molécules d'alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent dans l'espace interfoliaire dans une configuration parallèle aux feuillets. Les deux têtes polaires $–NH_3^+$ s'accrochent sur les surfaces argileuses par interactions électrostatiques avec les charges négatives de part et d'autre de l'espace interfoliaire, créant un pont entre les feuillets (Wangler and Scherer, 2009). Ceci a pour conséquence de rigidifier le système et de limiter le gonflement.

A 10% HR, MDC3 0.5 et 0.9CEC ainsi que MDC8 0.9CEC présentent la même distance qu'à 105°C tandis que les autres montmorillonites présentent une distance basale plus importante à 10% HR qu'à 105°C : MREF, MDC2 0.2, 0.5 et 0.9CEC, MDC3 0.2 et 0.5CEC et MDC8 0.2 et 0.5CEC adsorbent de l'eau à partir de 10% HR. La différence de distance basale entre l'état à 105°C et celui à 10% HR ne permet pas de dire qu'il y a eu une adsorption d'une monocouche d'eau car inférieure à 2 – 2.5 Å, excepté pour MREF qui présente une distance basale décrivant un état mono-hydraté avec une augmentation de 2 Å entre l'état à 105°C et celui à 10% HR (Laird, 2006).

IV - 3 - 2 - b. Amplitude du gonflement cristallin de la montmorillonite

La montmorillonite non traitée (MREF) présente un gonflement cristallin de 5.1 Å entre les humidités relatives de 10 et 95% HR (Figure IV-19 et Tableau IV-8) avec une incertitude sur chaque mesure de ± 0.2 Å.

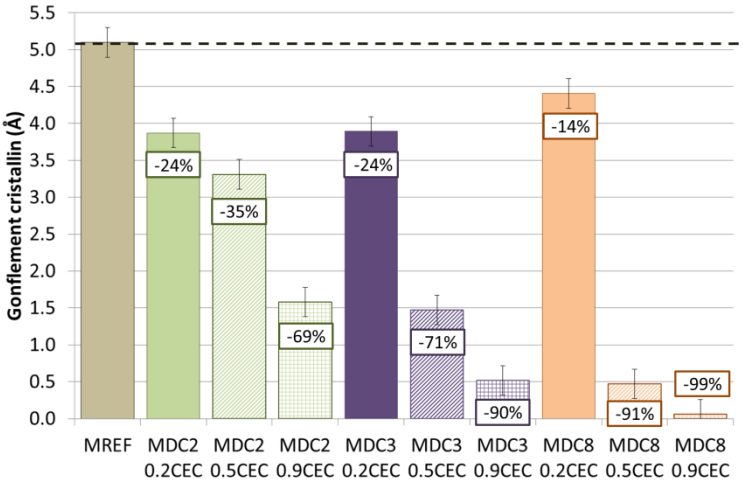


Figure IV-19 - Gonflement cristallin (entre 10 et 95%HR) de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule (mesure par DRX).

Tableau IV-8 - Gonflement cristallin de la montmorillonite en fonction de la molécule et de la concentration utilisées.

	MREF	MDC2			MDC3			MDC8		
Concentration par rapport à la CEC	-	0.2	0.5	0.9	0.2	0.5	0.9	0.2	0.5	0.9
Gonflement cristallin (Å)	5.1	3.9	3.3	1.6	3.9	1.5	0.5	4.4	0.5	0.1

Le gonflement de la montmorillonite non traitée correspond à une prise en eau de deux couches d'eau (Laird, 2006). Pour MDC2 0.2 et 0.5CEC ainsi que pour MDC3 0.2CEC et MDC8 0.2CEC, le gonflement indique qu'il y a eu adsorption d'au moins une monocouche d'eau entre les deux humidités, ce qui n'est pas le cas pour MDC2 0.9CEC, MDC3 0.5 et 0.9CEC ainsi que pour MDC8 0.5CEC. La mesure de la distance basale étant une moyenne sur une surface d'analyse, il est possible que l'eau ne s'adsorbe pas de manière uniforme sur toute la surface de la montmorillonite. Des cations échangeables encore présents entre les feuillets de la montmorillonite peuvent s'hydrater et former des sphères d'hydratation à certains endroits, tandis qu'à d'autres, les molécules d'alkyl-α,ω-diamines étant présentes, le gonflement est réduit. Ces valeurs moyennées donnent ainsi la valeur finale mesurée pour le gonflement cristallin, données dans le Tableau IV-8.

Pour la concentration équivalente à 0.2CEC, la longueur de la chaîne carbonée n'a pas d'influence sur la réduction du gonflement : similaire entre le DC2 et le DC3 et moins importante pour le DC8 par rapport au DC2 et DC3. Pour les concentrations équivalentes à 0.5CEC et 0.9CEC, une diminution du gonflement avec la longueur de la chaîne carbonée est notée. Ainsi, le paramètre de la concentration et celui de la longueur de la chaîne carbonée ont une importance sur le taux de gonflement cristallin de la montmorillonite et est d'autant plus important à partir d'une concentration équivalente à 50% du taux d'échange de la montmorillonite.

L'inhibition du gonflement cristallin est totale pour une concentration de 0.9CEC en DC8. Mais des performances intéressantes sur la réduction du gonflement apparaissent d'ores et déjà pour une concentration en DC2 de 0.9CEC, en DC3 de 0.5 et de 0.9CEC et en DC8 de 0.5CEC. Il apparaît alors qu'il n'est pas forcément nécessaire de mettre une concentration importante en alkyl-α,ω-diamine pour que la réduction du gonflement cristallin soit intéressante. Cela implique que toutes les charges théoriques n'ont pas besoin d'être compensées par les alkyl-α,ω-diamines pour que la réduction du gonflement de la montmorillonite soit possible.

IV - 3 - 2 - c. Relation entre prise en eau, surface recouverte et gonflement cristallin

La Figure IV-20 montre les surfaces spécifiques des montmorillonites traitées aux alkyl-α,ω-diamines aux trois concentrations. Elles sont déterminées par la méthode BET pour une humidité relative entre 5 et 35% pour la sorption de l'eau et une pression relative P/P_0 entre 0.05 et 0.35 pour la sorption de l'azote.

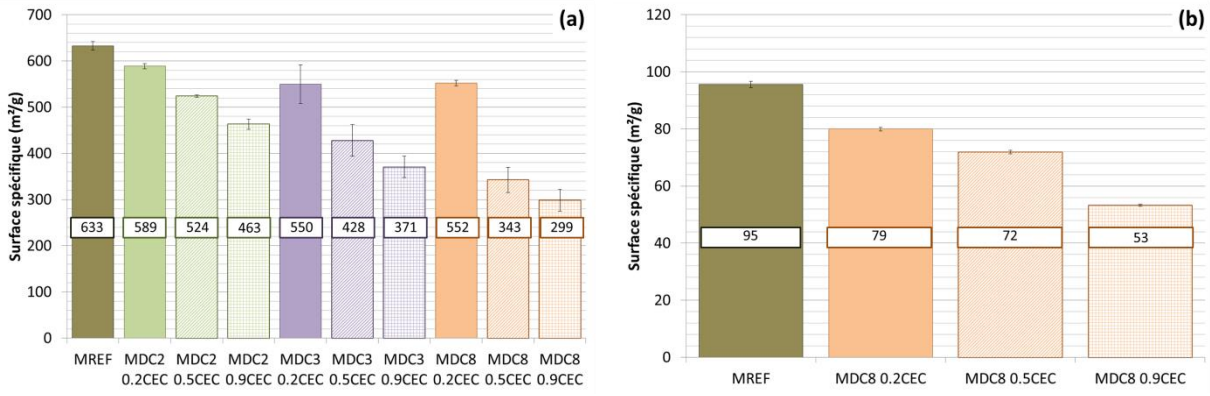


Figure IV-20 - Surfaces spécifiques de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) – déterminée à partir des courbes de désorption de l'eau entre 35 et 5%HR ; (b) – déterminée à partir des courbes de désorption de l'azote entre 0.35 et 0.05 P/P_0.

La surface spécifique mesurée à l'eau et à l'azote diminue une fois la montmorillonite traitée. Cette diminution est d'autant plus importante que la molécule est longue ou concentrée. Cela indique que les molécules d'alkyl-α,ω-diamines occupent d'autant plus de sites d'adsorption initialement occupés par l'eau ou l'azote, que la chaîne carbonée est longue et/ou que la concentration est élevée. Pour MDC8 0.9CEC, la surface spécifique mesurée à l'azote est de 53 m²/g tandis que celle mesurée à l'eau est de 299 m²/g. En considérant que l'azote ne s'adsorbe que sur les surfaces externes de la montmorillonite, la différence de 243 m²/g indique que l'eau s'adsorbe également sur des surfaces internes de la montmorillonite, ou du moins sur des surface non accessibles par les molécules d'azote.

La surface spécifique mesurée à l'eau est directement liée à la masse d'eau adsorbée par la montmorillonite (paramètre nécessaire pour calculer la surface spécifique). Ainsi, cette quantité d'eau adsorbée diminue avec la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en molécule. Cette diminution est corrélée à celle du gonflement cristallin de la montmorillonite comme montré sur la Figure IV-21.

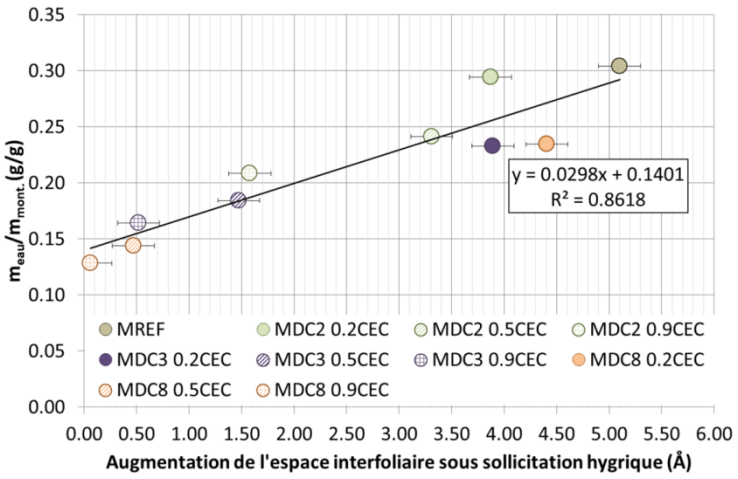


Figure IV-21 - Prise en eau de la montmorillonite à 90% HR (mesure par DVS) en fonction de son gonflement cristallin à 95% HR (mesure par DRX).

Une absence de gonflement cristallin telle que pour le MDC8 0.9CEC ne signifie pas nécessairement une absence de prise en eau : l'eau s'adsorbe sur les surfaces internes et externes de la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC sans que gonflement cristallin s'enclenche.

L'adsorption des molécules d'alkyl-α,ω-diamines limite l'adsorption d'eau comme montré par les mesures de surface spécifique. Ainsi, le dernier paramètre à mettre en corrélation avec le gonflement cristallin de la montmorillonite est celui de la proportion de surface recouverte par les molécules (Figure IV-22).

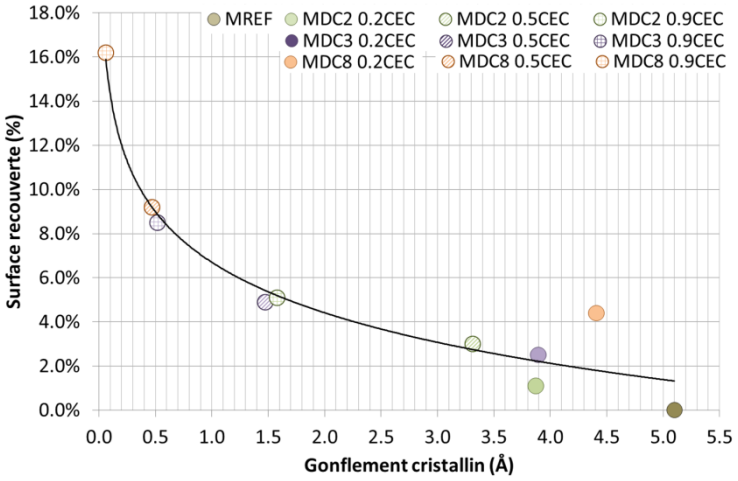


Figure IV-22 - Surface de la montmorillonite recouverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines en fonction du gonflement cristallin.

Ainsi, plus la surface est recouverte de molécules et plus le gonflement cristallin de la montmorillonite est réduit. Ainsi, les molécules s'adsorbent sur la surface de la montmorillonite, diminuant la possibilité aux molécules d'eau de pouvoir s'y adsorber. Par conséquent, le gonflement de la montmorillonite est réduit de manière d'autant plus importante que la surface est recouverte de molécules.

IV - 3 - 3. Influence de la lixiviation sur le gonflement cristallin de la montmorillonite

Précédemment, nous avons vu que les molécules de DC2 se désorbent même à faible concentration, tandis que les molécules de DC3 et de DC8 ne se désorbent que très peu de la montmorillonite lorsque que la concentration initiale est inférieure à la CEC de l'argile. Ces résultats vont avoir un impact sur le comportement de la montmorillonite lors d'une sollicitation hygrique suite à une lixiviation. La Figure IV-23 montre le gonflement cristallin de la montmorillonite traitée au DC2, DC3 et DC8 à une concentration équivalente à 0.9CEC avant et après la lixiviation.

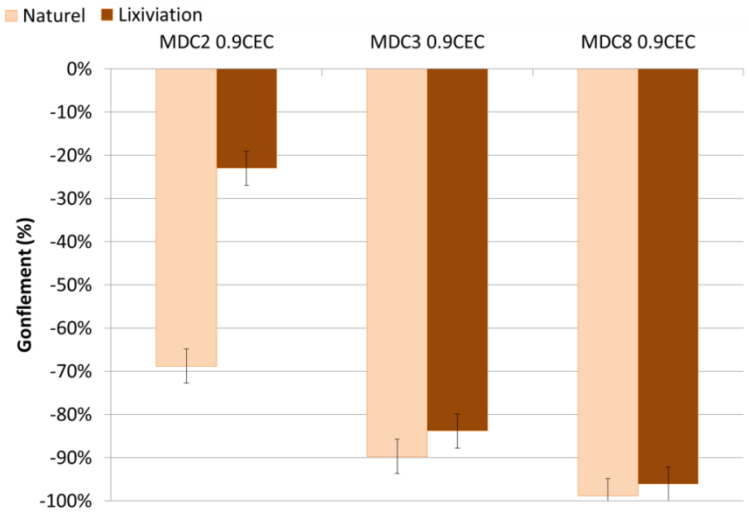


Figure IV-23 - Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines à une concentration de 0.9CEC avant (« naturel ») et après (« lixiviation ») les sollicitations hydriques.

Avant lixiviation de la poudre, 70% du gonflement est inhibé avec le DC2. Après la lixiviation, seulement 20% du gonflement est inhibé. La désorption des molécules de DC2 implique une diminution de l'efficacité du traitement à la concentration de 0.9CEC. Le gonflement de MDC3 0.9CEC est réduit de 90 ± 4% avant lixiviation et de 84 ± 4% après lixiviation. Celui de MDC8 0.9CEC est réduit de 99 ± 4% avant et de 96 ± 4% après la lixiviation. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de désorption montrées précédemment où les molécules de DC3 et de DC8 ne se désorbent pas de la montmorillonite pour les concentrations inférieures ou égales à sa CEC. Par conséquent, le gonflement cristallin de MDC3 et MDC8 0.9CEC n'est pas impacté par la lixiviation : le traitement est toujours efficace après la lixiviation. C'est un point positif vis-à-vis de la durabilité du traitement sur le long terme. Ces produits pourraient alors être utilisés dans les cas où l'eau sous forme liquide (ruissellement, eau de pluie) est inévitable.

IV - 3 - 4. Influence de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des alkyl-α,ω-diamines sur la dilatation macroscopique de la montmorillonite

A l'instar du gonflement cristallin, la dilatation macroscopique est également impactée par l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines (Chapitre III). L'influence de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en molécules organiques est étudiée dans cette partie. La microstructure (porosité et répartition porale) des éprouvettes de montmorillonite/sable/alkyl-α,ω-diamines et l'amplitude

de la dilatation sous sollicitation hygrique entre 30 et 90% HR sont mesurées. La prise en eau et la dilatation des éprouvettes sont mises en corrélation.

IV - 3 - 4 - a. Microstructure des éprouvettes

La porosité accessible au mercure (pores de diamètre supérieurs à 3.6 nm) (Figure IV-24) ainsi que sa distribution (Figure IV-25) sont modifiées avec le traitement aux alkyl-α,ω-diamines.

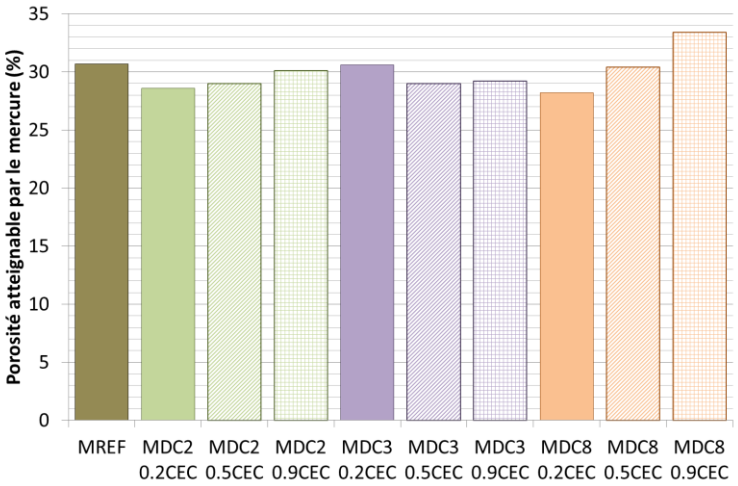


Figure IV-24 - Porosité accessible au mercure (%) en fonction de la molécule utilisée et de sa concentration.

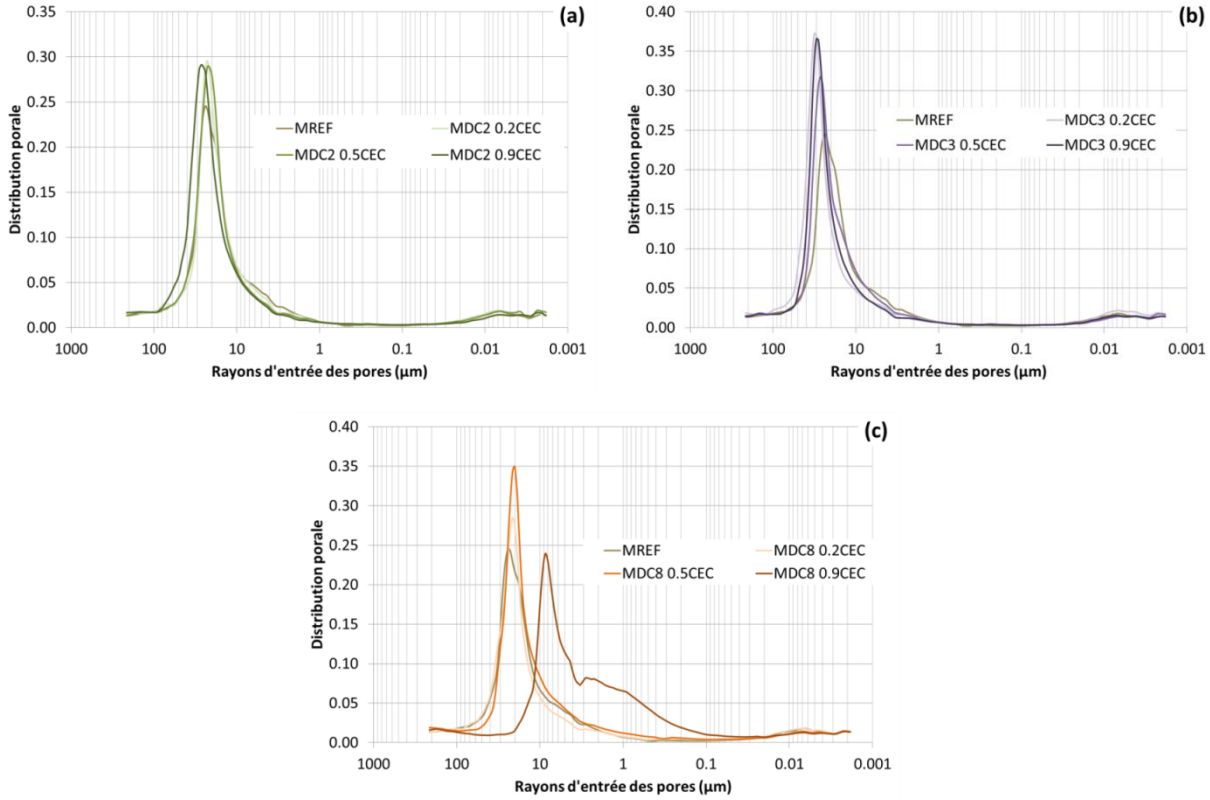


Figure IV-25 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite/sable et (a) – DC2, (b) – DC3 et (c) – DC8 à différentes concentrations en molécules.

Ces valeurs montrent que les molécules utilisées impactent la microstructure des éprouvettes de sable/montmorillonite/DC. Une augmentation de la porosité avec la concentration en DC2 est mesurée tandis que pour le DC3, le comportement inverse a lieu.

IV - 3 - 4 - b. Dilatation macroscopique des éprouvettes

La dilatation macroscopique d'éprouvettes manufacturées de montmorillonite/sable/alkyl-α,ω-diamine dont les proportions sont données dans le Tableau II-8 (p. 73), est montrée en Figure IV-26. La dilatation est mesurée en enceinte climatique sous humidité relative imposée selon des cycles entre 30 et 90% HR. La dilatation est mesurée en continu à l'aide de capteurs de déplacement de type LVDT sur au moins deux éprouvettes de chaque formulation. La valeur montrée sur la Figure IV-26 correspond à la différence entre la valeur maximale (valeur à 90% HR) et minimale (valeur à 30% HR) de la dilatation sur le premier cycle d'humidification/séchage.

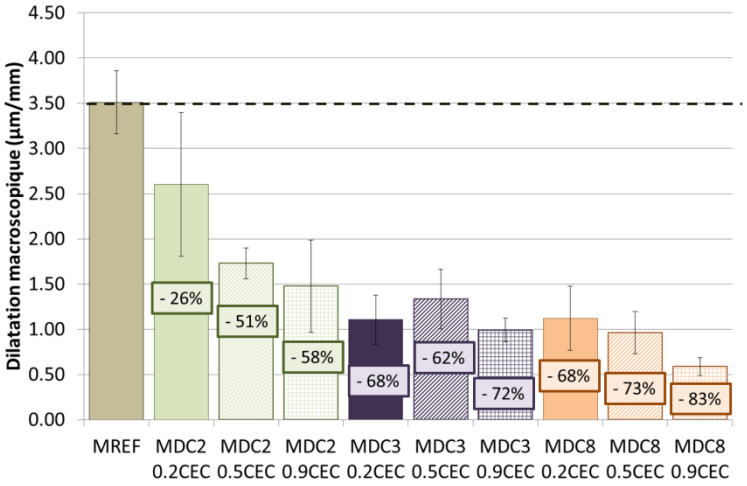


Figure IV-26 – Dilatation macroscopique de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule.

La dilatation moyenne mesurée sur les éprouvettes est la suivante :

- MREF : 3.5 µm/mm ;
- MDC2 : 2.6, 1.7 et 1.5 µm/mm pour 0.2, 0.5 et 0.9CEC ;
- MDC3 : 1.1, 1.3 et 1.0 µm/mm pour 0.2, 0.5 et 0.9CEC ;
- MDC8 : 1.1, 1.0 et 0.6 µm/mm pour 0.2, 0.5 et 0.9CEC.

La différence de dilatation n'est pas significative entre la montmorillonite non traitée et celle traitée au DC2 à une concentration de 0.2CEC. Pour les autres concentrations en DC2 et les autres molécules, pour toutes les concentrations, la différence de dilatation par rapport à la référence est significative. Il y a une nette diminution de la dilatation des éprouvettes à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente. Pour le traitement au DC8, l'augmentation de la concentration permet également de réduire de manière significative la dilatation des éprouvettes. De même que pour le gonflement cristallin, plus la longueur de la chaîne carbonée et la concentration en molécule est élevée et plus la dilatation des éprouvettes est réduite. Une diminution de la dilatation de 83% par rapport aux éprouvettes non traitées est mesurée pour les éprouvettes traitées au DC8 une concentration de 0.9CEC.

IV - 3 - 4 - c. Lien entre la prise en eau et la dilatation macroscopique

Le lien entre la dilatation macroscopique et la prise en eau de la montmorillonite est montré en Figure IV-27. Bien qu'il y ait une relation entre ces deux paramètres, les mesures ne sont pas effectuées à la même échelle ni sur les mêmes matériaux : la prise en eau est réalisée sur de la poudre de montmorillonite tandis que la dilatation macroscopique est mesurée sur les éprouvettes. Ainsi, la prise en eau n'est pas le seul facteur à prendre en compte dans la dilatation des éprouvettes. La répartition des agrégats, de la porosité, l'assemblage des grains les uns par rapport aux autres ont une influence sur la dilatation des éprouvettes de montmorillonite/sable/alkyl-α,ω-diamines.

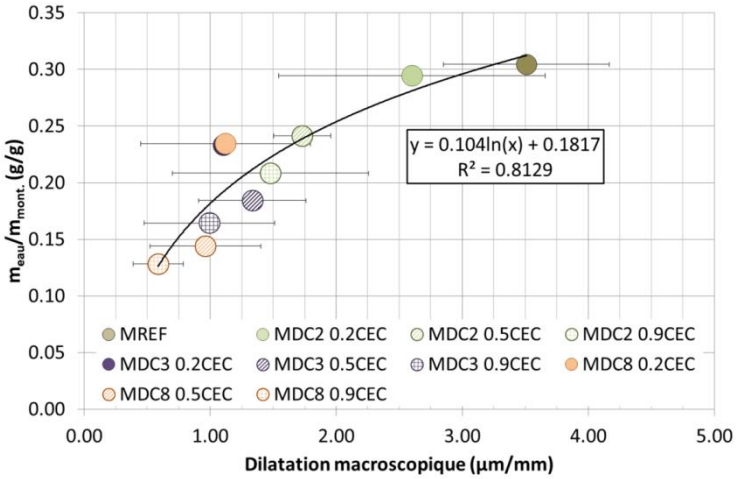


Figure IV-27 - Prise en eau de la montmorillonite à 90% HR (mesure par DVS) en fonction sa dilatation macroscopique à 90% HR.

IV - 3 - 5. Conclusions intermédiaires

Plus la surface de la montmorillonite est couverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines, moins l'eau peut s'y adsorber, ce qui a pour conséquence de diminuer le gonflement de la montmorillonite. La surface est probablement rendue plus hydrophobe (voir le Chapitre V). De plus, les molécules d'eau arrivent à atteindre les surfaces internes de la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC sans que le gonflement cristallin ne soit enclenché. Il devient de plus en plus difficile d'hydrater l'espace interfoliaire de la montmorillonite à mesure que la chaîne carbonée augmente. Ce résultat laisse présager d'une perméabilité à la vapeur d'eau, propriété intéressante dans le domaine de la construction en terre crue. Une fois les molécules de DC3 et DC8 adsorbées, elles restent fixées à la montmorillonite pour des concentrations en solution inférieures à la CEC. Cela annonce une durabilité du traitement également intéressante dans ce domaine.

IV - 4. L'octan-1,8-diamine (DC8) sur l'illite et la kaolinite

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que le DC8 est la molécule la plus efficace pour réduite le gonflement de la montmorillonite aux différentes échelles. Un matériau à base de terre naturelle n'est pas uniquement constitué de montmorillonite, il peut contenir également de l'illite et de la kaolinite. Ainsi, pour s'assurer que la molécule de DC8 ne présente pas d'effets secondaires sur

ces phases minérales, des tests d'adsorptions du produit, suivi par des tests de gonflement à l'échelle cristalline et macroscopique sont réalisés sur des échantillons d'illite et de kaolinite.

IV - 4 - 1. Sorption du DC8 sur l'illite et la kaolinite

Afin de comparer avec la montmorillonite, la concentration en DC8 utilisée correspond à un échange théorique de la CEC de 20 et de 90%. La CEC de l'illite, de la kaolinite et de la montmorillonite et les concentrations des solutions de DC8 et la surface spécifique sont données dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 - Capacité d'échange cationique de l'illite, de la kaolinite et de la montmorillonite, concentration en DC8 associées et surface spécifique déterminée par sorption d'eau.

	Montmorillonite	Illite	Kaolinite
CEC (meq/100g)	102.1 ± 6.1	20.3 ± 1.3	2.3 ± 0.1
DC8 0.2CEC (g/L)	0.44	0.084	0.0095
DC8 0.9CEC (g/L)	1.99	0.38	0.043
Surface spécifique (m²/g)	633 ± 9	182 ± 13	30 ± 14

La préparation des échantillons d'illite et de kaolinite traités au DC8 se fait de la même manière que pour la montmorillonite : les solutions aqueuses de DC8 sont préparées à la concentration adéquate puis le minéral argileux est ajouté dans un ratio solide/liquide (g/L) de 30 (9.0 g de minéral argileux dans 0.300 L de solution). Une agitation de 24h sur table d'agitation va-et-vient, puis une centrifugation à 10000 tr/min pendant 20 minutes à 20°C sont réalisées. La solution est analysée à l'aide du COT-mètre. La Figure IV-28 montre l'adsorption du DC8 sur la kaolinite, l'illite et la montmorillonite pour les concentrations équivalentes à 0.2 et 0.9CEC.

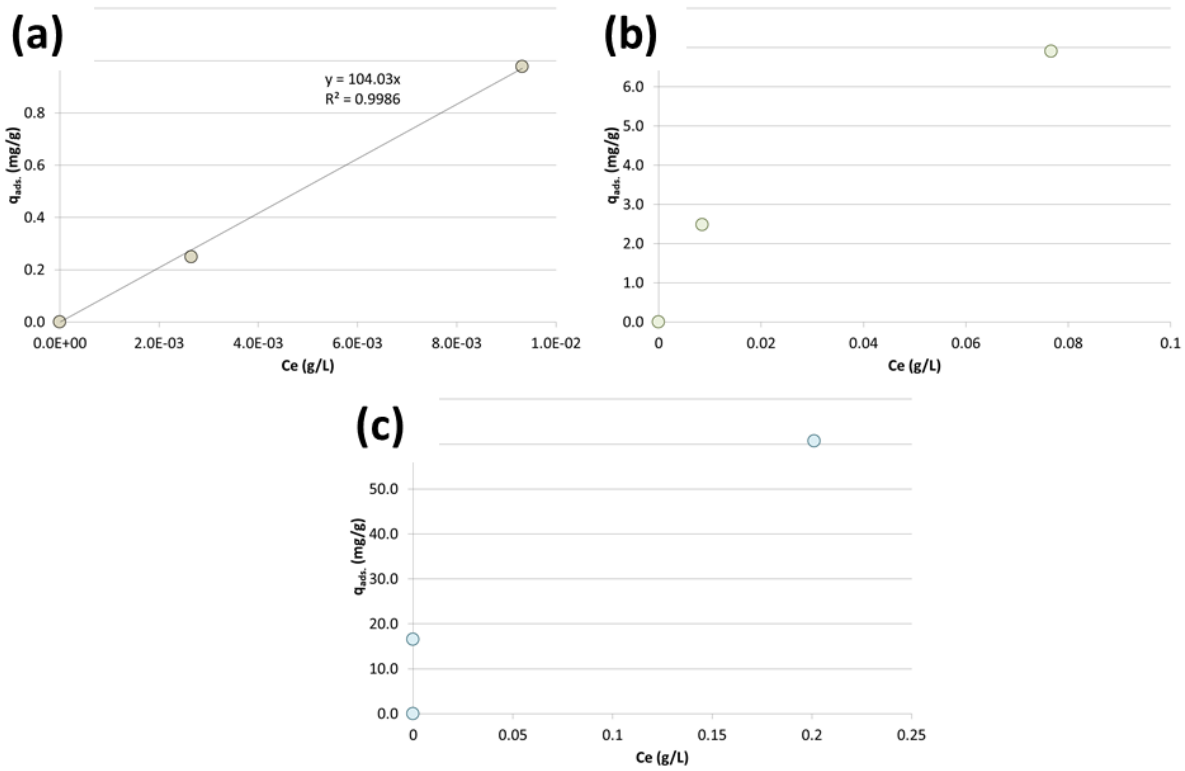


Figure IV-28 – Adsorption du DC8 sur (a) la kaolinite, (b) l'illite et (c) la montmorillonite aux concentrations équivalentes à 0.2 et 0.9CEC de chaque minéral argileux.

Pour l'illite et la kaolinite, la totalité des molécules mises en solution ne sont pas adsorbées car il reste des molécules dans la solution analysée après contact avec ces minéraux. Ce n'est pas le cas pour la montmorillonite traitée à une concentration équivalente à 20% de la CEC. Les molécules de DC8 s'adsorbent à la surface de l'illite et de la kaolinite, et ce, même si la kaolinite ne présente pas d'espace interfoliaire et une capacité d'échange quasi-nulle et que l'illite possède un espace interfoliaire de dimension fixe et occupé par des ions K^+ déshydratés. On peut en déduire que les interactions se font essentiellement par les surfaces externes. De même que pour la montmorillonite (voir partie IV - 2 - 2 - c.), le pourcentage de surface recouverte de l'illite et de la kaolinite par les molécules de DC8 est présenté dans le Tableau IV-10. La capacité d'échange cationique et la surface spécifique du minéral argileux sont des paramètres reliés : plus la surface est importante, plus la CEC est importante (également montré par Curtin and Smillie (1976)). Plus la concentration en DC8 augmente, plus la quantité adsorbée augmente et plus la surface de l'argile recouverte par le DC8 augmente.

Tableau IV-10 - Recouvrement de la surface des minéraux argileux par les molécules de DC8 et surface spécifique (m²/g) déterminée via la courbe de désorption de l'eau obtenue par DVS.

	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
0.2CEC	1.2%	2.2%	4.4%
0.9CEC	5.6%	6.4%	16.2%
SSA (*DVS*) (m²/g)	30 ± 14	182 ± 13	633 ± 9
SSA (*BET*) (m²/g)	8.6 – 25.8 (Clausen and Fabricius, 2000; Dogan et al., 2006; Aparicio et al., 2009; Kwon et al., 2019)	90 – 105 (Gregg and Langford, 1977; Kahr and Madsen, 1995; Konan et al., 2007)	90 (Le Forestier et al., 2010)

IV - 4 - 2. Adsorption de l'eau sur l'illite et la kaolinite traitées au DC8

Le DC8 s'adsorbe sur l'illite et la kaolinite. Cette adsorption de molécules organiques peut avoir un impact sur l'adsorption d'eau du minéral argileux traité, comme pour la montmorillonite. Avant le traitement, la montmorillonite est le minéral argileux qui adsorbe le plus d'eau avec près de 30% de sa masse. L'illite adsorbe environ 20% de sa masse tandis que la kaolinite adsorbe 1.8% de sa masse, par rapport à leur masse à 0% HR (Figure IV-29).

Alors que le traitement au DC8 diminue l'adsorption d'eau sur la montmorillonite, le recouvrement de la surface de la kaolinite par les molécules de DC8 (Tableau IV-10) n'impacte pas la prise en eau de la kaolinite qui reste de l'ordre de 2%. L'illite quant à elle montre une faible diminution de prise en eau alors que la concentration en DC8 augmente. Il semble donc que l'effet de la présence des cations compensateurs de charge sur l'interaction avec le DC8 soit prédominant par rapport à celui du recouvrement de la surface. cations interfoliaires (Güven, 1992). Ainsi, par l'absence de cations interfoliaire, la prise en eau est limitée.

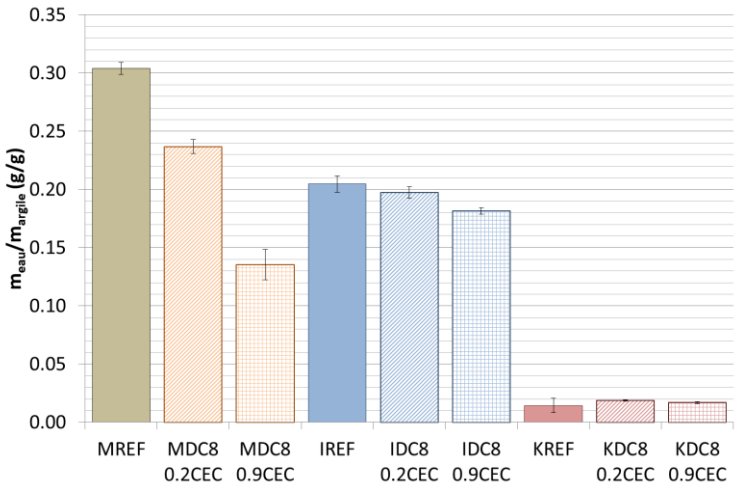


Figure IV-29 - Prise en eau à 90% HR de la montmorillonite, de l'illite et de la kaolinite en fonction de la concentration en DC8 utilisée : 0.2 et 0.9CEC de chaque minéral argileux.

En effet, moins il y a de cations compensateurs de charge (d'une CEC de 102.1 meq/100g à 2.3 meq/100g pour la kaolinite) et moins la diminution de la prise en eau est importante. Le processus de gonflement des minéraux argileux démarre par l'adsorption d'eau sur les

IV - 4 - 3. Gonflement cristallin de l'illite et la kaolinite

La distance basale de l'illite et de la kaolinite traitées au DC8 à 10 et 95% HR est montrée en Figure IV-30. Les mesures sont réalisées par DRX sous film Kapton®, comme pour la montmorillonite.

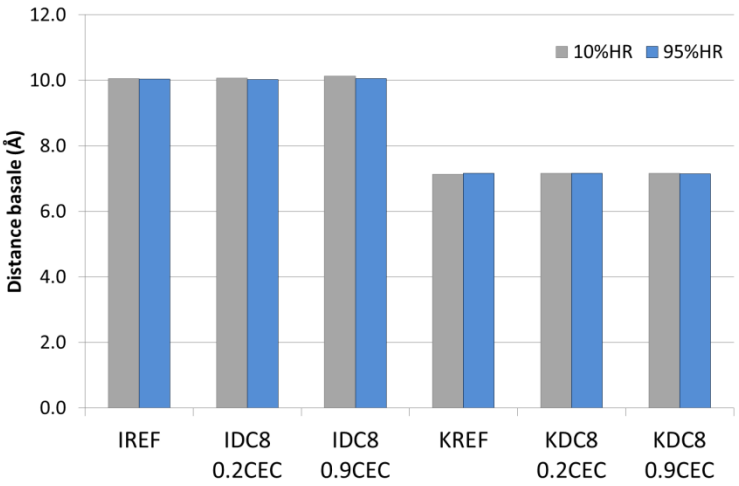


Figure IV-30 – Distance basale de l'illite et de la kaolinite à 10 et 95%HR.

L'illite non traitée présente une distance basale de 10 Å tandis que celle de la kaolinite non traitée est de 7 Å, ce qui est attendu pour ces deux minéraux argileux (Caillère et al., 1982). L'utilisation de DC8 n'a aucune influence sur la distance basale, quelle que soit l'humidité relative ambiante pour l'illite et la kaolinite. Il semble donc que les molécules de DC8 ne pénètrent pas l'espace interfoliaire de l'illite : l'interaction entre les feuillets argileux et les cations interfoliaires potassiques est favorable par rapport à une interaction avec les molécules de DC8. De même pour la kaolinite, les liaisons hydrogènes entre les feuillets sont privilégiées par rapport à la liaison avec le DC8. Les molécules de DC8 restent sur les surfaces externes de ces deux minéraux argileux, contrai-

rement à l'interaction avec la montmorillonite faisant intervenir son espace interfoliaire et ses cations compensateurs de charge.

IV - 4 - 4. Dilatation macroscopique des éprouvettes d'illite et kaolinite

L'illite et la kaolinite ne présentent pas de gonflement cristallin et les molécules de DC8 n'ont pas d'impact positif ou négatif sur celui-ci. La dilatation macroscopique met en jeu d'autres processus que le gonflement cristallin (impact de la microstructure, des interfaces argile/sable, argile/eau, sable/eau). Pour évaluer l'impact macroscopique d'un ajout de DC8 sur des éprouvettes contenant de la kaolinite ou de l'illite, la dilatation isotherme entre 30 et 90% HR sur 3 cycles successifs d'humidification/séchage est mesurée dans la chambre environnementale précédemment décrite. Les résultats des cycles sont montrés sur la Figure IV-31.

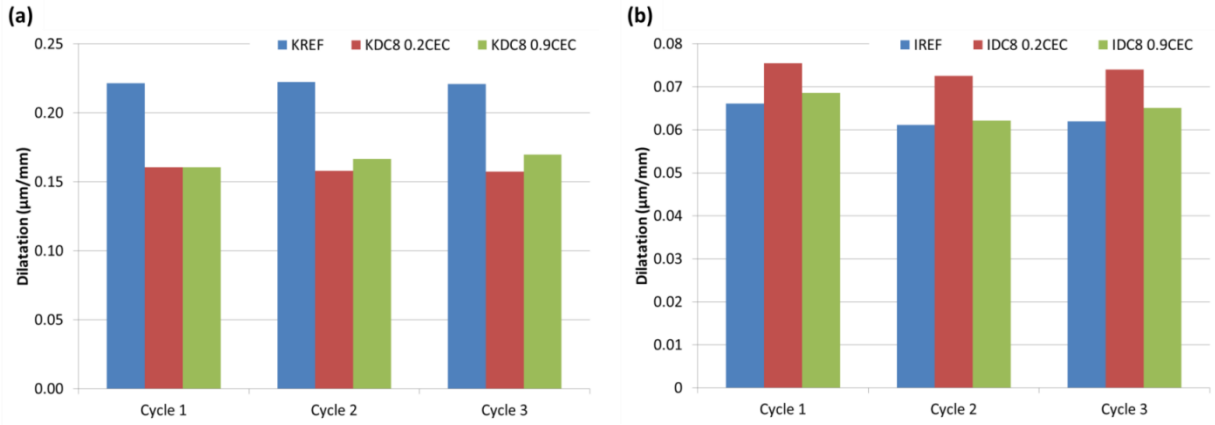


Figure IV-31 - Dilatation des éprouvettes de (a) kaolinite et (b) illite sur 3 cycles d'humidification/séchage en fonction de la concentration en DC8.

La kaolinite non traitée (KREF) présente une dilatation de 0.22 µm/mm sur les 3 cycles. Cette dilatation est réduite après le traitement au DC8 pour les 2 concentrations de traitement testées (0.2CEC et 0.9CEC) : dilatation de 0.16 µm/mm pour les deux concentrations après un cycle. La dilatation de la kaolinite est ainsi réduite de 27% après le traitement au DC8. Après 2 et 3 cycles, si les éprouvettes traitées à 0.2CEC ne semblent pas évoluer, les éprouvettes traitées avec 0.9CEC montrent une légère ré-augmentation du gonflement. Ce comportement est contraire à la réorganisation des éprouvettes sous l'effet des cycles où un compactage se met en place sous l'effet de la succion lors du séchage (étape de retrait lors des cycles) et de la force de rappel du capteur (1 N).

La dilatation de la kaolinite est purement macroscopique car la kaolinite ne présente pas de gonflement cristallin. Avec le traitement, la porosité accessible au mercure sur la Figure IV-32 augmente de 25.0 à 25.2 et 27.4% pour KREF, KDC8 0.2CEC et 0.9CEC respectivement. De plus, la quantité de pores à 1 µm est réduite au profit de pores à 0.2 µm. Ainsi, même si la kaolinite semble se redilater au cours des cycles, les particules vont dans un premier temps venir combler les pores (réduction de la taille des pores) avant d'exercer une dilatation mesurable par les capteurs. Cette structure poreuse découle de la taille, de la forme et de la flexibilité des particules de kaolinite, ainsi que de leur capacité à s'agréger.

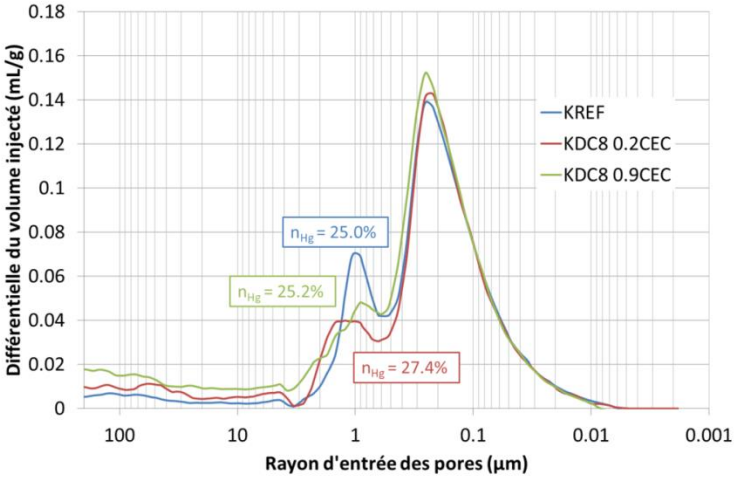


Figure IV-32 - Distribution porale des éprouvettes de kaolinite non traitée et traitée au DC8 à 0.2 et 0.9CEC.

La Figure IV-33 montre des photographies prises au MEB sur les éprouvettes de kaolinite non traitée et traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC.

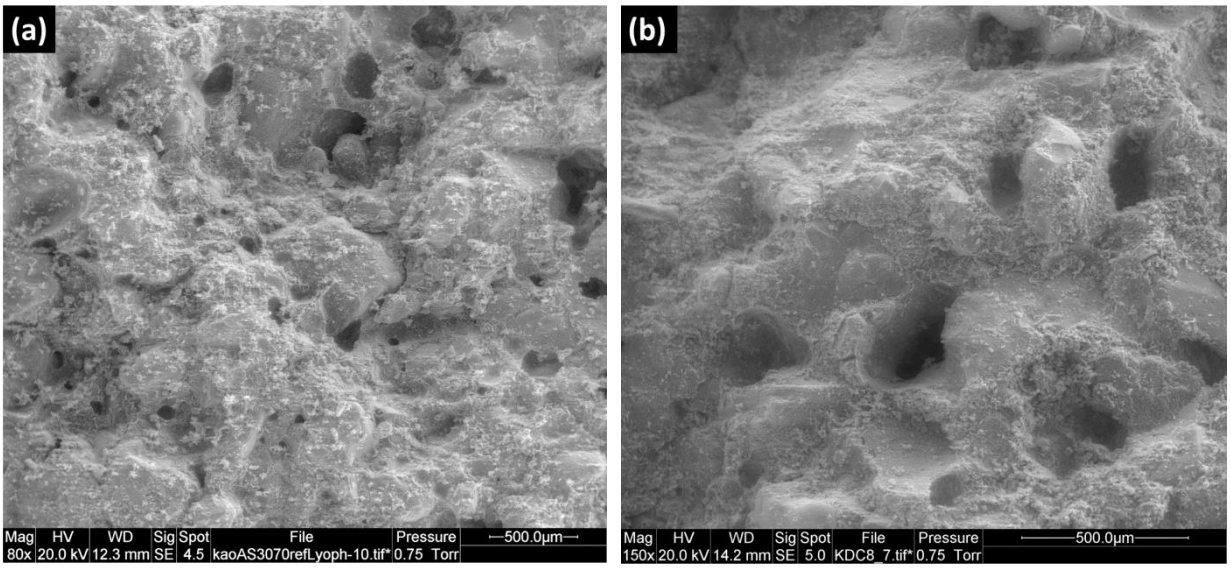


Figure IV-33 - Photographies MEB de la kaolinite (a) non traitée et (b) traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC.

Que ce soit sans ou avec le traitement, les éprouvettes d'illite ne se dilatent que très peu avec une dilatation comprise entre 0.06 et 0.08 µm/mm : aucune tendance nette se profile au niveau des propriétés de dilatation mesurées sur les éprouvettes d'illite après le traitement au DC8. Les trois cycles ne semblent pas entrainer de compactage ou d'augmentation de la dilatation. En revanche, la microstructure des échantillons est impactée avec une augmentation de la porosité accessible au mercure de 24.8 à 27.3 et 28.6% pour IREF, IDC8 0.2 et 0.9CEC respectivement (Figure IV-34). Une augmentation de la taille des macropores est observée à mesure que la concentration en DC8 augmente. De 3.5 µm pour les éprouvettes d'illite non traitées, la taille des macropores augmente à 7 et 10 µm pour IDC8 0.2 et 0.9CEC respectivement. Le compactage du mélange de grains de sable (30%) et d'agrégats argileux des éprouvettes est de plus en plus difficile. La répartition des pores est également visible sur les photographies prises au MEB sur les éprouvettes d'illite non traitée et traitée à DC8 à une concentration de 0.9CEC (Figure IV-34). Si les macropores augmentent significativement

en taille, celle des micropores augmente plus faiblement avec une valeur initiale de 8-9 nm jusqu'à 10 nm après traitement à 0.9CEC : les micropores intra agrégat argileux ne sont pas affectés par le DC8.

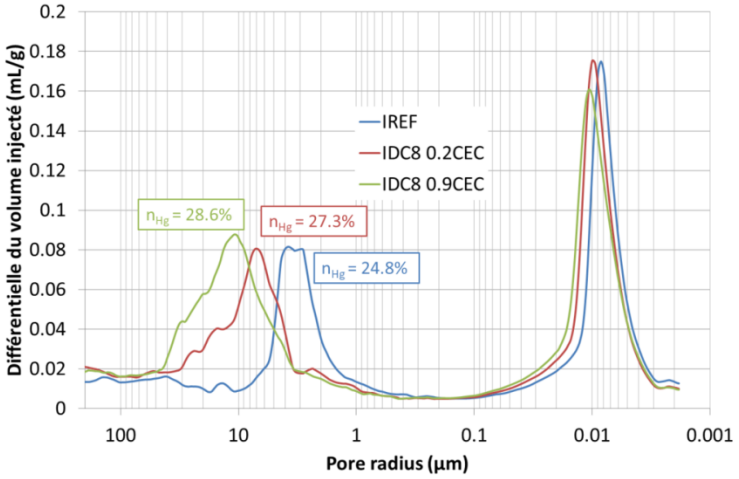


Figure IV-34 - Distribution porale des éprouvettes d'illite non traitée et traitées au DC8 à 0.2 et 0.9CEC.

Au final, les éprouvettes d'illite adsorbent de l'eau en quantité quasi constante quel que soit le traitement sans pour autant se dilater du point de vue macroscopique ou évoluer sous l'effet des cycles alors que les macropores et la porosité totale augmente. Cela montre que l'adsorption d'eau est possible sans pour autant que le matériau présente de dilatation.

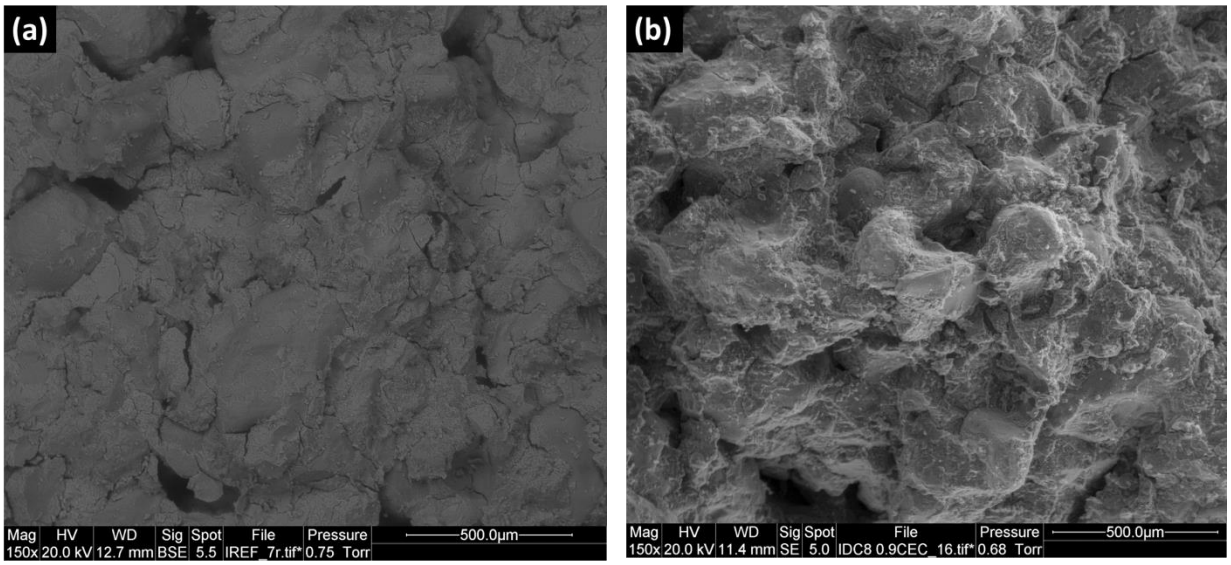


Figure IV-35 - Photographies MEB de l'illite (a) non traitée et (b) traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC.

Les modifications de porosité peuvent être liées au fait que la quantité d'eau pour la formulation des pâtes n'est pas la même en fonction de la concentration en DC8. En effet, le DC8 modifie la rhéologie de l'illite et de la kaolinite en diminuant leur plasticité : pour une même teneur en eau, la pâte d'argile/sable/DC8 ne présente plus de cohésion. De l'eau est rajoutée pour qu'elle soit de nouveau cohésive. L'augmentation de la teneur en eau augmente la porosité du matériau car lors du séchage, la place prise par l'eau devient de la place prise par du vide.

IV - 4 - 5. Conclusions intermédiaires

Ainsi, de même que pour la montmorillonite, les molécules de DC8 s'adsorbent d'autant plus sur l'illite et la kaolinite que la concentration en solution en DC8 est élevée. Le gonflement cristallin de ces deux minéraux argileux n'est pas impacté par le traitement, tandis que la dilatation macroscopique de la kaolinite est réduite après le traitement. Les éprouvettes d'illite ne présentent qu'une dilatation faible avant le traitement et celle-ci n'est pas impactée, positivement ou négativement par le traitement au DC8. La microstructure des éprouvettes est en revanche modifiée après l'utilisation du DC8 avec une ouverture des macropores pour l'illite et une augmentation des micropores pour la kaolinite.

IV - 5. Configuration des molécules adsorbées sur la montmorillonite

D'après Vaia et al., (1994), en fonction de la configuration des molécules, les pics caractéristiques des groupements $-CH_2$ se déplacent lors des analyses en IRTF-ATR. Ces pics se trouvent autour de 2920 cm^{-1} pour les bandes de vibration de l'élongation antisymétrique $\nu_{as}(-CH_2)$, la bande vers 2850 cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique $\nu_s(-CH_2)$ et enfin la bande vers 1468 cm^{-1} correspondant à la torsion des groupements méthyles $\delta(CH_2)$. Les zooms de ces régions sont présentés sur la Figure IV-37. La fréquence de vibration de chaque pic est donnée dans le Tableau IV-11. Les croix signifient que les bandes n'apparaissent pas sur les spectres.

Tableau IV-11 - Indexage des pics de la montmorillonite traitées aux alkyl-α,ω-diamines. Focus sur les bandes de vibrations des groupements $-CH_2$.

		$\nu_{as}(-CH_2)$ (cm^{-1})	$\nu_s(-CH_2)$ (cm^{-1})	$\delta(CH_2)$
MDC2	0.2CEC	X	X	X
	0.5CEC	X	X	X
	0.9CEC	X	X	X
MDC3	0.2CEC	X	X	X
	0.5CEC	X	X	1476.0
	0.9CEC	X	X	1471.4
MDC8	0.2CEC	2959.4	2870.0	1470.6
	0.5CEC	2951.3	2869.4	1470.0
	0.9CEC	2848.8	2869.3	1472.5

Pour le DC2 et le DC3, les bandes de vibrations correspondant aux élongations symétriques et antisymétriques des groupements $-CH_2$ ne sont pas visibles sur les spectres. Les molécules sont probablement de trop petites tailles pour pouvoir vibrer suffisamment lors de l'excitation infrarouge. Pour le DC8, ces bandes sont visibles. Une diminution de la fréquence de vibration avec l'augmentation de la concentration en DC8 apparaît : il s'agit d'un phénomène de densification des molécules adsorbées (Vaia et al., 1994). En effet, pour une même surface de montmorillonite, l'augmentation de la quantité de molécules adsorbées implique leur réarrangement : d'une configuration *gauche*, elles se réarrangent pour se mettre en conformation *all-trans*, c'est-à-dire qu'elles se linéarisent (Vaia et al., 1994). Cette linéarisation s'accompagne d'une légère augmentation de la distance basale de la montmorillonite traitée au DC8 avec l'augmentation de la concentration en DC8

comme montré sur la Figure IV-36 : de 12.4 Å pour MDC8 0.2 et 0.5CEC à 13.1 Å pour MDC8 0.9CEC à 105°C (voir Figure IV-18 pour les valeurs).

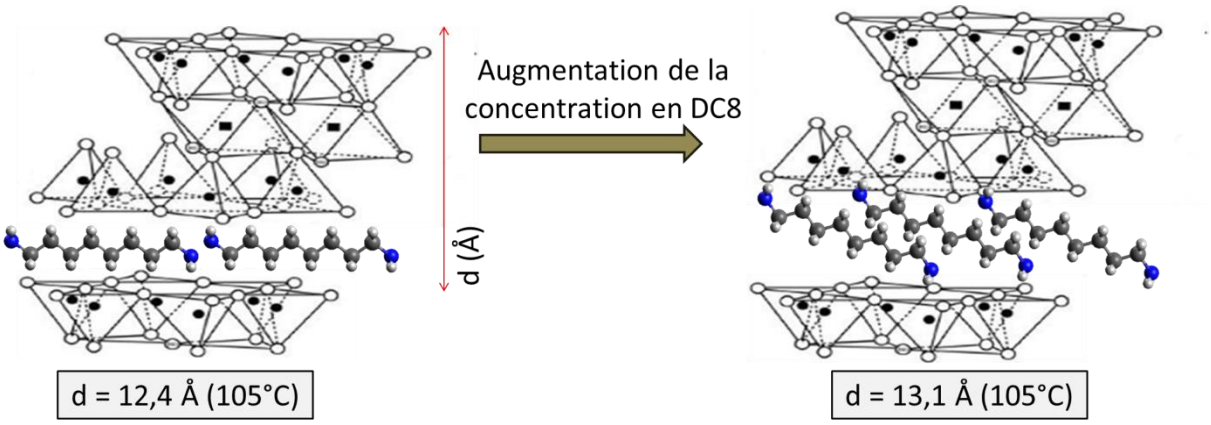
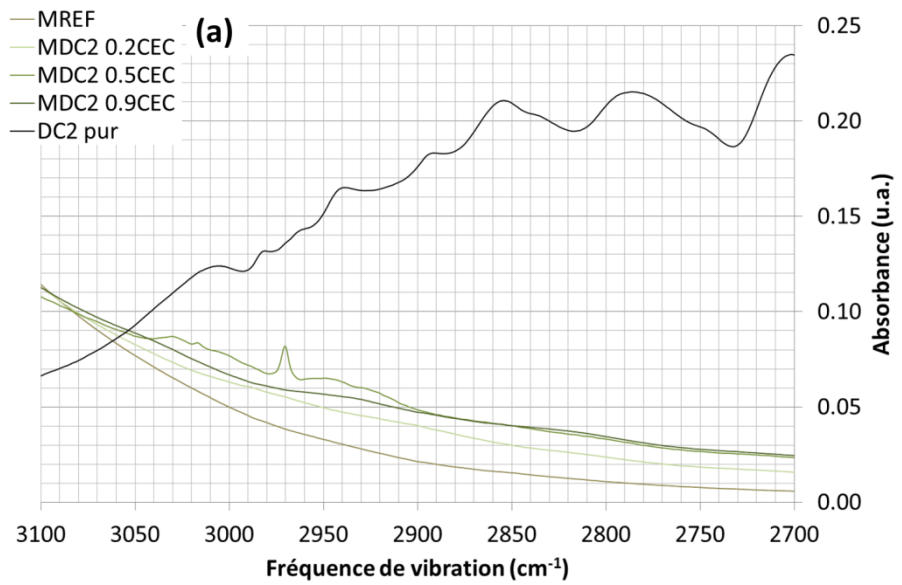
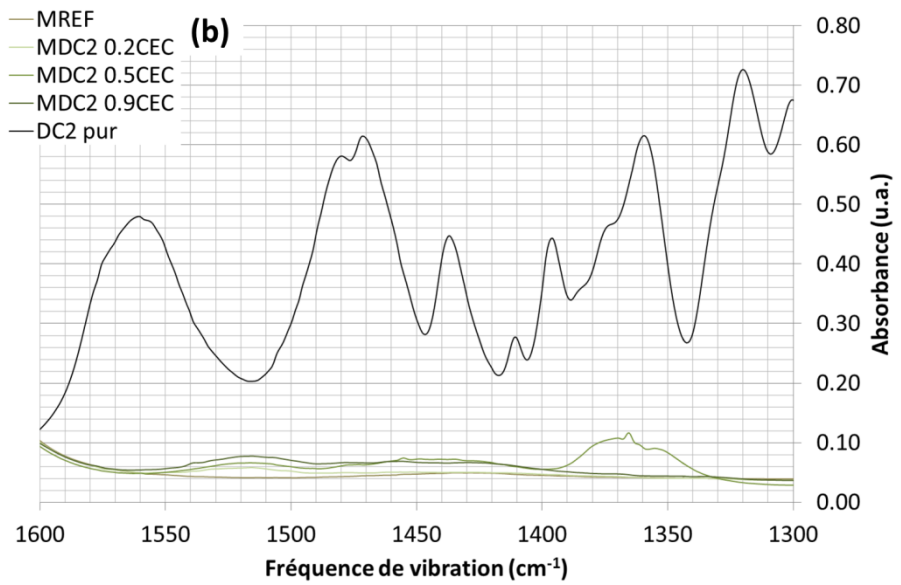
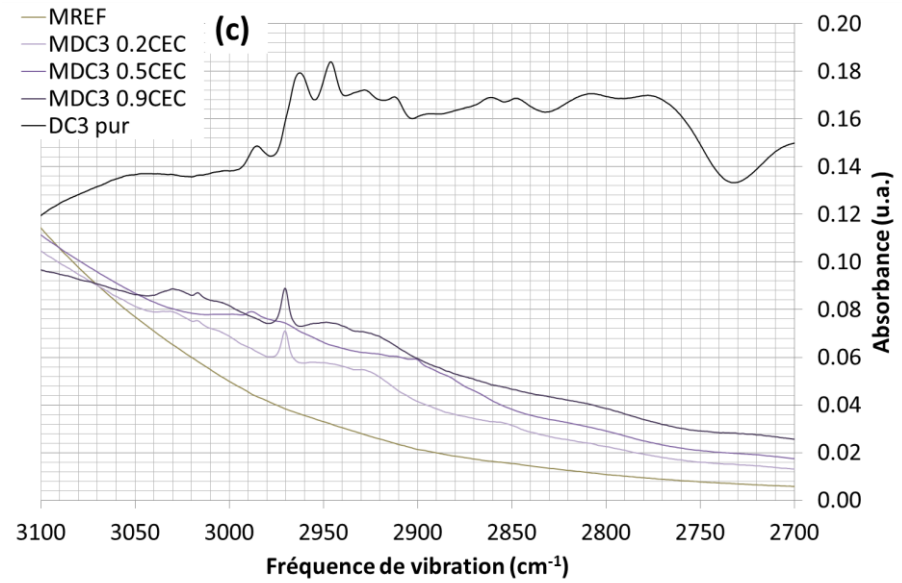
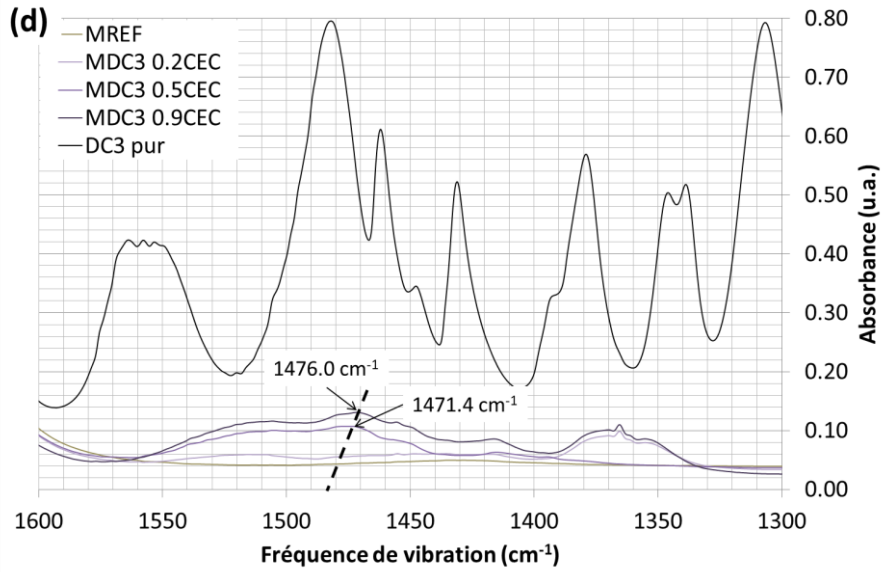


Figure IV-36 - Schématisation du réarrangement des molécules de DC8 dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite avec l'augmentation de la concentration des molécules.


(a)
MREF
MDC2 0.2CEC
MDC2 0.5CEC
MDC2 0.9CEC
DC2 pur
Absorbance (u.a.)
Fréquence de vibration (cm-1)


(b)
MREF
MDC2 0.2CEC
MDC2 0.5CEC
MDC2 0.9CEC
DC2 pur
Absorbance (u.a.)
Fréquence de vibration (cm-1)


(c)
MREF
MDC3 0.2CEC
MDC3 0.5CEC
MDC3 0.9CEC
DC3 pur
Absorbance (u.a.)
Fréquence de vibration (cm-1)


(d)
MREF
MDC3 0.2CEC
MDC3 0.5CEC
MDC3 0.9CEC
DC3 pur
1476.0 cm-1
1471.4 cm-1
Absorbance (u.a.)
Fréquence de vibration (cm-1)

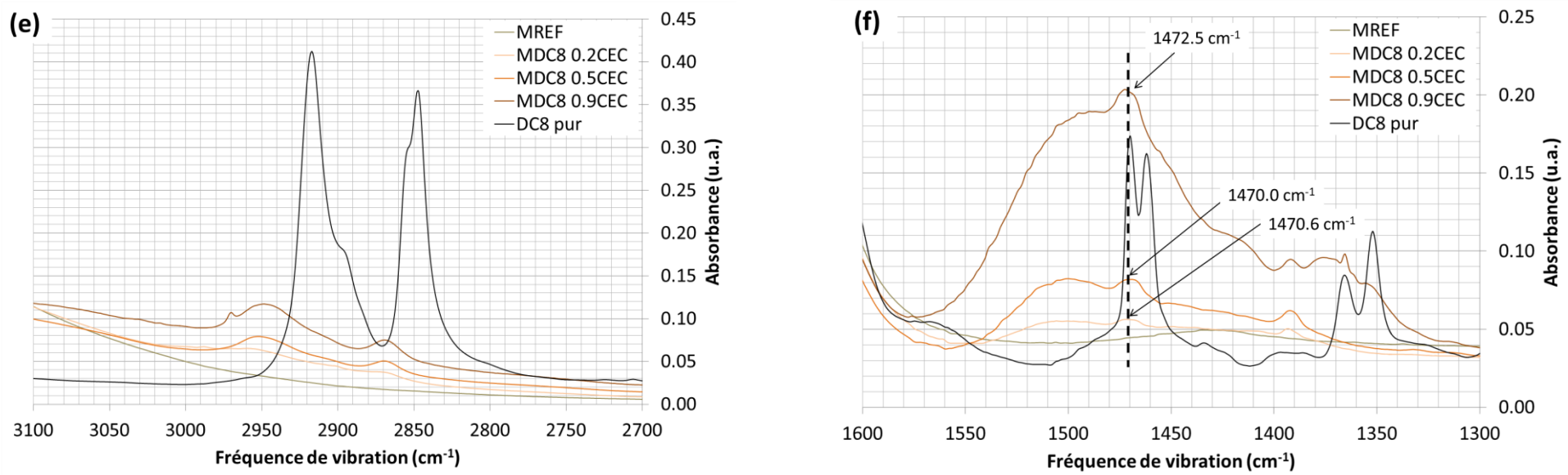


Figure IV-37 - Zoom sur les zones 2700-3100 cm-1 et 1300-1600 cm-1 de la montmorillonite traitée au DC2 (a) et (b), au DC3 (c) et (d) et au DC8 (e) et (f).

Conclusions sur les phénomènes de sorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite

Dans ce chapitre traitant du phénomène d'adsorption et de désorption de l'azote, des molécules d'alkyl-α,ω-diamines ou de l'eau sur différents minéraux argileux (traités ou non), nous avons pu voir que :

- Les alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent de plus en plus sur les trois minéraux argileux (kaolinite, illite et montmorillonite) à mesure que la concentration en molécule augmente et que la capacité d'échange cationique et la surface spécifique de l'argile augmentent ;
- Les alkyl-α,ω-diamines sont des échangeurs cationiques pour la montmorillonite par une augmentation de la distance basale après l'interaction en plus d'une diminution de la CEC mesurée ;
- L'interaction montmorillonite – alkyl-α,ω-diamine est d'autant plus rapide, favorable et totale que la chaîne carbonée est longue ;
- L'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite se fait en monocouche suivant le modèle de Langmuir ;
- L'affinité montmorillonite – alkyl-α,ω-diamine augmente avec la longueur de la chaîne carbonée des molécules ;
- Plus la longueur de la chaîne carbonée et la concentration en d'alkyl-α,ω-diamine augmentent, plus le gonflement de la montmorillonite est réduit par une diminution de la prise en eau et une augmentation du recouvrement de la surface de la montmorillonite par les molécules d'alkyl-α,ω-diamine ;
- Les molécules de DC8 se réarrangent dans l'espace interfoliaire avec l'augmentation de la concentration, pas de modification visible pour le DC2 et le DC3 ;
- Le traitement au DC3 et DC8 est durable après un cycle de lixiviation, montrant une propriété intéressante pour le domaine de la construction en terre crue.

La diminution de l'affinité de l'eau pour la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines est probablement due à une modification du caractère hydrophobe de la montmorillonite montrée par la diminution de la prise en eau lors des mesures gravimétriques (DVS) (Malm et al., 2018). Pour comprendre et quantifier cette modification du phénomène de mouillabilité de la montmorillonite après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines, il est nécessaire d'augmenter l'échelle d'observation par rapport à celle du Chapitre IV, plutôt axée sur l'échelle microscopique. Le Chapitre V passe alors à une échelle macroscopique avec l'étude du mouillage de la montmorillonite une fois traitée aux alkyl-α,ω-diamines.

Table des matières du Chapitre V.

V - 1. Vérification des paramètres d'analyse et répétabilité de la mesure 166

V - 1 - 1. Tests d'humidité relative dans la chambre environnementale 166

V - 1 - 2. Tests de température dans la chambre environnementale 168

V - 1 - 3. Répétabilité de la mesure de la goutte posée et énergie de surface des matériaux de référence 168

V - 1 - 4. Influence de l'humidité relative sur la mesure de l'angle de contact et sur l'énergie de surface 170

V - 1 - 4 - a. Mesure des angles de contact en fonction de l'humidité relative 171

V - 1 - 4 - b. Impact de l'humidité relative sur l'énergie de surface 172

V - 1 - 5. Conclusions intermédiaires 173

V - 2. Résultats sur les films argileux 174

V - 2 - 1. Choix de la concentration de la montmorillonite en suspension 174

V - 2 - 2. Mouillage et tension superficielle des films argileux avec les alkyl-α,ω-diamines 176

V - 2 - 3. Problématiques rencontrées 177

V - 2 - 4. Conclusions intermédiaires 178

V - 3. Résultats sur les pastilles d'argiles 178

V - 3 - 1. Epaisseur de la pastille et volume de goutte : étude paramétrique 179

V - 3 - 2. Angles de contact et énergie de surface sans la rugosité 180

V - 3 - 2 - a. Hygrométrie de mesure – lien avec la sorption d'eau 180

V - 3 - 2 - b. Mesure des angles de contact apparents 181

V - 3 - 2 - c. Energie de surface à partir des angles de contact apparents 183

V - 3 - 2 - d. Cinétique d'adsorption de la goutte d'eau posée et angle de contact à l'équilibre 185

V - 3 - 3. Angles de contact et énergie de surface avec la rugosité 186

V - 3 - 3 - a. Rugosité de la surface des pastilles 186

V - 3 - 3 - b. Angles de contact de Wenzel 187

V - 3 - 3 - c. L'énergie de surface à partir des angles de contact de Wenzel 188

V - 3 - 4. Discussion sur les énergies de surface 189

V - 4. Lien entre tension superficielle des solutions, modification de la surface et réduction du gonflement de la montmorillonite ? 190

V - 4 - 1. Tension superficielle des solutions d'alkyl-α,ω-diamines 191

V - 4 - 2. Phénomènes influençant l'énergie de surface/la mouillabilité de la montmorillonite : recouvrement des surfaces externes ? 192

V - 4 - 3. Phénomènes influençant le gonflement de la montmorillonite 193

Chapitre V. Caractérisation de la mouillabilité de la surface de la montmorillonite et évolution après traitement

Dans les chapitres précédents nous avons montré que le gonflement de la montmorillonite est diminué, voire totalement inhibé lors des traitements avec les alkyl-α,ω-diamines. Plus la molécule possède une longue chaîne carbonée, plus son adsorption est rapide et totale. La prise en eau diminue avec le traitement, pouvant correspondre à une augmentation du caractère hydrophobe de la montmorillonite. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer et de quantifier la modification de cette propriété de la montmorillonite après son traitement aux alkyl-α,ω-diamines par la méthode de la goutte posée et par le calcul des énergies de surface.

Dans un premier temps les paramètres d'analyse sont vérifiés : température et humidité sont contrôlées au sein de la chambre environnementale du goniomètre. Les mesures d'angle étant très sensibles aux conditions expérimentales, un contrôle précis et une vérification des consignes données en humidité et température doivent être menées. Afin d'assurer la répétabilité de la mesure de la goutte posée et du protocole mis en place, des mesures de goutte posée et des calculs de l'énergie de surface sont réalisés sur des matériaux de référence non poreux et non rugueux : une phlogopite et une lame de verre. L'influence de l'humidité relative est également évaluée sur l'angle de contact et sur l'énergie de surface de ces mêmes matériaux puis sur la montmorillonite non traitée, éminemment microporeuse. L'influence du protocole de préparation des échantillons de montmorillonite sur la répétabilité de la mesure des angles de contact et sur l'énergie de surface est alors étudiée. Enfin, un lien entre la tension superficielle des solutions d'alkyl-α,ω-diamines, la modification de la surface de la montmorillonite et la réduction de son gonflement est présenté.

V - 1. Vérification des paramètres d'analyse et répétabilité de la mesure

Cette étape préliminaire consiste à vérifier, grâce à l'utilisation d'un thermohygromètre extérieur calibré (hygrobouton), que les valeurs de température et d'humidité prises en compte lors de la mesure, correspondent bien aux valeurs de consigne imposées. La répétabilité sur la mesure des angles de contact est ensuite vérifiée sur les deux matériaux de référence puis sur des échantillons de montmorillonite non traitée.

V - 1 - 1. Tests d'humidité relative dans la chambre environnementale

La montmorillonite étant très sensible à l'humidité (voir Figure IV-3, p. 128), le dépôt usuel d'une goutte liquide sur une montmorillonite correspond à une interface sur une argile présentant une certaine quantité d'eau adsorbée. La mesure de l'angle de contact est ainsi très dépendante de l'humidité relative ambiante pour laquelle la mesure est effectuée (Chhasatia et al., 2010). Vérifier que l'humidité demandée est bien celle régnant dans la chambre environnementale du goniomètre

est donc essentiel. Les données de suivi à l'aide de l'hygrobouton, de résolution 0.01°C et 0.1% HR, sont présentées en Figure V-1 – (a) et celles du goniomètre en Figure V-1 – (b), avec en rouge les données du capteur et en bleu la consigne.

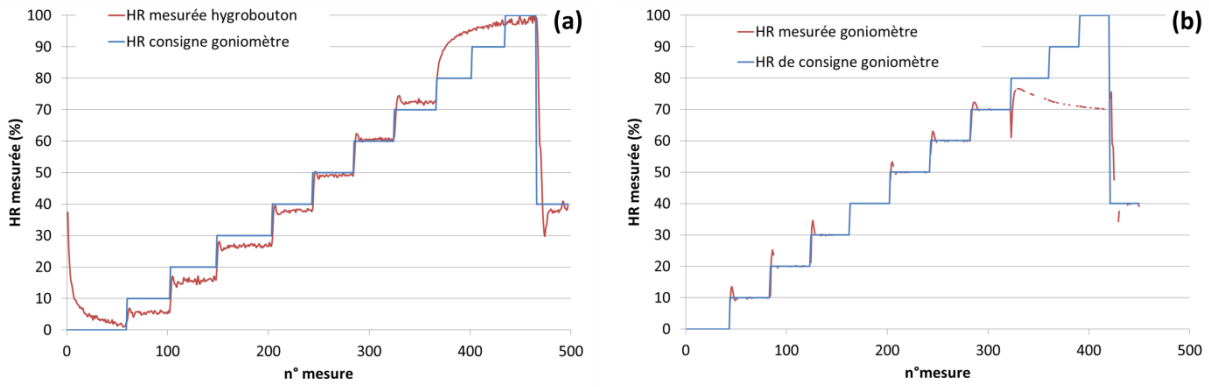


Figure V-1 - Humidité relative au sein de la chambre environnementale du goniomètre. (a) : valeur mesurée par l'hygrobouton - (b) : valeur mesurée par le goniomètre.

- <u>Pour une HR inférieure à 40% HR</u> : la valeur donnée par l'hygrobouton est sous-estimée par rapport à la valeur de consigne et à la valeur mesurée par le goniomètre ;
- <u>Entre 40 et 60% HR</u> : la valeur mesurée par l'hygrobouton est proche de la valeur de consigne demandée ;
- <u>Pour une HR supérieure à 80%</u> : la valeur de consigne n'est plus respectée ni par l'hygrobouton ni par le goniomètre. L'hygrobouton mesure une augmentation continue de l'humidité entre 70 et 100% HR sans paliers entre 70 et 90% et ce, malgré des temps de mesure longs. Le capteur du goniomètre, contrairement à l'hygrobouton se stabilise vers 70% HR, pour toutes les humidités entre 70 et 100%.

A partir de ces données, il est montré que la mesure fournie par l'hygrobouton à haute humidité est correcte ; nous pouvons ainsi considérer que l'humidité dans la chambre environnementale est de 100% lorsque la consigne est de 100%. Un défaut du capteur d'humidité du goniomètre semble être la cause de son blocage à 70% HR, dès lors qu'une humidité de consigne au-delà de cette humidité est demandée. D'une manière générale, une durée de 10 minutes est suffisante pour que l'humidité se stabilise dans la chambre environnementale.

Les angles de contact sur les échantillons d'argile sont mesurés aux humidités relatives imposées de 10, 20, 35 et 50% (voir la partie V - 3 - 2 - a. , p.180 pour la justification de ces valeurs). L'influence de l'humidité relative sur l'angle de contact et sur l'énergie de surface est testée avec les humidités utilisées de 10, 50 et 100%. Même si la valeur entre l'humidité de consigne et l'humidité mesurée est légèrement sous-estimée, elle est suffisamment différente pour tous les paliers testés. L'évaluation de l'influence de l'humidité relative sur la mesure des angles de contact est possible.

V - 1 - 2. Tests de température dans la chambre environnementale

De même que pour l'humidité, la valeur de température est contrôlée dans la chambre environnementale via l'hygrobouton (Figure V-2). La température expérimentale dans la chambre environnementale retenue pour les essais est arbitrairement fixée à 20°C. Sur toute la durée de la mesure, la température au sein de la chambre climatique ne varie que très peu avec une moyenne à 20.1 ± 0.1°C. Ainsi, la régulation de la température au sein de la chambre environnementale se fait correctement et les deux capteurs utilisés donnent la même température.

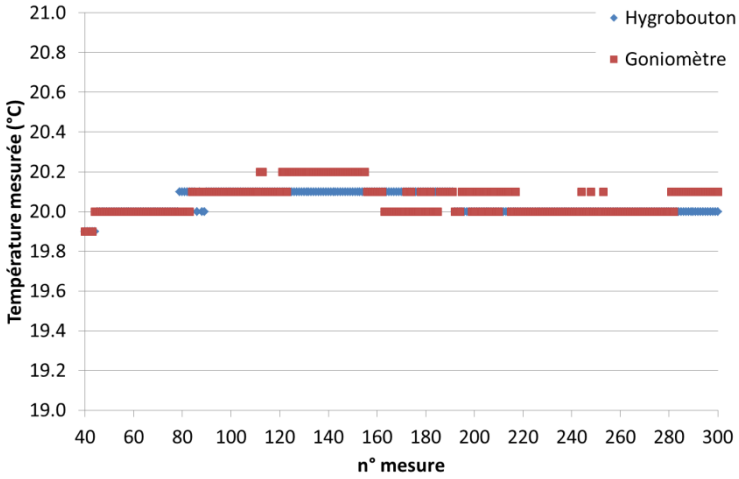


Figure V-2 - Température au sein de la chambre climatique du goniomètre. En rouge : mesure par le capteur du goniomètre et en bleu : mesure par l'hygrobouton.

V - 1 - 3. Répétabilité de la mesure de la goutte posée et énergie de surface des matériaux de référence

La répétabilité de la mesure des angles de contact sur des matériaux de référence est testée. L'incertitude sur le calcul de l'énergie de surface à partir de ces valeurs d'angles de contact est évaluée. Le calcul de l'énergie de surface des matériaux se fait par l'exploitation du modèle d'Owens-Wendt, basé sur l'utilisation de plusieurs solvants présentant des composantes polaire et dispersive, ainsi que leur rapport, différentes. Les solvants utilisés dans notre étude sont l'eau distillée, le glycérol et le 1-bromonaphtalène (Tab. Annexes 6 pour les tensions superficielles des solvants). Les matériaux de référence utilisés sont une lame de verre lisse (borosilicate) de la marque Brand et fournie par Sigma-Aldrich de 22*22 mm et une phlogopite (Figure V-3, photographies au microscope 3D VHX de Keyence), phyllosilicate de la famille des micas de composition idéale $KMg_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$ (Hazen and Burnham, 1973; Giese et al., 1998).

Figure V-3 - Morphologie d'une lamelle de phlogopite au microscope 3D VHX de Keyence.

La lame de verre est choisie car sa fabrication est parfaitement contrôlée par industrialisation. Ainsi, elle est non rugueuse et non poreuse, deux paramètres pouvant influer sur les mesures d'angles de contact. De plus, des études précédentes sur les lames de verre permettent de comparer les valeurs que nous obtenons et celles de la littérature. La phlogopite est choisie pour étudier un matériau naturel, se rapprochant plus de notre matériau d'étude qu'est la montmorillonite. La phlogopite présente des aspérités de surface intrinsèques à sa formation mais elle est toutefois non poreuse et non rugueuse (Aldushin et al., 2006).

La Figure V-4 montre les valeurs des angles de contacts entre la lame de verre/la phlogopite et les trois solvants : l'eau, le glycérol et le 1-bromonapthtalène. Dix mesures sont réalisées pour chaque solvant.

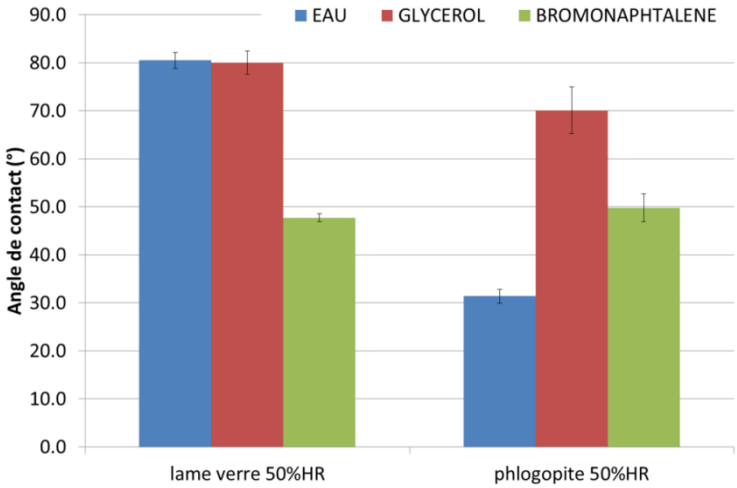


Figure V-4 - Angles de contact entre la lame de verre/la phlogopite et les trois solvants. Bleu : eau ; rouge : glycérol ; vert : 1-bromonaphtalène. HR = 50% ; T = 20°C.

Pour les deux matériaux testés, le pourcentage sur l'incertitude de la mesure est faible (inférieur à 10%) et l'est encore davantage sur le matériau synthétique. La lame de verre est un matériau fabriqué industriellement, donc parfaitement contrôlé, lisse et sans porosité tandis que la phlogopite est un minéral naturel qui possède des aspérités et irrégularités de surfaces (Figure V-3). Ainsi, l'angle de contact va varier selon la topographie de la surface de l'échantillon.

A partir de ces angles de contact l'énergie de surface des matériaux est évaluée par l'application de la relation d'Owens-Wendt sur les matériaux de référence (Figure V-5). Chaque point correspond à la mesure de l'angle de contact réalisée avec un solvant en particulier. La première chose visible est le R^2 relativement faible. Dans le cas idéal, il doit être égal à 1. Cette différence est probablement due au choix des solvants ou au fait de considérer le premier angle de contact lors du dépôt des solvants plutôt que l'angle à l'équilibre. Il apparaît toutefois que la pente obtenue avec la phlogopite est supérieure à celle obtenue avec la lame de verre. Plus la pente est élevée, plus la composante polaire de l'énergie de surface est élevée : la phlogopite est plus polaire que la lame de verre. Cette observation est cohérente avec celle effectuée sur les angles de contact avec l'angle phlogopite-eau plus faible que l'angle lame de verre-eau : un meilleur étalement de la goutte implique une plus grande affinité de l'eau pour la phlogopite que pour la lame de verre. Pour les deux matériaux, la valeur de la composante dispersive de cette tension est proche. Ce fait est cohérent avec la faible différence sur la mesure des angles de contact entre les deux matériaux et le 1-bromonaphtalène. L'énergie de surface est ensuite calculée (Figure V-6). En vert est représentée l'énergie totale, en bleue la composante polaire et en rouge, la composante dispersive.

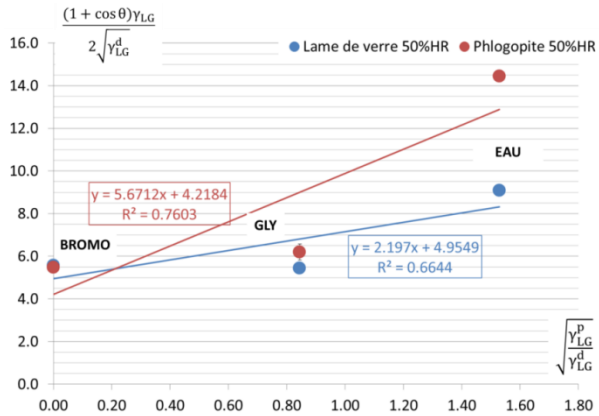


Figure V-5 - Relation d'Owens-Wendt appliquée aux matériaux de référence.

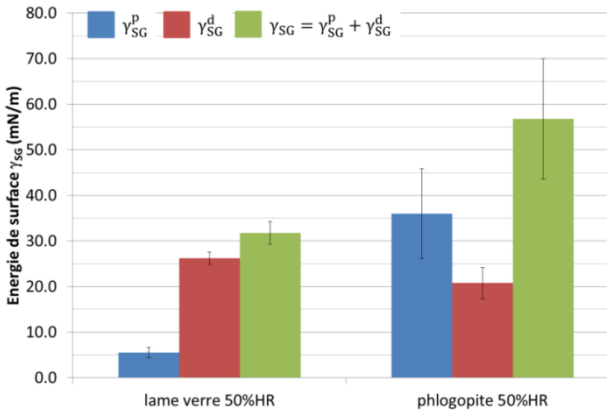


Figure V-6 - Energie de surface γ_{SG} des matériaux de référence. HR = 50% ; T = 20 °C.

La variation étant plus importante sur la mesure des angles de contact sur la phlogopite, la dispersion sur le calcul des énergies de surface est plus grande pour la phlogopite que pour la lame de verre. La valeur de l'énergie de surface de la lame de verre calculée est de 31.8 ± 1.3 mN/m, ce qui est similaire à celle trouvée par Shafrin and Zisman, (1967) sur du verre sodo-calcique en conditions ambiantes non précisées, de l'ordre de 30 mN/m. La valeur de l'énergie de surface de la phlogopite pour nos conditions de mesures est de 56.8 ± 13.2 mN/m.

V - 1 - 4. Influence de l'humidité relative sur la mesure de l'angle de contact et sur l'énergie de surface

L'eau étant une molécule polaire, son adsorption à la surface d'un matériau peut influer sur la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface. Des mesures d'angles de contact entre les maté-

riaux et les trois solvants en fonction de l'humidité relative ambiante sont réalisées à 10, 50 et 100%. L'énergie de surface en fonction de l'humidité relative est déduite de ces mesures d'angles.

V - 1 - 4 - a. Mesure des angles de contact en fonction de l'humidité relative

La Figure V-7 montre les angles de contact entre les trois matériaux : la montmorillonite non traitée sous forme de pastilles, la lame de verre et la phlogopite pour chacun des trois solvants, l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène en fonction de l'humidité relative ambiante. Pour chaque solvant et humidité relative, 10 échantillons sont analysés. La moyenne et l'écart-type sont réalisés sur les valeurs considérées comme non-aberrantes après l'application de la méthode des quartiles. L'incertitude sur les valeurs d'angle de contact est comprise entre 1.1 et 2.2° en fonction du matériau, comme indiqué par Extrand, (2016) pour les angles de contact inférieurs à 60°.

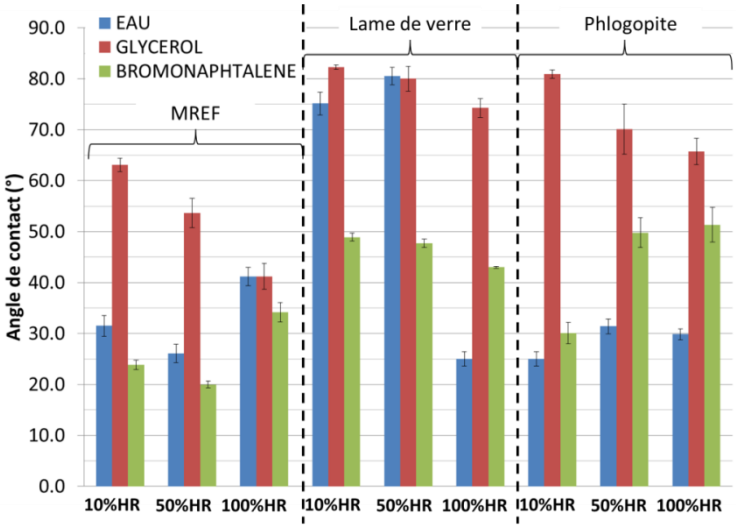


Figure V-7 - Angles de contact entre la montmorillonite non traitée/la phlogopite/la lame de verre pour l'eau/le glycérol/le 1-bromonapthtalène en fonction de l'humidité relative ambiante.

Les résultats obtenus sur la montmorillonite non traitée et la phlogopite sont contre-intuitifs : une augmentation de l'humidité relative à 100% devrait faire diminuer l'angle de contact entre l'eau et les matériaux. A une telle humidité, La surface de la montmorillonite est recouverte d'eau (Salles et al., 2008), ce qui devrait impliquer une augmentation de l'affinité entre la goutte d'eau déposée et sa surface par une diminution de l'angle de contact (Shang et al., 2010). La phlogopite présentant des groupements –OH de surface susceptibles de créer des liaisons hydrogènes avec l'eau devrait alors également voir son angle de contact diminuer avec l'augmentation de l'humidité relative.

La lame de verre et les solvants présentent une bonne répétabilité pour les trois humidités testées. Une nette diminution de l'angle de contact entre la lame de verre et la goutte d'eau est observée avec l'augmentation de l'humidité relative, traduisant l'effet d'adsorption de l'eau à la surface de la lame de verre (Razouk and Salem, 1948). Par conséquent, lorsque la goutte d'eau est déposée, elle entre en contact non plus directement avec la lame de verre, mais avec un film d'eau, propice à l'augmentation de l'affinité de la surface de la lame de verre pour l'eau et à son étalement.

V - 1 - 4 - b. Impact de l'humidité relative sur l'énergie de surface

L'impact de l'humidité relative sur la relation d'Owens-Wendt sur les trois matériaux de référence (lame de verre, phlogopite et montmorillonite non traitée) est montré sur la Figure V-8. Comme précédemment, chaque point correspond à un solvant utilisé.

La pente et l'ordonnée à l'origine pour la phlogopite et la montmorillonite non traitée sont similaires pour les trois humidités utilisées : l'humidité relative n'a pas d'influence significative sur l'application de la relation linéaire d'Owens-Wendt pour ces deux matériaux. Pour la phlogopite, la diminution de l'angle de contact avec le glycérol (solvant majoritairement polaire) et l'augmentation avec le 1-bromonaphtalène (solvant totalement apolaire) lorsque l'humidité relative augmente (Figure V-7) se compensent pour donner des relations linéaires similaires aux trois humidités. Pour la lame de verre, la pente est d'autant plus importante que l'humidité relative augmente. La pente étant directement reliée à la composante polaire de l'énergie, une modification de ce paramètre est à prévoir.

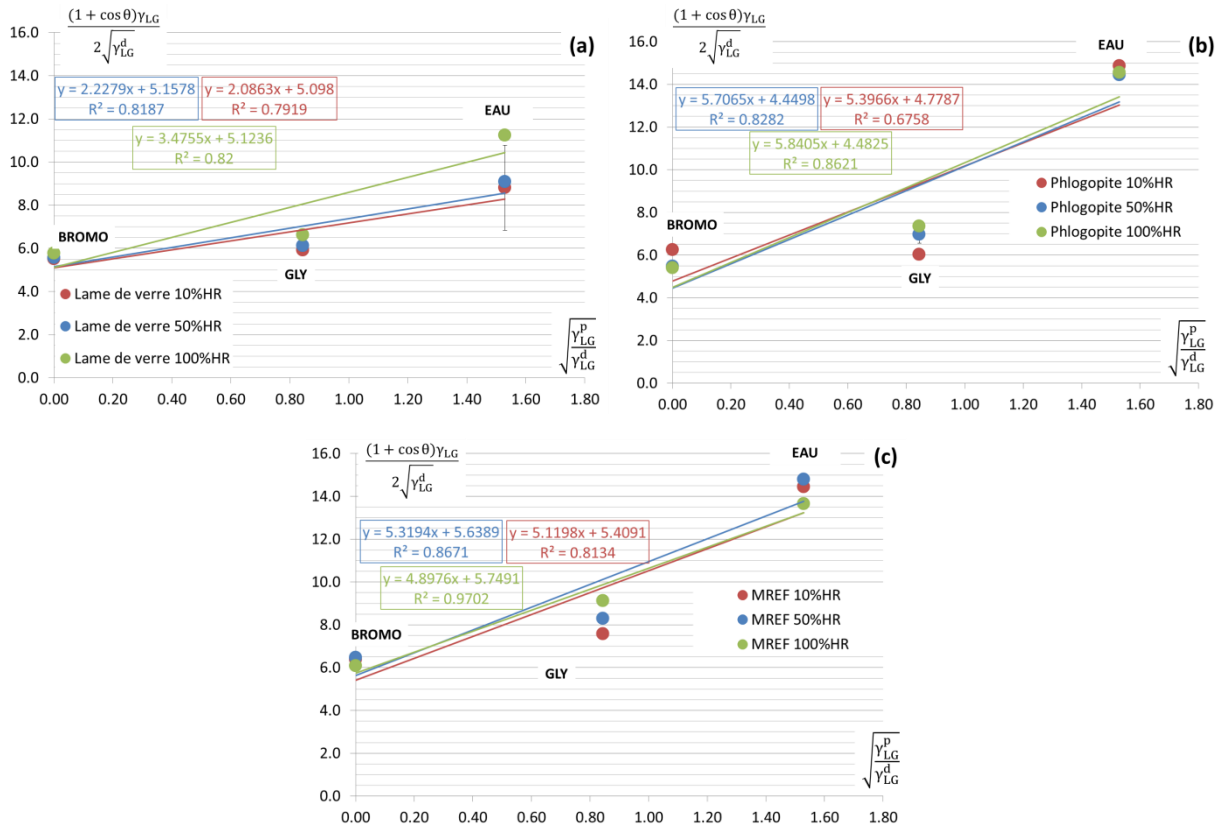


Figure V-8 - Relation d'Owens-Wendt sur (a) la lame de verre, (b) la phlogopite et (c) la montmorillonite non traitée en fonction de l'humidité relative ambiante

Se basant sur l'application de la méthode d'Owens-Wendt et pour les trois humidités relatives testées (Figure V-8), l'énergie de surface calculée de la montmorillonite non traitée peut être considérée comme constante et ne varie pas avec l'augmentation de l'humidité relative ambiante (Figure V-9).

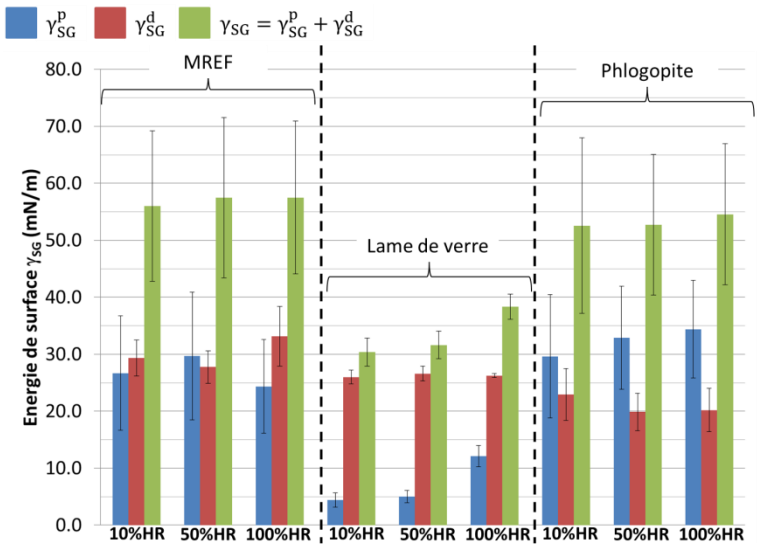


Figure V-9 – Energie de surface de la montmorillonite non traitée (MREF), de la lame de verre et de la phlogopite en fonction de l'humidité relative ambiante.

La forte dispersion sur les valeurs pour la phlogopite et la montmorillonite (supérieure à 20% de l'énergie globale du système) ne permet pas de vérifier l'évolution attendue concernant une éventuelle modification de la composante polaire de l'énergie de surface consécutive à un accroissement de la quantité d'eau adsorbée. La diminution de l'angle de contact entre la goutte d'eau et la lame de verre à 100% HR a un impact non négligeable sur son énergie de surface. L'augmentation de la composante polaire à 100% HR implique une augmentation équivalente de l'énergie totale de la surface. En effet, la faible dispersion sur les mesures (inférieure à 10% sur l'énergie globale du système) permet de conclure sur l'influence de l'humidité relative sur l'énergie de surface de la lame de verre. Cette augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface est due à l'adsorption d'eau sur la lame de verre à haute humidité relative.

V - 1 - 5. Conclusions intermédiaires

La dispersion sur la mesure des angles de contact sur la lame de verre est faible. Par conséquent, le calcul de l'énergie de surface totale de la lame de verre montre une faible incertitude, inférieure à 10%. Le protocole expérimental mis en place pour déterminer l'énergie de surface des matériaux par la méthode de la goutte posée ainsi que le calcul par le modèle d'Owens-Wendt est validé et transposé aux cas des minéraux argileux. Pour ce qui est de l'impact de l'humidité relative sur les angles de contact, nous avons montré que la lame de verre présente une diminution de l'angle de contact avec la goutte d'eau déposée à sa surface lorsque l'humidité est de 100%. L'énergie de surface est donc influencée par cette modification d'angle de contact avec une augmentation de la composante polaire. La composante dispersive étant constante avec l'augmentation de l'humidité, l'énergie de surface de la lame de verre augmente quand l'humidité relative augmente par adsorption d'eau à sa surface. Pour la montmorillonite, l'humidité relative semble ne pas avoir d'incidence sur les angles de contact et sur l'énergie de surface. Néanmoins, par rigueur scientifique et par principe de précaution,

les mesures des angles de contact avec la montmorillonite traitée et non traitée se feront à humidité relative contrôlée.

V - 2. Résultats sur les films argileux

Dans cette partie nous allons voir les résultats obtenus sur les films argileux déposés sur lames de verre. Jouany, (1991) et Shang et al., (2010) ont déjà réalisé des mesures d'angles de contact entre des films argileux obtenus après séchage de suspensions d'argile déposées sur lames de verre et des gouttes d'eau. Les mesures se sont réalisées en atmosphère contrôlée en température et humidité, à l'aide d'un goniomètre. Les résultats obtenus par ces auteurs étant satisfaisant avec une incertitude inférieure à 2°, ce même protocole de mise en suspension de la montmorillonite puis séchage sur lame de verre a été le premier testé dans notre travail car le plus rapide à mettre en place et nécessitant le moins de matériau. La réalisation de mesures sur des films de montmorillonite non traitée s'est avérée possible et répétable, mais pas sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. Dans un premier temps, une étude de répétabilité sur les mesures d'angles de contact en fonction de la concentration des suspensions de montmorillonite est réalisée. Une fois la concentration déterminée, les mesures d'angles de contact et la détermination de l'énergie de surface sont mises en place sur la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines.

V - 2 - 1. Choix de la concentration de la montmorillonite en suspension

Des concentrations en suspensions croissantes allant de 1 à 5 g de montmorillonite pour 100 mL d'eau distillée sont testées. L'obtention d'un film argileux homogène, continu et suffisamment concentré est l'objectif. En effet, s'il n'est pas assez concentré, le risque est que la valeur d'angle de contact mesurée soit influencée par la lame de verre. S'il est trop concentré, des agrégats argileux à l'origine de vermiculations et de collapses de particules au cours du séchage peuvent apparaître, en plus d'éventuelles fissurations du film, le rendant non continu. La mesure des gouttes posées devient délicate en écaillant le film argileux lors du dépôt de la goutte (Figure V-12). La Figure V-10 montre les suspensions déposées sur les lames de verre avant et après leur séchage. Chaque lame présentée correspond à une suspension de concentration donnée :

- Lames 1 et 6 : concentration de 1g/100 mL ;
- Lames 2 et 7 : concentration de 2g/100 mL ;
- Lames 3 et 8 : concentration de 3g/100 mL ;
- Lames 4 et 9 : concentration de 4g/100 mL ;
- Lames 5 et 10 : concentration de 5g/100 mL.

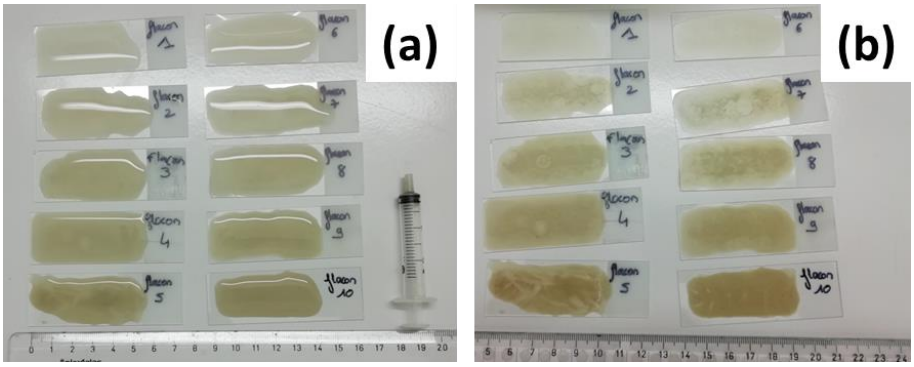


Figure V-10 - Lames de verre avec les suspensions d'argile (a) avant et (b) après séchage.

Des fissurations apparaissent après séchage sur les lames 5 et 10, ce qui est problématique pour la mesure de la goutte posée car le film argileux n'est pas homogène et continu. La concentration en argile dans la suspension est trop élevée pour que la mesure puisse se faire sur un dépôt uniforme. Chaque film argileux est ensuite analysé en déposant une goutte en 3 points distincts, suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interférer entre elles (Figure V-11).

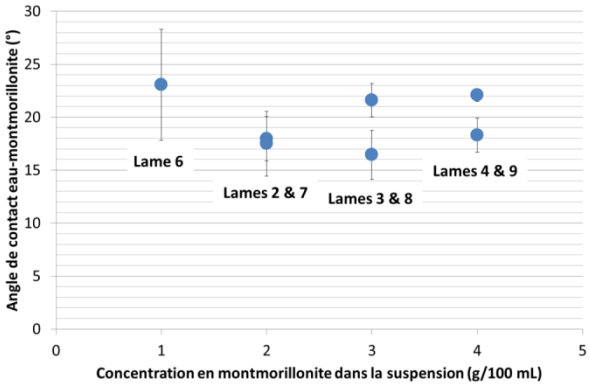


Figure V-11 – Angles de contact entre les films argileux sur lame de verre et une goutte d'eau en fonction de la concentration de montmorillonite en suspension.

Figure V-12 – Ecaillage du film argileux sur lame de verre après dépôt d'une goutte d'eau – concentration en montmorillonite = 5g/100 mL.

Comme évoqué dans le Chapitre II, la valeur de l'angle de contact retenue est celle de la 1ère image captée par la caméra ultrarapide après le dépôt de la goutte sur le solide. Des études précédentes montrent un angle de contact entre la montmorillonite et l'eau compris entre 21.8 et 28.2° (Janczuk and Biakopiotrowicz, 1988; Ethington, 1990; Moslemizadeh et al., 2015, 2017; X. Li et al., 2018). L'angle de contact mesuré ici est compris entre 16.5 et 23.1° en fonction de l'épaisseur du film argileux étudié.

L'obtention après séchage de films inhomogènes ou écaillés sur certaines préparations (lames 5 et 10) ainsi que la mise en place du protocole expérimental (lame 1) n'ont pas permis leur exploitation ultérieure. Les lames 2 et 7 avec une concentration en montmorillonite de 2g/100 mL sont celles qui présentent une meilleure répétabilité de la mesure : les deux lames présentent un angle de contact moyen proche. Ainsi, cette concentration est celle retenue et utilisée pour la suite des expérimentations avec les alkyl-α,ω-diamines.

V - 2 - 2. Mouillage et tension superficielle des films argileux avec les alkyl-α,ω-diamines

Ce paragraphe porte sur l'évaluation de la modification de la mouillabilité de la montmorillonite traitée avec les alkyl-α,ω-diamines par la mesure des angles de contact.

La montmorillonite est traitée au DC2 avec 3 concentrations différentes (0.2, 0.5 et 0.9CEC) et au DC3 avec une concentration équivalente à 20% de sa CEC. Trois solvants pour la goutte posée sont utilisés : l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène. Les mesures d'angles de contact sont présentées en Figure V-13.

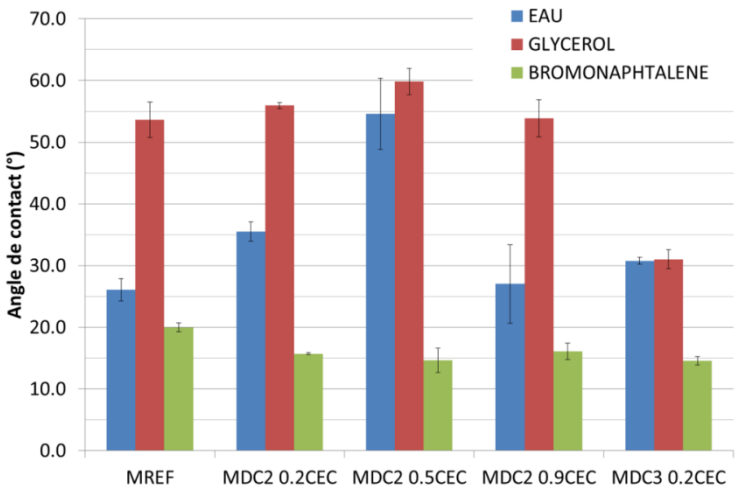


Figure V-13 – Angle de contact entre des films argileux traités au DC2 et DC3 sur lame de verre et l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène.

L'angle de contact entre l'eau et MDC2 0.2CEC, MDC2 0.5CEC et MDC3 0.2CEC augmente : 26.1 ± 1.8°, 35.5 ± 1.6°, 54.6 ± 5.8° et 30.8 ± 0.6°, respectivement. Une diminution de l'angle et une augmentation de l'incertitude sont observées pour MDC2 0.9CEC : 27.0 ± 6.4°, imputables à l'état du film qui est discontinu et hétérogène (voir partie V - 2 - 3.). Pour le 1-bromonaphtalène, c'est le contraire : une diminution de l'angle de contact est mesurée pour les deux molécules à toutes les concentrations testées : 20.0 ± 0.7°, 15.7 ± 0.2°, 14.6 ± 2.0°, 16.1 ± 1.3° et 14.6 ± 0.7° pour MREF, MDC2 0.2, 0.5, 0.9CEC et MDC3 0.2CEC respectivement.

De la mesure des angles de contact, l'énergie de surface est déterminée et montrée en Figure V-14. La dispersion sur les mesures d'angle de contact se répercute sur les valeurs d'énergie de surface. Plus la concentration en DC2 augmente et plus l'incertitude sur les valeurs de l'énergie de surface et de ses composantes polaires et dispersives augmente, jusqu'à être plus importante que la valeur moyenne. Cette forte dispersion ne permet pas d'obtenir des résultats fiables de valeurs d'énergies de surfaces de la montmorillonite traitée au alkyl-α,ω-diamines et invite à s'interroger sur les facteurs responsables. C'est la raison pour laquelle une autre méthode de préparation des échantillons est par la suite testée et présentée en partie V - 3.

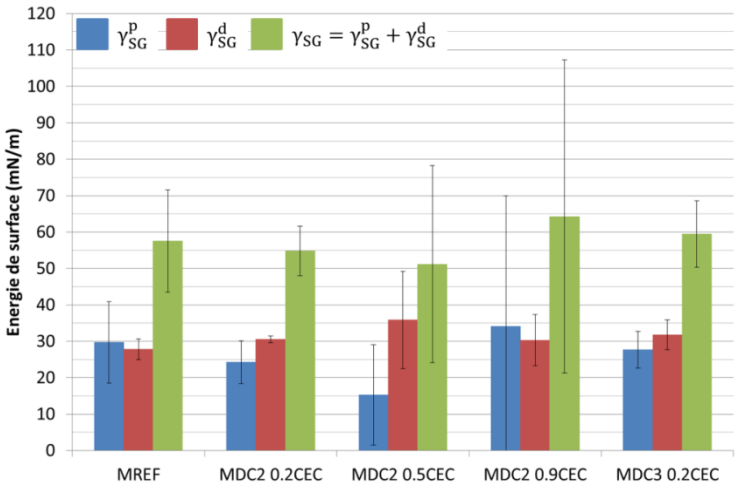


Figure V-14 - Energie de surface des films argileux traités au DC2 et DC3.

V - 2 - 3. Problématiques rencontrées

La concentration en DC2 influe sur la répétabilité de la mesure d'angle de contact et sur le calcul de l'énergie de surface du film argileux (Figure V-13 et Figure V-14). La Figure V-15 montre que le film argileux devient discontinu avec le traitement en DC2 en formant des écailles en surface ainsi que des trous (Figure V-16).

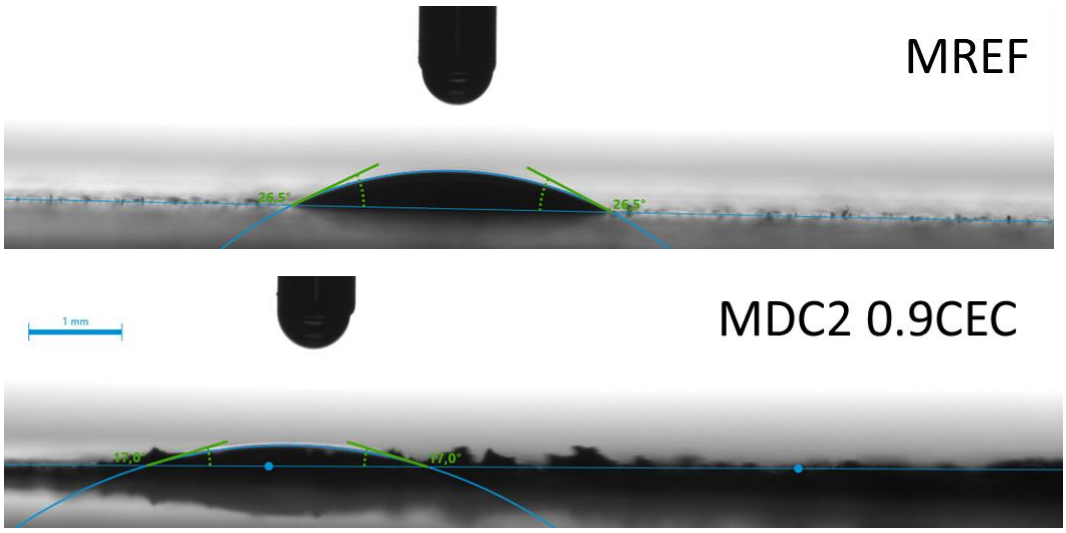


Figure V-15 - Photographies prises au goniomètre des films argileux de référence et traité au DC2 à 0.9CEC.

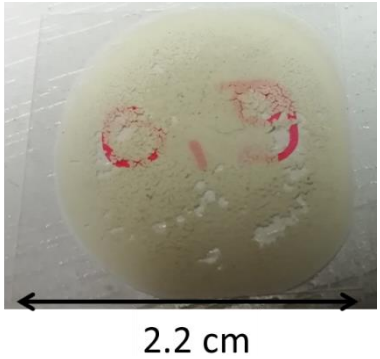


Figure V-16 – Etat du film argileux de DC2 à 0.9CEC sur lame de verre

La bonne répétabilité de la mesure de l'angle de contact est influencée par ces aspérités de surface. Le produit pur, initialement sous forme liquide, cristallise en séchant de façon inhomogène sur la lame de verre : le dépôt marron sur la Figure V-17 – (a) correspond au DC2 une fois séché. Le DC3, Figure V-17 – (b) et le DC8 Figure V-17 – (c) forment des cristaux blancs sur la lame de verre. Ainsi, plus la concentration en produit dans la suspension est élevée et plus sa cristallisation lors du séchage de la suspension sur la lame de verre va avoir un impact important.

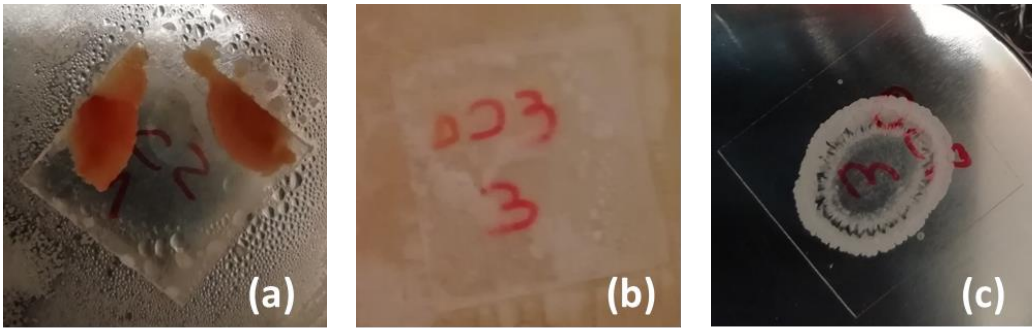


Figure V-17 - Produits purs cristallisés sur lames de verre carrées (22 mm de côté) - (a) DC2, (b) DC3 et (c) DC8.

Il est donc apparu nécessaire d'envisager une autre méthode de préparation des échantillons de montmorillonite traitée, afin de pouvoir évaluer la modification de ses propriétés de surface due au traitement. Considérant que les alkyl-α,ω-diamines pouvaient ne pas se répartir de manière homogène par rapport au faible volume d'argile formant le film, le choix s'est porté sur la création de pastilles de montmorillonite à partir de poudre préalablement traitée par mise en suspension puis centrifugation, séchage et broyage/tamisage. Ainsi, il devient possible de s'affranchir de l'hétérogénéité consécutive à la cristallisation des produits sur la fabrication des corps d'épreuves.

V - 2 - 4. Conclusions intermédiaires

Malgré la conclusion mitigée sur ce mode de préparation d'échantillon pour mesurer les angles de contact et évaluer l'énergie de surface, une tendance pour le DC2 a pu être observée pour les concentrations de 0.2 et 0.5CEC. En effet, l'eau étant un solvant polaire/hydrophile et Le 1-bromonaphtalène un solvant apolaire/hydrophobe, l'augmentation de l'angle de contact avec l'eau et sa diminution avec le 1-bromonapthalène montrent une modification de l'affinité eau-montmorillonite et 1-bromonaphtalène-montmorillonite après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines. En première approximation, nous pouvons donc dire que la montmorillonite présente un caractère plus hydrophobe après son traitement et qu'il est d'autant plus important que la concentration et que la longueur de la chaîne carbonée de la molécule augmentent.

V - 3. Résultats sur les pastilles d'argiles

L'épaisseur de la pastille et le volume de la goutte d'eau déposée sont tout d'abord déterminées. En effet, ce paramètre peut avoir un impact sur la mesure des angles de contact. Si elle est trop épaisse, la goutte peut s'absorber trop rapidement par phénomène de capillarité dans la pastille. La mesure, y

compris par la caméra ultrarapide, sera difficile. Ensuite, les résultats des mesures d'angles de contact avec la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines à la concentration équivalente à 0.9CEC (la plus forte utilisée) sont présentés avant de conclure sur le calcul des énergies de surfaces de ces matériaux. L'influence de la rugosité de surface des pastilles est également prise en considération avec le modèle de Wenzel (voir le Chapitre I).

V - 3 - 1. Epaisseur de la pastille et volume de goutte : étude paramétrique

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'épaisseur du film argileux avait une influence sur l'absorption du solvant déposé à sa surface. Afin de s'affranchir d'incertitudes liées aux conditions de mise en œuvre des mesures, trois épaisseurs de pastilles d'argiles et trois volumes de gouttes sont ainsi testés. L'épaisseur la plus fine testée correspond à la masse minimale en poudre nécessaire pour obtenir une pastille entière lors de sa conception via la presse manuelle pour former les pastilles (presse initialement utilisée pour concevoir des pastilles de KBr pour les analyses en infrarouge). La combinaison avec l'incertitude de mesure la plus faible est conservée pour la suite des mesures. Chaque combinaison est le résultat de la moyenne et de l'écart-type sur 5 mesures (Figure V-18). Le volume de la goutte est déterminé optiquement par le logiciel ADVANCE de chez Krüss (logiciel du goniomètre) après calibration de l'image.

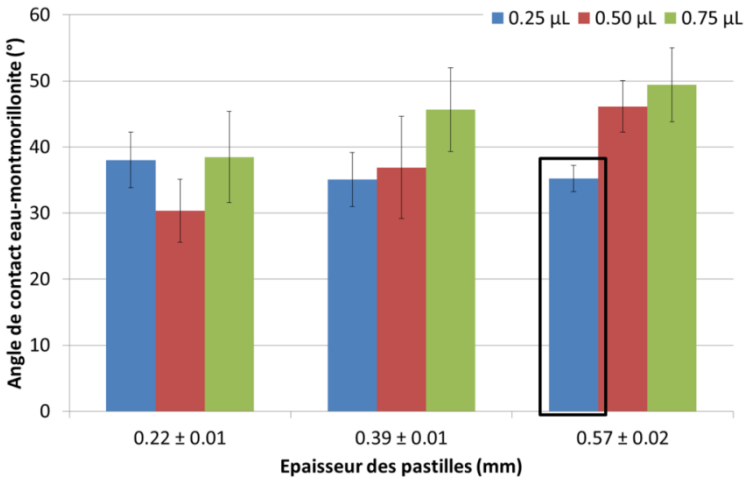


Figure V-18 - Angles de contact entre les pastilles de montmorillonite non traitée en fonction de l'épaisseur de la pastille et du volume de goutte déposée. HR = 50% ; T= 20°C.

Pour les films d'épaisseur 0.39 et 0.57 mm, l'augmentation du volume de la goutte implique une augmentation de l'angle de contact. Cette observation a également été faite par Good and Koo, (1979) entre une goutte d'eau et du téflon ou du PMMA[6]. De plus, l'angle de contact mesuré dans notre étude augmente également avec l'épaisseur de la pastille d'argile. Ce qui confirme l'importance de fixer ces paramètres pour comparer les modifications des propriétés hydrophobes de la montmorillonite une fois traitée.

[6] Polyméthacrylate de méthyle, ou plexiglas.

Ainsi, la combinaison **0.57 mm d'épaisseur/0.25 µL** de volume pour la goutte déposée présente l'incertitude la plus faible avec une moyenne d'angle de contact de 35.2 ± 2.0°. De plus, l'angle de contact avec ce volume de 0.25 µL est constant pour toutes les épaisseurs de pastilles testées. Ce sont donc ces paramètres expérimentaux qui sont utilisés pour évaluer les propriétés hydrophobes de la montmorillonite après traitement aux alkyl-α,ω-diamines. Cette incertitude est tout à fait cohérente et conforme aux données accessibles dans la littérature pour l'étude sur les minéraux argileux, comprise entre 1.3° (Shang et al., 2010) et 3.5° (Jouany, 1991).

V - 3 - 2. Angles de contact et énergie de surface sans la rugosité

L'hygrométrie de mesure, l'évaluation des angles de contact ainsi que de l'énergie de surface sans prendre en compte la rugosité de surface des échantillons, sont présentées dans cette partie. Les angles de contact considérés sont ceux à partir du moment où la goutte de solvant est déposée à la surface des échantillons. La montmorillonite étant très hydrophile par la présence de cations interfoliaires hydratés (Yariv, 1992; Schoonheydt and Johnston, 2006), la mesure d'un angle de contact à l'équilibre avec les solvants polaires est impossible. Cette difficulté expérimentale où l'eau s'absorbe et s'étale à la surface de l'échantillon traduit l'impact de la microstructure propre de l'argile sur ses propriétés d'absorption capillaire. C'est pourquoi l'angle de contact pris en compte pour le calcul des énergies de surface est le premier visible et mesuré. De plus, dans un premier temps et afin de simplifier le système, nous ne prendrons pas en compte la rugosité des échantillons dans la mesure des angles de contact et de l'énergie de surface. Elle sera considérée dans un deuxième temps pour comparer et voir si elle a un réel effet sur ces paramètres.

V - 3 - 2 - a. Hygrométrie de mesure – lien avec la sorption d'eau

Précédemment, nous n'avons pas observé d'influence de l'humidité sur les pastilles d'argiles. Cependant, dans leur étude sur les angles de contact en fonction de l'humidité relative, Shang et al., (2010) ont montré que celle-ci pouvait avoir une influence sur les angles de contact avec la montmorillonite. Ainsi, l'hygrométrie est choisie à partir des isothermes de sorption d'eau (Figure V-19) de façon à ce que chaque échantillon de montmorillonite ait adsorbé la même quantité d'eau lors de la mesure des angles de contact.

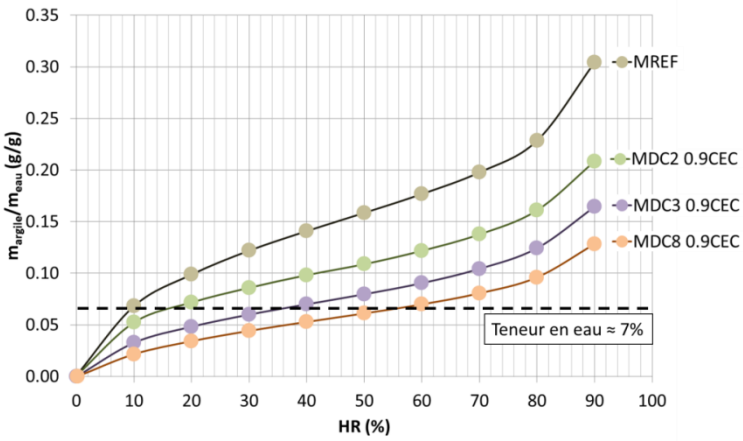


Figure V-19 - Isothermes d'adsorption d'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et sur la montmorillonite traitée au DC2 (MDC2), au DC3 (MDC3) et au DC8 (MDC8) à une concentration de 0.9CEC.

Ainsi, MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 sont conditionnées à 10 (régulation par du gel de silice), 20 (régulation par de l'acétate de potassium CH_3CO_2K), 35 (régulation par du chlorure de magnésium $MgCl_2 \bullet 6H_2O$) et 50% HR (régulation par du nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$) respectivement, ce qui correspond à une teneur en eau de 7% en masse. L'analyse se fait à ces mêmes humidités contrôlées dans l'enceinte environnementale du goniomètre.

V - 3 - 2 - b. Mesure des angles de contact apparents

L'angle de contact avec les liquides polaires/hydrophiles que sont l'eau et le glycérol augmente significativement lorsque la montmorillonite est traitée aux alkyl-α,ω-diamines, et ce quelque soit la longueur de la chaîne carbonée de la molécule (Figure V-20) :

- Avec l'eau : 36.8 ± 2.2° pour MREF, 59.0 ± 4.5° pour MDC2, 68.6 ± 2.6° pour MDC3 et 46.7 ± 1.0° pour MDC8 ;
- Avec le glycérol : 70.8 ± 4.3° pour MREF, 71.6 ± 2.3° pour MDC2, 71.9 ± 0.9° pour MDC3 et 57.7 ± 5.5° pour MDC8.

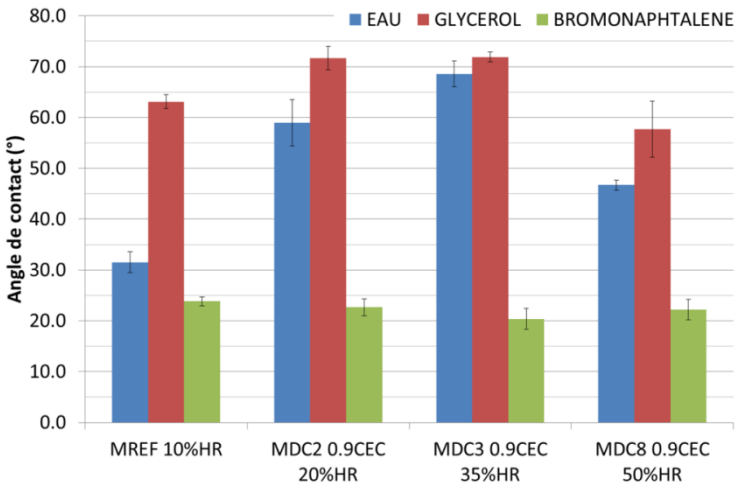


Figure V-20 - Mesure des angles de contact apparents sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines.

L'augmentation de l'angle de contact avec ces solvants indique une diminution de leur affinité avec la surface de l'argile : celle-ci est moins polaire/hydrophile après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines. Le caractère hydrophobe de l'argile augmente donc après le traitement, comme indiqué lors des mesures de sorption d'eau sur la montmorillonite traitée (Figure V-19) (Malm et al., 2018). En revanche, l'angle de contact avec le 1-bromonaphtalène n'est pas significativement modifié après le traitement : 20.0 ± 0.8°, 22.7 ± 1.7°, 20.4 ± 2.1° et 22.2 ± 2.0° pour MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 respectivement. Il n'y a donc pas de modification de l'affinité avec ce solvant une fois la montmorillonite traitée.

Même si le caractère hydrophobe de la montmorillonite augmente avec le traitement, l'influence de la longueur de la chaîne carbonée n'est pas aussi évidente et intuitive qu'escompté. En effet, pour la montmorillonite traitée au DC8, l'angle de contact avec l'eau et le glycérol est inférieur par rapport à celui mesuré sur MDC2 et MDC3. Cela indique que la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration équivalente à 0.9CEC est plus hydrophile que celle traitée au DC2 et au DC3 à cette même concentration. Ce résultat est au premier abord contre-intuitif au regard des résultats précédents. En effet, d'après les mesures de sorption d'eau (Figure V-19), une diminution significative de la prise en eau est observée après le traitement : de 30% pour la montmorillonite non traitée à 13% pour MDC8 0.9CEC et de 17 et 21% pour MDC3 et MDC2 respectivement. Une augmentation du caractère hydrophobe de la surface de la montmorillonite est supposée (Malm et al., 2018). Mais selon Chen et al., (2018), la mesure de prise en eau par sorption et la valeur de l'angle de contact ne sont pas forcément corrélées. Il est en effet possible d'avancer que la sorption d'eau est un phénomène global sur tout l'échantillon tandis que la mesure des angles de contact est très locale et donc fortement dépendante des propriétés de la surface à l'endroit où la goutte est déposée. D'après Cipriano et al., (2005) et Msadok et al., (2019), une diminution de l'angle de contact peut être due à une adsorption des molécules en multicouche avec une adsorption des molécules les unes sur les autres par interactions de type Van der Waals entre les chaînes carbonées. Ainsi, à cette échelle moléculaire, les têtes polaires sont tournées vers l'extérieur et seraient disponibles pour interagir avec la goutte d'eau déposée (voir le schéma proposé en Figure V-21).

Or, d'après le Chapitre IV, l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines se fait globalement en monocouche sur la surface de la montmorillonite. Ainsi, la diminution de l'angle de contact sur la première image prise ne serait pas liée à l'adsorption des molécules en multicouche et donc à la disponibilité des têtes azotées pour l'eau. L'hypothèse donnée dans le Chapitre IV pour estimer le recouvrement de la surface par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines était qu'elles étaient toutes les unes à côté des autres, linéaire et réparties de façon homogène sur la surface. Or, des regroupements de molécules, des « paquets », peuvent se former par interactions électrostatiques, notamment dans le cas du DC8 où les carbones de différentes chaînes carbonées peuvent interagir entre eux par interactions de van der Waals.

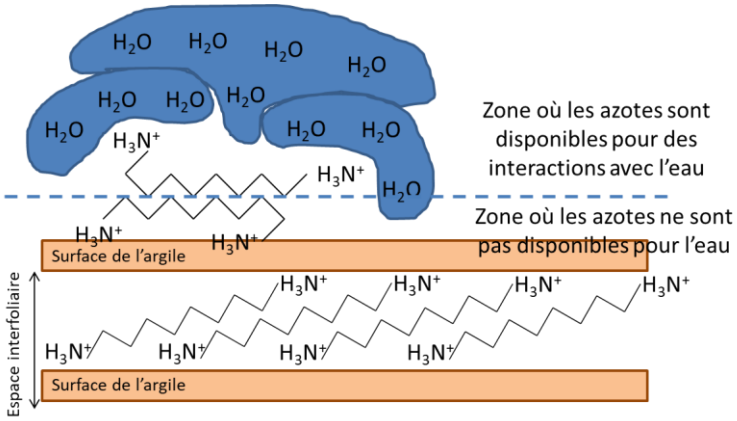


Figure V-21 - Agencement possible des molécules de DC8 dans l'espace interfoliaire et sur la surface en contact avec la goutte d'eau posée.

Ainsi, des regroupements locaux de molécules en bicouches peuvent se faire, qui ne se détectent pas par les modèles d'isothermes d'adsorption des molécules. Dans cette hypothèse, les têtes azotées polaires seraient alors disponibles pour interagir avec les molécules d'eau de la goutte déposée, augmentant l'affinité locale de la surface de la montmorillonite pour les solvants polaires et donc diminuer l'angle de contact entre MDC8 et l'eau et le glycérol.

V - 3 - 2 - c. Energie de surface à partir des angles de contact apparents

Les molécules d'alkyl-α,ω-diamines s'adsorbent sur les surfaces de la montmorillonite. Cette adsorption a une influence sur son énergie de surface totale comme montré sur la Figure V-22.

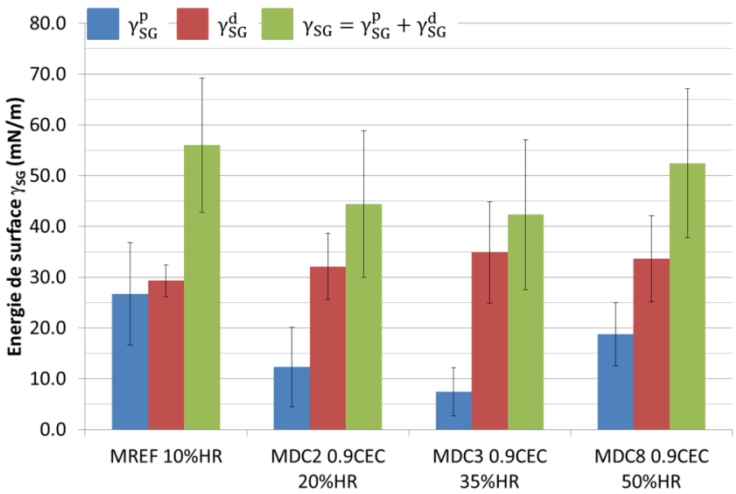


Figure V-22 - Energies de surface de la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines à partir des angles de contact apparents.

Une diminution, quelle que soit la molécule, est calculée : 56.0 ± 13.2 mN/m, à 44.4 ± 14.4 mN/m, 42.3 ± 14.7 mN/m et 52.4 ± 14.7 mN/m pour MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 respectivement. Cette diminution de l'énergie de surface totale est attendue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée (Jouany and Chassin, 1987; Jouany, 1991; Bilgiç et al., 2014). Plus une surface présente une énergie faible et plus elle est considérée comme hydrophobe (Bernett and Zisman, 1959). Plus une molécule organique possède d'atomes de carbones pour le même nombre de groupement hydrophiles (azotes, oxygènes, etc.), plus ses propriétés hydrophobes/apolaires sont importantes.

Par adsorption sur la surface de l'argile, les atomes de carbone vont se mettre à sa surface et la rendre plus hydrophobe/apolaire. Dans notre cas, la longueur de la chaîne carbonée ne semble donc pas être le facteur prédominant dans la réduction de la composante polaire de l'énergie de surface, au contraire de Jouany and Chassin, (1987).

La diminution de l'énergie totale de surface de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines est principalement due à une forte diminution de sa composante polaire, γ_{SG}^{P} : 26.7 ± 10.1 mN/m, 12.3 ± 7.9 mN/m, 7.4 ± 4.8 mN/m et 18.8 ± 6.2 mN/m pour MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 respectivement. Pour un faible état de saturation en eau de la montmorillonite (7% selon les courbes d'adsorption d'eau), la composante polaire est principalement due à l'hydratation des cations interfoliaires (Jouany, 1991). Ainsi, la diminution de la composante polaire peut indiquer une diminution de la quantité de cations hydratés dans l'espace interfoliaire par échange cationique entre les cations échangeables et les molécules d'alkyl-α,ω-diamines. Cette hypothèse est corroborée par la plus faible capacité d'échange cationique de la montmorillonite telle qu'elle a été mesurée après le traitement (Figure V-23).

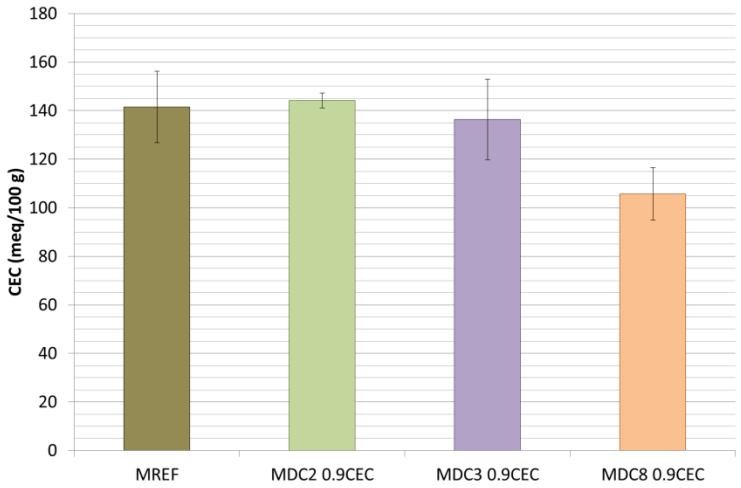


Figure V-23 – Capacité d'échange cationique en meq/100 g de la montmorillonite avant et après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines.

La CEC de la montmorillonite diminue avec le traitement, notamment avec le DC3 et le DC8. Il y a donc bien un échange cationique entre les cations compensateurs de charge et ces molécules. La présence des cations hydratés dans l'espace interfoliaire est plus faible, expliquant la diminution de la composante polaire de la montmorillonite après le traitement. Cette dernière n'est cependant pas uniquement liée à l'échange cationique car MDC2 présente une composante polaire plus faible alors que sa CEC ne varie pas par rapport à la référence. La diminution de γ_{SG}^{P} peut alors être également liée au recouvrement de la surface par les molécules, ce qui diminue la proportion de surface disponible pour l'adsorption d'eau.

La composante dispersive γ_{SG}^{D} est plus importante pour la montmorillonite avec les trois molécules : 29.3 ± 3.2 mN/m, 32.1 ± 6.6 mN/m, 34.9 ± 10.0 mN/m et 33.7 ± 8.5 mN/m pour MREF, MDC2,

MDC3 et MDC8 respectivement. Cette composante est liée au caractère apolaire/hydrophobe de la surface : son augmentation indique alors une augmentation du caractère apolaire/hydrophobe de la surface de la montmorillonite. Ce qui se confirme par les isothermes de sorption d'eau (Figure V-19) par la diminution de la prise en eau des échantillons après le traitement.

Le rapport $\gamma_{SG}^{D}/\gamma_{SG}^{P}$ indiquant la proportion hydrophobe par rapport à la proportion hydrophile de l'énergie de surface est plus important après le traitement qu'avant : 1.1, 2.7, 4.7 et 1.8 pour MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 respectivement. Ainsi, les surfaces MDC2 et MDC3 sont plus hydrophobes que celle de MREF et de MDC8 et la surface de MDC8 est plus hydrophobe que celle de MREF. Le traitement aux alkyl-α,ω-diamines a donc bien un impact sur le caractère hydrophobe de la montmorillonite.

V - 3 - 2 - d. Cinétique d'adsorption de la goutte d'eau posée et angle de contact à l'équilibre

En fonction du traitement appliqué sur la montmorillonite, la vitesse d'absorption des gouttes d'eau n'est pas la même. L'expérience nous apprend que plus la chaîne carbonée est longue et moins la goutte d'eau pénètre rapidement dans la pastille d'argile (Figure V-24) et plus vite la valeur de pseudo-équilibre de l'angle est atteinte. Pour MREF, l'angle à « l'équilibre » tend vers 0° tandis que pour MDC2 0.9CEC il tend vers 20°, MDC3 0.9CEC vers 35° et MDC8 0.9CEC vers 40°.

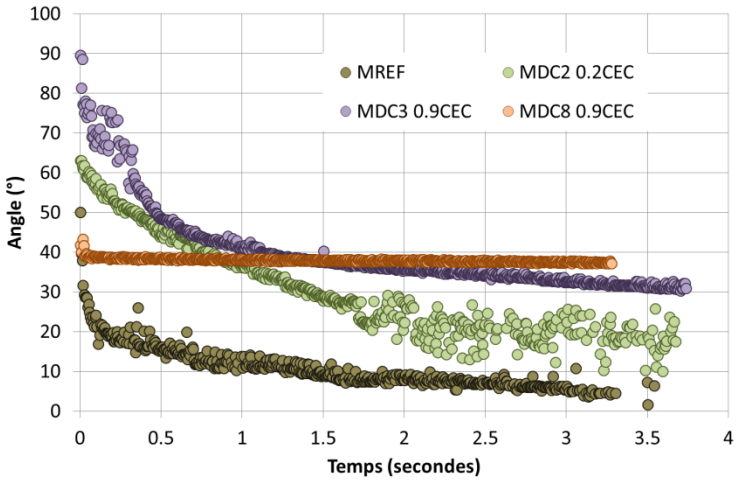


Figure V-24 – Décroissance de l'angle de contact apparent entre les gouttes d'eau et les pastilles de MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 0.9CEC – cinétique d'absorption de l'eau dans les pastilles de montmorillonite traitée.

La valeur d'angle de contact à l'équilibre entre la goutte d'eau et la surface des échantillons de montmorillonite augmente à mesure que la chaîne carbonée des molécules est longue. En prenant la valeur d'angle de contact à l'équilibre plutôt que la valeur de l'angle de contact au dépôt des gouttes (voir paragraphes précédents), la dispersion sur les mesures est encore plus importante. Mais l'information donnée par la Figure V-24 permet de voir que finalement, l'angle de contact entre l'eau et la pastille de montmorillonite traitée au DC8 à une concentration équivalente à 0.9CEC est significativement plus grand que l'angle de contact avec les autres argiles traitées, et que cet état est durable. Par conséquent, il y a bien une augmentation du caractère hydrophobe à mesure que la chaîne

carbonée de la molécule augmente. Cette dernière observation est alors cohérente avec les précédentes observations sur le gonflement de la montmorillonite ainsi que sur le taux de prise en eau qui diminuent avec la longueur de la chaîne carbonée et avec la concentration en molécules.

Ainsi, sans prendre en considération la rugosité des échantillons, nous avons vu que l'angle de contact entre l'eau et les pastilles d'argile augmente avec les molécules d'alkyl-α,ω-diamines, notamment après le traitement au DC2 et au DC3. En conséquence, γ_{SG}^{P} diminue après le traitement, indiquant une diminution de la polarité de la montmorillonite et donc son caractère hydrophile, qu'il est possible de quantifier. γ_{SG}^{D} augmente avec le traitement, indiquant une augmentation du caractère hydrophobe de la surface. En revanche, l'incertitude sur les énergies de surface est importante, entre 23.6 et 34.8% selon la molécule considérée. Dans le paragraphe suivant, nous allons prendre en compte la rugosité de la surface et étudier son aptitude à diminuer l'incertitude sur la mesure de l'énergie de surface.

V - 3 - 3. Angles de contact et énergie de surface avec la rugosité

D'après Wenzel (1949), la rugosité de surface a une influence sur la mesure des angles de contact. Notamment, une augmentation des propriétés hydrophiles ou hydrophobes est observée en fonction du domaine de mouillabilité initial lorsque la rugosité est supérieure à 1 : une surface hydrophile devient d'autant plus hydrophile et une surface hydrophobe devient d'autant plus hydrophobe que la rugosité est élevée. Nous allons voir si cette rugosité de surface sur nos échantillons a une influence sur la dispersion des valeurs d'angles de contact, et donc par suite, si l'incertitude sur les mesures est modifiée. La rugosité des échantillons mesurée par un rugosimètre laser GetPhase.

V - 3 - 3 - a. Rugosité de la surface des pastilles

La rugosité Ra mesurée sur la surface des pastilles est représentée sous la forme d'une courbe de densité de probabilité, donnée en Figure V-25, proche d'une répartition gaussienne. La montmorillonite non traitée présente une rugosité Ra de surface d'environ 0.127 ± 0.027 µm, tandis que la rugosité de surface est de 0.298 ± 0.019 µm, 0.359 ± 0.023 µm et 0.247 ± 0.054 µm pour la montmorillonite traitée au DC2, DC3 et DC8 respectivement.

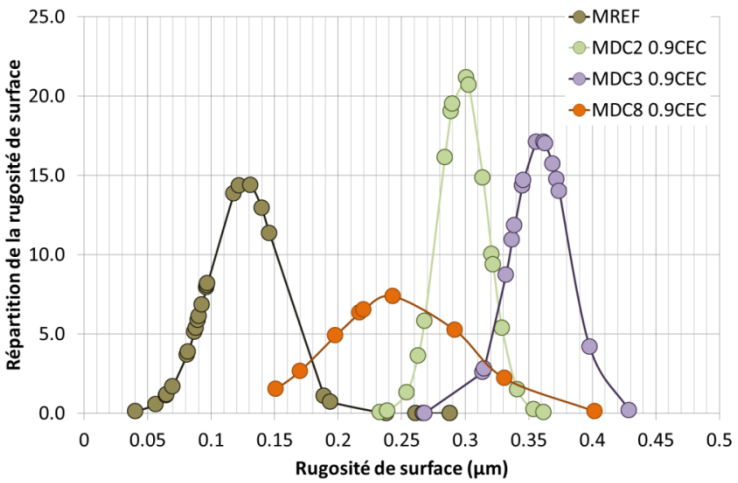


Figure V-25 - Répartition de la rugosité Ra de la surface des pastilles de montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines, en fonction de la rugosité de la surface (µm).

Les pastilles MREF présentent une rugosité moins importante que les pastilles de montmorillonite traitées et les pastilles MDC3 présentent la rugosité la plus importante. La courbe des pastilles MDC8 est plus étalée que les autres pastilles, représentant une hétérogénéité topographique plus importante. Cette hétérogénéité ne semble pas avoir d'impact sur les angles de contact mesurés précédemment.

V - 3 - 3 - b. Angles de contact de Wenzel

L'incertitude sur la mesure des angles de contact est largement diminuée en prenant en compte la rugosité (Figure V-26) (voir le Chapitre I pour le détail du modèle de Wenzel). Sans la prendre en compte, la plus faible incertitude sur la mesure des angles de contact est de 0.8° et la plus haute de 5.5°. En prenant en compte la rugosité, la plus faible incertitude est de 0.0° et la plus élevée de 1.2°. La prise en compte de la rugosité des pastilles indique un changement de domaine de mouillabilité de la montmorillonite : d'hydrophile avec un angle de contact aux alentours de 20° avec l'eau, son mouillage devient imparfait avec un angle à 80°. De plus, les angles de contact avec les trois solvants diminuent après le traitement de la montmorillonite (Tableau V-1).

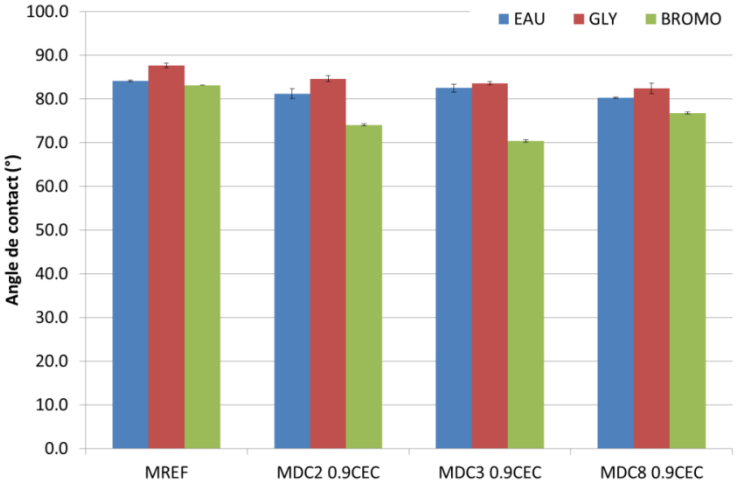


Figure V-26 - Angles de contact de Wenzel calculés pour les pastilles de montmorillonite non traitées et traitées aux alkyl-α,ω-diamines et les trois solvants. Bleu : eau ; rouge : glycérol ; vert : 1-bromonaphtalène.

Tableau V-1 - Angles de contact de Wenzel pour la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω–diamines en fonction du solvant utilisé pour la mesure.

	MREF	MDC2 0.9CEC	MDC3 0.9CEC	MDC8 0.9CEC
EAU	84.2 ± 0.2°	81.2 ± 1.2°	82.5 ± 0.9°	80.3 ± 0.2°
GLY	87.6 ± 0.5°	84.6 ± 0.7°	83.6 ± 0.3°	82.4 ± 1.2°
BROMO	83.1 ± 0.0°	74.0 ± 0.2°	70.4 ± 0.3°	76.8 ± 0.2°

Que ce soit avec l'eau ou avec le 1-bromonaphtalène, l'angle de contact calculé diminue avec le traitement de la montmorillonite. La diminution des angles de contact avec l'eau tend à indiquer une augmentation du caractère hydrophile de la surface, ce qui est contradictoire avec les isothermes de sorption d'eau (Figure V-19) ou les mesures de gonflement (Figure IV-18, p. 146). Tandis que celle avec le 1-bromonaphtalène tend à montrer sa diminution. Cependant, la diminution de l'angle avec le 1-bromonaphtalène est plus importante que celle de l'eau : une prédominance de l'augmentation de l'hydrophobie est montrée.

V - 3 - 3 - c. L'énergie de surface à partir des angles de contact de Wenzel

L'énergie de surface étant dépendante des angles de contact, elle est aussi impactée par la modification des angles de contact (Figure V-27). L'énergie totale du système est similaire pour la montmorillonite traitée avec les trois molécules et plus importante que celle de la montmorillonite non traitée : 25.8 ± 0.9 mN/m, 26.1 ± 0.8 mN/m et 26.3 ± 0.3 mN/m pour MDC2, MDC3 et MDC8 respectivement, contre 22.8 ± 0.1 mN/m pour MREF. L'énergie de surface augmente alors légèrement après le traitement en utilisant le modèle de Wenzel sur les angles de contact.

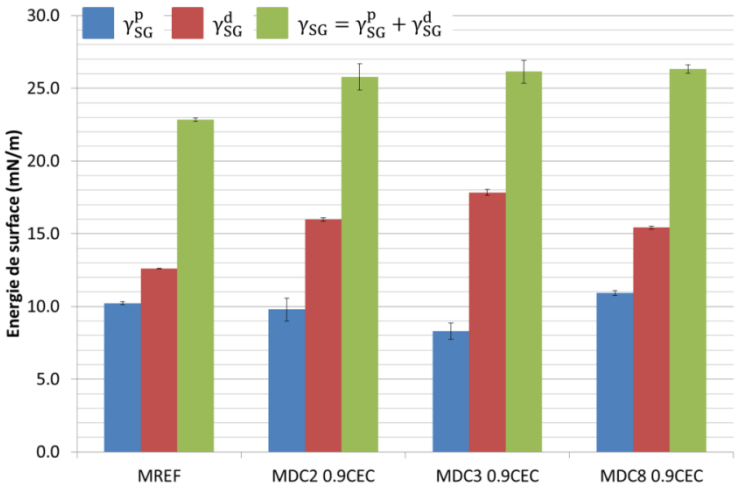


Figure V-27 - Energie de surface de la montmorillonite à partir des angles de contact de Wenzel

L'augmentation de l'énergie totale du système ne correspond pas à une augmentation du caractère hydrophobe de la surface : une diminution de l'énergie de surface est attendue (Jouany, 1991; Bilgiç et al., 2014).

Ainsi, le modèle de Wenzel pour le système étudié ne semble pas adapté pour décrire les phénomènes qui se passent aux interfaces entre la montmorillonite traitée ou non et les solvants dépo-

sés à sa surface. En effet, les angles de contact sont surestimés, plaçant la montmorillonite proche du domaine hydrophobe et l'énergie de surface augmente avec le traitement. Or nous avons vu dans les chapitres précédents que la montmorillonite adsorbe très facilement et rapidement de l'eau, elle n'est donc pas hydrophobe. Ainsi, l'utilisation du modèle de Wenzel semble intéressante pour diminuer l'incertitude sur les mesures des angles de contact. En revanche, l'exploitation macroscopique qui en résulte n'est pas concordante avec les autres mesures réalisées qui tendent à dire que la montmorillonite devient moins sensible à l'eau après le traitement.

V - 3 - 4. Discussion sur les énergies de surface

Un des aspects attendu du traitement aux alkyl-α,ω-diamines est une diminution à l'échelle macroscopique de la réactivité de la montmorillonite face à l'eau. Cette attente est validée par la diminution de la part polaire de l'énergie de surface, jouant le rôle de répulsif vis-à-vis de l'eau. Ainsi, la montmorillonite est moins réactive face à l'eau, elle en adsorbe moins, ce qui diminue les phénomènes de dilatation/contraction à l'échelle macroscopique.

La montmorillonite est dite de solide de haute énergie (Jouany and Chassin, 1987). Les valeurs obtenues dans ce manuscrit sont plus basses que celles obtenues par des auteurs tels que Jouany and Chassin, (1987) : 110 mN/m sur une montmorillonite conditionnée à 0% HR, avec une composante polaire de 30 mN/m et une composante dispersive de 80 mN/m. En appliquant le modèle d'Owens-Wendt sur les angles de contact obtenus par Shang et al., (2010) sur une smectite conditionnée à 19% HR, une composante polaire de 37 ± 7 mN/m et une composante dispersive de 24 ± 2 mN/m sont calculées : l'énergie de surface est alors de 61 ± 9 mN/m. La méthode expérimentale utilisée par ces deux auteurs n'est pas la même : d'après Jouany and Chassin, (1987), la montmorillonite étant un solide de haute énergie, la mesure des angles de contact en atmosphère ambiante (avec l'air comme phase environnante l'échantillon) n'est pas possible. L'immersion des échantillons de montmorillonite dans des hydrocarbures (solvant apolaires) leur permet cette mesure. Tandis que Shang et al., (2010) mesurent les angles de contact sur une smectite à l'air libre. Notre étude reprend la technique développée par Shang et al., (2010) et les valeurs de l'énergie de surface de la montmorillonite utilisée est plus proche de celle obtenue par Shang et al., (2010) que par Jouany and Chassin, (1987) avec une valeur de 52.5 ± 12.0 mN/m. De plus, la composante polaire de l'énergie de surface est plus faible que la composante dispersive dans le cas de Jouany and Chassin, (1987) que dans celui de Shang et al., (2010). Ce résultat semble contre-intuitif étant donné que la montmorillonite est très polaire et hydrophile, comme nous avons pu le montrer avec la mesure des angles de contact entre l'eau et la surface de la montmorillonite. Ainsi, le fait d'immerger les smectites dans des solvants apolaires (hydrocarbures), influe sur leur énergie de surface en augmentant le ratio $\gamma_{SG}^{D}/\gamma_{SG}^{P}$. Il est alors difficile de savoir à quel point les hydrocarbures utilisés n'interagissent pas avec la montmorillonite pour la rendre plus hydrophobe. De par ces deux auteurs, nous voyons bien la difficulté de

mesurer les énergies de surface des minéraux argileux de type smectite. C'est pourquoi les données expérimentales sur le sujet sont assez rares.

Dans cette étude, les énergies de surfaces sont calculées via la modèle d'Owens-Wendt à partir des mesures des angles de contact entre la montmorillonite sous forme de pastilles compressées et trois solvants qui sont l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène. Ce modèle est simple à mettre en place et permet d'utiliser autant de solvants que désiré pour déterminer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface. Dans notre cas, trois solvants sont utilisés pour obtenir une droite avec plus de deux points tout en limitant le nombre d'essais expérimentaux à réaliser. Nous avons pu voir que le coefficient de détermination R^2 est éloigné de 1. Le choix des solvants est déterminant pour obtenir une droite avec un R^2 le plus proche de 1 que possible. Les solvants utilisés ne sont alors peut-être pas les plus performants pour l'étude des minéraux argileux. Un complément expérimental avec plus de solvants (pour améliorer la précision de la droite) sera à envisager pour améliorer ce modèle.

L'humidité relative, la température, la porosité des échantillons, leur épaisseur ou encore le volume de la goutte déposée sont autant de facteurs qui peuvent avoir une influence sur la répétabilité de la mesure des angles de contact sur la montmorillonite et donc la détermination de l'énergie de surface. La conception de films homogènes et continus de montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines s'est avérée impossible lors du séchage des suspensions sur les lames de verre. La conception de pastilles compressées à 10 tonnes (soit une pression de 739 MPa) a permis de régler le problème de la régularité et de l'homogénéité des échantillons. En revanche, les pastilles présentent une rugosité de surface ayant une influence sur les valeurs d'angles de contact : une incertitude importante (mais similaire à celle obtenue dans la littérature) sur les mesures est obtenue. L'utilisation du modèle de Wenzel prenant en compte cette rugosité permet de diminuer cette incertitude. L'interprétation macroscopique découlant de l'utilisation de ce modèle n'est cependant pas cohérente avec d'autres analyses effectuées : d'après les résultats par le modèle de Wenzel, la montmorillonite tend vers une surface hydrophobe alors que les isothermes de sorption d'eau et les mesures d'angles de contact avec l'eau montrent qu'elle a un comportement hydrophile.

V - 4. Lien entre tension superficielle des solutions, modification de la surface et réduction du gonflement de la montmorillonite ?

Dans les paragraphes et chapitres précédents nous avons pu constater qu'il y avait une diminution du gonflement de la montmorillonite avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration en alkyl-α,ω-diamine. Cette diminution du gonflement est liée à une augmentation du taux d'adsorption de molécules à la surface de l'argile après l'augmentation de leur concentration en solution. Cette adsorption à la surface de la montmorillonite diminue son caractère hydrophile comme nous avons pu le constater par les isothermes d'adsorption d'eau ainsi que par la mesure des

angles de contact entre la montmorillonite sous forme de pastilles et des gouttes d'eau déposées sur leur surface. L'influence de la tension superficielle des solutions d'alkyl-α,ω-diamines sur la modification des propriétés de la montmorillonite n'a pas encore été étudiée. La tension superficielle des solutions est classiquement déterminée par la méthode de la goutte pendante. Une modification de la tension superficielle des solutions, consécutive à une modification de la concentration en molécules dans la solution, pourrait avoir un impact sur la réduction de la prise en eau de la montmorillonite et donc sur son gonflement. Nous proposons ainsi d'étudier l'impact de molécules d'alkyl-α,ω-diamine sur la diminution de la tension superficielle de l'eau, et en corollaire d'examiner si cette diminution se corrèle avec à la diminution de l'énergie de surface de la montmorillonite.

V - 4 - 1. Tension superficielle des solutions d'alkyl-α,ω-diamines

La Figure V-28 représente la tension superficielle γ_{LG} (mN/m) des solutions d'alkyl-α,ω-diamine en fonction de leur concentration. La ligne en pointillée horizontale correspond à la tension superficielle de l'eau. Les trois lignes en pointillé verticales correspondent aux trois concentrations utilisées et optimisées par rapport à la CEC de la montmorillonite (0.2, 0.5 et 0.9CEC).

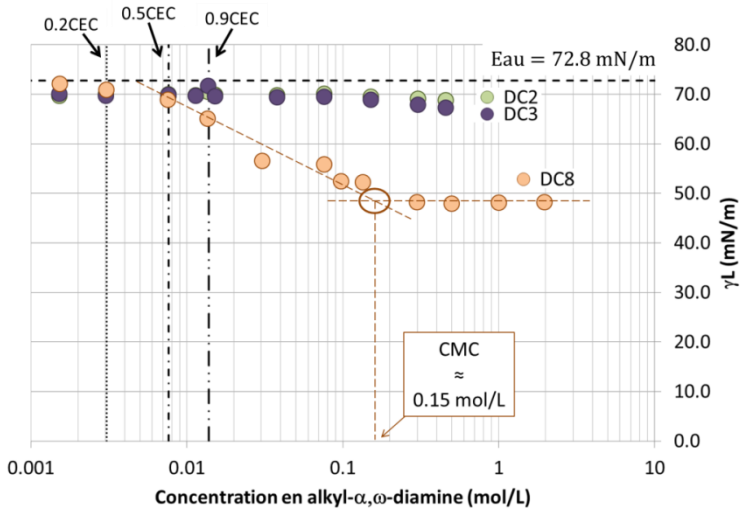


Figure V-28 - Tension superficielle γ_{LV} (mN/m) des solutions d'alkyl-α,ω-diamines en fonction de leur concentration.

La tension superficielle du DC2 diminue de 72.8 (celle de l'eau pure) à 70.4 mN/m et celle du DC3 diminue de 72.8 à 71.6 mN/m pour une concentration en solution équivalente à 0.9CEC. La diminution de la tension superficielle des solutions de ces deux molécules n'est que très faible, même à forte concentration. La tension superficielle DC8 diminue de 72.8 à 64.9 mN/m pour cette même concentration. Un plateau de tension superficielle apparait à la valeur de 46.3 mN/m, mesurée lorsque la concentration en DC8 augmente. Le changement de pente entre les deux droites en pointillés oranges correspond au moment où l'interface liquide/gaz est saturée en molécules de DC8. Le croisement entre ces deux droites permet de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) des molécules qui est de 0.15 mol.L^{-1} pour le DC8. A partir de ces données, le DC2 et le DC3 ne peuvent

pas être considérés comme des tensioactifs car ils n'abaissent pas la tension superficielle de l'eau. Le DC8 peut en revanche être considéré comme tel.

Aux concentrations utilisées, les propriétés de tension superficielle des solutions sont limitées avec une très faible diminution pour les solutions de DC2, de DC3 et de DC8 (0.2 et 0.5CEC) et une diminution modérée de la tension superficielle de la solution de DC8 0.9CEC. La diminution de l'angle de contact entre les gouttes d'eau déposées et MDC2 et MDC3 n'est alors pas liée à une diminution de la tension superficielle des solutions. La diminution de l'énergie de surface de MDC2 et MDC3 et la tension superficielle des solutions aqueuses ne sont donc pas corrélées. La diminution de la tension superficielle de la solution de DC8 à 0.9CEC peut en revanche être en partie responsable de la faible diminution de l'énergie de surface de MDC8.

V - 4 - 2. Phénomènes influençant l'énergie de surface/la mouillabilité de la montmorillonite : recouvrement des surfaces externes ?

La tension superficielle des solutions n'apparaît donc pas comme un paramètre déterminant dans la diminution de l'énergie de surface de la montmorillonite. Dans le Chapitre IV nous avons vu que les molécules s'adsorbent sur la surface de la montmorillonite en monocouche et que la surface totale (surfaces internes, *i.e.* l'espace interfoliaire et externes, *i.e.* les surfaces basales et latérales) de la montmorillonite est d'autant plus recouverte que la molécule possède une longue chaîne carbonée. Il est donc légitime de préciser si le recouvrement des surfaces externes de la montmorillonite est un facteur clé dans la caractérisation de son énergie de surface. La capacité d'échange cationique avant et après le traitement va permettre une évaluation de la proportion de molécules insérées dans l'espace interfoliaire et celle des molécules adsorbées sur les surfaces externes.

Le Tableau V-2 regroupe la capacité d'échange cationique (en meq/100g) avant et après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines à la concentration équivalente à 0.9CEC ; la capacité d'échange cationique échangée lors du traitement, c'est-à-dire la quantité de charges échangées qui se calcule par la différence entre la CEC de MREF et la CEC de la montmorillonite traitée. Le Tableau V-2 détaille également cette même CEC mais exprimée en $mol_{DC}/g_{mont.}$; la quantité totale adsorbée à la concentration de 0.9CEC déterminée lors des isothermes d'adsorption (Chapitre IV), le recouvrement de la surface qui découle de cette adsorption, la quantité adsorbée sur les surfaces externes déduites de la CEC de la montmorillonite et enfin le recouvrement de la surface externe qui en découle.

A mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente, les surfaces externes sont de plus en plus recouvertes : 4.4% pour MDC2, 8.0% pour MDC3 et 8.6% pour MDC8. L'augmentation du recouvrement des surfaces externes n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des molécules : les molécules de DC8 s'adsorbent davantage dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite que les molécules de DC2 et de DC3 avec 7.6%, 0.4% et 0.8% de surface recouverte dans l'espace interfoliaire respectivement. Plus la surface externe est recouverte par les

molécules organiques, plus celle-ci est hydrophobe. Cette dernière observation avec la mesure des angles de contact à l'équilibre : à mesure que la longueur de la chaîne carbonée de la molécule augmente, l'angle de contact à l'équilibre augmente, montrant une augmentation du caractère hydrophobe de la surface.

Tableau V-2 – Capacité d'échange cationique et recouvrement des surfaces de la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines.

Echantillon	MREF	MDC2 0.9CEC	MDC3 0.9CEC	MDC8 0.9CEC
CEC (meq/100g)	156.2	147.2	153.0	116.6
CEC échangée (meq/100g)	-	9.0	3.2	39.6
CEC échangée $x10^{-5}$ (mol/g)	-	4.5	1.6	19.8
q_{ads}(totale) $x10^{-5}$ (mol/g)	-	28.0	43.2	42.0
Recouvrement surfaces total (%)	-	5.2	8.4	16.2
q_{ads}(surfaces externes) $x10^{-5}$ (mol/g)	-	23.5	41.6	22.2
Recouvrement surfaces externes (%)	-	4.4	8.0	8.6

V - 4 - 3. Phénomènes influençant le gonflement de la montmorillonite

Dans les chapitres III et IV, nous avons vu que le gonflement de la montmorillonite est réduit à l'échelle cristalline se caractérisant par une réduction de l'augmentation de l'espace interfoliaire ainsi qu'à l'échelle macroscopique après le traitement aux molécules organiques/tensioactifs. Le chapitre IV nous a montré que l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines se fait en monocouche sur les surfaces internes et externes de la montmorillonite avec une surface de plus en plus recouverte au fur et à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente. L'adsorption d'eau est également réduite à mesure que la concentration et la longueur de la chaîne carbonée augmente, indiquant une augmentation du caractère hydrophobe global des échantillons de montmorillonite. Cette modification de surface s'est confirmée dans le Chapitre V où nous avons vu que l'angle de contact entre la surface de la montmorillonite et l'eau augmente à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente, ce qui est caractéristique d'une augmentation du caractère hydrophobe de la surface d'un matériau. Comme vu dans le chapitre IV, la prise en eau, le recouvrement de la surface et le gonflement sont des paramètres reliés. Ainsi, le gonflement de la montmorillonite est réduit par une augmentation du caractère hydrophobe de la montmorillonite due à l'augmentation du recouvrement des surfaces internes et externes de la montmorillonite par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines. Il y a une augmentation du caractère hydrophobe à la fois de l'espace interfoliaire (surfaces internes) par une intercalation des molécules et sur les surfaces latérales et basales (surfaces externes) liées aux interactions électrostatiques entre les charges positives des molécules et les charges négatives permanentes dépendantes du pH.

Conclusions sur la mouillabilité de la montmorillonite

Ce chapitre a traité des phénomènes de mouillabilité de la montmorillonite avant et après son traitement par les alkyl-α,ω-diamines, molécules capables de réduire la prise en eau de la montmorillonite et son gonflement de manière importante.

Dans un premier temps, nous avons vu que la mesure des angles de contact et la détermination de l'énergie de surface est tout à fait répétable sur un matériau industriel ne présentant pas de défauts et d'aspérités à sa surface. C'est pourquoi cette méthode a été retenue pour déterminer l'énergie de surface de la montmorillonite.

Dans un deuxième temps, nous avons constaté que la préparation des échantillons est une étape délicate qui a un impact déterminant sur la mesure : régularité, homogénéité et rugosité de surface sont des paramètres clés sur la répétabilité de la mesure. Les films argileux de montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines ne présentent pas les caractéristiques requises à cause de la cristallisation des produits lors de leur séchage sur les lames de verre. La confection de pastilles de montmorillonite permet une mesure d'angle de contact avec une incertitude sur la mesure similaire pour tous les traitements. Bien que la mesure sur les angles de contact soit répétable et facile à mettre en place, la détermination de l'énergie de surface sur des échantillons de montmorillonite n'est pas triviale et explique sans doute pourquoi la littérature à ce sujet est assez restreinte. La montmorillonite étant naturellement hydrophile, comme la grande majorité des minéraux argileux, elle absorbe les solvants polaires/hydrophiles. Les angles de contact à l'équilibre, nécessaire pour exploiter efficacement l'équation de Young ne sont que difficilement mesurables. La prise en compte de la rugosité de surface des échantillons par le modèle de Wenzel surestime les valeurs d'angles de contact et conduit à une augmentation de l'énergie de surface avec le traitement alors qu'une diminution est attendue. La méthode de la goutte posée statique telle qu'elle a été mise en œuvre, a soulevé de nombreux biais expérimentaux qu'il convient de solutionner pour déterminer les énergies de surface de la montmorillonite. D'autres pistes doivent être exploitées afin d'améliorer encore la mesure des angles de contact, et d'investiguer plus finement les irrégularités de la surface des échantillons, par la méthode des angles à l'avancée et au retrait notamment.

Malgré les problèmes soulevés lors de la mise en place des expérimentations, plusieurs tendances se dégagent. Au fur et à mesure que la longueur de la chaîne carbonée de la molécule augmente, il devient de plus en plus simple de déterminer l'angle à l'équilibre entre la montmorillonite et la goutte d'eau posée car elle ne s'absorbe plus entièrement dans la pastille. Le caractère hydrophobe de l'argile s'accroît ainsi en utilisant des molécules présentant une plus grande longueur de chaîne carbonée. Cet effet s'explique par un accroissement du recouvrement des surfaces internes et externes de la montmorillonite par la molécule organique.

Conclusion générale

Parmi les projets I-Site Future de l'Université Gustave Eiffel, le projet « Alluvium » avait pour objectif de travailler sur les argiles pour construire la ville de demain et entretenir le patrimoine. La présente thèse s'insère dans le cadre de ce projet.

Le principal objectif de cette thèse était de stabiliser les minéraux argileux gonflants déformables sous l'effet de l'eau par une voie chimique à l'aide de molécules organiques pouvant présenter des propriétés tensioactives. Ces minéraux gonflants présents à la fois dans les pierres monumentales et dans le matériau terre crue, apportent la cohésion de la matière mais ils initient également sa dégradation. En effet, la répétition des cycles de dilatation/contraction suite aux variations d'humidité environnantes induisent des contraintes mécaniques souvent délétères pour les matériaux massifs. L'utilisation des molécules organiques qui permettent de limiter le phénomène de dilatation/contraction entraînent en conséquence la diminution des contraintes au sein des matériaux soumis à des sollicitations liées à l'eau.

Parallèlement à l'étude de l'efficacité des traitements en termes de stabilisation des déformations, comprendre l'origine de la réduction du gonflement s'est avéré être une étape importante pour optimiser les traitements. La taille et la charge des molécules utilisées sont les deux principaux paramètres identifiés ayant un impact significatif sur le comportement après traitement d'une argile dite gonflante (soit de la montmorillonite, appartenant à la famille des smectites).

Dans un premier temps, l'étude de la littérature a permis de sélectionner un panel de molécules susceptibles de réduire le gonflement d'une montmorillonite aussi bien à l'échelle du feuillet (espace interfoliaire) qu'à l'échelle macroscopique (dans le réseau poreux développé dans un matériau sable/montmorillonite). La première partie de ce travail de thèse a consisté à tester l'efficacité de dix molécules appartenant à plusieurs familles chimiques (cationique, non-ioniques et amphotères), comprenant des groupements chimiques différents (cycles aromatiques, groupements hydroxyles, groupements azotés) et d'origines variées (bio-sourcées ou industrielles). Les différentes caractéristiques des molécules ont ainsi permis de tester une large gamme d'interactions et de mécanismes pouvant induire une réduction du gonflement. Dans la famille des molécules cationiques, le polyéthylènimine, la dopamine, l'éthan-1,2-diamine, le propan-1,3-diamine et l'octan-1,8-diamine ont été sélectionnés. Pour les molécules non-ioniques, le lawsone, la gélatine de porc, la saponine et le triton X100 ont été testés. Enfin, concernant les molécules amphotères, seule la glycine bétaïne a été étudiée. Tester ces molécules a permis, ou non, de valider les résultats obtenus dans la littérature tout en apportant des informations complémentaires. Nous avons ainsi montré que l'interaction entre la montmorillonite et ces molécules a un impact sur la taille de l'espace interfoliaire de l'argile pour la majorité des molécules testées : il augmente lorsque la molécule est de grande taille et non-ionique et il diminue lorsqu'elle est de petite taille et doublement chargée positivement.

L'interaction entre la montmorillonite et les dix molécules testées a montré par ailleurs que le gonflement cristallin est réduit pour toutes les molécules utilisées, ce qui n'est pas toujours corrélé avec une diminution de la dilatation macroscopique sur les éprouvettes sable/montmorillonite. En effet, la glycine bétaïne augmente légèrement cette dilatation par rapport à la montmorillonite non traitée. Une absence d'efficacité est également notée pour le lawsone et la gélatine, ce qui est en désaccord avec la littérature. Ainsi, nous avons montré qu'une simple sollicitation hygrique (et non pas hydrique comme dans la plupart des articles utilisés comme références), est suffisante pour montrer une différence d'efficacité des molécules testées sur la réduction du gonflement de la montmorillonite.

A l'issue des tests de gonflement sur la montmorillonite traitée, trois molécules ont été validées comme étant les plus efficaces pour réduire le gonflement d'une argile gonflante et ces molécules ont permis d'approfondir la connaissance des mécanismes mis en jeu. Ces molécules sont l'éthan-1,2-diamine (DC2), le propan-1,3-diamine (DC3) et l'octan-1,8-diamine (DC8), ces molécules sont cationiques et possèdent deux groupements chargés positivement en solution. Présentant la même charge électrostatique de surface, le comportement de ces trois molécules dont la longueur de la chaîne carbonée est différent. L'effet d'échange cationique est alors à distinguer de l'effet de recouvrement de la surface de l'argile. Ce dernier étant à l'origine du développement de l'hydrophobicité de la surface de l'argile, et par la suite de l'efficacité de la molécule. Ainsi, plus la longueur de la chaîne carbonée et la concentration en molécules est importante, plus le gonflement aux échelles cristalline et macroscopique est réduit. Le gonflement cristallin est totalement inhibé par l'utilisation de l'octan-1,8-diamine (DC8). La réduction prononcée du gonflement s'est expliqué à la fois par l'effet de la double charge cationique et par l'effet de l'encombrement des molécules adsorbées à la surface de la montmorillonite. La charge positive permet d'échanger les cations compensateurs de charge facilement hydratables présents dans l'espace interfoliaire par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines dont l'énergie d'hydratation est plus importante, donc plus difficilement hydratables. L'effet de la double charge permet de créer des ponts entre les charges négatives à la surface des feuillets argileux par interactions électrostatiques. Le système devient alors plus rigide, ce qui limite son expansion lors des sollicitations hygriques. L'effet du recouvrement de la surface des minéraux argileux est d'autant plus important que la chaîne carbonée de la molécule est longue et que la concentration en molécule est importante. Le nombre de sites d'adsorption initialement accessibles à l'eau est d'autant plus réduit que la concentration et le recouvrement sont importants. L'eau n'est plus en mesure de s'adsorber à la surface de la montmorillonite et la surface acquiert alors des propriétés hydrophobes comme en témoignent les mesures de sorption d'eau et d'énergies de surface. L'interaction des feuillets argileux de montmorillonite avec l'eau est réduite, ce qui réduit le gonflement de cette argile. Cette approche utilisant les énergies de surface n'avait jusqu'à présent pas été exploitée dans la littérature avec ces trois molécules, ce qui souligne l'originalité de ce travail. Cette approche s'est toutefois avérée complexe dans la mise en œuvre de protocoles appropriés et a per-

mis d'estimer l'énergie de surface de la montmorillonite sous la forme de pastilles compressées. La complexité vient de la forte affinité de l'argile des solvants polaires pour la montmorillonite, entraînant une absorption rapide des liquides dans le réseau poreux du matériau de la pastille. Ce phénomène rend difficile la mesure précise de l'angle de contact mesuré avec la méthode de la goutte posée. La mesure n'est cependant pas impossible car nous avons réussi à mettre en évidence une diminution de l'énergie de surface de la montmorillonite après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines, montrant l'augmentation du caractère hydrophobe de sa surface. Cet accroissement de l'hydrophobie de la surface est dans ce cas responsable de la diminution de l'affinité de la surface de la montmorillonite pour l'eau.

Enfin, le réemploi de terres de chantier étant visé et les terres en général ne contenant pas uniquement de la montmorillonite, d'autres types d'argile comme l'illite et la kaolinite ont été traitées pour s'assurer de l'absence d'effets secondaires néfaste du traitement. Ainsi, nous avons pu montrer que le DC8 qui présente les meilleures performances dans l'inhibition du gonflement de la montmorillonite, s'adsorbe sur l'illite et la kaolinite. Il contribue également à la diminution de la dilatation macroscopique d'éprouvettes de kaolinite/sable sans avoir d'effet par contre sur les éprouvettes d'illite/sable hormis sur leur microstructure. En effet, une augmentation de la porosité totale accessible au mercure des éprouvettes à base d'illite ainsi qu'une augmentation des macropores est observée à mesure que la concentration en molécules de DC8 augmente. Cette évolution est la conséquence de l'augmentation de la quantité d'eau nécessaire lors de la fabrication pour obtenir une pâte d'illite/sable/solution de DC8 de même consistance que la pâte d'illite/sable/eau distillée. Une consistance similaire est visée afin de permettre une mise en œuvre ultérieure des mélanges pour une application donnée (briques moulées, enduits étalés, etc.). L'augmentation de la quantité d'eau conduit à l'accroissement de la porosité des éprouvettes. Par conséquent, une répercussion négative sur les propriétés mécaniques est prévisible. Par cette étude appliquée sur l'illite et la kaolinite, l'importance de la présence des cations interfoliaire dans l'interaction entre les argiles et la molécule de DC8 a été démontrée. En effet, la prise en eau est réduite pour la montmorillonite et l'illite après le traitement tandis que celle de la kaolinite n'est pas influencée, bien que la molécule ait été adsorbée à sa surface. Ceci implique que les cations compensateurs de charge sont bien les précurseurs de la prise en eau aux basses humidités pour les minéraux argileux.

Enfin et malgré sa grande efficacité à réduire le gonflement de la montmorillonite, le traitement à l'aide de molécules organiques d'une manière générale, dont le DC8, coûte cher aussi bien financièrement qu'écologiquement. Si ces molécules ne sont pas directement utilisables dans la construction du bâti neuf réalisé avec une terre nécessitant d'être stabilisée, leur utilisation est beaucoup plus réaliste dans le domaine de la conservation/restauration du bâti existant en pierres ou en terre crue dont la valeur patrimoniale et culturelle est importante et indéniable. Résistantes au lessivage par l'eau de pluie et générant une résistance thermique pour des conditions normales de

température auxquelles des murs sont exposés (hors condition incendie), la molécule de DC8 est stable et reste fortement liée à l'argile.

Perspectives

A plusieurs reprises au cours de ce manuscrit, nous avons évoqué l'importance de la nature des cations interfoliaires dans les phénomènes de gonflement des minéraux argileux. Ces cations compensateurs de charge facilement échangeables sont remplacés par les molécules de DC8 lors de l'interaction avec la montmorillonite. Afin de connaître l'impact de la nature du cation initialement présent dans la montmorillonite lors de l'interaction avec les molécules organiques d'une manière générale, l'homoionisation de la montmorillonite au sodium (Na^+), au calcium (Ca^{2+}), au magnésium (Mg^{2+}) ou encore au potassium (K^+) (cations les plus présents dans la montmorillonite) doit être effectuée avant son traitement. Une fois l'argile traitée, les tests de gonflement cristallin comme effectués dans le présent travail montreront le gonflement résiduel de la montmorillonite homoionisée et traitée. Un gonflement plus ou moins réduit en fonction de la nature du cation est attendu. En conséquence de cette expérimentation, une estimation de l'affinité entre un minéral argileux présentant telle ou telle proportion en ces différents cations pourra être effectuée. Une étude complémentaire via la modélisation moléculaire peut également apporter de nombreux éléments à la réflexion expérimentale. Ainsi, des modèles montrant les interactions entre les cations interfoliaires, les molécules d'alkyl-α,ω-diamines et les minéraux argileux sont en cours de développement.

A travers ce travail, nous avons donc montré que les alkyl-α,ω-diamines ont une influence sur les propriétés de surface de la montmorillonite. Par une analyse des propriétés de mouillabilité, nous avons pu obtenir une estimation de son énergie de surface. La forte incertitude sur les valeurs obtenues nous invite à trouver d'autres méthodes analytiques pour remonter à cette grandeur d'énergie de surface. La microscopie à force atomique (AFM) ou la méthode dynamique de remontée capillaire (méthode de Washburn) seraient à explorer pour confirmer les mesures par la méthode de la goutte posée. La méthode par la remontée capillaire est toutefois à utiliser avec précautions, le solvant utilisé pour l'analyse étant susceptible de remobiliser les molécules adsorbées en surface des minéraux argileux. Ainsi, le risque de voir les molécules se déplacer en même temps que le front capillaire est réel, modifiant alors la nature des interactions entre le solvant et l'argile traitée et donc, les mesures d'angles de contact déterminants pour calculer l'énergie de surface du matériau. Des solvants n'ayant pas d'affinité avec les molécules adsorbées doivent être utilisés, comme par exemple des solvants apolaires dans le cas de molécules polaires et inversement. Concernant l'AFM, des études sur d'autres matériaux ont été réalisées dans le but de déterminer l'énergie de surface du matériau analysé (Awada et al., 2005). En effet, l'énergie de surface est considérée comme proportionnelle à la force d'adhésion entre la surface et la pointe de l'AFM. Cette force est déterminée à partir des courbes expérimentales force-distance déterminées par l'AFM et de la taille de la pointe de l'AFM

observée par MEB. La relation reliant ces paramètres pour déterminer l'énergie de surface est la suivante : $\gamma = \frac{F_{adh}}{4\pi R}$ avec R le rayon de la pointe de l'AFM et γ l'énergie de surface du matériau (Awada et al., 2005). D'après Lamprou et al., (2010), l'énergie de surface déterminée par la méthode de la goutte posée et par l'AFM est similaire entre les deux méthodes pour des lames de verre recouverte d'une couche d'or. En plus du calcul de l'énergie de surface, l'AFM présente l'avantage d'observer la nanorugosité de surface ainsi que l'agencement et le recouvrement par les molécules greffées à la surface du matériau.

En présence d'eau, les pores présents dans un matériau massif en terre crue induisent des phénomènes de remontées capillaires dépendantes des propriétés de surface du matériau. Les phénomènes de capillarité sont associés aux forces de succion du matériau et à son énergie de surface : une réduction de l'énergie de surface implique une diminution de la succion du sol et donc une diminution de sa prise en eau. La diminution de l'énergie de surface mesurée précédemment indique une probable diminution des forces de succion. Quantifier ces forces de succions avant et après le traitement est à envisager lors de l'utilisation des molécules organiques sur un sol naturel utilisable dans la construction en terre crue. Cette donnée permettra d'avoir des informations sur l'affinité entre l'eau et le sol une fois traitée. Des informations sur la succion du matériau seront source d'informations complémentaires à celles obtenues par les analyses par intrusion de mercure sur le réseau poreux d'échantillons de sol macroscopiques.

Au cours de ce travail de thèse nous avons pu voir que l'utilisation des molécules organiques en tant qu'inhibiteurs de gonflement peut également avoir un impact positif (cas du lawsone) ou négatif (cas des alkyl-α,ω-diamines) sur les propriétés de résistance en compression. Diminuer la résistance mécanique n'est assurément pas souhaitable dans le domaine de la construction. Dans le cas où la stabilisation est effectuée afin d'utiliser la terre pour la conception de briques, la résistance à la compression après le traitement doit être mesurée et prise en compte. Dans le cas de l'utilisation d'une terre sous forme d'enduit de surface, la résistance à la traction ou la force d'adhésion vis-à-vis du support sont à étudier. Ce paramètre de résistance mécanique doit donc être également considéré après la stabilisation pour concevoir une formulation à base de terre présentant une diminution de la fissuration au séchage du matériau, une diminution des contraintes liées au gonflement lors de sa reprise en eau et dans le pire des cas, à un effet nul sur la résistance mécanique.

Dans le cas de l'utilisation des alkyl-α,ω-diamines sur les minéraux argileux, et notamment de l'octan-1,8-diamine (DC8), une modification de la rhéologie des pâtes a été observée et conduit à une « liquéfaction » des argiles (voir les Annexes). Ainsi, une formulation adaptée devra être étudiée afin d'obtenir l'ouvrabilité nécessaire à la pose de l'enduit tout en préservant une certaine cohésion entre particules (une certaine plasticité) et en assurant une durabilité de l'enduit plus importante en l'absence de phénomène de dilatation/retrait (ou du moins un phénomène dont l'amplitude n'entraine pas de dégradation de type fissuration ou desquamation). Des expérimentations complé-

mentaires sont donc nécessaires pour formuler un enduit avec une absence de fissuration au séchage ou lors des cycles de gonflement/retrait lors de sollicitations hygriques. Cette modification de rhéologie vient probablement de la double charge des molécules de DC8 venant compenser les charges négatives des minéraux chargés, modifiant les interactions entre les particules argileuses et diminuant leur cohésion. Une étude des charges de surface résiduelles après le traitement afin de mieux comprendre l'état de surface après l'adsorption des molécules est à envisager pour approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction entre les molécules de DC8 et la montmorillonite/les minéraux argileux. Même si non recherchée pour la fabrication des enduits, cette capacité de modification de la rhéologie peut être intéressante dans le cadre de la conception de briques en terre crue nécessitant un matériau auto plaçant dans les moules. L'utilisation d'un fluidifiant est alors avantageuse pour ne pas utiliser d'eau en excès dans la formulation du matériau. En effet, plus le matériau contient d'eau à l'état initial et plus le risque de fissuration et de retrait au séchage est important. L'utilisation de fluidifiant permet ainsi de limiter la teneur en eau et donc les problématiques de retrait et de fissuration au séchage.

Pour conclure, un enduit de protection est efficace s'il est respirant, c'est-à-dire que si l'air arrive à passer à travers sans toutefois que l'humidité présente dans cet air ne s'adsorbe sur les minéraux argileux et les fasse gonfler. Nous avons montré au cours de ce travail de thèse qu'après le traitement, la présence d'eau autour des échantillons n'avait plus d'impact sur sa variation volumique. En revanche, nous n'avons pas vérifié si le transfert de masse était préservé au travers de la couche d'enduit traité avec les molécules organiques utilisées. Ainsi, des mesures de perméabilité à l'air sur des couches de matériau traité de différentes épaisseurs (afin de simuler les différentes couches d'enduits) sont à envisager dans le cadre d'une optimisation du traitement et de ses performances en tant qu'enduit de protection.

Tables des figures, tableaux et équations

Tableaux

Tableau I-1 - Différents minéraux argileux TOT selon leur charge et leur occupation octaédrique (entre parenthèses) (Velde, 1995). 29

Tableau II-1 - Proportion des cations mesurés par ICP-MS sur la montmorillonite..... 64

Tableau II-2 - Paramètres d'acquisition des diffractogrammes. 65

Tableau II-3 - Caractéristiques des matériaux utilisés. CEC et surface spécifique : valeur moyenne ± écart-type ; limite de liquidité et indice de plasticité : gamme de teneur en eau. 66

Tableau II-4 - Tension superficielle (γ_{LG}) et pH des solutions de molécules organiques utilisées pour comparer les performances des différentes molécules sur l'inhibition du gonflement de la montmorillonite. Mesures réalisées à 20°C. 67

Tableau II-5 - Molécules organiques choisies pour l'inhibition du gonflement de la montmorillonite.69

Tableau II-6 - Mesures de la distance basale de la montmorillonite non traitée - test de répétabilité du protocole de suspension des argiles. 71

Tableau II-7 - Proportions massiques des composants (en pourcentages) des éprouvettes d'argile/sable/produit pour la sélection des différentes molécules organiques testées (les masses de matériau font référence aux masses sèches à 105°C des matériaux). 72

Tableau II-8 - Proportions massiques (en pourcentages) des composants des éprouvettes d'argile/sable/molécule organique (matériau sec à 105°C) après les étapes de sélections..... 73

Tableau II-9 - Propriétés des éprouvettes après séchage à l'air libre à 25°C et après un séchage à 105°C. Vs : volume des particules solides ; Vω : volume de l'eau ; Vv : volume des vides ; Sr : degré de saturation ; e : indice des vides ; n_{Hg} : porosité mesurée par intrusion de mercure (pores > 3.6 nm de diamètre) ; n : porosité calculée 75

Tableau II-10 - Concentrations molaires et massiques des solutions d'alkyl-α,ω-diamines en fonction du taux d'échange par rapport à la CEC de la montmorillonite. 79

Tableau II-11 - Tension superficielle (γ_{LG}) et leurs composantes polaires et dispersives des solvants utilisés pour déterminer l'énergie de surface de la montmorillonite 83

Tableau II-12 - Récapitulatif des échantillons et essais réalisés sur les poudres d'argile. 85

Tableau II-13 - Récapitulatif des échantillons et essais réalisés sur les éprouvettes d'argile/sable/molécules organiques. 86

Tableau III-1 - Molécules utilisées, leur abréviations et leur charge en solution. + = positif ; - = négatif ; 0 = pas de charge. 88

Tableau III-2 - Teneur en eau (105°C) des échantillons de montmorillonite avant et après l'intercalation des molécules d'alkyl-α,ω-diamine à une concentration de 19.6 g/L. 96

Tableau III-3 - Proportion massique en molécule organique (wt%) dans les éprouvettes manufacturées montmorillonite/sable/molécule organique. 99

Tableau III-4 - Porosité atteignable par le mercure et porosité calculée pour les éprouvettes traitées avec les molécules non-ioniques. 102

Tableau III-5 - Porosité calculée et porosité atteignable par le mercure des éprouvettes manufacturées de montmorillonite traitée avec les molécules cationiques. 105

Tableau III-6 - Longueur des liaisons dans les molécules organiques 111

Tableau IV-1 - Paramètres déterminés à partir de l'isotherme de désorption de l'eau entre 5 et 35%HR via le modèle BET sur les minéraux argileux non traités : pente et ordonnée à l'origine de la droite entre 5 et 35%HR, R^2 le coefficient de détermination de la droite entre 5 et 35%HR, m_{mono} (mg/g) la masse d'eau adsorbée en monocouche, SSA (m^2/g) la surface spécifique. Prise en eau à 90% HR. Mont. = montmorillonite ; Kaol. = kaolinite. 127

Tableau IV-2 - Quantité maximale adsorbée (q_{ads}, mmol/g) en DC2, DC3 et DC8 lors de la cinétique d'adsorption en comparaison avec la quantité maximale théorique ($q_{max,}$ mmol/g) disponible en DC2, DC3 et DC8. 130

Tableau IV-3 - Paramètres de la cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite déterminés en utilisant une équation de pseudo ordre 2 selon Alshameri et al., (2018) et Gamoudi and Srasra, (2019). $q_{ads,éq}$: quantité maximale adsorbée à l'équilibre (mmol/g) ; k_{ads} : constante d'adsorption (g/mmol.min) ; h : vitesse d'adsorption (mmol/g.min). 131

Tableau IV-4 - Paramètres géométriques de l'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. 135

Tableau IV-5 – Quantité en meq/100g en molécules d'alkyl-α,ω-diamines adsorbées sur la montmorillonite aux concentrations théoriques de 0.2, 0.5 et 0.9CEC et au plateau d'adsorption. Pourcentage d'échange calculé. 139

Tableau IV-6 - Quantité adsorbée en alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée et calcul de la surface recouverte par les molécules. 141

Tableau IV-7 - Pourcentage d'humidité relative à partir duquel l'hystérésis lors de la sorption d'eau apparaît. 143

Tableau IV-8 - Gonflement cristallin de la montmorillonite en fonction de la molécule et de la concentration utilisées. 147

Tableau IV-9 - Capacité d'échange cationique de l'illite, de la kaolinite et de la montmorillonite, concentration en DC8 associées et surface spécifique déterminée par sorption d'eau. 154

Tableau IV-10 - Recouvrement de la surface des minéraux argileux par les molécules de DC8 et surface spécifique (m^2/g) déterminée via la courbe de désorption de l'eau obtenue par DVS. 155

Tableau IV-11 - Indexage des pics de la montmorillonite traitées aux alkyl-α,ω-diamines. Focus sur les bandes de vibrations des groupements $-CH_2$. 160

Tableau V-1 - Angles de contact de Wenzel pour la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω–diamines en fonction du solvant utilisé pour la mesure. 188

Tableau V-2 – Capacité d'échange cationique et recouvrement des surfaces de la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines. 193

Tab. Annexes 1 – Etalonnage des capteurs de déplacement linéaire pour la mesure du gonflement macroscopique. 238

Tab. Annexes 2 - Bio-molécules utilisées pour l'inhibition du gonflement des bentonites. Selon Quainoo et al., (2020) 240

Tab. Annexes 3 - Attribution des pics en IRTF-ATR de la montmorillonite (Russel and Fraser, 1994; Ahmad et al., 2009; Ahmed et al., 2018) 246

Tab. Annexes 4 - Assignation des pics en IRTF-ATR de l'illite (Bantignies et al., 1997; Pironon et al., 2003; Jeong et al., 2011; Sedmale et al., 2017) 247

Tab. Annexes 5 - Attribution des pics en IRTF-ATR de la kaolinite (Fripiat, 1960; Cambier, 1975; Russel and Fraser, 1994; Saikia and Parthasarathy, 2010; Vasiliadou et al., 2011; Dawodu and Akpomie, 2014; Duarte-Silva et al., 2014; Musa et al., 2020) 248

Tab. Annexes 6 – Tension superficielles des solvants les plus couramment utilisés dans les mesures des énergies de surface des minéraux argileux. 256

Tab. Annexes 7 - Composition chimique de l'argile verte de Romainville. PF = perte au feu. 256

Tab. Annexes 8 - Caractéristiques des briques de terre crue 257

Tab. Annexes 9 – Composition des enduits de montmorillonite/sable. w = teneur en eau (%) ; mont. = montmorillonite. 267

Tab. Annexes 10 - Composition des enduits d'argile verte de Romainville/sable. w = teneur en eau (%) ; AV = argile verte. 267

Tab. Annexes 11 – Teneur en eau des pâtes argile/sable pour obtenir un enfoncement de 15 mm au plongeur de consistance. 269

Tab. Annexes 12 – Proportions massiques des composées des éprouvettes d'illite et de kaolinite traitées au DC8 271

Tab. Annexes 13 – Masse et coût des matières premières pour l'enduit montmorillonite/sable non stabilisé 274

Tab. Annexes 14 – Réduction du gonflement cristallin et de la dilatation macroscopique de la montmorillonite traitée au DC8 aux trois concentrations utilisées. 275

Tab. Annexes 15 – Coût énergétique pour concevoir 1 m^3 de certains matériaux de construction, (Schroeder, 2016). 276

Figures

Figure I-1 - Enduits de montmorillonite et de sable dans des proportions volumiques 1/0 ; 1/1 et 1/2 en montmorillonite/sable. Enduit posé sur un mur en terre/paille. Photographies réalisées lors d'une formation sur la construction en terre crue dans l'écocentre du Périgord. 23

Figure I-2 - (a) Schématisation du système pour tester la résistance au cisaillement des enduits et (b) photographies du système réel (Duriez et al., 2020). 25
Figure I-3 - Classification des minéraux argileux (Pavón and Alba, 2021). En rouge : les minéraux argileux gonflants. 27
Figure I-4 - Couche tétraédrique. a et b correspondant aux paramètres d'unité cristalline (Brigatti et al., 2013) 27
Figure I-5 - Couche octaédrique. a et b correspondent aux paramètres de l'unité cristalline (Brigatti et al., 2013) 27
Figure I-6 - Feuillet de type 1:1. 28
Figure I-7 - Feuillet de type 2:1. 28
Figure I-8 - Schématisation de l'assemblage de feuillets. Inspiré de (Bergaya and Lagaly, 2013). 28
Figure I-9 – Structure de la kaolinite (Jaradat et al., 2017) 29
Figure I-10 - Représentation schématique de la structure de la montmorillonite, selon (Grim, 1962). 30
Figure I-11 - Représentation schématique de la structure de l'illite, selon (Grim, 1962) 30
Figure I-12 - Représentation de trois feuillets et de l'espace interfoliaire d'un minéral argileux de type TOT (Yotsuji et al., 2021). 31
Figure I-13- Types d'isothermes d'adsorption physique (Gregg and Sing, 1967) 33
Figure I-14 - Types d'hystérésis (Thommes et al., 2015) 33
Figure I-15 - Schématisation de la molécule d'eau 36
Figure I-16- Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau 36
Figure I-17- Isotherme adsorption - désorption à la vapeur d'eau de la montmorillonite sodique à 25°C (Cases et al., 1992). 38
Figure I-18 - Représentation schématique de la mouillabilité en fonction de l'angle de contact solide-liquide. 39
Figure I-19 – Représentation schématique de la relation à l'équilibre entre l'angle de contact et les tensions aux interfaces. (a) : selon Young ; (b) : selon Wenzel ; (c) : selon Cassie. (Wang et al., 2020). 42
Figure I-20 - Représentation schématique du gonflement cristallin d'un minéral argileux 2:1 de type smectite (Likos, 2003) 44
Figure I-21 - Evolution de l'espace interfoliaire de minéraux argileux gonflants en fonction de l'humidité relative (Le Forestier et al., 2010) 45
Figure I-22 - Evolution de l'espace interfoliaire d'une Na-montmorillonite en fonction de l'humidité relative (Chipera et al., 1997) 45
Figure I-23 - Représentation schématique du gonflement osmotique (Quainoo et al., 2020) 46

Figure I-24 - Molécules non-ioniques utilisées dans la réduction du gonflement des argiles. (a) : saponine (Moslemizadeh et al., 2017) ; (b) : triton X100 (Ahmed Muherai et al., 2009) ; (c) : amine éthoxylée TA50 (Silva et al., 2014) ; (d) : polypropylène glycol (Ouellet-Plamondon et al., 2014). 49
Figure I-25 - Sodium dodecyl sulfate (Ahmed Muherai et al., 2009) 50
Figure I-26 - Structure de trois bétaïnes. (a) : bétaïne lauryl myristyl – (b) : cocamidopropylbétaïne ; (c) : bétaïne oleylamidopropyl (Lazorenko et al., 2020). 50
Figure I-27 - Représentation du bromure de cétyltriméthylammonium 51
Figure I-28 - Configurations potentielles des cations d'alkylammoniums dans l'espace interfoliaire. (a) : adsorption en monocouche ; (b) : adsorption en bicouche ; (c) : adsorption en pseudo trois couches ; (d) : adsorption en assemblage paraffine (Lagaly, 1982, 1986; Bonczek et al., 2002)..... 52
Figure I-29 - Isothermes de sorption d'eau sur un Ca-montmorillonite traitée avec différentes concentrations en acide stéarique (Chen et al., 2018) 54
Figure I-30 - Mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface (a) avant et (b) après application d'acide stéarique sur du sable (Leelamanie et al., 2008). 55
Figure I-31 - Schématisation de la tension superficielle à l'interface liquide/air. 58
Figure I-32 - Tension superficielle d'une solution de tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif. Illustrations de la micellisation par Fameau et al., (2012). 59
Figure I-33 - Classification des molécules organiques utilisées dans ce travail selon leur charge..... 60
Figure II-1 - Photographies du sable prises au microscope 3D - (a) grossissement x50 ; (b) grossissement x100. 65
Figure II-2 - Porte-échantillon pour les analyses en DRX avec la poudre protégée d'un film Kapton® de 7.5 µm d'épaisseur 70
Figure II-3 - Diffractogrammes du film Kapton® seul et de la montmorillonite avec le film Kapton® .. 70
Figure II-4 – Mesure de la distance basale de la montmorillonite en fonction du temps d'analyse, avec ou sans film Kapton®. Mesure par DRX. 70
Figure II-5 - Mesure de la distance basale à HR fixée sur 3 batchs de montmorillonite non traitée et test de réversibilité de la prise en eau. (a) – 1er conditionnement à 10% HR puis conditionnement à 95% puis à 10%. (b) – 1er conditionnement à 95% HR puis conditionnement à 10% puis à 95%. 71
Figure II-6 – (a) : presse mécanique INSTRON utilisée pour le moulage des éprouvettes ; (b) : piston en acier adapté au diamètre des moules en PVC utilisés pour me moulage des éprouvettes ; (c) : pâte de montmorillonite dans son moule en PVC de 22 mm de diamètre sur 45 mm de hauteur après compression ; (d) : éprouvettes démoulées et séchées. 74
Figure II-7 - Banc dilatométrique en enceinte climatique avec des éprouvettes d'argile/sable/molécules organiques. 76
Figure II-8 – Paliers d'humidité relative retenus pour la mesure de sorption d'eau sur les argiles..... 77
Figure II-9 – Evolution de la masse de la montmorillonite non traitée soumise à une sollicitation hygrique entre 0 et 90% d'HR. 77

Figure II-10 - Goniomètre DSA25 de chez Krüss avec chambre environnementale 81
Figure II-11 - Goutte d'eau posée sur la surface d'un matériau argileux 81
Figure II-12 - Cinétique d'évolution de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la montmorillonite non traitée en fonction du temps 81
Figure II-13 - Films de montmorillonite sur lames de verre 82
Figure II-14 - Pastille de montmorillonite..... 82
Figure II-15 - Goutte pendante d'une solution aqueuse de DC2..... 83
Figure III-1 - Diffractogrammes de la montmorillonite traitée aux (a) molécules organiques cationiques ; (b) molécules organiques non-ioniques et (c) molécule organique amphotère. 90
Figure III-2 – Distance basale de la montmorillonite après le traitement aux molécules organiques - 10%HR. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques. 90
Figure III-3 - Représentation de (a) le TX100 et (b) la dopamine. 92
Figure III-4 - Proposition d'intercalation des molécules de PEI dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. 92
Figure III-5 - Isotherme d'adsorption de l'eau sur (a) la glycine bétaïne et (b) la montmorillonite non traitée et la montmorillonite traitée à la glycine bétaïne. 93
Figure III-6 – Représentation de la molécule de lawsone selon le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012)..... 94
Figure III-7 – Réaction du lawsone en milieu basique (Ibrahim et al., 2019). 94
Figure III-8 – Réaction du lawsone en milieu acide (Ibrahim et al., 2019). 94
Figure III-9 - Titrage acido-basique entre les solutions d'alkyl-α,ω-diamines et HCl à 1 mol/L. 95
Figure III-10 - Représentation schématique de l'intercalation des molécules d'alkyl-α,ω-diamines dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. 95
Figure III-11 - CEC mesurée sur MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 à une concentration de 19.6 g/L en alkyl-α,ω-diamines. 96
Figure III-12 – Valeurs de la distance basale de la montmorillonite traitée et conditionnée à 10 (gris) et 95%HR (bleu)..... 97
Figure III-13 - Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée avec les 10 molécules organiques. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques. 98
Figure III-14 - Dilatation macroscopique des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques. 99

Figure III-15 – Dilatation macroscopique des éprouvettes MREF et MBET. 100
Figure III-16 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la glycine bétaïne (MBET). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes..... 101
Figure III-17 - Dilatation macroscopique des éprouvettes traitées avec les molécules non ioniques.102
Figure III-18 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la gélatine de porc (MGEL). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes. 103
Figure III-19 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée à la saponine (MSAP). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes. 103
Figure III-20 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée (MREF) et traitée au triton X100 (MTX100). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes..... 104
Figure III-21 - Dilatation macroscopique des éprouvettes traitées avec les molécules cationiques. . 105
Figure III-22 - Distribution porale des éprouvettes non traitées (MREF) et traitée au PEI (MPEI). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes..... 106
Figure III-23 - Distribution porale des éprouvettes non traitées (MREF) et traitée à la dopamine (MDOP). Courbes obtenues par intrusion de mercure dans les éprouvettes..... 106
Figure III-24 - Schématisation de l'interaction entre les agrégats de montmorillonite et les alkyl-α,ω-diamines. 107
Figure III-25 - Répartition porale des éprouvettes de montmorillonite non traitée et traitées aux alkyl-α,ω-diamines à une concentration de 1.2 wt% en molécules. 108
Figure III-26 - Schématisation de l'interaction entre des charges négatives d'un agrégat de montmorillonite et des molécules de DC8..... 108
Figure III-27 - Relation entre la tension superficielle des solutions de molécules organiques/tensioactifs et (a) le gonflement cristallin et (b) la dilatation macroscopique des échantillons avant et après le traitement. 110
Figure III-28 – Représentation et estimation de la taille, selon le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012), des molécules organiques de (a) DC2, (b) DC3, (c) DC8, (d) BET et (e) PEI. En rouge : les atomes d'oxygène ; en bleu : les atomes d'azote ; en gris foncé : les atomes de carbone ; en gris clair : les atomes d'hydrogènes..... 112
Figure III-29 - Relation entre la longueur de la molécule organique et (a) le gonflement cristallin ; (b) la dilatation macroscopique des échantillons de montmorillonite traitée..... 113
Figure III-30 - Relation entre la tension superficielle des solutions aqueuses de molécules organiques/tensioactifs en fonction de la longueur de la molécule..... 114
Figure III-31 - Corrélation entre gonflement cristallin et la dilatation macroscopique pour les 10 molécules organiques/ tensioactifs utilisés. En marron : montmorillonite non traitée ; noir : montmorillonite traitée avec la molécule organique amphotère ; rouge : montmorillonite traitée avec les molécules organiques/tensioactifs non ioniques ; bleu : montmorillonite traitée avec les molécules organiques/tensioactifs cationiques..... 114

Figure III-32 - Isothermes de sorption d'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et traitée au DC8 (MDC8). Figurés : ronds + ligne pleine : adsorption ; losanges + ligne en pointillée : désorption. 115

Figure III-33 - Photographie au MEB d'une éprouvette (a) – MREF et (b) - MDC8. Flèches rouges : matrice argileuse ; flèches bleues : grains de sables ; flèches vertes : porosité inter-granulaire..... 116

Figure III-34 - Isothermes d'adsorption d'eau de la montmorillonite non traitée (MREF - marron), de l'illite non traitée (IREF – bleu), de la kaolinite non traitée (KREF – vert) et de la montmorillonite traitée au DC8 (MDC8 – orange). 116

Figure III-35 - Contrainte à la rupture des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques. 119

Figure III-36 - Contrainte à la rupture des éprouvettes de montmorillonite/sable/molécules organiques en fonction de leur porosité calculée. En marron : montmorillonite non traitée ; en rouge : montmorillonite traitée avec les molécules non-ioniques ; en noir : montmorillonite traitée avec la molécule amphotère ; en bleu : montmorillonite traitée avec les molécules cationiques. ... 120

Figure IV-1 - Isotherme d'adsorption et désorption de l'azote sur la montmorillonite non traitée... 126

Figure IV-2 - Schéma de la prise en eau permettant de remonter à la surface spécifique des minéraux argileux, selon Mooney et al., (1952). 127

Figure IV-3 - Isothermes de sorption de l'eau sur la montmorillonite, l'illite et la kaolinite non traitées sur 3 cycles d'adsorption/désorption d'eau. 128

Figure IV-4 - Cinétique d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. 129

Figure IV-5 - Isotherme d'adsorption d'eau sur le DC2, DC3 et DC8 purs. Analyse par DVS. 130

Figure IV-6 - Relation linéaire d'ordre 2 appliquée aux cinétiques d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. 131

Figure IV-7 - Isotherme d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. Ce : concentration à l'équilibre en alkyl-α,ω-diamines en solution (mol/L) ; q_{ads} (mmol/g) : quantité en alkyl-α,ω-diamine adsorbée sur la montmorillonite. 132

Figure IV-8 - Modèles de Langmuir appliqué aux isothermes d'adsorption des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. 133

Figure IV-9 – Isothermes d'adsorption et de désorption et modèle de Langmuir des alkyl-α,ω-diamines sur la montmorillonite. 134

Figure IV-10 - Représentation en vue de dessus des molécules de DC2, DC3 et DC8 avec leurs dimensions déterminées par le logiciel Avogadro (Hanwell et al., 2012). 135

Figure IV-11 - Spectres IRTF-ATR de la montmorillonite traitée au (a) - DC2 ; (b) - DC3 ; (c) - DC8 aux trois concentrations. Zoom sur la zone entre 4000 et 2750 cm^{-1}. 137

Figure IV-12 - Capacité d'échange cationique de la montmorillonite non traitée et traitée au DC2, DC3 et DC8 à 3 concetrations équivalentes à la CEC de la montmorillonite. 138

Figure IV-13 - Adsorption d'eau à 90% HR sur les isothermes d'adsorption de l'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée des molécules sur le 3ème cycle d'adsorption. 141
Figure IV-14 - Relation entre la prise en eau de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines et le pourcentage de recouvrement de la surface par les molécules. 142
Figure IV-15 - Isothermes de sorption d'eau sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) : DC2 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (b) : MDC3 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (c) : MDC8 0.2, 0.5 et 0.CEC. Courbes en plein = adsorption ; courbes en pointillées = désorption. Décalage des isothermes pour éviter la superposition. 143
Figure IV-16 - Cinétique de sorption de l'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) : DC2 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (b) : DC3 0.2, 0.5 et 0.9CEC ; (c) : DC8 0.2, 0.5 et 0.9CEC. 145
Figure IV-17 - Temps nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption à 90%HR en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des molécules d'alkyl-α,ω-diamines et de leur concentration. 145
Figure IV-18 – Distance basale de la montmorillonite traitée au alkyl-α,ω-diamines en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la concentration. (a) : mesure à 105°C ; (b) : mesure à 10%HR. 146
Figure IV-19 - Gonflement cristallin (entre 10 et 95%HR) de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule (mesure par DRX). 147
Figure IV-20 - Surfaces spécifiques de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. (a) – déterminée à partir des courbes de désorption de l'eau entre 35 et 5%HR ; (b) – déterminée à partir des courbes de désorption de l'azote entre 0.35 et 0.05 P/P_0. 148
Figure IV-21 - Prise en eau de la montmorillonite à 90% HR (mesure par DVS) en fonction de son gonflement cristallin à 95% HR (mesure par DRX). 149
Figure IV-22 - Surface de la montmorillonite recouverte par les molécules d'alkyl-α,ω-diamines en fonction du gonflement cristallin. 149
Figure IV-23 - Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines à une concentration de 0.9CEC avant (« naturel ») et après (« lixiviation ») les sollicitations hydriques. ... 150
Figure IV-24 - Porosité accessible au mercure (%) en fonction de la molécule utilisée et de sa concentration. 151
Figure IV-25 - Distribution porale des éprouvettes de montmorillonite/sable et (a) – DC2, (b) – DC3 et (c) – DC8 à différentes concentrations en molécules. 151
Figure IV-26 – Dilatation macroscopique de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule. 152
Figure IV-27 - Prise en eau de la montmorillonite à 90% HR (mesure par DVS) en fonction sa dilatation macroscopique à 90% HR. 153

Figure IV-28 – Adsorption du DC8 sur (a) la kaolinite, (b) l'illite et (c) la montmorillonite aux concentrations équivalentes à 0.2 et 0.9CEC de chaque minéral argileux. 154
Figure IV-29 - Prise en eau à 90% HR de la montmorillonite, de l'illite et de la kaolinite en fonction de la concentration en DC8 utilisée : 0.2 et 0.9CEC de chaque minéral argileux. 156
Figure IV-30 – Distance basale de l'illite et de la kaolinite à 10 et 95%HR. 156
Figure IV-31 - Dilatation des éprouvettes de (a) kaolinite et (b) illite sur 3 cycles d'humidification/séchage en fonction de la concentration en DC8..... 157
Figure IV-32 - Distribution porale des éprouvettes de kaolinite non traitée et traitée au DC8 à 0.2 et 0.9CEC..... 158
Figure IV-33 - Photographies MEB de la kaolinite (a) non traitée et (b) traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC. 158
Figure IV-34 - Distribution porale des éprouvettes d'illite non traitée et traitées au DC8 à 0.2 et 0.9CEC..... 159
Figure IV-35 - Photographies MEB de l'illite (a) non traitée et (b) traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC..... 159
Figure IV-36 - Schématisation du réarrangement des molécules de DC8 dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite avec l'augmentation de la concentration des molécules. 161
Figure IV-37 - Zoom sur les zones 2700-3100 cm-1 et 1300-1600 cm-1 de la montmorillonite traitée au DC2 (a) et (b), au DC3 (c) et (d) et au DC8 (e) et (f). 163
Figure V-1 - Humidité relative au sein de la chambre environnementale du goniomètre. (a) : valeur mesurée par l'hygrobouton - (b) : valeur mesurée par le goniomètre. 167
Figure V-2 - Température au sein de la chambre climatique du goniomètre. En rouge : mesure par le capteur du goniomètre et en bleu : mesure par l'hygrobouton. 168
Figure V-3 - Morphologie d'une lamelle de phlogopite au microscope 3D VHX de Keyence. 169
Figure V-4 - Angles de contact entre la lame de verre/la phlogopite et les trois solvants. Bleu : eau ; rouge : glycérol ; vert : 1-bromonaphtalène. HR = 50% ; T = 20°C. 169
Figure V-5 - Relation d'Owens-Wendt appliquée aux matériaux de référence. 170
Figure V-6 - Energie de surface γ_{SG} des matériaux de référence. HR = 50% ; T = 20 °C. 170
Figure V-7 - Angles de contact entre la montmorillonite non traitée/la phlogopite/la lame de verre pour l'eau/le glycérol/le 1-bromonapthtalène en fonction de l'humidité relative ambiante. 171
Figure V-8 - Relation d'Owens-Wendt sur (a) la lame de verre, (b) la phlogopite et (c) la montmorillonite non traitée en fonction de l'humidité relative ambiante 172
Figure V-9 – Energie de surface de la montmorillonite non traitée (MREF), de la lame de verre et de la phlogopite en fonction de l'humidité relative ambiante. 173
Figure V-10 - Lames de verre avec les suspensions d'argile (a) avant et (b) après séchage. 175
Figure V-11 – Angles de contact entre les films argileux sur lame de verre et une goutte d'eau en fonction de la concentration de montmorillonite en suspension..... 175

Figure V-12 – Ecaillage du film argileux sur lame de verre après dépôt d'une goutte d'eau – concentration en montmorillonite = 5g/100 mL. 175
Figure V-13 – Angle de contact entre des films argileux traités au DC2 et DC3 sur lame de verre et l'eau, le glycérol et le 1-bromonaphtalène. 176
Figure V-14 - Energie de surface des films argileux traités au DC2 et DC3. 177
Figure V-15 - Photographies prises au goniomètre des films argileux de référence et traité au DC2 à 0.9CEC. 177
Figure V-16 – Etat du film argileux de DC2 à 0.9CEC sur lame de verre 177
Figure V-17 - Produits purs cristallisés sur lames de verre carrées (22 mm de côté) - (a) DC2, (b) DC3 et (c) DC8. 178
Figure V-18 - Angles de contact entre les pastilles de montmorillonite non traitée en fonction de l'épaisseur de la pastille et du volume de goutte déposée. HR = 50% ; T= 20°C. 179
Figure V-19 - Isothermes d'adsorption d'eau sur la montmorillonite non traitée (MREF) et sur la montmorillonite traitée au DC2 (MDC2), au DC3 (MDC3) et au DC8 (MDC8) à une concentration de 0.9CEC. 181
Figure V-20 - Mesure des angles de contact apparents sur la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω-diamines. 181
Figure V-21 - Agencement possible des molécules de DC8 dans l'espace interfoliaire et sur la surface en contact avec la goutte d'eau posée. 183
Figure V-22 - Energies de surface de la montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines à partir des angles de contact apparents. 183
Figure V-23 – Capacité d'échange cationique en meq/100 g de la montmorillonite avant et après le traitement aux alkyl-α,ω-diamines. 184
Figure V-24 – Décroissance de l'angle de contact apparent entre les gouttes d'eau et les pastilles de MREF, MDC2, MDC3 et MDC8 0.9CEC – cinétique d'absorption de l'eau dans les pastilles de montmorillonite traitée. 185
Figure V-25 - Répartition de la rugosité Ra de la surface des pastilles de montmorillonite non traitée et traitée aux alkyl-α,ω-diamines, en fonction de la rugosité de la surface (µm). 187
Figure V-26 - Angles de contact de Wenzel calculés pour les pastilles de montmorillonite non traitées et traitées aux alkyl-α,ω-diamines et les trois solvants. Bleu : eau ; rouge : glycérol ; vert : 1-bromonaphtalène. 187
Figure V-27 - Energie de surface de la montmorillonite à partir des angles de contact de Wenzel... 188
Figure V-28 - Tension superficielle γ_{LV} (mN/m) des solutions d'alkyl-α,ω-diamines en fonction de leur concentration. 191

Fig. Intro 1- Ziggurat d'Ur, fin du IIIème siècle av J.-C (Flickr, creative commons). 11

Fig. Intro 2 - (a) : Portion de la grande muraille de Chine construite en terre. Photo Gwydion Williams (Flickr, creative commons) et (b) : Palais d'Alhambra, Espagne. Photo Franscesco Bandarin, © UNESCO. 11

Fig. Intro 3 - Illustration des différentes techniques de mise en œuvre de la terre crue. (a) : Briques d'adobe façonnées manuellement. (b) : Briques de terre compressées. (c) : Construction en bois et torchis dans la ville médiévale de provins. ©Esther Westerveld. (d) : Palais d'Arabie Saoudite construit dans les années 1950 avec la technique de la bauge. ©CRATerre – ENSAG. (e) : Mur en terre coulée (Amàco, 2017)..... 13

Fig. Annexes 1 – Illustration de la méthode de la plaque de Wilhelmy (Hebbar et al., 2017)..... 230

Fig. Annexes 2 - Schématisation d'un diffractomètre 231

Fig. Annexes 3 - Schéma d'un réseau cristallin de distance interfoliaire d et de rayon X de longueur d'onde λ 231

Fig. Annexes 4 - Schéma explicatif de la diffraction..... 232

Fig. Annexes 5 - Schéma explicatif de la loi de Bragg..... 232

Fig. Annexes 6 - Vue interne de l'IGAsorp de chez Hiden Isochema..... 233

Fig. Annexes 7 - Représentation schématique du système de sorption d'eau sous forme vapeur. (a) : porte-échantillon nacelle en métal – (b) : porte-échantillon nacelle en verre (Minnick et al., 2018).233

Fig. Annexes 8 - Représentation de la droite selon l'équation de BET sur la montmorillonite non traitée entre 5 et 35%HR sur la courbe de désorption sur les 3 cycles de désorption. 234

Fig. Annexes 9 - Modes de vibration d'une molécule sous rayonnement IR 236

Fig. Annexes 10 – Relation entre l'humidité relative imposée et le signal en tension de la sonde d'humidité. 237

Fig. Annexes 11 – Exemple d'étalonnage de capteur à l'aide de la cale de 100 µm en invar (capteur <104>)..... 238

Fig. Annexes 12 – Test de dérive des capteurs selon le programme expérimental utilisé sur les éprouvettes d'argile/sable. 238

Fig. Annexes 13 – Droites de calibration des alkyl-α,ω-diamines pour la mesure de carbone en solution..... 239

Fig. Annexes 14 - Courbe de sédimentométrie de la montmorillonite..... 241

Fig. Annexes 15 - Courbe de granulométrie du sable 241

Fig. Annexes 16 - Courbe de sédimentométrie de l'illite (Pham, 2008)..... 241

Fig. Annexes 17 - Courbe de sédimentométrie de la kaolinite (Pham, 2008)..... 241

Fig. Annexes 18 - Diffractogramme sur lame de montmorillonite..... 242

Fig. Annexes 19 - Diffractogramme sur lame de l'illite 243

Fig. Annexes 20 - Diffractogramme sur lame de kaolinite 244

Fig. Annexes 21 - Diffractogramme du sable utilisé pour les éprouvettes argile/sable/molécule organique 245
Fig. Annexes 22 - Spectre IRTF-ATR de la montmorillonite non traitée 246
Fig. Annexes 23 - Spectre IRTF-ATR de l'illite non traitée 247
Fig. Annexes 24 - Spectre IRTF-ATR de la kaolinite non traitée 248
Fig. Annexes 25 - Spectre IRTF-ATR de l'eau liquide 249
Fig. Annexes 26 - Spectre IRTF-ATR du DC2 en poudre 250
Fig. Annexes 27 - Spectre IRTF-ATR du DC3 en poudre 251
Fig. Annexes 28 - Spectre IRTF-ATR du DC8 en poudre 252
Fig. Annexes 29 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC2 253
Fig. Annexes 30 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC3 254
Fig. Annexes 31 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC8 255
Fig. Annexes 32 - Analyse thermogravimétrique de l'argile verte de Romainville 257
Fig. Annexes 33 - Mesure en ATG sur le DC8 sous sa forme pure : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min) et en bleu l'analyse thermodifférentielle. 260
Fig. Annexes 34 – Mesure en ATG-MS sur la montmorillonite non traitée : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min), en bleu l'analyse thermo-différentielle, en bleu hachuré la mesure de l'eau gazeuse et en noir hachuré celle du CO_2 gazeux. 261
Fig. Annexes 35 - Mesure en ATG-MS sur la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min), en bleu l'analyse thermodifférentielle, en bleu hachuré la mesure de l'eau gazeuse et en noir hachuré celle du CO_2 gazeux. 262
Fig. Annexes 36 – Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω–diamines à une concentration de 0.9CEC avant (« naturel ») et après (« chauffage à 60°C ») sollicitation thermique à 60°C. 263
Fig. Annexes 37 – Essai de consistance au plongeur de pénétration 265
Fig. Annexes 38 – AV de Romainville avant le broyage 265
Fig. Annexes 39 – AV de Romainville en poudre, après le broyage 265
Fig. Annexes 40 – Identification de la minéralogie de l'argile verte de Romainville utilisée dans les enduits : diffractogramme poudre et analyse avec EVA couplée à la base de données ICDD pdf2. .. 266
Fig. Annexes 41 – Courbes de granulométrie/sédimentométrie de l'argile verte de Romainville et de la montmorillonite 266
Fig. Annexes 42 – Test de fissuration des différentes formulations argile/sable/teneur en eau. En haut : avant séchage ; en bas : après séchage. 268
Fig. Annexes 43 – Enfoncement du plongeur de pénétration en fonction de la teneur en eau des formulations (a) – montmorillonite/sable/eau et (b) – argile verte/sable/eau 269

Fig. Annexes 44 – Formulation argile verte/sable/solution de DC8 1wt% par rapport à la masse d'argile verte. 269
Fig. Annexes 45 – Pâtes de montmorillonite/sable/molécules organiques - (a) référence ; (b) – alkyl-α,ω-diamine 1.2wt%. 270
Fig. Annexes 46 – Schématisation du système d'érosion à l'eau MoJET (Haghighi, 2012). 271
Fig. Annexes 47 – Tests d'érosion à l'eau sur les briques (a) d'adobe et (b) de BTC en fonction du cycle d'érosion. 272
Fig. Annexes 48 – Masse de terre perdue lors de l'érosion à l'eau d'un sol (Chevalier and Coppée, 2021). 272
Fig. Annexes 49 – Distribution porale et porosité accessible au mercure pour la brique de terre crue compressée (BTC) et pour la brique d'adobe. 272
Fig. Annexes 50 – Courbes de granulométrie/sédimentométrie des briques d'adobe et de BTC. 273
Fig. Annexes 51 – Représentation schématique des parties à enduire d'une maison de taille moyenne. 274
Fig. Annexes 52 – Cycle de vie du matériau terre crue, d'après (Schroeder, 2016). 277

Équations

Équation I-1- Equation d'adsorption BET 35
Équation I-2- Linéarisation de la relation BET 35
Équation I-3 - Calcul de la surface spécifique à partir de la relation BET 35
Équation I-4 - Equation de Young 40
Équation I-5 - Equation d'Owens-Wendt 41
Équation I-6 - Equation de Young et d'Owens-Wendt 41
Équation I-7 - Angle de contact selon Wenzel 43
Équation I-8 – Equation de Kelvin 47
Équation II-1 - Equation d'adsorption des produits sur la montmorillonite 79
Équation II-2 - Equation de désorption des produits de la montmorillonite 79
Équation III-1 - Réaction des alkyl-α,ω-diamines dans l'eau. 95
Équation IV-1 - Equations du pseudo second ordre cinétique selon Alshameri et al., (2018) et Gamoudi and Srasra, (2019). 130
Équation IV-2 - Relation linéaire de Langmuir 133

Éq. Annexes 1 - Loi de Bragg 231
Éq. Annexes 2 - Modèle Linear Driving Force permettant de prédire la courbe de sorption d'eau sur le matériau 233
Éq. Annexes 3 - Théorie BET d'adsorption de gaz sur une surface solide 234
Éq. Annexes 4 - Linéarisation de l'équation BET 234

Éq. Annexes 5 - Calcul de la surface spécifique de la montmorillonite à partir de la méthode BET sur la courbe de désorption entre 5 et 35% HR, obtenue par DVS. 235

Bibliographie

Aggrey, W.N., Asiedu, N.Y., Adenutsi, C.D., Anumah, P., 2019. A novel non-ionic surfactant extract derived from Chromolaena odarata as shale inhibitor in water based drilling mud. Heliyon 5, e01697. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01697

Aghdam, S.K., Kazemi, A., Ahmadi, M., 2021. A laboratory study of a novel bio-based nonionic surfactant to mitigate clay swelling. Petroleum 7, 178–187. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.002

Ahmad, H.M., Murtaza, M., Kamal, M.S., Hussain, S.M.S., Mahmoud, M., 2021. Cationic gemini surfactants containing biphenyl spacer as shale swelling inhibitor. J. Mol. Liq. 325, 115164. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115164

Ahmed, H.M., Kamal, M.S., Al-Harthi, M., 2019. Polymeric and low molecular weight shale inhibitors: A review. Fuel 251, 187–217. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.038

Ahmed Muherai, M., Junin, R., Badr Binmerdhah, A., 2009. Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixture to shale and sandstone : A comparative study. J. Pet. Sci. Eng. 67.

Akbulut, S., Nese Kurt, Z., Arasan, S., 2012. Surfactant modified clays' consistency limits and contact angles. Earth Sci. Res. J. 16, 95–101.

Akin, I.D., Likos, W.J., 2017. Implications of surface hydration and capillary condensation for strength and stiffness of compacted clay. J. Eng. Mech. 143, 04017054.

Alcañiz-Monge, J., Pérez-Cadenas, M., Lozano-Castelló, D., 2010. Influence of pore size distribution on water adsorption on silica gels. J. Porous Mater. 17, 409–416. https://doi.org/10.1007/s10934-009-9317-0

Aldushin, K., Jordan, G., Schmahl, W.W., 2006. Basal plane reactivity of phyllosilicates studied in situ by hydrothermal atomic force microscopy (HAFM). Geochim. Cosmochim. Acta 70, 4380–4391. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.015

Alexander, L.T., 1935. Vapor pressure relations of certain typical soil colloids.

Alshameri, A., He, H., Zhu, J., Xi, Y., Zhu, R., Ma, L., Tao, Q., 2018. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. Small Size – Big Sci. 3rd Asian Clay Conf. 159, 83–93. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.007

Amàco, 2019. MOOC Construire en terre crue aujourd'hui.

Amàco, 2017. Formation professionnelle. Construire en terre coulée. 17 > 21.07.2017. Rapport d'activité.

Amirianshoja, T., Junin, R., Idris, A.K., Rahmani, O., 2013. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. J. Pet. Sci. Eng. 101, 21–27.

An, Y., Yu, P., 2018. A strong inhibition of polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid. J. Pet. Sci. Eng. 161, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.029

An, Y., Zu, P., 2018. A strong inhibition of polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid. J. Pet. Sci. Eng. 161, 1–8.

Anderson, R.L., Ratcliffe, I., Greenwell, H.C., Williams, P.A., Cliffe, S., Coveney, P.V., 2010. Clay swelling - A challenge in the oilfield. Earth-Sci. Rev. 98, 201–216.

Aparicio, P., Galán, E., Valdrè, G., Moro, D., 2009. Effect of pressure on kaolinite nanomorphology under wet and dry conditions: Correlation with other kaolinite properties. Appl. Clay Sci. 46, 202–208. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.004

Aran, D., Maul, A., Masfaraud, J.-F., 2008. A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance. CR Geosci. 340, 865–871.

Araya-Letelier, G., Concha-Riedel, J., Antico, F.C., Valdés, C., Cáceres, G., 2018. Influence of natural fiber dosage and length on adobe mixes damage-mechanical behavior. Constr. Build. Mater. 174, 645–655. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.151

ARESO, ARPE Normandie, AsTerre, ATOUTERRE, CAPEB, Collectif Terreux Armoricains, FFB, Fédératin des SCOP du BTP, Maisons Paysannes de France, RESEAU Ecobâtir, TERA, 2018. Construction terre crue. Guide des bonnes pratiques de la construction en terre crue.

Ariyarathna, I.R., Miliordos, E., 2020. Geometric and electronic structure analysis of calcium water complexes with one and two solvation shells. Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 22426–22435. https://doi.org/10.1039/D0CP04309E

Arthur, E., Tuller, M., Moldrup, P., de Jonge, L.W., 2020. Clay content and mineralogy, organic carbon and cation exchange capacity affect water vapour sorption hysteresis of soil. Eur. J. Soil Sci. 71, 204–214. https://doi.org/10.1111/ejss.12853

Avrami, E., Guillaud, H., Hardy, M. (Eds.), 2008. Terra Literature Review - An Overview of Research on Earthen Architecture Conservation, The Getty Conservation Institute. ed. Los Angeles.

Awada, H., Castelein, G., Brogly, M., 2005. Quantitative determination of surface energy using atomic force microscopy: the case of hydrophobic/hydrophobic contact and hydrophilic/hydrophilic contact. Surf. Interface Anal. 37, 755–764. https://doi.org/10.1002/sia.2076

Aymerich, F., Fenu, L., Meloni, P., 2012. Effect of reinforcing wool fibres on fracture and energy absorption properties of an earthen material. Constr. Build. Mater. 27, 66–72. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.008

Ballah, J., Chamerois, M., Durand-Vidal, S., Malikova, N., Levitz, P., Michot, L.J., 2016. Effect of chemical and geometrical parameters influencing the wettability of smectite clay films. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 511, 255–263. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.002

Barati, P., Keshtkar, S., Aghajafari, A., Shahbazi, K., Momeni, A., 2016. Inhibition performance and mechanism of Horsetail extract as shale stabilizer. Pet. Explor. Dev. 43, 522–527. https://doi.org/10.1016/S1876-3804(16)30061-1

Barati, P., Shahbazi, K., Kamari, M., Aghajafari, A., 2017. Shale hydration inhibition characteristics and mechanism of a new amine-based additive in water-based drilling fluids. Petroleum 3, 476–482. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.05.003

Barrer, R.M., 1989. Shape-Selective Sorbents Based on Clay Minerals: A Review. Clays Clay Miner. 37, 385–395. https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370501

Barshad, I., 1952. Absorptive and Swelling Properties of Clay-Water System. Clays Clay Miner. 1, 70–77. https://doi.org/10.1346/CCMN.1952.0010108

Bekiari, V., Panagopoulos, G., Papoulis, D., Panagiotaras, D., 2017. Use of halloysite nanotubes to reduce ammonium concentration in water and wastewaters. Mater. Res. Innov. 21, 313–319. https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1215079

Benchabane, A., 2006. Étude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. (Thèse de doctorat). Louis Pasteur Strasbourg, Institut de mécanique des fluides et des solides UMR-7507.

Bérend, I., Cases, J.-M., François, M., Uriot, J.-P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., 1995. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2. The Li+ Na+, K+, Rb+ and Cs+-Exchanged Forms. Clays Clay Miner. 43, 324–336. https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430307

Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: Bergaya, Faïza, Lagaly, Gerhard (Eds.), Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 1–19. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8

Bernett, M.K., Zisman, W., 1959. Relation of wettability by aqueous solutions to the surface constitution of low-energy solids. J. Phys. Chem. 63, 1241–1246.

Bilgiç, C., Topaloğlu Yazıcı, D., Karakehya, N., Çetinkaya, H., Singh, A., Chehimi, M.M., 2014. Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite. Int. J. Adhes. Adhes. 50, 204–210. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.01.033

Bish, D.L., 1988. Smectite Dehydration and Stability : Applications to Radioactive Waste Isolation at Yucca Mountain, Nevada (No. LA-11023-MS). Los Alamos National Laboratory.

Bishop, J.L., Pieters, C.M., Edwards, J.O., 1994. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. Clays Clay Miner. 42, 702–716.

Bonczek, J.L., Harris, W.G., Nkedi-Kizza, P., 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. Clays Clay Miner. 50, 11–17. https://doi.org/10.1346/000986002761002612

Bonnel, B., Lebrun, N., Dangoisse, D., 2004. Chapitre V : Tension superficielle et capillarité.

Bormashenko, E., 2016. Physics of solid–liquid interfaces: From the Young equation to the superhydrophobicity (Review Article). Low Temp. Phys. 42, 622–635. https://doi.org/10.1063/1.4960495

Bourgès, A., Simon, S., 2018. CEC input to evaluate the butyl diammonium dichloride as a swelling reducer in clay rich material. Appl. Clay Sci. 152, 352–356.

Bragg, W.H., 1915. IX. Bakerian Lecture.— X-rays and crystal structure. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character 215, 253–274. https://doi.org/10.1098/rsta.1915.0009

BRGM, 2020. Risques et aménagement du territoire. Retrait-gonflement des argiles.

Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2013. Chapter 2 - Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in: Handbook of Clay Science, Developments of Clay Sciences. pp. 21–81.

Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., 2006. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in: Bergaya, F., Theng, Benny K.G., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 19–86. https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0

Brimblecombe, P., Charola, A.E., Dürrast, H., Siedel, H., Steiger, M., Sterflinger, K., Török, A., Siegesmund, S., Snethlage, R., 2011. Stone in Architecture - Properties, Durability, 4th Edition, Springer. ed, Earth Science.

Bromblet, P., Mertz, J.-D., Vergès-Belmin, V., Leroux, L., 2002. Consolidation et hydrofugation de la pierre. Monum. - Rev. Sci. Tech. Monum. Hist. 201–243.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023

Bu, H., Yuan, P., Liu, H., Liu, D., Zhou, X., 2017. Thermal decomposition of long-chain fatty acids and its derivative in the presence of montmorillonite. J. Therm. Anal. Calorim. 128, 1661–1669. https://doi.org/10.1007/s10973-016-6022-5

Bui, Q.-B., Hans, S., Morel, J.-C., Mollion, V., 2011. Influence of water on the mechanical characteristics of rammed-earth materials. Struct. Repairs Maint. Herit. Archit. XII 118, 565–576. https://doi.org/10.2495/STR110471

Bui, Q.-B., Morel, J.-C., Venkatarama Reddy, B.V., Ghayad, W., 2009. Durability of rammed earth walls exposed for 20 years to natural weathering. Build. Environ. 44, 912–919. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.07.001

Busscher, H.J., Van Pelt, A.W.J., De Jong, H.P., Arends, J., 1983. Effect of spreading pressure on surface free energy determinations by means of contact angle measurements. J. Colloid Interface Sci. 95, 23–27. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90067-X

Cadene, A., 2005. Etude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argiles. (Thèse de doctorat). Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982. Minéralogie des argiles - 2. Classification et nomenclature, 2ème. ed, INRA - Actualités scientifiques et agronomiques. MASSON.

Carillo, P., Gibon, G., 2014. PROTOCOL: Extraction and determination of glycin betaine.

Carré, A., 2007. Polar interactions at liquid/polymer interfaces. J. Adhes. Sci. Technol. 21, 961–981. https://doi.org/10.1163/156856107781393875

Caruso, F., Wangler, T., Aguilar, A.M., Richner, H., Melchior, J., Flatt, R.J., 2012. Effect of swelling inhibitors and self-restraint on the durability of ethyl silicates consolidants applied to clay-bearing stones, in: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone. Presented at the 12th international Congress on the Deterioration and Conservation of Stone.

Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., François, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. the sodium-exchanged form. Langmuir 8, 2730–2739.

Cases, J. M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite: 1. The Sodium-exchanged Form. Langmuir 8, 2730–2739. https://doi.org/10.1021/la00047a025

Cases, J.M., Bérend, I., François, M., Uriot, L.P., Michot, L.J., Thomas, F., 1997. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite: 3. The Mg2+, Ca2+, Sr2+ and Ba2+ Exchanged Forms. Clays Clay Miner. 45, 8–22. https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450102

Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. Trans. Faraday Soc. 40, 546–551. https://doi.org/10.1039/TF9444000546

Célino, A., Gonçalves, O., Jacquemin, F., Fréour, S., 2014. Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour une quantification rapide du taux d'humidité dans des fibres végétales. Rev. Compos. Matér. Avancés, Lavoisier 24, 81–95.

Cerato, A.B., Lutenegger, A.J., 2002. Determination of surface area of fine-grained soils by ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. Geotech. Test. J. 25, 315–321.

Chau, T.T., Bruckard, W.J., Koh, P.T.L., Nguyen, A.V., 2009. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. Adv. Colloid Interface Sci. 150, 106–115. https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003

Chen, J., Shang, C., Eick, M.J., Stewart, R.D., 2018. Water repellency decreases vapor sorption of clay minerals. Water Resour. Res. 54, 6114–6125.

Chevalier, C., Coppée, T., 2021. Rapport d'essais à l'Erodimètre à Jets Mobiles. Digue témoin du canal Seine Nord Europe à Cizancourt (80). 1ère campagne, 23 novembre 2020. Université Gustave Eiffel, Champs-sur-Marne.

Chhasatia, V.H., Joshi, A.S., Sun, Y., 2010. Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop. Appl. Phys. Lett. 97, 231909. https://doi.org/10.1063/1.3525167

Chipera, S.J., Carey, B., Bish, D.L., 1997. Controlled-Humidity Xrd analyses : application on the study of smectite expansion/contraction. Adv. X-Ray Anal. 39, 713–722.

Cipriano, B.H., Raghavan, S.R., McGuiggan, P.M., 2005. Surface tension and contact angle measurements of a hexadecyl imidazolium surfactant adsorbed on a clay surface. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 262, 8–13. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.03.019

Clausen, L., Fabricius, I., 2000. BET Measurements: Outgassing of Minerals. J. Colloid Interface Sci. 227, 7–15. https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6880

Claussen, W.F., 1967. Surface Tension and Surface Structure of Water. Science 156, 1226. https://doi.org/10.1126/science.156.3779.1226

Costa, C., Cerqueira, Â., Rocha, F., Velosa Ana, 2018. The sustainability of adobe construction: past to future. Int. J. Archit. Herit. https://doi.org/10.1080/15583058.2018.1459954

CRAterre-ENSAG, 2012. Patrimoine mondial - Inventaire de l'architecture de terre. Programme du patrimoine mondial pour l'architecture de terre WHEAP.

Crosby, A., 1987. The causes and effects of decay on adobe structures, in: 5th International Meeting of Experts on the Conservation of Earthen Architecture. Rome, pp. 33–41.

Curtin, D., Smillie, G., 1976. Estimation of components of soil cation exchange capacity from measurements of specific surface and organic matter. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 461–462.

Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk. J. Appl. Chem. 3, 38–45.

Daïan, J.-P., 2007. Porométrie au mercure - Le modèle XDQ.

de Zwart, F.J., Slow, S., Payne, R.J., Lever, M., George, P.M., Gerrard, J.A., Chambers, S.T., 2003. Glycine betaine and glycine betaine analogues in common foods. Food Chem. 83, 197–204. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00063-3

Doehne, E., Price, C.A., 2010. Stone conservation - An overview of current research, Getty Publications. Los Angeles.

Dogan, A.U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., Wurster, D.E., 2006. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. Clays Clay Miner. 54, 62–66. https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540108

Dor, F., Denys, S., Bellenfant, G., Dabin, C., Daniau, C., Floch-Barneaud, A., Mathieu, A., Mosqueron, L., Nedellec, V., Zeghnoun, A., 2012. Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants. Etat des connaissantes et propositions. 83.

Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E., Buszewski, B., 2001. Adsorption and migration of heavy metals in soil. Pol. J. Environ. Stud. 10, 1–10.

Duriez, M., Vieux-Champagne, F., Trad, R., Maillard, P., Aubert, J.-E., 2020. A methodology for the mix design of earth bedding mortar. Mater. Struct. 53, 1–14.

Emerson, W., 1963. The swelling of Na-montmorillonite due to water absorption. Soil Res. 1, 129–143.

Ethington, E.F., 1990. Interfacial contact angle measurements of water, mercury, and 20 organic liquids on quartz, calcite, biotite, and Ca-montmorillonite substrates.

Extrand, C.W., 2016. Uncertainty in contact angle measurements from the tangent method. J. Adhes. Sci. Technol. 30, 1597–1601. https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1142799

Fameau, A.-L., Saint-Jalmes, A., Cousin, F., Douliez, J.-P., 2012. Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales. Tech. Ing. - Procédés Chim.-Bio-Agrochim. Vert Réf IN156 V1.

Favre, H., Lagaly, G., 1991. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. Clay Miner. 26, 19–32. https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.1.03

Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, M., 1995. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Rev. Sci. Eau 183–200.

Fowkes, F.M., 1964. ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. Ind. Eng. Chem. 56, 40–52. https://doi.org/10.1021/ie50660a008

Galán-Marín, C., Rivera-Gómez, C., Petric, J., 2010. Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre. Constr. Build. Mater. 24, 1462–1468. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.008

Gallipoli, D., Bruno, A.W., Perlot, C., Mendes, J., 2017. A geotechnical perspective of raw earth building. Acta Geotech. 12, 463–478.

Gamoudi, S., Srasra, E., 2019. Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. J. Mol. Struct. 1193, 522–531.

Ganguly, S., Dana, K., Ghatak, S., 2010. Thermogravimetric study of n-alkylammonium-intercalated montmorillonites of different cation exchange capacity. J. Therm. Anal. Calorim. 100, 71–78. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0588-0

Ghasemi, A., Jalalifar, H., Norouzi Apourvari, S., Sakebi, M.R., 2019. Mechanistic study of improvement of wellbore stability in shale formations using a natural inhibitor. J. Pet. Sci. Eng. 181, 106222. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106222

Ghasemi, M., Moslemizadeh, A., Shahbazi, K., Mohammadzadeh, O., Zendehboudi, S., Jafari, S., 2019. Primary evaluation of a natural surfactant for inhibiting clay swelling. J. Pet. Sci. Eng. 178, 878–891. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.073

Giada, G., Caponetto, R., Nocera, F., 2019. Hygrothermal Properties of Raw Earth Materials: A Literature Review. Sustainability 11. https://doi.org/10.3390/su11195342

Giese, R., Wu, W., Van Oss, C., 1998. Surface thermodynamic properties of micas and related layer silicate minerals. J. Dispers. Sci. Technol. 19, 775–783.

Giese, R.F., Van Oss, C.J., Norris, J., Costanzo, P.M., 1990. Surface energies of some smectite clay minerals. Proc. 9th Int. Clay Conf. Strasbg. 1989 Vol II Surf. Chem. Struct. Mix. Layering Clays 33–41.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J. Colloid Interface Sci. 47, 755–765.

Gomes, M.I., Faria, P., Gonçalves, T.D., 2018. Earth-based mortars for repair and protection of rammed earth walls. Stabilization with mineral binders and fibers. J. Clean. Prod. 172, 2401–2414. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.170

Gomes, M.I., Gonçalves, T.D., Faria, P., 2016. Hydric Behaviour of Earth Materials and the Effects of Their Stabilization with Cement or Lime: Study on Repair Mortars for Historical Rammed Earth Structures. J. Mater. Civ. Eng. 28. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001536

Gomez, S.L., Patel, A., 2013. Shale Inhibition: What Works?, in: SPE-164108-MS. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, SPE, p. 11. https://doi.org/10.2118/164108-MS

Gonzalez, I.J., Scherer, G.W., 2004. Effect of swelling inhibitors on the swelling and stress relaxation of clay bearing stones. Environ. Geol. 46, 364–377.

Good, R.J., Koo, M.N., 1979. The effect of drop size on contact angle. J. Colloid Interface Sci. 71, 283–292. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90239-X

Good, R.J., van Oss, C.J., 1992. Chapter 1. The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies, in: Modern Approaches to Wettability - Theory and Applications, Springer Science+Business Media, LLC. pp. 1–25.

Gregg, S.J., Langford, J.F., 1977. Study of the effect of compaction on the surface area and porosity of six powders by measurement of nitrogen sorption isotherms. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases 73, 747–759.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1967. Adsorption surface area and porosity, Academic Press London&New York. ed. London.

Grim, R.E., 1962. Clay Mineralogy. Science 135, 890. https://doi.org/10.1126/science.135.3507.890

Guancheng, J., Yourong, Q., Yuxiu, A., Xianbin, H., Yanjun, R., 2016. Polyethyleimine as shale inhibitor in drilling fluid. Appl. Clay Sci. 127–128, 70–77.

Guégan, R., Veron, E., Le Forestier, L., Ogawa, M., Cadars, S., 2017. Structure and Dynamics of Nonionic Surfactant Aggregates in Layered Materials. Langmuir 33, 9759–9771. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01831

Guggenheim, S., Martin, R.T., 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays Clay Miner. 43, 255–256.

Guillaud, H., Joffroy, T., Odul, P., CRATerre-EAG, 1995. Blocs de terre comprimée. Volume II. Manuel de conception et de construction.

Güven, N., 1992. Molecular aspects of clay-water interactions, in: Güven, N., Pollastro, R.M. (Eds.), Clay-Water Interface and Its Rheological Implications. Clay Minerals Society.

Haghighi, I., 2012. Caractérisation des phénomènes d'érosion et de dispersion : développement et applications pratiques (Thèse de Doctorat). Université Paris-Est, Paris.
Hall, P.L., Astill, D.M., 1989. Adsorption of Water by Homoionic Exchange Forms of Wyoming Montmorillonite (Swy-1). Clays Clay Miner. 37, 355–363. https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370409
Hamard, E., Morel, J.-C., Salgado, F., Marcom, A., Meunier, N., 2013. A procedure to assess the suitability of plaster to protect vernacular earthen architecture. J. Cult. Herit. 14, 109–115. https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.04.005
Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R., 2012. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. J. Cheminformatics 4. https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17
Hazen, R.M., Burnham, C.W., 1973. The Crystal Structure of One-Layer Phlogopite and Annite. Am. Mineral. 58, 889–900.
Hebbar, R.S., Isloor, A.M., Ismail, A.F., 2017. Chapter 12 - Contact Angle Measurements, in: Hilal, N., Ismail, Ahmad Fauzi, Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D. (Eds.), Membrane Characterization. Elsevier, pp. 219–255. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7
Heilman, M.D., Carter, D.L., Gonzales, C.L., 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil Sci. 100, 409–413.
Heinz, H., Vaia, R.A., Krishnamoorti, R., Farmer, B.L., 2007. Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity. Chem. Mater. 19, 59–68. https://doi.org/10.1021/cm062019s
Hendricks, S.B., Nelson, R., Alexander, L., 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various Cations. J. Am. Chem. Soc. 62, 1457–1464.
Hirasaki, G.J., 1991. Wettability: Fundamentals and Surface Forces. SPE Form. Eval. 6, 217–226. https://doi.org/10.2118/17367-PA
Hongliang, L., Yunliang, Z., Tianxing, C., Yuri, N., Shaoxian, S., 2016. Restraining Na-Montmorillonite Delamination in Water by Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate or Octadecyl Trimet... Minerals 6.
Houben, H., Guillaud, H., Dayre, M., Bard, P.-Y., Perrier, G., 2006. CRAterre - Traité de construction en terre, Parenthèses. ed.
Ibrahim, M.B., Sulaiman, Z., Usman, B., Ibrahim, M.A., 2019. Effect of Henna Leaves on the Corrosion Inhibitor of Tin in Acidic and Alkaline Media. World 4, 45–51.
Ipek Nakas, G., Kaynak, C., 2009. Use of different alkylammonium salts in clay surface modification for epoxy-based nanocomposites. Polym. Compos. 357–363.
Itodo, A.U., Itodo, H.U., 2010. Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. Life Sci. J. 7, 31–39.
Janczuk, B., Biakopiotrowicz, T., 1988. Components of surface free energy of some clay minerals. Clays Clay Miner. 36, 243–248.
Jaradat, K.A., Darbari, Z.M., Elbakhshwan, M., Abdelaziz, S.L., Simerjeet, G., Dooryhee, E., Ecker, L.E., 2017. Heating-freezing effects on the orientation of kaolin clay particles. Appl. Clay Sci. 150, 163–174. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.028
Johansen, R.T., Dunning, H.N., 1957. Water-Vapor Adsorption on Clays. Clays Clay Miner. 6, 249–258. https://doi.org/10.1346/CCMN.1957.0060119
Jouany, C., 1991. Surface energy of clay-synthetic humic acid complexes from contact angle measurement. Clays Clay Miner. 39, 43–49.
Jouany, C., Chassin, P., 1987. Determination of the surface energy of clay—organic complexes by contact angle measurements. Colloids Surf. 27, 289–303. https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80152-X
Jouany, C., Chenu, C., Chassin, P., 1992. Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angles de contact : revue bibliographique. Sci. Sol 30, 33–47.
Kahr, G., Madsen, F.T., 1995. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. Appl. Clay Sci. 9, 327–336. https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-O
Karpinski, B., Szkodo, M., 2015. Clay minerals - Mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry. Adv. Mater. Sci. 15, 37–55.
Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K., 2010. N2-BET specific surface area of bentonites. J. Colloid Interface Sci. 349, 275–282. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.018
Keren, R., Shainberg, I., 1975. Water vapor isotherms and heat of immersion of a/Ca-montmorillonite systems-I : homoionic clay. Clays Clay Miner. 23, 193–200.
Kim, C.K., Kong, J.Y., Chun, B.S., Park, J.-W., 2013. Radioactive removal by adsorption on Yesan clay and zeolite. Environ. Earth Sci. 68, 2393–2398. https://doi.org/10.1007/s12665-012-1923-5
Kim, J.G., Choi, I., Lee, D.G., 2013. Contact angle and wettability of hybrid surface-treated metal adherends. J. Adhes. Sci. Technol. 27, 794–810. https://doi.org/10.1080/01694243.2012.727154
Kirdponpattara, S., Phisalaphong, M., Newby, B.Z., 2013. Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials. J. Colloid Interface Sci. 397, 169–176. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.033
Kloubek, J., 1974. Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorobenzene, and carbon disulfide. J. Colloid Interface Sci. 46, 185–190. https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90001-0
Konan, K.L., Peyratout, C., Bonnet, J.-P., Smith, A., Jacquet, A., Magnoux, P., Ayrault, P., 2007. Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium. J. Colloid Interface Sci. 307, 101–108. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.085
Kouta, N., Saliba, J., Saiyouri, N., 2020. Effect of flax fibers on early age shrinkage and cracking of earth concrete. Constr. Build. Mater. 254, 119315. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119315
Kraus, C., Hirmas, D., Roberts, J., 2015. Compressive strength of blood stabilized earthen architecture. Earthen Archit. Past Present Future 217–220.
Kwon, S., Hwang, H., Lee, Y., 2019. Effect of pressure treatment on the specific surface area in kaolin group minerals. Crystals 9, 528.
Lagaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. Solid State Ion. 22, 43–51. https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90057-3
Lagaly, G., 1982. Layer Charge Heterogeneity in Vermiculites. Clays Clay Miner. 30, 215–222. https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300308
Lagaly, G., Beneke, K., 1991. Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds. Colloid Polym. Sci. 269, 1198–1211.
Laird, D., Scott, A., Fenton, T., 1989. Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. Clays Clay Miner. 37, 41–46.
Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling smectites. Appl. Clay Sci. 34, 74–87.
Laird, D.A., 1996. Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. Clays Clay Miner. 44, 553–559.
Laird, D.A., Scott, A.D., Fenton, T.E., 1987. Interpretation of Alkylammonium Characterization of Soil Clays. Soil Sci. Soc. Am. J. 51, 1659–1663. https://doi.org/10.2136/sssaj1987.03615995005100060046x
Laird, D.A., Shang, C., 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2: 1 phyllosilicates. Clays Clay Miner. 45, 681–689.
Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in crystalline swelling of smectites. J. Colloid Interface Sci. 171, 240–245.

Lamprou, D.A., Smith, J.R., Nevell, T.G., Barbu, E., Stone, C., Willis, C.R., Tsibouklis, J., 2010. A comparative study of surface energy data from atomic force microscopy and from contact angle goniometry. Appl. Surf. Sci. 256, 5082–5087. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.064

Langier-Kuźniarowa, A., 2002. Thermal analysis of organo-clay complexes, in: Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel-Dekker New York, pp. 273–344.

Langmuir, I., 1918. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403. https://doi.org/10.1021/ja02242a004

Larpent, C., 1995. Tensioactifs. Tech. Ing. - Sci. Fondam. Phys.-Chim. Réf K342 V1.

Lazaratou, C.V., Vayenas, D.V., Papoulis, D., 2020. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. Appl. Clay Sci. 185, 105377. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377

Lazorenko, G., Kasprzhitskii, A., Yavna, V., 2020. Comparative Study of the Hydrophobicity of Organo-Montmorillonite Modified with Cationic, Amphoteric and Nonionic Surfactants. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10090732

Le Forestier, L., Muller, F., Villiéras, F., Pelletier, M., 2010. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. Appl. Clay Sci. Elsevier 48, 18–25.

Le Neindre, B., 1993. Tensions superficielles et interfaciales. Sci. Fondam. - Constantes Phys.-Chim., Techniques de l'Ingénieur K475 V1.

Leelamanie, D.A.L., Karube, J., Yoshida, A., 2008. Characterizing water repellency indices: Contact angle and water drop penetration time of hydrophobized sand. Soil Sci. Plant Nutr. 54, 179–187. https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00232.x

Li, X., Jiang, G., Yang, L., Peng, S., 2018. Study of gelatin as biodegradable shale hydration inhibitor. Colloids Surf. A 539, 192–200.

Li, Y., Hu, X., Liu, X., Zhang, Y., Zhao, Q., Ning, P., Tian, S., 2018. Adsorption behavior of phenol by reversible surfactant-modified montmorillonite: mechanism, thermodynamics, and regeneration. Chem. Eng. J. 334, 1214–1221.

Likos, W.J., 2003. Measurement of crystalline swelling in expansive clay. Geotech. Test. J. 27, 540–546.

Lima, J., Faria, P., Santos Silva, A., 2020. Earth Plasters: The Influence of Clay Mineralogy in the Plasters' Properties. Int. J. Archit. Herit. 14, 948–963. https://doi.org/10.1080/15583058.2020.1727064

Liuzzi, S., Stefanizzi, P., 2016. Experimental Investigation on Lightweight and Lime Stabilized Earth Composites. Key Eng. Mater. 666, 31–45. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.666.31

Losini, A.E., Grillet, A.C., Bellotto, M., Woloszyn, M., Dotelli, G., 2021. Natural additives and biopolymers for raw earth construction stabilization – a review. Constr. Build. Mater. 304, 124507. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124507

Low, P.F., 1961. Physical Chemistry of Clay-Water Interaction, in: Norman, A.G. (Ed.), Advances in Agronomy. Academic Press, pp. 269–327. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60962-1

Lunkenheimer, K., Wantke, K.-D., 1981. Determination of the surface tension of surfactant solutions applying the method of Lecomte du Noüy (ring tensiometer). Colloid Polym. Sci. 259, 354–366. https://doi.org/10.1007/BF01524716

Ma, C., Eggleton, R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. Clays Clay Miner. 47, 174–180.

Ma, X., 2018. Deterioration of Earthen Building Materials. Encycl. Archeol. Sci. https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0171

Mackenzie, R., 1959. The classification and nomenclature of clay minerals. Clay Miner. Bull. 4, 52–66.

Maddi, S., Bihannic, I., Levitz, P., Baravian, C., Michot, L., Davidson, P., 2007. Propriétés cristal liquide des argiles gonflantes. Tech. Ing. - Matér. Fonct. Réf : RE99 V1.

Mahmoodi, N.M., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Baglou, M.Az.S., 2019. Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103243.

Malm, L., Danielsson, A.-S.K., Sand, A., Rosenkranz, J., Ymén, I., 2018. Application of Dynamic Vapor Sorption for evaluation of hydrophobicity in industrial-scale froth flotation. Miner. Eng. 127, 305–311. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.004

Manganelli Del Fà, R., Sacchi, B., Sansonetti, A., Vettori, S., Riminesi, C., Fratini, F., Lugli, S., Tirelli, G., Grassi, G., Tabasso, M.L., 2020. Hydration-dehydratation decay on sandstone: possible remedy and evaluation of the effects on a specific anti-swelling product, in: Monument Future: Decay and Conservation of Stones. Presented at the Prceedings of the 14th international congress on the deterioration and conservation of stone, Göttingen, Germany, pp. 681–686.

Mao, H., Huang, Y., Luo, J., Zhang, M., 2021. Molecular simulation of polyether amines intercalation into Na-montmorillonite interlayer as clay-swelling inhibitors. Appl. Clay Sci. 202, 105991.

Mascha, E., Ban, M., Rohatsch, A., Weber, J., 2020. Silicates for the consolidation of stone: nano silica vs. ethyl silicate, in: Monument Future: Decay and Conservation of Stones. Presented at the Proceedings of the 14th international congress on the deterioration of and conservation of stnes, Göttingen, Germany, pp. 525–530.

Masson, L., Dubied, J.S.G., Mertz, J.D., Keita, E., Duc, M., Bourges, A., 2020a. Swelling inhibitors for Clay Materials: comparison of Industrial and Natural Surfactants. In: Monument future: Decay and Conservation of Stone. Presented at the 14th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Springer Verlag, p. pp-619-624.

Masson, L., Duc, M., Guédon, J.-S., Bourgès, A., Mertz, J.-D., Keita, E., 2020b. Stabilisation du gonflement d'une montmorillonite par l'utilisation d'α, ω-diaminoalcanes en tant qu'inhibiteur de gonflement. Presented at the Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur –Lyon 2020.

Meleshyn, A., Bunnenberg, C., 2005. The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-Montmorillonite : a Monte Carlo study. J. Chem. Phys. 122, 035705.

Melià, P., Ruggieri, G., Sabbadini, S., Dotelli, G., 2014. Environmental impacts of natural and conventional building materials: a case study on earth plasters. J. Clean. Prod. 80, 179–186. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.073

MERCK, 2021. IR Spectrum Table & Chart.

Mertz, J.-D., Guiavarc'h, M., Pagnin, P., 2012. Dilation behaviour of lime mortars for restoration work: application to the compatibility of cracked stones reassembling. Eur. J. Environ. Civ. Eng., Special Issue Built Heritage 16, 527–542.

Mesri, G., E.Olson, R., 1971. Mechanisms controlling the permeability of clays. Clays Clay Miner. 19, 151–158.

Mikhail, R.S., Guindy, N.M., Hanafi, S., 1979. Vapor adsorption on expanding and nonexpanding clay minerals. J. Colloid Interface Sci. 70, 282–292. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90032-8

Minke, G., 2013. Building with earth. Birkhäuser.

Minnick, D.L., Turnaoglu, T., Rocha, M.A., Shiflett, M.B., 2018. Review article: Gas and vapor sorption measurements using electronic beam balances. J. Vac. Sci. Technol. A 36, 1–15. https://doi.org/10.1116/1.5044552

Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Geraud, Y., Rousset-Tournier, B., 2003. Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite. Appl. Clay Sci. 23, 309–321. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00130-3

Mooney, R., Keenan, A., Wood, L., 1952. Adsorption of water vapor by Montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory. J. Am. Chem. Soc. 74, 1367–1371.

Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II.Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. J. Am. Chem. Soc. 74, 1371–1374.

Morel, J.-C., Hamard, E., 2012. 11. Weathering and durability of earthen material and structures, in: Modern Earth Buildings. pp. 282–303.

Mortland, M.M., 1970. Clay-Organic Complexes and Interactions, in: Brady, N.C. (Ed.), Advances in Agronomy. Academic Press, pp. 75–117. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60266-7

Moslemizadeh, A., Aghdam, S.K., Shahbazi, K., Zendehboudi, S., 2017. A triterpenoid saponin as an environmental friendly and biodegradable clay swelling inhibitor. J. Mol. Liq. 247, 269–280.

Moslemizadeh, A., Khezerloo-ye Aghdam, S., Shahbazi, K., Khezerloo-ye Aghdam, H., Alboghobeish, F., 2016. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. Appl. Clay Sci. 127–128, 111–122. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.014

Moslemizadeh, A., Reza Shadizadeh, S., 2017. A natural dye in water-based drilling fluid : Swelling inhibitive characteristic and side effects. Petroleum 3, 355–366.

Moslemizadeh, A., Reza Shadizadeh, S., Moomenie, M., 2015. Experimental investigation of the effect of henna extract on the swelling of sodium bentonite in aqueous solution. Appl. Clay Sci. 105:106, 78–88.

Moslemizadeh, A., Samadzadeh Hafshejani, K., Shahbazi, K., Zaravi Dezfuli, M., Zendehboudi, S., 2019. A biosurfactant for inhibiting clay hydration in aqueous solutions: Applications to petroleum industry. Can. J. Chem. Eng. 97, 384–394. https://doi.org/10.1002/cjce.23172

Moslemizadeh, A., Shadizadeh, S.R., 2017. A natural dye in water-based drilling fluids: Swelling inhibitive characteristic and side effects. Petroleum 3, 355–366.

Msadok, I., Hamdi, N., Gammoudi, S., Rodríguez, M.A., Srasra, E., 2019. Effect of cationic surfactant HDPy+ on the acidity and hydrophilicity of Tunisian clay. Mater. Chem. Phys. 225, 279–283. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.098

Muhammed, N.S., Olayiwola, T., Elkatatny, S., 2021a. A review on clay chemistry, characterization and shale inhibitors for water-based drilling fluids. J. Pet. Sci. Eng. 206, 109043. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109043

Muhammed, N.S., Olayiwola, T., Elkatatny, S., Haq, B., Patil, S., 2021b. Insights into the application of surfactants and nanomaterials as shale inhibitors for water-based drilling fluid: A review. J. Nat. Gas Sci. Eng. 92, 103987. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103987

Murat, E., 1987. Vernacular adobe architecture in Turkey and proposal for its re-evaluation, in: 5th International Meeting of Experts on the Conservation of Earthen Architecture. Rome, pp. 43–50.

Ni, S., Zhang, H., Godwin, P.M., Dai, H., Xiao, H., 2018. ZnO nanoparticles enhanced hydrophobicity for starch film and paper. Mater. Lett. 230, 207–210. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.075

Niroumand, H., Zain, M.F.M., Jamil, M., 2013. A guideline for assessing of critical parameters on Earth architecture and Earth buildings as a sustainable architecture in various countries. Renew. Sustain. Energy Rev. 28, 130–165. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.020

Norme NF EN 1015-4, 1999. Norme NF EN 1015-4. Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie. Partie 4 : Détermination de la consistance des mortiers frais (par pénétration au piston).

Norme NF EN ISO 17892-12, 2018. Norme NF EN ISO 17892-12. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 12 : Détermination des limites de liquidité et de plasticité. AFNOR.

Norme NF EN ISO 23470, 2018. Norme NF EN ISO 23470. Qualité du sol. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine. AFNOR.

Norme NF P94 057, 1992. Norme NF P94-057. Sols : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique des sols - Méthode par sédimentation.

Norme XP P 94 041, 1995. Norme XP P 94-041. Sols : reconnaissance et essais. Identification granulométrique. Méthode de tamisage par voie humide.

Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite 120–134.

Norrish, K, 1954. The swelling of montmorillonite. Discuss. Faraday Soc. 18, 120–134.

Nuntiya, A., Sompech, S., Aukkaravittayapun, S., Pumchusak, J., 2008. The effect of surfactant concentration on the interlayer structure of organoclay. Chiang Mai J. Sci. 35, 199–205.

Olivier, M., Mesbah, A., 1993. Behaviour of ancient and new structure made out of raw earth. Trans. Built Environ. 4, 439–447.

Ondrasina, J., Kirchner, D., Siegesmund, S., 2002. Freeze-thaw cycles and their influence on marble deterioration: a long-term experiment. Nat. Stone Weather. Phenom. Conserv. Strateg. Case Stud. 205, 9–18. https://doi.org/0305-8719/02

Osman, M.A., Ploetze, M., Suter, U.W., 2003. Surface treatment of clay minerals—thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. J. Mater. Chem. 13, 2359–2366.

Ouellet-Plamondon, C.M., Stasiak, J., Al-Tabbaa, A., 2014. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 444, 330–337. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032

Owens, D.K., Wendt, R.C., 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741–1747. https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815

Padday, J.F., Russell, D.R., 1960. The measurement of the surface tension of pure liquids and solutions. J. Colloid Sci. 15, 503–511. https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90054-4

Parida, S.K., Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K., 2006. Adsorption of organic molecules on silica surface. Adv. Colloid Interface Sci. 121, 77–110. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.028

Park, H.Y., Kang, B.J., Lee, D., Oh, J.H., 2013. Control of surface wettability for inkjet printing by combining hydrophobic coating and plasma treatment. Proc. Int. Union Mater. Res. Soc. -Int. Conf. Asia 2012- IUMRS-ICA 2012 546, 162–166. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.067

Parker, J.C., Amos, D.F., Zelazny, L.W., 1982. Water Adsorption and Swelling of Clay Minerals in Soil Systems. Soil Sci. Soc. Am. J. 46, 450–456. https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600030002x

Parvizi Ghaleh, S., Khodapanah, E., Tabatabaei-Nezhad, S.A., 2020. Experimental evaluation of thiamine as a new clay swelling inhibitor. Pet. Sci. 17, 1616–1633.

Patzkó, Á., Dékány, I., 1993. Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 71, 299–307. https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80045-G

Pavón, E., Alba, M.D., 2021. Swelling layered minerals applications: A solid state NMR overview. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 124–125, 99–128. https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2021.04.001

Pecini, E.M., Avena, M.J., 2013. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. Langmuir 29, 14926–14934.

Petit, S., Madejova, J., 2013. Chapter 2.7 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 213–231. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3

Pham, T.L., 2008. Erosion et dispersion des sols argileux par un fluie (Thèse de Doctorat). Ecole Nationale des Ponts et Chaussés, Paris.

Poinsignon, C., Cases, J.-M., 1978. Étude de l'eau d'hydratation des cations compensateurs de smectite homoioniques. Bull. Minéralogie 469–477.

Prost, R., Koutit, T., Benchara, A., Huard, E., 1998. State and Location of Water Adsorbed on Clay Minerals: Consequences of the Hydration and Swelling-Shrinkage Phenomena. Clays Clay Miner. 46, 117–131. https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460201

Quainoo, A.K., Negash, B.M., Bavoh, C.B., Ganat, T.O., Tackie-Otoo, B.N., 2020. A perspective on the potential application of bio-inhibitors for shale stabilization during drilling and hydraulic fracturing processes. J. Nat. Gas Sci. Eng. 79, 103380. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103380

Rahafza Abdul Manap, N., Shamsudin, R., Norhafsam Maghpor, M., Azmi Abdul Hamid, M., Jalar, A., 2018. Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: Pyrolisis effect. J. Environ. Chem. Eng. 6, 970–983.

Rakotomamonjy, B., 2016. Bakonirina Rakotomamonjy : La terre à la reconquête de l'architecture.

Rand, B., Melton, I.E., 1975. Isoelectric point of the edge surface of kaolinite. Nature 257, 214–216. https://doi.org/10.1038/257214a0

Rao, M., Thyagaraj, T., Raghuveer Rao, P., 2013. Crystalline and osmotic swelling of an expansive clay inundated with sodium chloride solutions. Geotech. Geol. Eng. 31, 1399–1404.

Razouk, R.I., Salem, A.S., 1948. The adsorption of water vapor on glass surfaces. J. Phys. Chem. 52, 1208–1227.

Reiffsteck, P., Haghighi, I., Chevalier, C., 2012. Erodibility diagnostic of existing hydraulic earthworks by Mobile Jets Erosion Test, in: ICSE6. Paris.

Reza Shadizadeh, S., Moslemizadeh, A., Shirmadi Dezaki, A., 2015. A novel nonionic surfactant for inhibiting shale hydration. Appl. Clay Sci. 118, 74–86.

Ribet, P., Bioul, S., Devescovi, S., Wurtz, G., Chamadot, M., Crété, E., Arléo, L., Misse, A., Hajmirbaba, M., Hubert, A., Rakotomamonjy, B., 2021. Guide de conception et de construction, Fabriquer la ville bas carbone avec Cycle Terre.

Ringwood, A.E., 1985. Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective. Mineral. Mag. 49, 159–176. https://doi.org/10.1180/minmag.1985.049.351.04

Rodriguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J., Sanchez-Camazano, M., 2005. A comparative study of adsorption of an anionic and non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. Chemosphere 61, 56–64.

Rucker, S., Pötzl, C., Wendler, E., Dohrmann, R., Lopez-Doncel, R., Siegesmund, S., 2020. Improved consolidation of volcanic tuff: rocks with TEOS, in: Monument Future: Decay and Conservation of Stones. Presented at the Prceedings of the 14th international congress on the deterioration and conservation of stone, Göttingen, Germany, pp. 597–602.

Ruedrich, J., Bartelsen, T., Dohrmann, R., Siegesmund, S., 2011. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. Environ. Earth Sci. 63, 1545–1564.

Russell, S.G., Monaco, T.J., Weber, J.B., 1991. Influence of soil moisture on phytotoxicity of cinmethylin to various crops. Weed Sci. 39, 402–407.

Salles, F., Beurroies, I., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Denoyel, R., Damme, H.V., 2008. A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. Appl. Clay Sci. 39, 186–201. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.06.001

Salles, F., Bildstein, O., Douillard, J., Jullien, M., Raynal, J., Van Damme, H., 2010. On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays. Langmuir 26, 5028–5037.

Salles, F., Bildstein, O., Douillard, J.-M., Jullien, M., Van Damme, H., 2007. Determination of the Driving Force for the Hydration of the Swelling Clays from Computation of the Hydration Energy of the Interlayer Cations and the Clay Layer. J. Phys. Chem. C 111, 13170–13176. https://doi.org/10.1021/jp0719762

Salles, F., Bildstein, O., Van Damme, H., 2016. Hydration sequence for swelling clays exchanged with alkali/alkali-earth cations. Presented at the MRS Fall meeting.

Salles, F., Douillard, J.-M., Bildstein, O., Gaudin, C., Prelot, B., Zajac, J., Van Damme, H., 2013. Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations. J. Colloid Interface Sci. 395, 269–276.

Salles, F., Douillard, J.-M., Denoyel, R., Bildstein, O., Jullien, M., Beurroies, I., Van Damme, H., 2009. Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area and hydration energy. J. Colloid Interface Sci. 333, 510–522. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.018

Santoso, S.P., Angkawijaya, A.E., Yuliana, M., Bundjaja, V., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Go, A.W., Tran-Nguyen, P.L., Kurniawan, A., Ju, Y.-H., 2020. Saponin-intercalated organoclays for adsorptive removal of β-carotene: Equilibrium, reusability, and phytotoxicity assessment. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 117, 198–208. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.036

Sato, M., Hattanji, T., 2018. A laboratory experiment on salt weathering by humidity change: salt damage induced by deliquescence and hydration. Prog. Earth Planet. Sci. 5, 1–10.

Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., 1992. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. Clays Clay Miner. 40, 103–113.

Scheibler, C., 1869. Ueber das Betain, eine im Safte der Zuckerrüben (Beta vulgaris) vorkommende Pflanzenbase. Berichte Dtsch. Chem. Ges. 2, 292–295. https://doi.org/10.1002/cber.186900201122

Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., 2006. Chapter 3 - Surface and interface chemistry of clay minerals, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science, Handbook of clay science.

Schrader, M.E., 1992. Chapter 3. High- and Medium-Energy Surfaces: Ultrahigh Vacuum Approach, in: Modern Approaches to Wettability - Theory and Applications, Springer Science+Business Media, LLC. pp. 53–71.

Schroeder, H., 2016. Sustainable Building with Earth, Springer. ed. Germany.

Sebastian, E., Cultrone, G., Benavente, D., Linares Fernandez, L., Elert, K., Rodriguez-Navarro, C., 2008. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). J. Cult. Herit. 9, 66–76.

Servant, L., Le Bourdon, G., Buffeteau, T., 2011. Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre.

Shafrin, E.G., Zisman, W.A., 1967. Effect of Adsorbed Water on the Spreading of Organic Liquids on Soda-Lime Glass. J. Am. Ceram. Soc. 50, 478–484. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15166.x

Shah, K.J., Mishra, M.K., Shukla, A.D., Imae, T., Shah, D.O., 2013. Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. J. Colloid Interface Sci. 407, 493–499. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.050

Shah, M.V., Pandya, H.J., Shukla, A.D., 2017. Influence of chemical additives on shrinkage and swelling characteristics of bentonite clay. Procedia Eng. 189, 932–937.

Shang, J., Flury, M., Harsh, J.B., Zollars, R.L., 2010. Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 353, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.10.013

Shekofteh, A., Molina, E., Arizzi, A., Cultrone, G., Ahmadi, H., Yazdi, M., 2019. Characterization and damage assessment of stones used in the Pasargadae World Heritage Site, Achaemenian period. Int. J. Archit. Herit. 13, 521–536. https://doi.org/10.1080/15583058.2018.1436728

Shen, Y.-H., 2001. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. Chemosphere 44, 989–995. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00564-6

Siefert, A., Henry, E., 1947. Effect of exchangeable cations on hydrophilic nature of kaolin and bentonite. J. Am. Ceram. Soc. 30, 37–48.

Silva, I.A., Sousa, F.K.A., Menezes, R.R., Neves, G.A., Santana, L.N.L., Ferreira, H.C., 2014. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. Appl. Clay Sci. 95, 371–377. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.021

Silvestre-Albero, A.M., Juárez-Galán, J.M., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F., 2012. Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact? J. Phys. Chem. C 116, 16652–16655. https://doi.org/10.1021/jp305358y

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting Physisorption Data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination ofSurface Area and Porosity. Pure Appl. Chem. 57, 603–619.

Sing, K.S.W., Williams, R.T., 2004. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. Adsorpt. Sci. Technol. 22, 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032

Smaranda, C., Popescu, M.-C., Bulgariu, D., Măluţan, T., Gavrilescu, M., 2017. Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport. Environ. Eng. Manag. Progresses Chall. Sustain. Introd. ICEEM08 108, 108–120. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.027

Smith, J.A., Jaffe, P.R., 1991. Comparison of tetrachloromethane sorption to an alkylammonium-clay and an alkyldiammonium-clay. Environ. Sci. Technol. 25, 2054–2058.

Snethlage, R., Wendler, E., 1991. Surfactants and adherent silicon resins - new protective agents for natural stones. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 185.

Snyder, L.R., 1968. Principles of adsorption chromatography - The separation of non-ionic organic compounds, Chromatographic Science. Marcel Dekker, INC., New York.

Sposito, G., Prost, R., 1982. Structure of water adsorbed on smectites. Chem. Rev. 82, 553–573. https://doi.org/10.1021/cr00052a001

Stevenson, F.J., 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons.

Stucchi, N.M.E., Tesser, E., Benedetti, A., Antonelli, F., Zaccariello, G., 2020. Experimental silica nanoparticles products for the consolidation of silicate stones, in: Monument Future: Decay and Conservation of Stones. Presented at the Prceedings of the 14th international congress on the deterioration and conservation of stone, Göttingen, Germany, pp. 549–554.

Sun, L., Tanskanen, J.T., Hirvi, J.T., Kasa, S., Schatz, T., Pakkanen, T.A., 2015. Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling : Roles of interlayer cation species and water contents. Chem. Phys. 455, 23–31.

Suter, J.L., Coveney, P.V., Anderson, R.L., Greewell, H.C., Cliffe, S., 2011. Rule based design of clay-swelling inhibitors. Energy Environ. Sci. 4572–4586. https://doi.org/DOI: 10.1039/c1ee01280k

Tambach, T.J., Bolhuis, P.G., Hensen, E.J.M., Smit, B., 2006. Hysteresis in Clay Swelling Induced by Hydrogen Bonding: Accurate Prediction of Swelling States. Langmuir 22, 1223–1234. https://doi.org/10.1021/la051367q

Tangaraj, V., Janot, J.-M., Jaber, M., Bechelany, M., Balme, S., 2017. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. Chemosphere 184, 1355–1361.

Theng, B.K.G., Greenland, D.J., Quirk, J.P., 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. Clay Miner. 7, 1–17. https://doi.org/10.1180/claymin.1967.007.1.01

Thomas, M., Barcelo, L., Blair, B., Cail, K., Delagrave, A., Kazanis, K., 2012. Lowering the Carbon Footprint of Concrete by Reducing Clinker Content of Cement. Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board 99–04. https://doi.org/10.3141/2290-13

Thomas, M.D., 1928a. Aqueous vapor pressure of soils: IV. Influence of replaceable bases. Soil Sci. 25, 485–494.

Thomas, M.D., 1928b. Aqueous vapor pressure of soils: III. Soil structure as influenced by mechanical treatments and soluble salts. Soil Sci. 25, 409.

Thomas, M.D., 1924. Aqueous vapor pressure of Soils: II. Studies in dry soils. Soil Sci. 17, 1–18.

Thommes, M., Kaneko, K., V.Neimark, A., P.Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., S.W. Sing, K., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069.

Tiennot, M., Liegey, A., Bourges, A., Mertz, J., Bouquillon, A., Lehuede, P., Bout, V., Recourt, P., Andre-Salvini, B., Monasse, B., 2014. Clays, unbaked earth tablets, and ethyl silicate: towards an understanding of the consolidation mechanisms. Presented at the ICOM-CC 17th triennial conference Melbourne 15-19 September 2014.

Tiennot, M., Mertz, J.-D., Bourges, A., Liégey, A., Chemmi, A., Bouquillon, A., 2020. Ethyl Silicate for Unbaked Earth Tablets Conservation: Evaluation of the Physico-mechanical Aspects. Stud. Conserv. 65, 285–295.

Tournassat, C., Bourg, I.C., Steefel, C.I., Bergaya, F., 2015. Surface properties of clay minerals, in: Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 5–31.

Tourtelot, J., Bourgès, A., Keita, E., 2021. Influence of Biopolymers on the Mechanical Behavior of Earth-Based Building Materials. Recent Prog. Mater. 3, 1–1.

Turkington, A.V., 2005. Stone Decay in the Architectural Environment, Geological Society of America Special Paper. Geological Society of America.

Uddin, M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chem. Eng. J. 308, 438–462. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029

Ugochukwu, U.C., 2017. Measurement of surface area of modified clays by ethylene glycol monoethyl ether method. Asian J. Chem. 29, 1891–1896.

Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P., 1994. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. Chem. Mater. 6, 1017–1022. https://doi.org/10.1021/cm00043a025

van Damme, H., Houben, H., 2016. Should raw earth be improved? An environmental assessment. Presented at the Terra 2016, CRAterre, pp. 180–182.

Van der Brugger, B., 2014. Freundlich isotherm.

van Oss, C.J., Good, R.J., 1989. Surface Tension and the Solubility of Polymers and Biopolymers: The Role of Polar and Apolar Interfacial Free Energies. J. Macromol. Sci. Part - Chem. 26, 1183–1203. https://doi.org/10.1080/00222338908052041

Van Oss, C.J., Ju, L., Chaudhury, M.K., Good, R.J., 1989. Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels. J. Colloid Interface Sci. 128, 313–319. https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90345-7

Velde, B., 1995. Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in: Velde, Bruce (Ed.), Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 8–42. https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6_2

Veniale, F., Setti, M., Rodríguez-Navarro, C., Lodola, S., 2001. Role of clay constituents in stone decay processes. Mater. Constr. 51, 163–182. https://doi.org/10.3989/mc.2001.v51.i263-264.362

Verburg, K., Baveye, P., 1994. Hysteresis in the Binary Exchange of Cations on 2:1 Clay Minerals: A Critical Review. Clays Clay Miner. 42, 207–220. https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420211

Villares, A., Giner, B., Artigas, H., Lafuente, C., Royo, F., 2005. Study of the surface tensions of cyclohexane or methylcyclohexane with some cyclic ethers. J. Solut. Chem. 34, 185–198.

Vissac, A., Bourgès, A., Gandreau, D., Anger, R., Fontaine, L., 2017. Argiles et biopolymères: les stabilisants naturels pour la construction en terre, CRAterre. ed, AE&CC - Architecture, Environnement & Cultures Constructives.

Wang, J., Wu, Y., Cao, Y., Li, G., Liao, Y., 2020. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. Colloid Polym. Sci. 298, 1107–1112.

Wang, M., Benway, J., Arayssi, A., 1990. The Effect of Heating on Engineering Properties of Clays. Phys.-Chem. Asp. Soil Relat. Mater. 139–158. https://doi.org/10.1520/STP23553S

Wang, X.-C., Lee, C., 1993. Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. Mar. Chem. 44, 1–23.

Wangler, T., 2016. Swelling clay and its inhibition in the Villarlod molasse. Presented at the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone : Damage.

Wangler, T., Scherer, G.W., 2009. Clay swelling inhibition mechanism of a,v-diaminoalkanes in Portland Brownstone. J. Mater. Res. 24, 1646–1652.

Wangler, T., Scherer, G.W., 2008. Clay swelling mechanism in clay-bearing sandstone. Environ. Geol. 56, 529–534. https://doi.org/DOI 10.1007/s00254-008-1380-3

Wangler, T.P., Wylykanowitz, A.K., Scherer, G.W., 2006. Controlling stress from swelling clay, in: Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 703–707.

Wenzel, R.N., 1949. Surface Roughness and Contact Angle. J. Phys. Colloid Chem. 53, 1466–1467. https://doi.org/10.1021/j150474a015

Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Ind. Eng. Chem. 28, 988–994.

White, W.A., 1955. Water sorption properties of homoionic clay minerals. University of Illinois at Urbana-Champaign.

Whitlow, R., 1995. Basic Soil Mechanics. Third Edition., Colin Bassett, BSc, FCIOB, FFB. ed. Essex.

Wolfe, T.A., Demirel, T., Baumann, E.R., 1985. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. Clays Clay Miner. 33, 301–311.

Xie, G., Huang, D., Deng, M., Luo, P., 2019. Investigating the Role of Alkyl Chain Length of the Inhibitors on Its Intercalation Inhibiting Mechanism in Sodium Montmorillonite. Energy Fuels 33, 5182–5190. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00969

Xie, G., Luo, P., Deng, M., Su, J., Wang, Z., Gong, R., Xie, J., Deng, S., Duan, Q., 2017. Investigation of the inhibition mechanism of the number of primary amine groups of alkylamines on the swelling of bentonite. Appl. Clay Sci. 136, 43–50. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.005

Xie, G., Xiao, Y., Deng, M., Luo, Y., An, W., Yu, H., Luo, P., 2020. Investigation on the inhibition mechanism of alkyl diammonium as montmorillonite swelling inhibitor: Experimental and molecular dynamics simulations. Fuel 282, 118841. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118841

Xuan, Y., Jiang, G., Li, Y., Wang, J., Geng, H., 2013. Inhibiting effect of dopamine adsorption and polymerization on hydrated swelling of montmorillonite. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 422, 50–60.

Xuan, Y., Jiang, G., Li, Y., Yang, L., Zhang, X., 2015. Biodegradable oligo (poly-l-lysine) as a high-performance hydration inhibitor for shale. RSC Adv. 5, 84947–84958. https://doi.org/10.1039/C5RA16003K

Yan, L.-G., Wang, J., Yu, H.-Q., Wei, Q., Du, B., Shan, X.-Q., 2007. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. Appl. Clay Sci. 37, 226–230. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.014

Yariv, S., 1992. The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals. Int. Rev. Phys. Chem. 11, 345–375. https://doi.org/10.1080/01442359209353275

Yotsuji, K., Tachi, Y., Sakuma, H., Kawamura, K., 2021. Effect of interlayer cations on montmorillonite swelling: Comparison between molecular dynamic simulations and experiments. Appl. Clay Sci. 204, 106034.

Yukselen, Y., Kaya, A., 2006. Comparison of methods for determining specific surface area of soils. J. Geotech. Geoenvironmental Eng. 132, 931–936.

Zak, P., Ashour, T., Korjenic, A., Korjenic, S., Wu, W., 2016. The influence of natural reinforcement fibers, gypsum and cement on compressive strength of earth bricks materials. Constr. Build. Mater. 106, 179–188. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.031

Zein Eddin, A., 2021. Raw earth materials for construction: tests of the effect of clay/sand proportion on plaster consistency.

Zhang, F., Sun, J., Chang, X., Xu, Z., Zhang, X., Huang, X., Liu, J., Lv, K., 2019. A Novel Environment-Friendly Natural Extract for Inhibiting Shale Hydration. Energy Fuels 33, 7118–7126. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01166

Zhang, L., Wu, X., Sun, Y., Cai, J., Lyu, S., 2020. Experimental study of the pomelo peel powder as novel shale inhibitor in water-based drilling fluids. Energy Explor. Exploit. 38, 569–588. https://doi.org/10.1177/0144598719882147

Zhang, L.-M., 1999. Inhibitive properties of amphoteric, water-soluble cellulosic polymers on bentonite swelling. Colloid Polym. Sci. 277, 282–284. https://doi.org/10.1007/PL00013757

Zhang, L.-M., Sun, B.-W., 1999. Inhibition of water-soluble cationic cellulosic polymers to clay hydration. J. Appl. Polym. Sci. 74, 3088–3093.

Zhang, X., Jiang, G., Dong, T., Wang, L., Li, X., Wang, G., 2018. An amphoteric polymer as a shale borehole stabilizer in water-based drilling fluids. J. Pet. Sci. Eng. 170, 112–120. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.051

Zhao, X., Li, J., Liu, Y., Zhang, Y., Qu, J., Qi, T., 2014. Preparation and mechanism of TiO2-coated illite composite pigments. Dyes Pigments 108, 84–92. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.022

Zhong, H., Sun, D., Huang, W., Liu, Y., Qiu, Z., 2015. Effect of cycloaliphatic amine on the shale inhibitive properties of water-based drilling fluid. Open Fuels Energy Sci. J. 8.

Annexes – Les techniques de construction en terre crue

Les briques de terre crue, traditionnellement fabriquées avec une terre fine et argileuse mélangée à 25-35% d'eau et parfois additionnées de fibres pour limiter les fissures au séchage puis moulées dans des moules en bois ou en métal, ou bien manuellement, sont appelées adobes. Une fois moulée, la brique est démoulée et laissée séchée au soleil (Murat, 1987; Olivier and Mesbah, 1993; Amàco, 2019). Cette technique est l'une des plus anciennes avec des constructions datant de plusieurs milliers d'années comme par exemple la ziggurat d'Ur datant de 3000 ans avant notre ère ou encore les Casbah d'Alger datant du IVème siècle avant Jésus-Christ (JC)[7]. La brique de terre compressée (BTC) est une « amélioration » de l'adobe par compactage de la terre, traditionnellement réalisé à l'aide d'un pilon en bois et est depuis les années 1950, totalement mécanisé avec la conception de la presse CINVA-RAM, imaginée et créée par l'ingénieur colombien Raul Ramirez. La mécanisation de cette technique permet alors de garantir une qualité du produit ainsi qu'une fabrication massive, permettant une utilisation importante de ce matériau dans le secteur de la construction (Guillaud et al., 1995).

La technique du pisé permet de construire des murs porteurs monolithiques. Elle utilise une terre rocailleuse ou sableuse, sans matière organique dont la proportion d'argile doit être suffisante pour assurer une bonne cohésion entre les particules. La teneur en eau utilisée est celle permettant d'obtenir la densité sèche la plus élevée, afin d'obtenir un comportement mécanique à la compression optimal (Olivier and Mesbah, 1993; Bui et al., 2011; ARESO et al., 2018). Un mur en pisé se façonne à l'aide d'un coffrage traditionnellement en bois (aussi appelé banche) dans lequel la terre est compactée couche par couche à l'aide d'un pisoir (également appelé fouloir) manuel ou plus récemment mécanique (Bui et al., 2011; Rakotomamonjy, 2016; Amàco, 2019). Des constructions plus anciennes existent au Japon avec le temple Horyuji dont une partie est construite en pisé et date de plus de 1300 ans (Bui et al., 2011) ou encore une partie de la Grande Muraille de Chine (Bui et al., 2009).

La technique de la bauge permet de construire des murs porteurs monolithiques. La terre mise en œuvre est à l'état plastique, parfois amendée en fibres végétales de toute nature et longueur permettant de limiter le retrait et les fissures au séchage mais aussi augmenter la résistance mécanique en cisaillement. La terre préférentiellement dans cette technique est une terre argilo-limoneuse. Le mur se façonne en empilant des mottes de terre en levées successives d'environ 60 à 80 cm de hauteur, dans un coffrage ou non. Entre chaque levée, il est nécessaire d'attendre un temps de séchage pour que le mur ne s'effondre pas sous son propre poids (Olivier and Mesbah, 1993; Rakotomamonjy, 2016; ARESO et al., 2018; Amàco, 2019).

[7] https://whc.unesco.org/fr/list/565/

La technique de la terre coulée est quant à elle très récente avec un développement au début du XXIème siècle. A l'instar de la construction en béton de ciment coulé, la terre crue coulée est mise en œuvre à l'état liquide dans un coffrage vibré *in-situ* avec une terre argilo-graveleuse et peut être renforcée à l'aide d'armatures en bambous par exemple (Amàco, 2017). Contrairement aux techniques du pisé ou des briques de terre crue, la terre coulée ne peut pas être démoulée immédiatement, ce qui limite sont séchage. Cette terre est donc additionnée de ciment afin qu'elle durcisse rapidement pour pouvoir être décoffrée. Cette technique permet d'augmenter la rapidité de production et de diminuer le nombre de personnes nécessaires sur chantier (Amàco, 2019).

Les techniques du torchis et de la terre allégées sont des techniques dites de remplissages, elles ne permettent donc pas de construire des murs porteurs. La structure du bâtiment se fait par une ossature en bois. Le torchis est un mélange de terre et de paille sous forme plastique ou visqueux, appliqué sur une ossature en bois entre les poutres structurelles de l'édifice (Olivier and Mesbah, 1993; Rakotomamonjy, 2016; Amàco, 2019). La terre allégée permet de fabriquer des isolants thermiques et phoniques et est constituée d'un mélange de terre fine argileuse à l'état liquide (barbotine) enrobant des granulats ou des fibres d'origines végétales ou minérales. Le mélange est ensuite coffré et tassé puis décoffré pour le séchage (Amàco, 2019).

La technique de l'enduit est une technique de surface, permettant de protéger un mur sous-jacent. L'enduit permet de faire de jolies finitions à un mur en plus de le protéger. Il se réalise avec une terre dans un état visqueux, c'est-à-dire entre l'état plastique et liquide.

Annexes – Liens vers les fiches données sécurité des molécules organiques

Triton X100 (TX100)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sial/x100
Lawsone (LAW)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sial/h46805
Éthan-1,2-diamine (DC2)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sial/e26266
Propan-1,3-diamine (DC3)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/aldrich/d23602
Octan-1,8-diamine (DC8)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/aldrich/d22401
Glycine bétaïne (BET)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sigma/b3501
Polyéthylènimine (PEI)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/aldrich/408727
Dopamine (DOP)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sigma/h8502
Gélatine (GEL)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sigma/g1890
Saponine (SAP)	https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/sds/sigma/84510

Annexes – Méthodes expérimentales

Méthode de la remontée capillaire

L'échantillon testé est placé dans un tube dont le fond est perméable, ce qui permet au liquide de remonter par capillarité le long de l'échantillon. Cette technique est utilisée particulièrement sur les poudres et les matériaux poreux pour caractériser leur mouillabilité (Kirdponpattara et al., 2013). Cette méthode présente cependant des limites. En effet, la remontée capillaire (par conséquent, l'angle de contact) est fortement dépendante de l'empilement des grains dans le tube et donc de l'appréciation de l'opérateur et de la méthode de préparation des échantillons (Kirdponpattara et al., 2013). La remontée capillaire consistant à la migration d'un fluide sur le solide, il n'est pas aisé de savoir si les molécules organiques appliquées vont également migrer ou non lors de la migration du liquide. C'est pourquoi cette méthode n'est pas utilisée dans notre étude pour caractériser la mouillabilité de la montmorillonite avant et après le traitement avec les molécules organiques.

Méthode de la plaque de Wilhelmy

La méthode de la mesure des angles de contact par la méthode de la plaque de Wilhelmy consiste à plonger un échantillon du matériau dans la solution que l'on souhaite mettre en contact avec le matériau (Fig. Annexes 1).

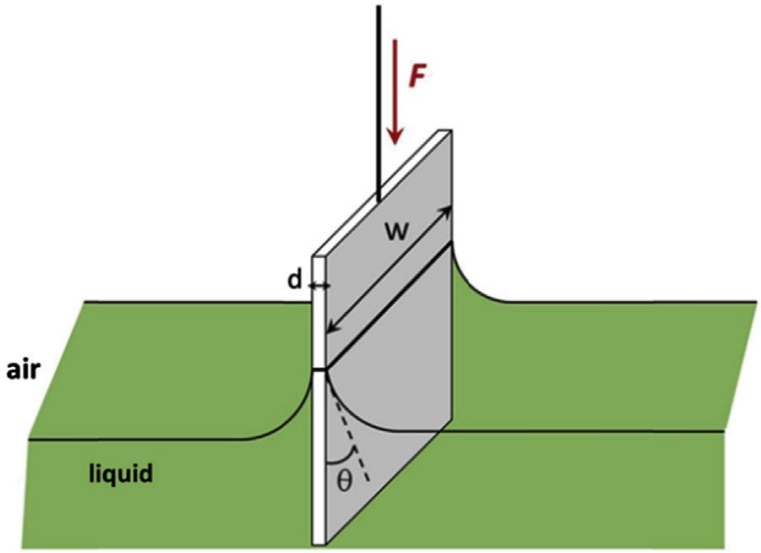


Fig. Annexes 1 – Illustration de la méthode de la plaque de Wilhelmy (Hebbar et al., 2017)

A partir de la solution dont la tension interfaciale est connue, il est possible de remonter à la valeur de l'angle de contact entre le matériau et la solution à partir de la force nécessaire pour que le liquide se décroche de la surface du matériau lorsque celui-ci est remonté (Hebbar et al., 2017).

La diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont émis par un tube à rayons X qui sont absorbés par l'échantillon (processus au niveau des électrons du nuage électronique des atomes constitutifs des échantillons poudre analysés).

Les atomes ainsi excités réémettent des rayons X de même énergie qui sont détectés par un détecteur (schéma en Fig. Annexes 2). Tubes et détecteur sont mis en mouvement de manière synchronisée pour modifier l'angle d'incidence θ des rayons X sur l'échantillon (configuration thêta-thêta).

D'un autre côté, les cristaux dans un échantillon à analyser et réduit sous forme de poudre sont constitués d'atomes arrangés de manière périodique et régulière. La distance entre chaque plan atomique est de l'ordre de quelques nanomètres (entre 5 et 20 nm) (distance d sur la Fig. Annexes 3). Or, les rayons X sont des ondes périodiques de longueur d'onde λ du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux (Fig. Annexes 3). Ceci permet de mesurer la distance entre les atomes par effet de diffraction des rayons X sur les plans atomiques.

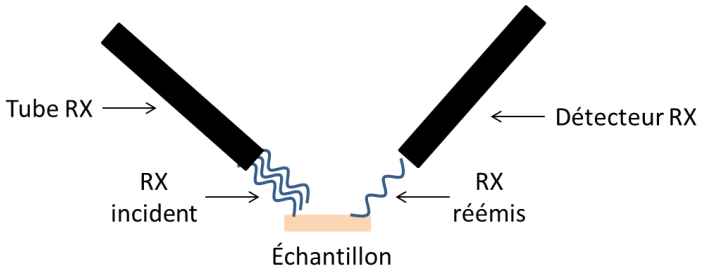


Fig. Annexes 2 - Schématisation d'un diffractomètre

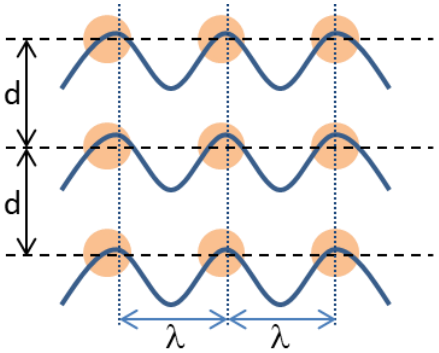


Fig. Annexes 3 - Schéma d'un réseau cristallin de distance interfoliaire d et de rayon X de longueur d'onde λ

Lorsque le rayonnement incident produit par une source de rayons X rentre en cohérence avec une rangée d'atomes distants de d, ordonnés et représentatifs d'un cristal, il se produit un phénomène de diffraction de sorte que le rayonnement réfracté possède toutes les informations structurales des atomes constitutifs des cristaux considérés. Ainsi, ce phénomène ne se produit que pour des angles d'incidences θ bien précis, dépendant de la longueur d'onde λ et de l'organisation de la matière, c'est-à-dire de la disposition des atomes en rangées réticulaires, elles-mêmes distantes de d. Les conditions de réfraction sont données par la loi de (Bragg, 1915) dont une représentation schématique est proposée sur les Fig. Annexes 4 et Fig. Annexes 5.

Ainsi la relation reliant l'angle entre le rayon incident et le rayon diffusé est la suivante : $\sin\theta = \frac{2\lambda}{d}$ (Fig. Annexes 5). De cette relation découle la loi de (Bragg, 1915) (Éq. Annexes 1) :

$$\boxed{2d\sin\theta = n\lambda}$$

Éq. Annexes 1 - Loi de Bragg

Avec d la distance entre deux plans atomiques successifs, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde de la source de rayons X. La structure cristalline des argiles permet d'utiliser la diffraction des rayons X pour déterminer leur minéralogie, leur état de cristallinité ou la distance entre les différents plans atomiques. Ainsi, dans le cas de la montmorillonite, il est pos-

sible de déterminer la distance d_{001} qui correspond à la distance entre deux plans atomiques successifs (00n) de part et d'autre de l'espace interfoliaire de l'argile. A l'échelle du feuillet, cette distance variant avec l'état hygrique de la montmorillonite, il est possible de quantifier la variation dimensionnelle entre deux feuillets de la montmorillonite en fonction de l'humidité de conditionnement.

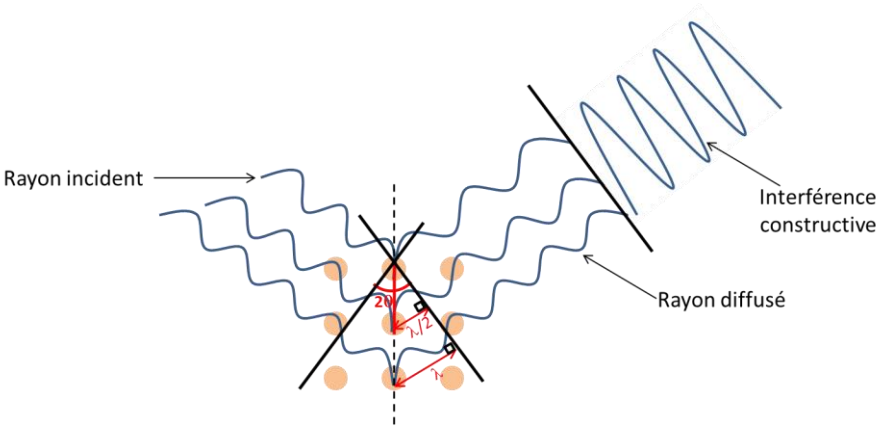


Fig. Annexes 4 - Schéma explicatif de la diffraction

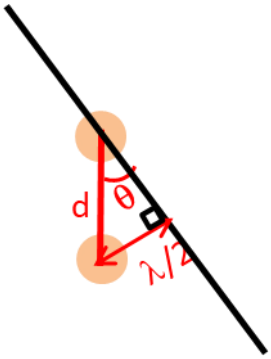


Fig. Annexes 5 - Schéma explicatif de la loi de Bragg.

La mesure par DVS

L'analyse des phénomènes de sorption de vapeur d'eau par gravimétrie a été effectuée à l'aide de l'équipement IGAsorp de chez Hiden Isochema (Fig. Annexes 6 pour une vue interne de l'appareil). La technologie utilisée, faisant intervenir une balance de précision, nécessite une installation sur une table anti-vibration. Il existe différents supports d'échantillons (Fig. Annexes 7 – (a) et (b)) permettant de pallier à l'importance des quantités d'eau adsorbées ainsi qu'aux risques éventuels de former une gouttelette d'eau de condensation aux humidités les plus élevées. Les analyses ont ainsi été réalisées avec une nacelle porte-échantillon en verre (Fig. Annexes 7 – (b)) placée dans la chambre (i_1) et suspendue à une chaînette (i_2), elle-même reliée à la microbalance. La chambre contenant la nacelle et l'échantillon est thermostatée à une valeur paramétrable, ici 25.0 ± 0.1°C (i_3 et i_4), grâce à un bain thermostaté. La microbalance, organe essentiel de l'équipement de mesure, a une précision de 0.05 µg pour une capacité massique d'échantillon maximale de 5 g. Afin de contrebalancer le poids propre de la nacelle (environ 300 mg), des contrepoids (j_1 et j_2) peuvent être ajoutés afin de rester dans la gamme d'étendue de mesure permise par la balance. La régulation de l'humidité relative dans la chambre est assurée par un flux d'azote sec réglable, contrôlé par les régulateurs de débit massiques (MFC), dans notre cas il est de 250 mL/min. Le débit d'air sec qui « lèche » la surface libre de l'eau distillée du réservoir prévu à cet effet permet de contrôler l'humidité relative dans la chambre.

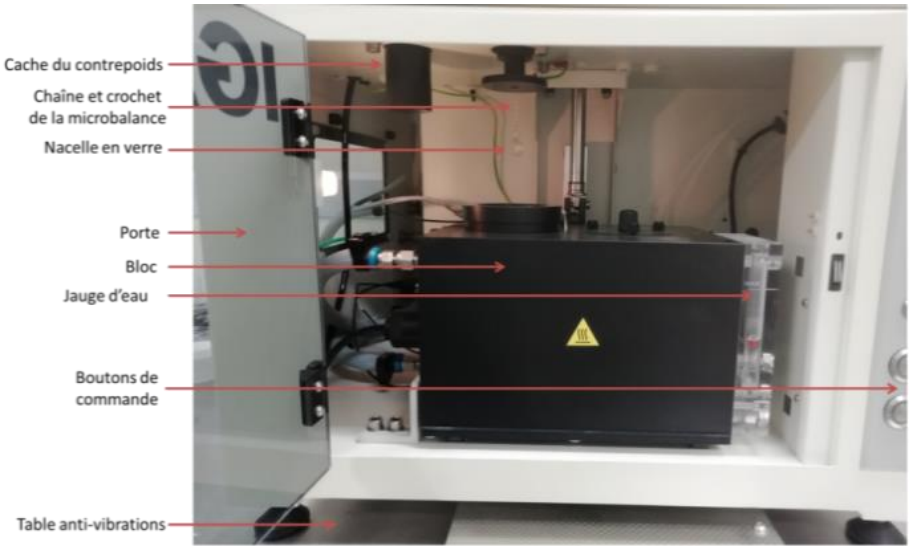


Fig. Annexes 6 - Vue interne de l'IGAsorp de chez Hiden Isochema

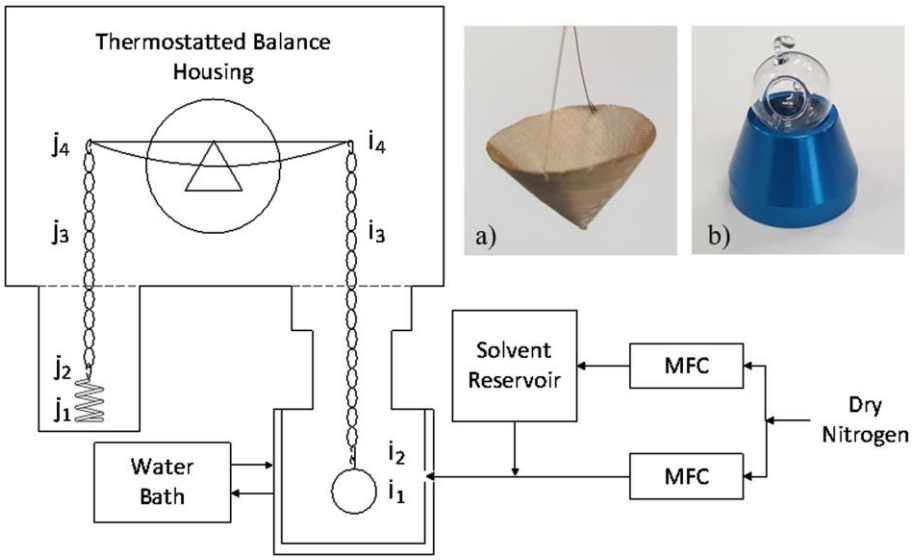


Fig. Annexes 7 - Représentation schématique du système de sorption d'eau sous forme vapeur. (a) : porte-échantillon nacelle en métal – (b) : porte-échantillon nacelle en verre (Minnick et al., 2018).

Pour passer d'un palier d'humidité à un autre, on considère que la stabilité hygrique de l'échantillon est atteinte dès lors que la masse mesurée atteint 99% de la prédiction réalisée par le logiciel pendant une durée minimale d'1 minute en utilisant le modèle Linear Driving Force (Éq. Annexes 2). L'utilisation d'un tel modèle permet de diminuer le temps d'analyse étant donné que la sorption s'effectue à pression et température atmosphérique, conditions dans lesquelles l'équilibre pourrait prendre plusieurs semaines avant d'être atteint (Minnick et al., 2018).

$$\boxed{y = y_0 + \Delta y - \left(1 - e^{-K_L(t-t_0)}\right)}$$

Éq. Annexes 2 - Modèle Linear Driving Force permettant de prédire la courbe de sorption d'eau sur le matériau

Avec : y la masse totale de l'échantillon, y_0 la masse initiale de l'échantillon, Δy la variation de masse entre deux pas de temps t, t_0 le temps initiale et K_L le coefficient de transfert de masse.

Calculs pour appliquer la méthode BET

La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de déterminer la quantité de gaz ou de molécules adsorbée en monocouche sur une surface à partir de l'Éq. Annexes 3.

$$\frac{N}{N_m} = \frac{M}{M_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1-\frac{P}{P_0}\right)\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)+C\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)}$$

Éq. Annexes 3 - Théorie BET d'adsorption de gaz sur une surface solide

- N (M) : nombre de moles adsorbées (masse) par unité de masse d'échantillon
- N_m (M_m) : nombre de moles (masse) dans une monocouche par unité de masse d'échantillon
- P_0 : pression de saturation
- C : constante BET

L'Éq. Annexes 3 peut être linéarisée selon l'Éq. Annexes 4.

$$\frac{1}{M\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{CM_m} + \frac{C-1}{M_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Éq. Annexes 4 - Linéarisation de l'équation BET

Ainsi la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{1}{M\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ permettent de déterminer la masse de la monocouche M_m (Fig. Annexes 8).

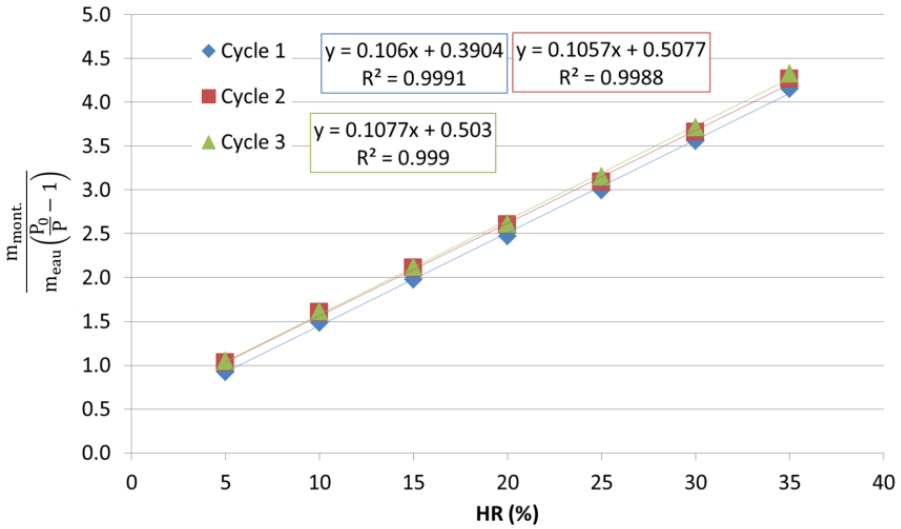


Fig. Annexes 8 - Représentation de la droite selon l'équation de BET sur la montmorillonite non traitée entre 5 et 35%HR sur la courbe de désorption sur les 3 cycles de désorption.

A partir de cette masse, la surface spécifique du matériau peut être déterminée selon l'Éq. Annexes 5.

$$SSA_{mont.} = \frac{N_A * m_m}{M_w} * \phi_w * 10^{-20}$$

Éq. Annexes 5 - Calcul de la surface spécifique de la montmorillonite à partir de la méthode BET sur la courbe de désorption entre 5 et 35% HR, obtenue par DVS.

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($6.022*10^{23}$ mol^{-1}), M_w la masse molaire de l'eau (18 g/mol) et ϕ_w la surface place de la molécule d'eau (10.51 $Å^2$).

La Fig. Annexes 8 montre que sur les trois cycles de désorption de l'eau sur la montmorillonite de référence, la pente et l'ordonnée à l'origine des trois droites sont proches. La montmorillonite non traitée présente un comportement similaire en phase de désorption sur les trois cycles ; cette bonne répétabilité suggère que les interactions physico-chimiques entre l'eau et la montmorillonite non traitée aux cours des cycles d'adsorption et de désorption n'engendrent aucune altération irréversible. Le coefficient de détermination R^2 des droites étant ≥ 0.999, la loi BET est vérifiée sur la gamme d'humidité relative traitée (5% < HR (%) < 35%).

Le COT-mètre : mesure du carbone présent en solution

L'appareil utilisé pour mesurer le taux de carbone en solution est un COT-mètre de type TOC-VWP de chez Shimadzu. Le gaz vecteur utilisé est de l'air comprimé. L'échantillon liquide à doser et contenant les molécules organiques est aspiré par une pompe et envoyé vers un four à une température de 680°C. Le carbone des molécules subi une combustion et passe sous forme de CO_2 qui est détecté par un capteur de type NDIR (capteurs infrarouges non dispersifs). Le détecteur permet d'obtenir un signal dont l'aire en mV/min est donnée en fonction du temps t. En connaissant la relation entre l'aire mesurée et la concentration en carbones grâce à une courbe d'étalonnage préalablement réalisée à l'aide de solutions de concentrations en carbones connues, il est possible de déterminer la concentration en carbone de solutions inconnues. Entre chaque type de solutions à analyser aspirées par le capillaire, un nettoyage minutieux du capillaire en passant de l'eau est réalisé pour éviter toute pollution résiduelle lors des prochaines analyses. Treize injections de 50 µL de solution sont réalisées pour chaque échantillon à analyser (répétabilité). Ce nombre élevé est requis car Les premières mesures sont souvent fausses par la présence d'air dans les capillaires. La moyenne et l'écart-type sur chacune des solutions sont calculés.

L'Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflectance Totale Atténuée (IRTF – ATR) et spectres

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur la vibration des liaisons interatomiques dans une molécule ou un matériau. Le spectre IRTF d'un minéral argileux dépend donc de sa composition chimique, des substitutions isomorphiques, de l'arrangement des feuillets ou des modifications structurelles. Le spectre infrarouge s'étend entre 4000 et 14000 cm^{-1} pour le proche infrarouge,

entre 400 et 4000 cm^{-1} pour le moyen infrarouge et entre 10 et 400 cm^{-1} pour l'infrarouge lointain (Servant et al., 2011; Petit and Madejova, 2013).

D'un point de vue théorique, les liaisons d'une molécule présentent différents modes de vibrations correspondant à une fréquence de vibration particulière. Un exemple de déformation de la molécule d'eau est présenté en Fig. Annexes 9 dont le spectre est donné en Fig. Annexes 25. Deux grands modes de vibrations existent : l'élongation des liaisons (notée υ) et la déformation des angles (notée δ). L'élongation consiste à modifier la longueur des liaisons sans modifier les angles entre les atomes et la torsion consiste à modifier les angles entre les atomes sans modification de la longueur des liaisons.

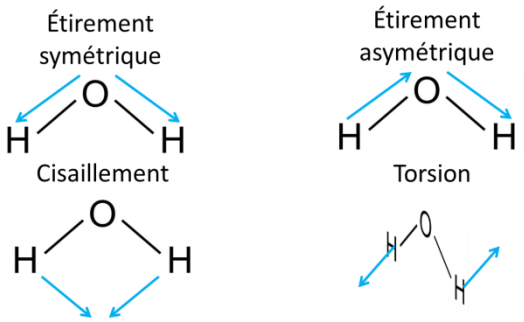


Fig. Annexes 9 - Modes de vibration d'une molécule sous rayonnement IR

Les Fig. Annexes 22, Fig. Annexes 23 et Fig. Annexes 24 montrent les spectres en IRTF-ATR de la montmorillonite non traitée (MREF), de l'illite non traitée (IREF) et de la kaolinite non traitée (KREF) respectivement. Les spectres IRTF ATR du DC2, DC3 et DC8 sont en Fig. Annexes 26, Fig. Annexes 27 et Fig. Annexes 28, respectivement. Le Tab. Annexes 3, le Tab. Annexes 4 et le Tab. Annexes 5 regroupent les bandes d'absorption principales de ces trois argiles

.

Annexes – Courbes de calibrations

Calibration de l'humidité dans l'enceinte climatique

La sonde d'humidité psychrométrique intrinsèque à l'enceinte climatique sert à vérifier la calibration de la sonde capacitive d'humidité relative associée au banc dilatométrique. De la même manière, le signal délivré par la sonde ne fournit pas directement une valeur d'humidité relative, mais une tension en volts. La loi entre la tension et l'humidité relative est établie (Fig. Annexes 10).

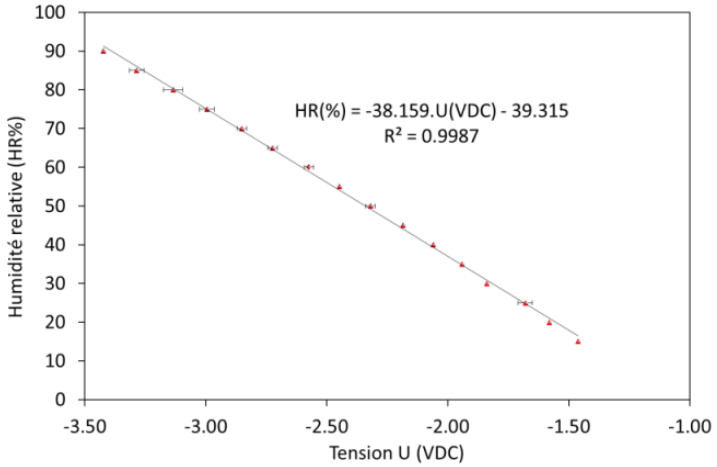


Fig. Annexes 10 – Relation entre l'humidité relative imposée et le signal en tension de la sonde d'humidité.

Chaque pas d'humidité relative dure 150 minutes pour une acquisition toutes les 10 minutes. La moyenne et l'écart-type pour chaque étape stabilisée sont calculés. Le facteur de conversion entre la valeur mesurée en volts et l'humidité en pourcentage dans la chambre climatique est fourni par l'équation de la droite présentée sur la Fig. Annexes 10.

Calibration et dérive des capteurs de déplacement du banc dilatométrique de l'enceinte climatique pour quantifier la dilatation macroscopique

La réponse des capteurs correspond à un signal électrique dans la gamme 0-10 V. Pour déterminer les déplacements lors des variations volumiques des éprouvettes pendant les cycles d'humidification/séchage, une calibration des capteurs est réalisée à l'aide d'une cale-étalon en acier invar de 100 µm d'épaisseur, raccordé au NIST (National Institute Standard Technology). Cette cale métallique, composée de 64% de fer et 36% de nickel, présente un coefficient de dilation thermique très faible, de l'ordre de 1.5 10^{-6}/°K, ce qui permet de s'affranchir au maximum des effets de dilatation thermique. En connaissant la différence de réponse en mV pour une différence de 100 µm, correspondant à la mise en place puis au retrait régulier de la cale sous chaque capteur, il est possible de déterminer le déplacement propre à chaque capteur en fonction de la réponse en volts mesurée (Fig. Annexes 11 pour un exemple). Pour le capteur testé, la différence de voltage avec et sans la cale est de 0.26 V, ce qui signifie que pour une différence de 1 mV (précision de la mesure de voltage), la précision du capteur considéré est de 0.38 µm. La même vérification est appliquée aux 8 capteurs du

banc dilatométrique. Le Tab. Annexes 1 reporte la variation de tension mesurée pour le déplacement de 100 µm dû à l'épaisseur de la cale, et le déplacement minimum mesurable pour chaque capteur. La valeur du déplacement obtenu pour chaque capteur sert de facteur de conversion lors de la mesure du déplacement effectif lors des cycles d'humidification/séchage des éprouvettes. Ainsi, en connaissant la hauteur des échantillons analysés, il est possible de déterminer une dilatation, exprimée en µm/mm.

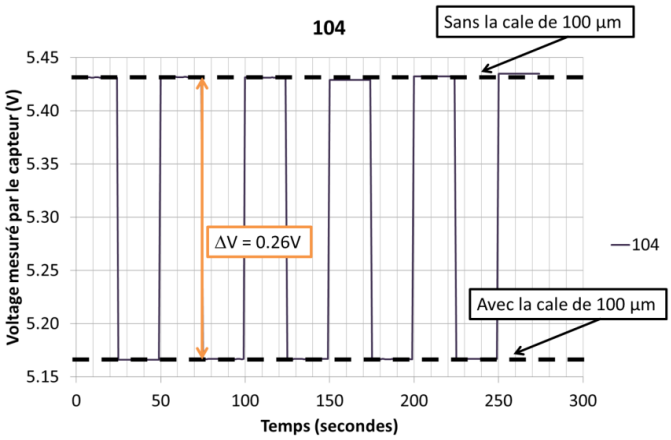


Fig. Annexes 11 – Exemple d'étalonnage de capteur à l'aide de la cale de 100 µm en invar (capteur <104>)

Tab. Annexes 1 – Etalonnage des capteurs de déplacement linéaire pour la mesure du gonflement macroscopique.

N° capteur	ΔV (V)	Déplacement (µm)
104	0.26	0.38
105	0.25	0.40
106	0.27	0.37
107	0.28	0.36
108	0.28	0.36
109	0.26	0.38
110	0.27	0.37
111	0.31	0.32

Outre la précision qui est une constante propre à chaque capteur sur toute leur étendue de mesure (± 1 mm), il est fréquent qu'au cours d'une analyse, certains capteurs connaissent une dérive. Cette instabilité a pour conséquence une modification de la réponse dimensionnelle en fonction du temps. Afin de quantifier cette dérive, la réponse des capteurs est évaluée à l'aide d'éprouvettes cylindriques en invar (non poreuses), soumises au même cycle expérimental que celui retenu pour l'étude de dilatation des éprouvettes. Cette dérive en µm/mm (Fig. Annexes 12) est ensuite utilisée pour corriger (à chaque pas de temps) la dilatation mesurée au cours du temps sur les éprouvettes. Mis à part le capteur <110>, la dérive des 7 autres capteurs reste inférieure à 0.015 µm/mm (légère contraction) sur la durée de l'essai, ce qui est négligeable au regard de la dilatation intrinsèque des éprouvettes d'essai confectionnées, qui dépasse toujours 0.5 µm/mm.

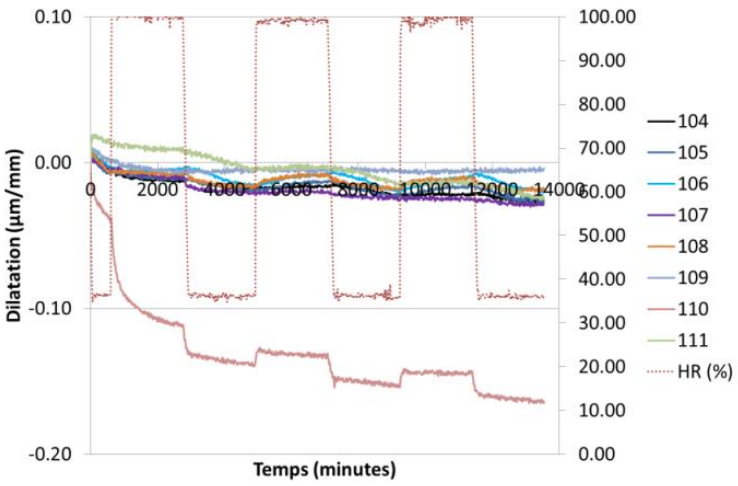


Fig. Annexes 12 – Test de dérive des capteurs selon le programme expérimental utilisé sur les éprouvettes d'argile/sable.

Courbes de calibration des alkyl-α,ω-diamines – COT-métrie

Des courbes de calibration sont nécessaires pour pouvoir déterminer la concentration en carbone dans les solutions aqueuses : en connaissant la relation entre la surface du pic en mV/min et la concentration du produit en solution, il est possible de déterminer la concentration en carbone d'une solution de concentration inconnue. Des courbes de calibration sont réalisées pour trois diamines : l'éthan-1,2-diamine (DC2), le propan-1,3-diamine (DC3) et l'octan-1,8-diamine (DC8) (Fig. Annexes 13). Pour chaque produit, au moins 3 droites de calibration sont réalisées pour assurer la répétabilité de la mesure sur des jours différents (extinction du four entre chaque mesure).

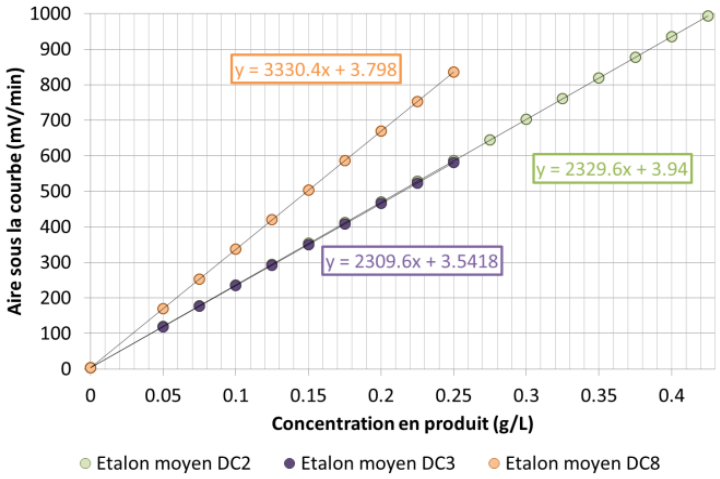


Fig. Annexes 13 – Droites de calibration des alkyl-α,ω-diamines pour la mesure de carbone en solution.

Les équations utilisées pour déterminer la concentration en alkyl-α,ω-diamine en solution inconnue par la mesure au COT-mètre sont données ci-dessous. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la valeur moyenne.

- DC2 : $\boxed{\text{Aire (mV/min)} = 2329.6(\pm 19.7) * [\text{DC2}] + 3.9(\pm 1.7)}$
- DC3 : $\boxed{\text{Aire (mV/min)} = 2309.6(\pm 91.6) * [\text{DC3}] + 3.5(\pm 1.5)}$
- DC8 : $\boxed{\text{Aire (mV/min)} = 3330.4(\pm 408.0) * [\text{DC8}] + 3.8(\pm 1.2)}$

L'eau distillée n'est pas inerte lors de la mesure au COT-mètre, c'est pourquoi l'ordonnée à l'origine est non nulle et est prise en compte dans les équations de calibration. Plus le nombre de carbone dans la chaîne carbonée augmente, plus la concentration en alkyl-α,ω-diamine doit être faible pour rester dans la limite de linéarité (inférieure à 1000 mV/min).

Annexes – Liste des molécules organiques permettant l'inhibition du gonflement d'après la littérature

La liste des molécules recensées par Quainoo et al., (2020) comme étant des inhibiteurs de gonflement bio-sourcés est donnée dans le Tab. Annexes 2, avec la référence bibliographique qui lui est associée.

Tab. Annexes 2 - Bio-molécules utilisées pour l'inhibition du gonflement des bentonites. Selon Quainoo et al., (2020).

Inhibiteur de gonflement	Référence
Extrait de henné	(Moslemizadeh et al., 2015)
Saponine	(Reza Shadizadeh et al., 2015; Moslemizadeh et al., 2017; Aggrey et al., 2019)
Extrait de feuilles de mûrier	(Moslemizadeh et al., 2019)
Extrait de prêle et de ginseng	(Barati et al., 2016; M. Ghasemi et al., 2019)
Extrait de feuilles et de tiges de *Seidlitzia Rosmarinus*	(A. Ghasemi et al., 2019)
Poudre des pelures de pomelo	(Zhang et al., 2020)
Extrait de *Tribulus terrestris*	(Zhang et al., 2019)
Gélatine	(X. Li et al., 2018)
Dopamine	(Xuan et al., 2013)
Polyéthylènimine	(An and Zu, 2018)
Oligo (poly-L-lysine)	(Xuan et al., 2015)

Annexes – Caractérisation des matériaux et produits utilisés

Granulométrie et sédimentométrie des minéraux argileux et du sable

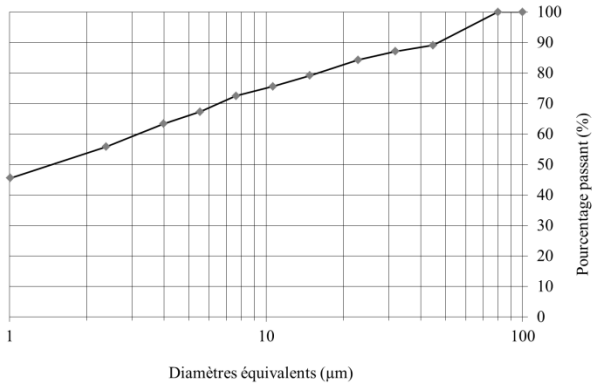


Fig. Annexes 14 - Courbe de sédimentométrie de la mont-morillonite

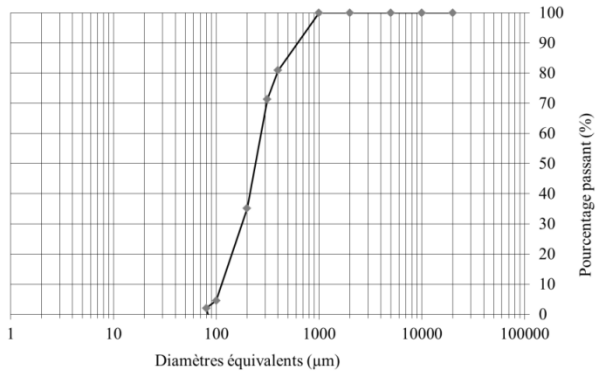


Fig. Annexes 15 - Courbe de granulométrie du sable

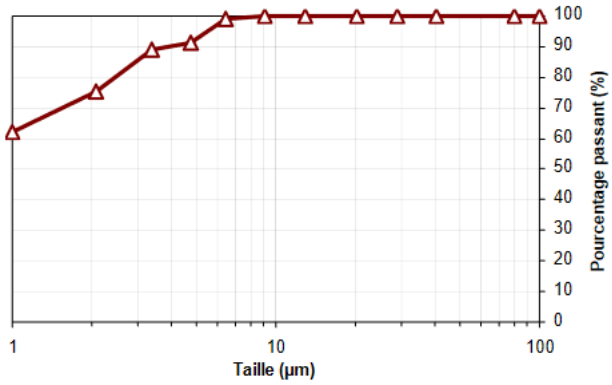


Fig. Annexes 16 - Courbe de sédimentométrie de l'illite (Pham, 2008)

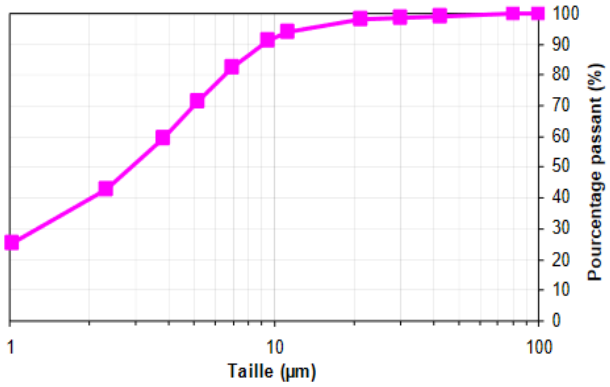


Fig. Annexes 17 - Courbe de sédimentométrie de la kaolinite (Pham, 2008)

Diffractogrammes des minéraux argileux et du sable

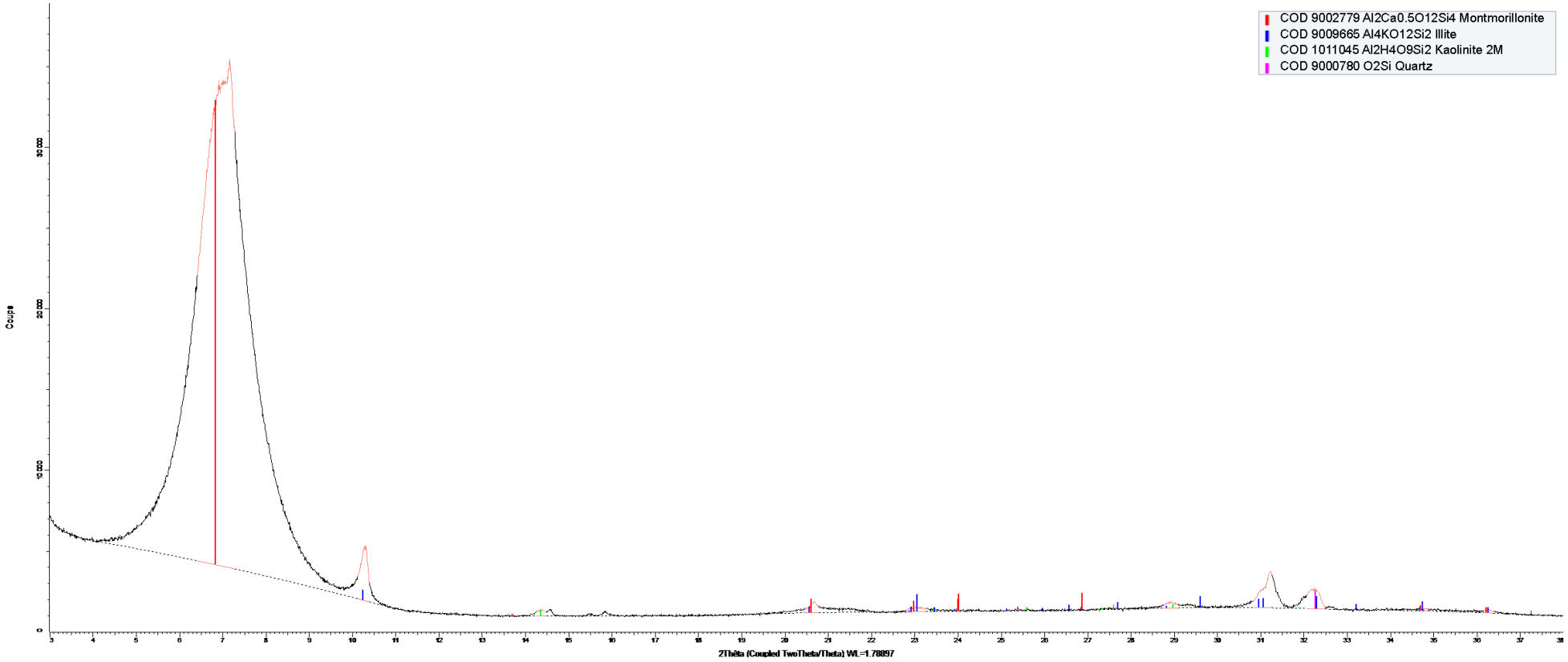


Fig. Annexes 18 - Diffractogramme sur lame de montmorillonite

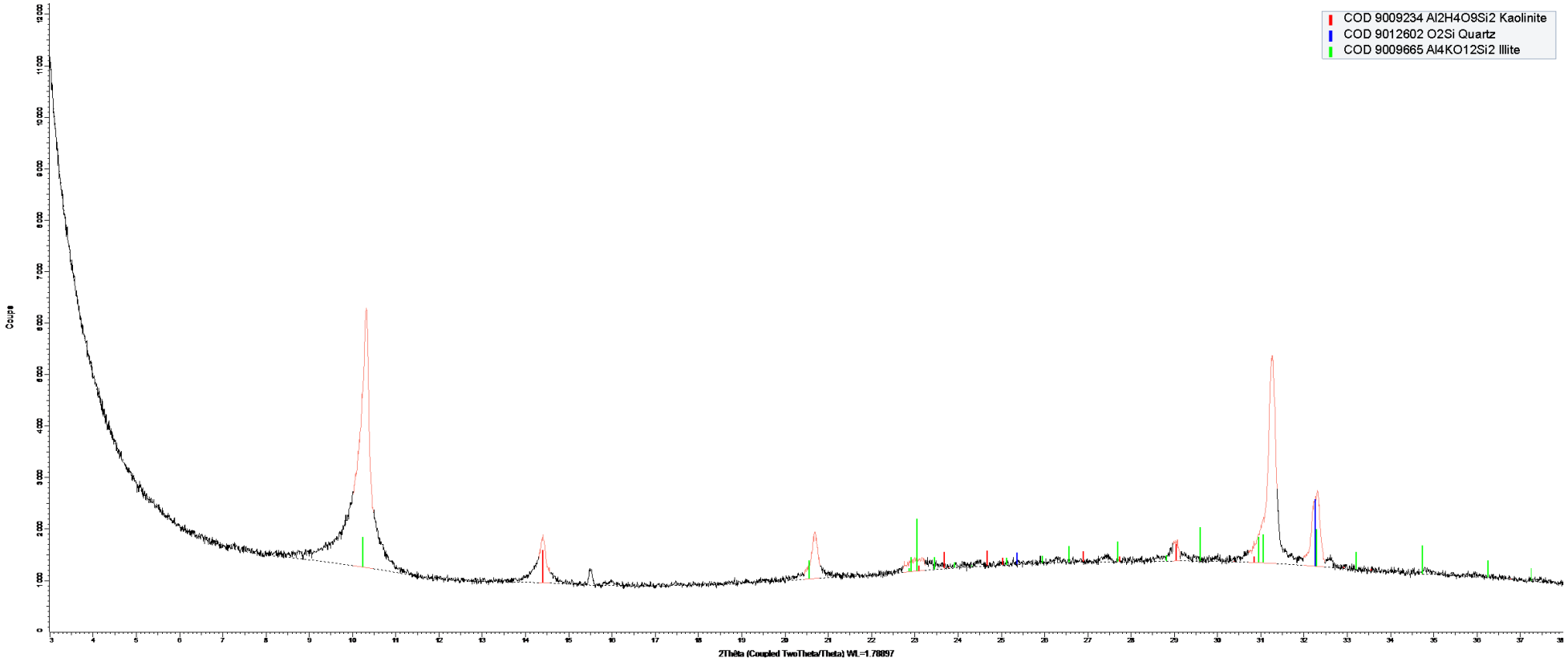


Fig. Annexes 19 - Diffractogramme sur lame de l'illite

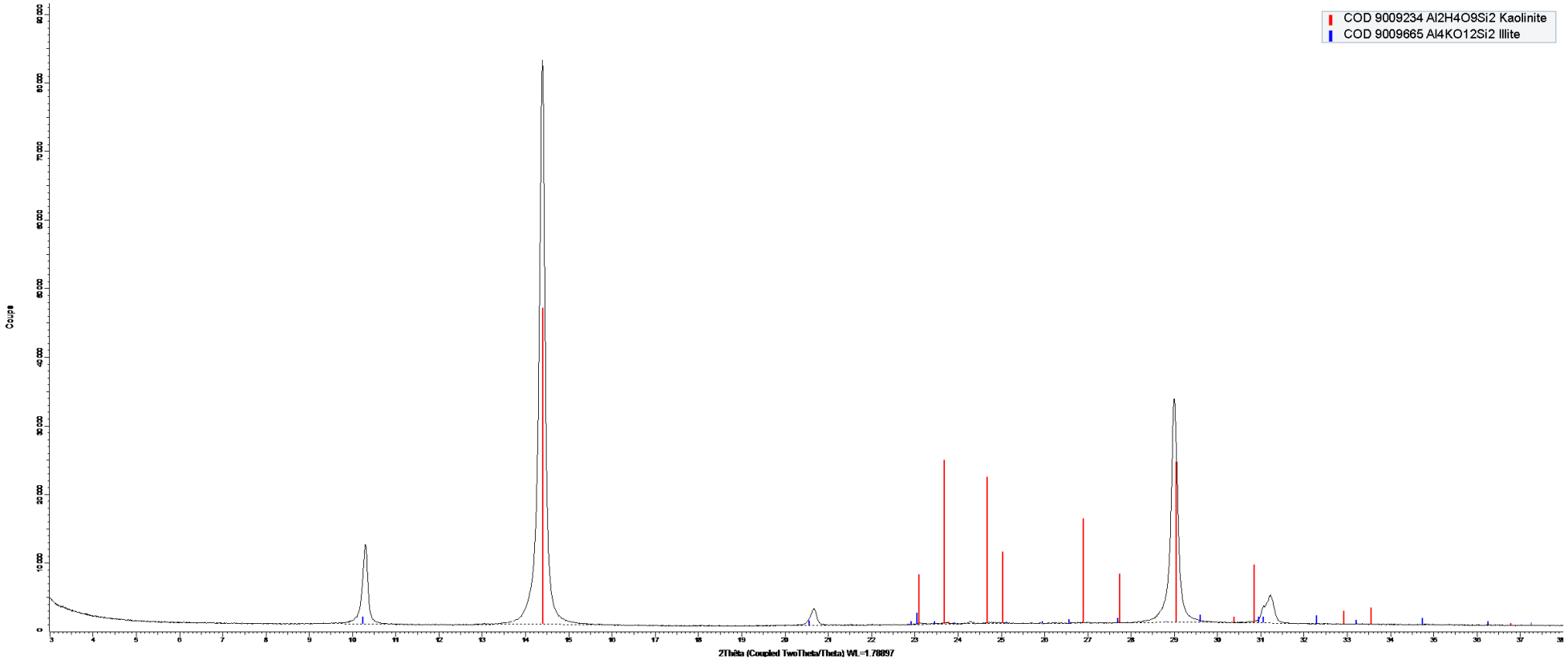


Fig. Annexes 20 - Diffractogramme sur lame de kaolinite

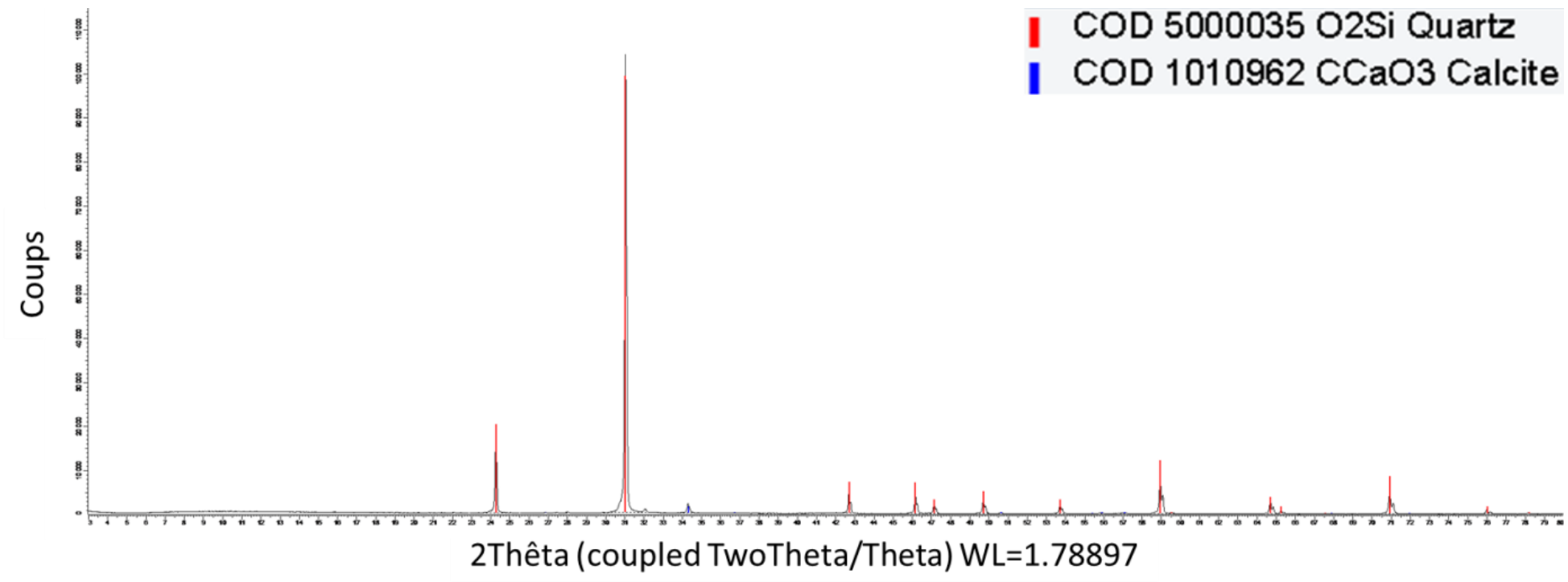


Fig. Annexes 21 - Diffractogramme du sable utilisé pour les éprouvettes argile/sable/molécule organique

Spectres en Infrarouge à Transformée de Fourier

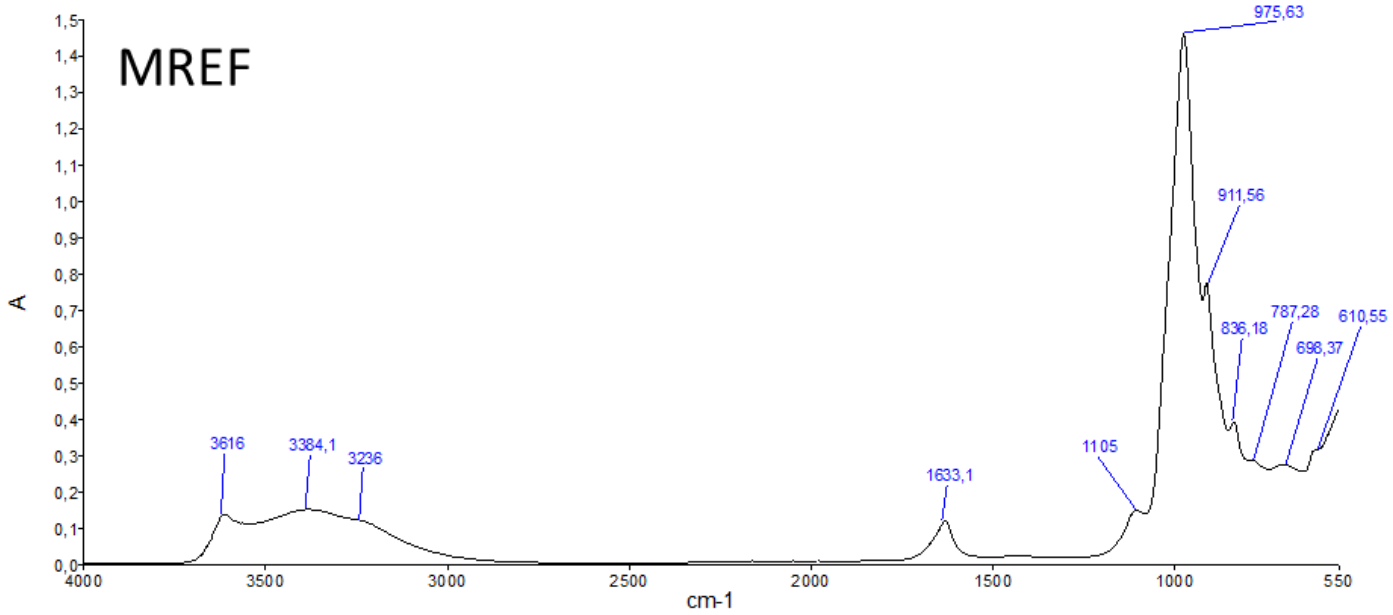


Fig. Annexes 22 - Spectre IRTF-ATR de la montmorillonite non traitée

Tab. Annexes 3 - Attribution des pics en IRTF-ATR de la montmorillonite (Russel and Fraser, 1994; Ahmad et al., 2009; Ahmed et al., 2018)

Désignation du pic	Nombre d'onde (cm^{-1})
Elongation des –OH internes coordonnés aux cations en octaédrique	3620
Elongation eau adsorbée	3400 – 3630
Elongation des –OH de l'eau	3230 – 3405
Déformation eau adsorbée interfoliaire	1630 – 1640
Elongation Si-O	700, 785, 1105
Déformation Al-Al-OH	911
Déformation Al-Mg-OH	840
Déformation Al-O-Si + Si-O-Si	650

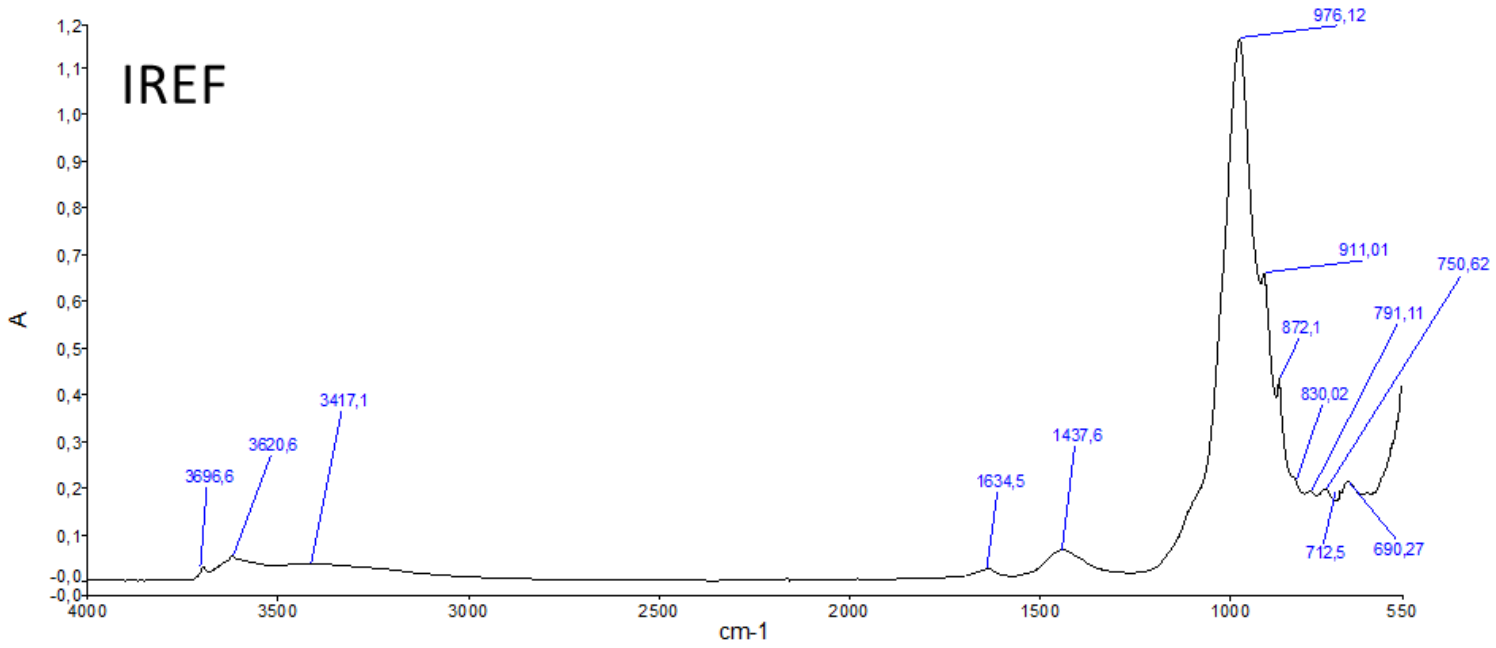


Fig. Annexes 23 - Spectre IRTF-ATR de l'illite non traitée

Tab. Annexes 4 - Assignation des pics en IRTF-ATR de l'illite (Bantignies et al., 1997; Pironon et al., 2003; Jeong et al., 2011; Sedmale et al., 2017)

Désignation du pic	Nombre d'onde (cm^{-1})
Elongation des –OH des surfaces latérales des feuillets d'illite	3410 – 3700
Elongation des –OH des sites octaédriques	3630
Elongation –OH de l'eau	3425
Déformation H-O-H de l'eau physisorbée	1634
Elongation Si-O	1027 - 1167
Déformation des –OH des sites octaédriques	798 – 919

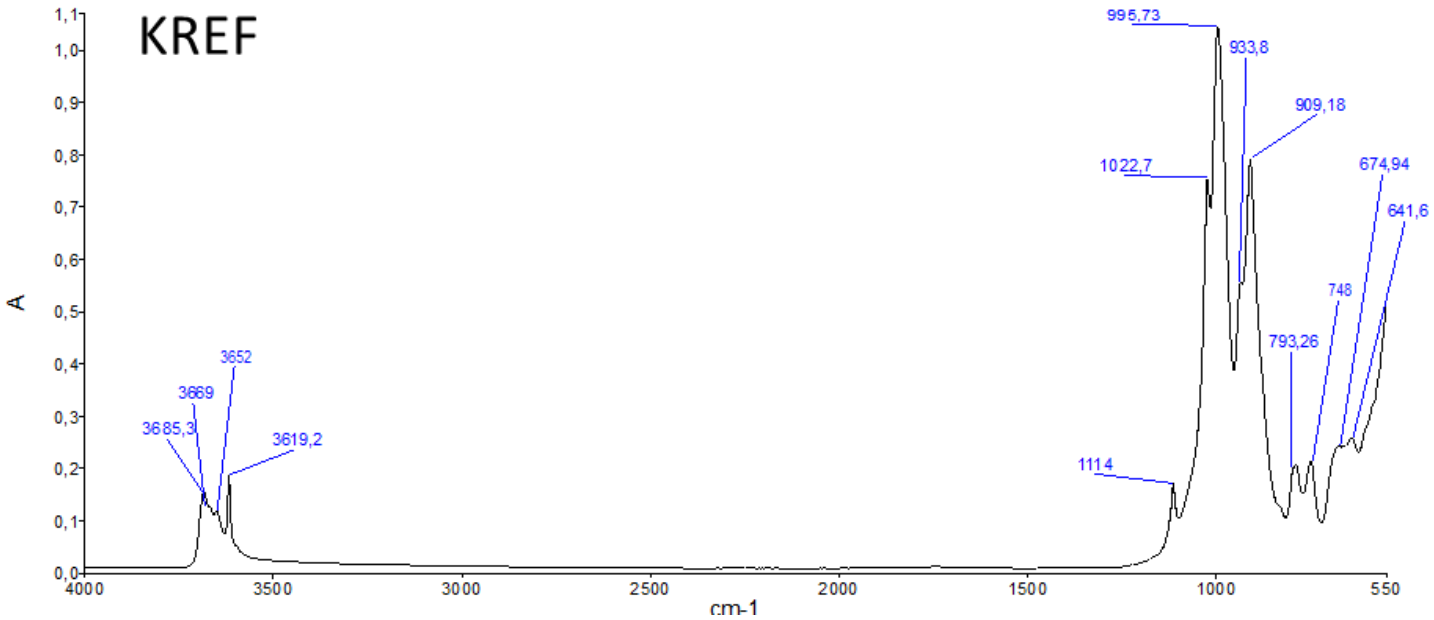


Fig. Annexes 24 - Spectre IRTF-ATR de la kaolinite non traitée

Tab. Annexes 5 - Attribution des pics en IRTF-ATR de la kaolinite (Fripiat, 1960; Cambier, 1975; Russel and Fraser, 1994; Saikia and Parthasarathy, 2010; Vasiliadou et al., 2011; Dawodu and Akpomie, 2014; Duarte-Silva et al., 2014; Musa et al., 2020)

Désignation du pic	Nombre d'onde (cm^{-1})
Elongation des O-H des surfaces internes	3700
Elongation des O-H des cavités internes	3620
Elongation des liaisons hydrogènes entre les –OH des surfaces internes et l'eau	3550
Elongation symétrique Si-O et Si-O-Si	1113
Elongation antisymétrique Si-O et Si-O-Si	1022
Elongation Si-O et Si-O-Si	991
Déformation des O-H des surfaces internes	938
Déformation des O-H des cavités internes	916
Torsion Si-O-Al et –OH	740 – 800
Torsion Si-O-Si	640 – 670

La Fig. Annexes 25 montre le spectre en IRTF-ATR de l'eau liquide. Deux pics apparaissent (Célino et al., 2014; MERCK, 2021) : à 3297.2 qui correspond à l'élongation (υ–OH) des liaisons O-H intermoléculaires et à 1638.2 qui correspond aux torsions (δ–OH) des liaisons O-H de l'eau libre

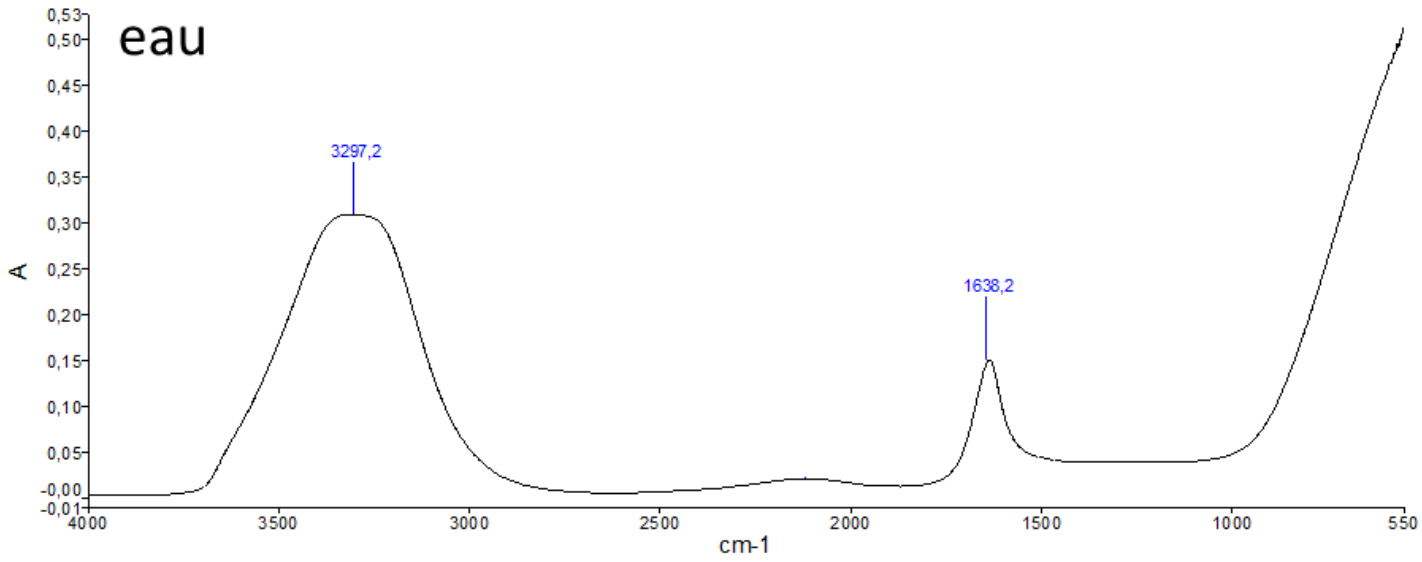


Fig. Annexes 25 - Spectre IRTF-ATR de l'eau liquide

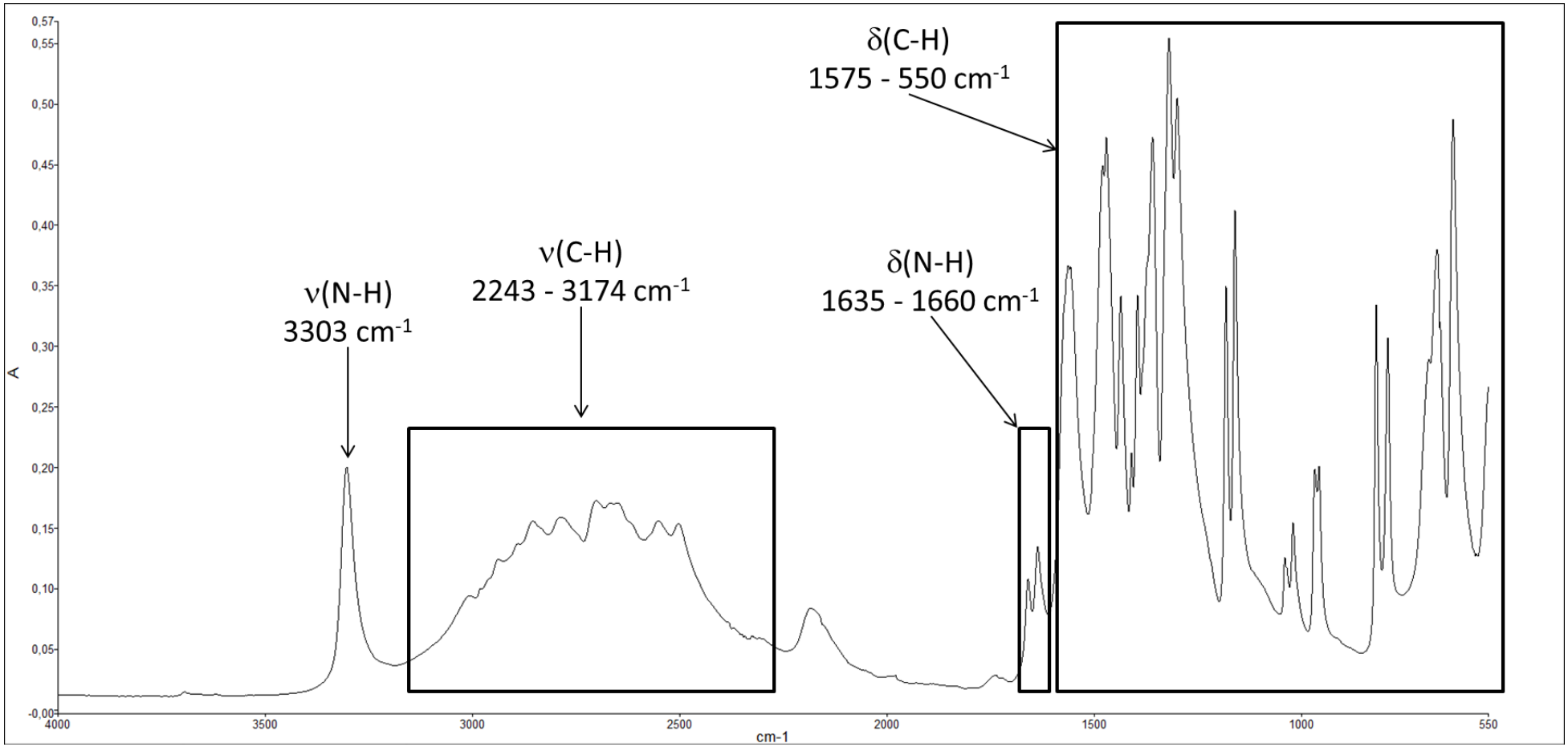


Fig. Annexes 26 - Spectre IRTF-ATR du DC2 en poudre

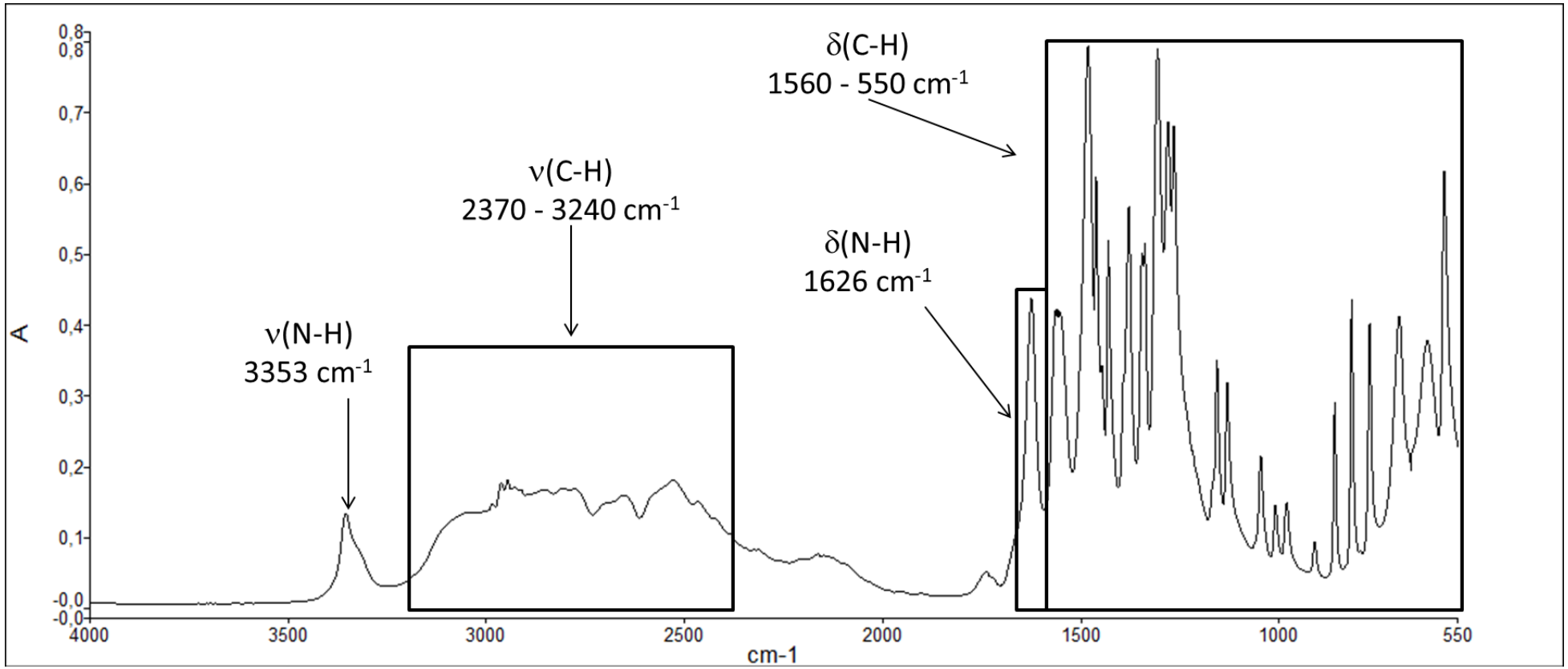


Fig. Annexes 27 - Spectre IRTF-ATR du DC3 en poudre

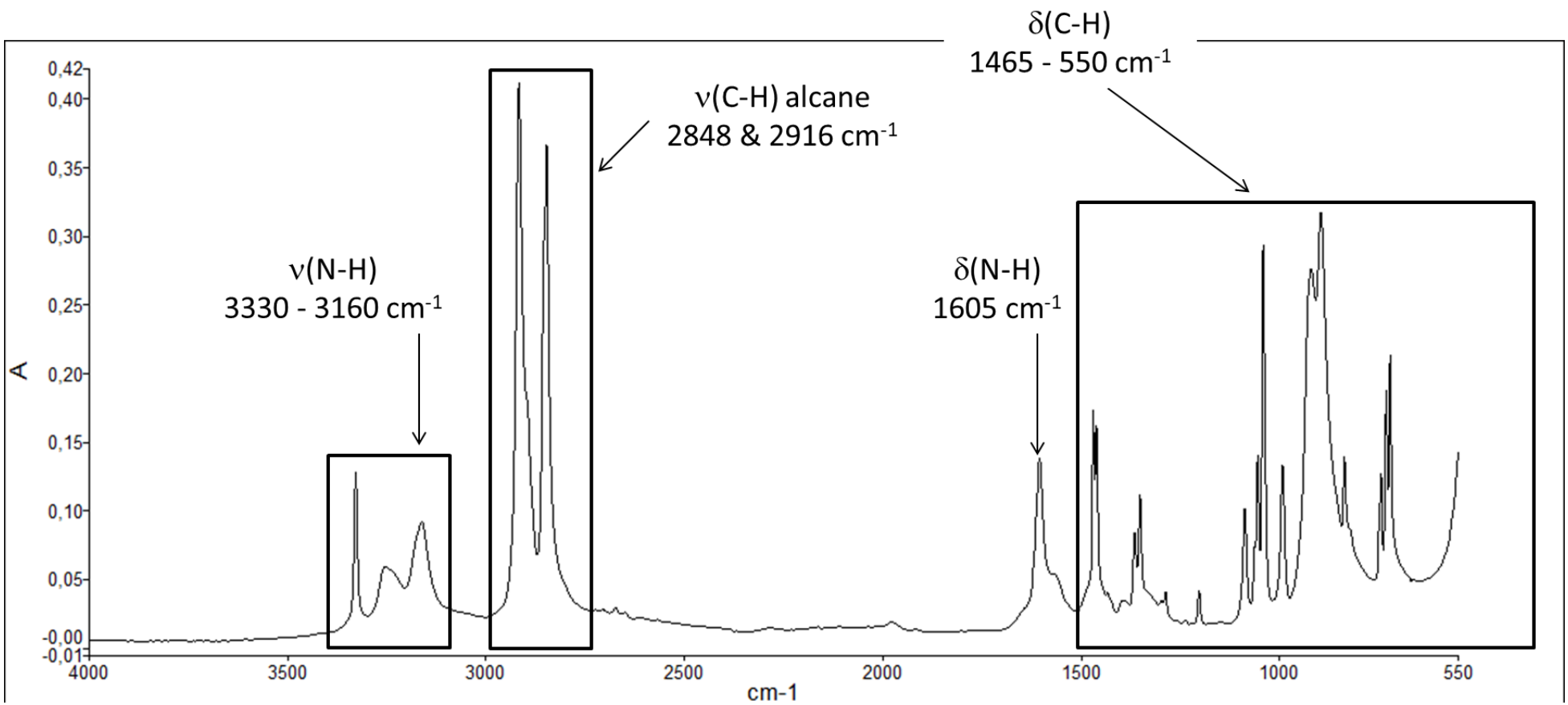


Fig. Annexes 28 - Spectre IRTF-ATR du DC8 en poudre

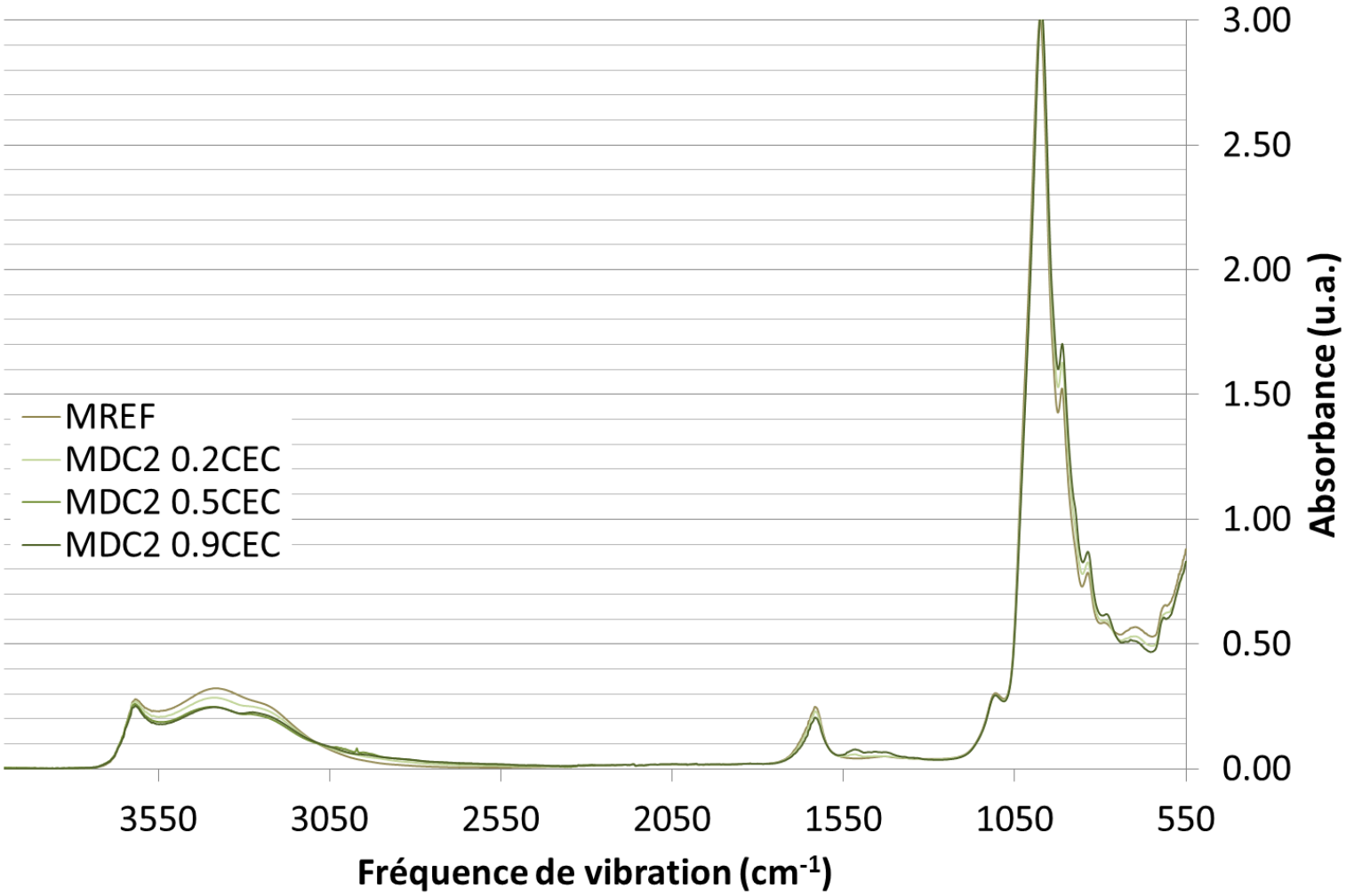


Fig. Annexes 29 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC2

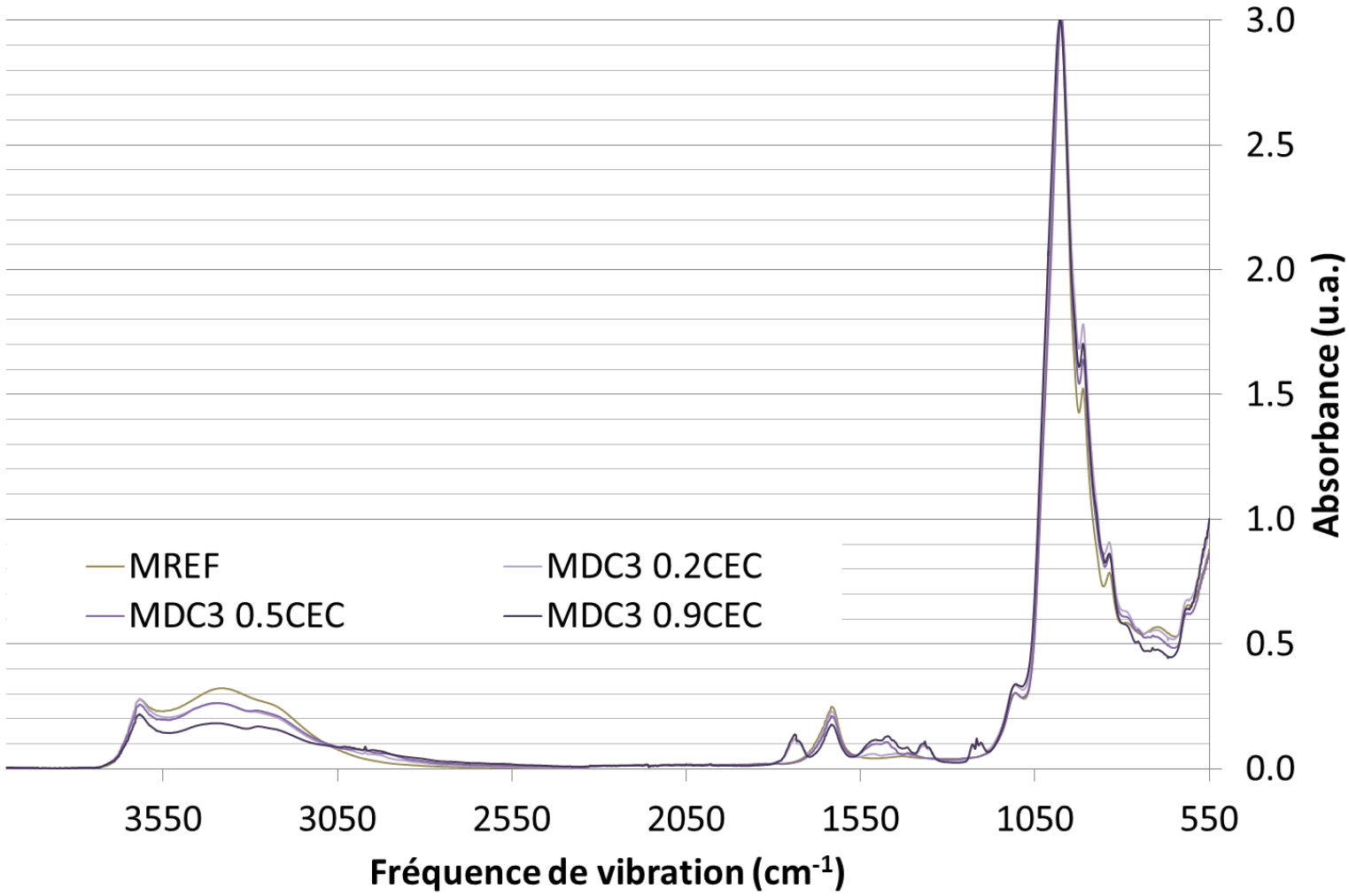


Fig. Annexes 30 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC3

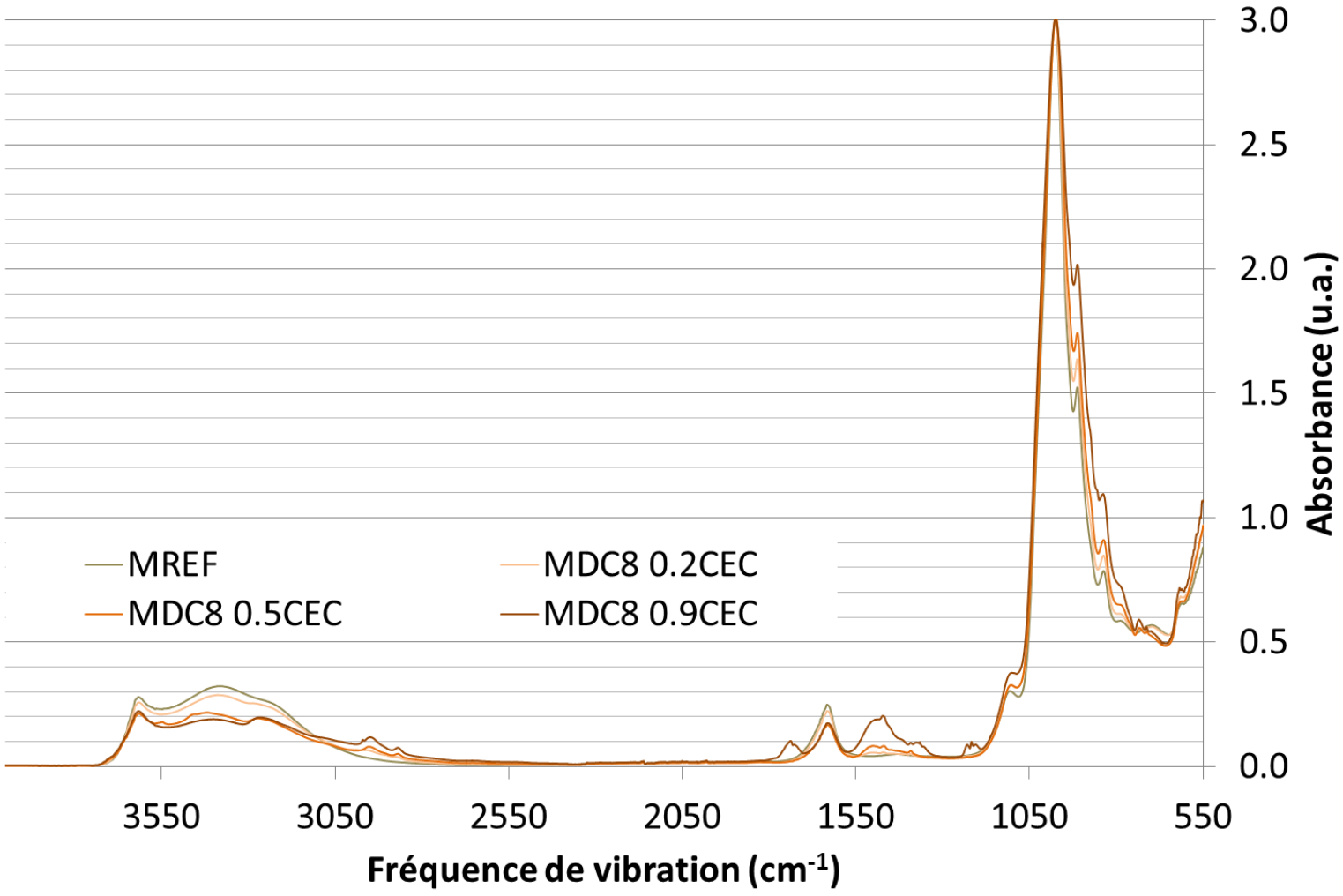


Fig. Annexes 31 – Spectre entier en IRTF ATR de la montmorillonite traitée au DC8

Solvants pour la mesure des énergies de surface

Tab. Annexes 6 – Tension superficielles des solvants les plus couramment utilisés dans les mesures des énergies de surface des minéraux argileux.

Solvant	γ_{LG} (mN/m)	γ_{LG}^{P} (mN/m)	γ_{LG}^{D} (mN/m)	Références
Bromonaphtalène	44.4	0	44.4	(van Oss and Good, 1989; Giese et al., 1990)
Chlorobenzène	33.6	1.1	32.5	(Kloubek, 1974)
Cyclohexane	24.6	0	24.6	(Villares et al., 2005)
Diiodométhane	50.8	2.3	48.5	(Carré, 2007)
Eau	72.8	51.0	21.8	(van Oss and Good, 1989; Giese et al., 1990)
Ethanol	22.3	3.3	19.0	Base de données Krüss
Ethylène glycol	47.5	18.2	29.3	Base de données Krüss
Formamide	58.2	18.7	39.5	Base de données Krüss
Glycérol	63.4	26.4	37.0	Base de données Krüss
Toluène	28.4	2.3	26.1	Base de données Krüss

Caractérisation de l'argile verte de Romainville

Tab. Annexes 7 - Composition chimique de l'argile verte de Romainville. PF = perte au feu.

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO
% oxyde	52.8	13.0	5.2	0.1	2.3	8.0
Elément	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF	Total
% oxyde	0.2	3.4	0.7	0.1	13.7	99.5

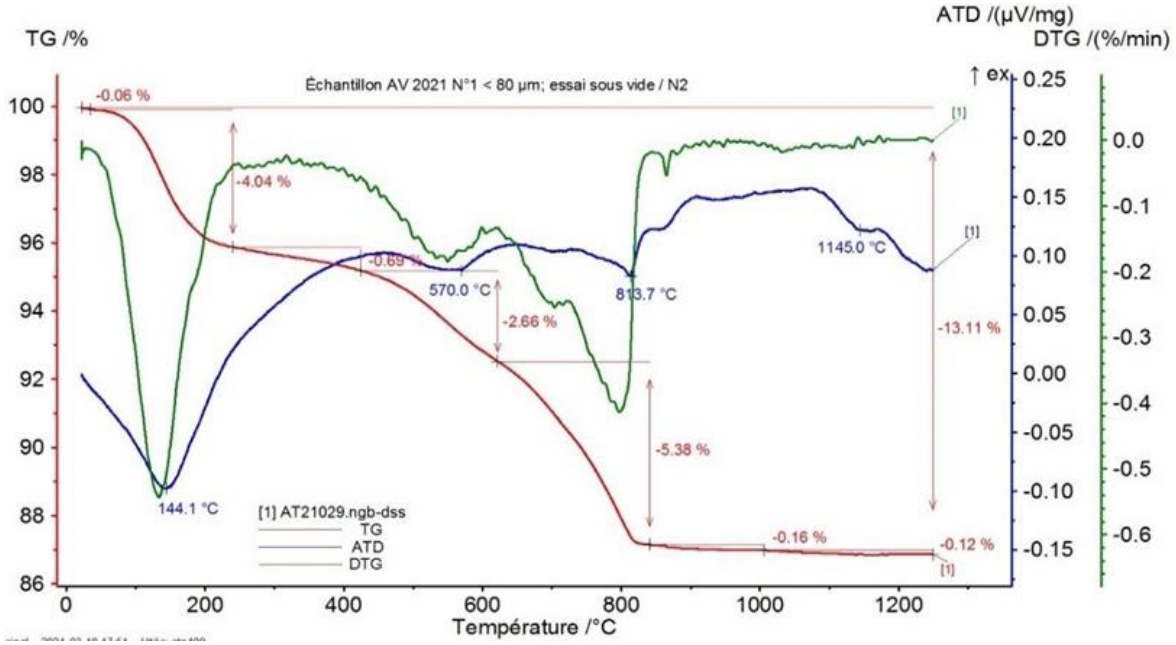


Fig. Annexes 32 - Analyse thermogravimétrique de l'argile verte de Romainville

Caractéristiques des briques de terre crue

Tab. Annexes 8 - Caractéristiques des briques de terre crue

Briques d'adobes	Brique de terre compressée (BTC)
Fabrication manuelle : terre de la briqueterie d'Allonne et sable de Loire 0/2mm	Briques de terre compressées industrielles vendues par l'entreprise Briques Technic Concept. Briques non stabilisées
Formulation des briques : 28.4 wt% de terre + 60.8 wt% de sable + 10.8 wt% d'eau Minéraux : illite, quartz, microcline, albite, chlorite et kaolinite	Composition commerciale Minéraux : quartz, microcline, albite, kaolinite, chlorite, montmorillonite et muscovite
Taille des briques : 20*30*15 cm	Taille des briques : 20*25*15 cm
Limite de liquidité = 35.1% Limite de plasticité = 22.9% Indice de plasticité = 12.3%	Limite de liquidité = 45.1% Limite de plasticité = *à déterminer* Indice de plasticité = *à déterminer*
VBS = 0.65 g/100g	VBS = 0.67 g/100g

Annexes – Impact de la température sur le gonflement résiduel de la montmorillonite traitée

En plein été, la température d'un mur peut dépasser les 60°C-70°C en fonction des propriétés de surface du mur (couleur (effet albédo), rugosité, exposition du mur). L'intégrité des molécules peut être modifiée, impactant leur efficacité dans la réduction du gonflement. L'évaluation des sollicitations thermiques sur le gonflement cristallin de la montmorillonite traitée avec les trois alkyl-α,ω-diamines à une concentration équivalente à 0.9CEC, se réalise après passage à 60°C pendant 48 heures des échantillons. Cette durée de chauffage est choisie pour permettre une accélération du processus de dégradation à 60°C, ainsi qu'une température homogène dans tout l'échantillon. En effet, un mur en plein été n'est pas soumis à cette température sur toute cette durée, mais quelques heures par jour au maximum. Pour aller plus loin dans l'exploration de la dégradation possible des alkyl-α,ω-diamines et notamment de l'octan-1,8-diamine, des mesures en analyse thermogravimétrique ATD/ATG couplée à un analyseur de gaz (MS) sont réalisées pour savoir qu'elle est la température maximale permise par le matériau avant que celui-ci ne se dégrade.

La perte de masse du DC8 (Fig. Annexes 33) entre 25°C et 60°C n'est pas mesurable avec l'appareil et est donc négligeable : le DC8 est stable thermiquement lorsqu'il est exposé à une température entre 25 et 60°C, mais se dégrade à partir de 100°C. Le DC8 se présente sous forme solide et d'après sa fiche produit, son point de fusion est aux alentours de 50-52°C, tandis que son point d'ébullition est donné vers 225-226°C. La fusion et l'ébullition sont tous deux des processus endothermiques. Ainsi, les pics à 71.6°C et à 245.7°C correspondent aux changements d'état du produit : de solide à liquide puis de liquide à gazeux. A ce deuxième pic endothermique, près de 95% de la masse de la molécule est perdue. Après adsorption sur la montmorillonite, la stabilité thermique du produit peut être modifiée.

Pour la montmorillonite non traitée (Fig. Annexes 34), entre la température ambiante et 200°C, la perte de masse est d'abord liée à la perte en eau physisorbée sur les surfaces du minéral argileux. A partir de 150°C, l'eau physisorbée sur les cations de l'espace interfoliaire demandant plus d'énergie pour être retirée, se désorbe (Langier-Kuźniarowa, 2002; Osman et al., 2003; Bu et al., 2017). Entre 250 et 850°C, l'eau de structure, c'est-à-dire les –OH dans le réseau cristallin, est éliminée progressivement sous forme de molécule d'eau : il s'agit de la déshydroxylation de la montmorillonite (Bu et al., 2017). La spectrométrie de masse montre bien le départ de l'eau physisorbée autour de 185°C (premier pic endothermique sur la courbe ATG en bleu, Fig. Annexes 34). Entre 200°C et 850°C, l'eau chimisorbée est éliminée (second pic endothermique sur la courbe bleu en ATD). Le pic à 549°C est probablement associé à de la kaolinite dans le matériau montmorillonite car celle-ci n'est pas pure à 100%. Ainsi, jusqu'à 850°C, seule l'eau physisorbée et l'eau de constitution sont désorbées. Pour les températures supérieures à 900°C, il s'agit de réarrangements structuraux de la montmorillonite menant au collapse total de ses feuillets (Langier-Kuźniarowa, 2002) (début de la

cuisson des argiles comme dans une céramique). Le spectromètre de masse qui suit la nature des gaz émis lors de la calcination mesure également la présence de CO_2 (entre 600 et 700°C) dans la montmorillonite provenant de trace de carbonate (type calcite) dans le matériau.

Après le traitement au DC8 (Fig. Annexes 35), l'intensité et la température de désorption de l'eau physisorbée diminue par rapport à la montmorillonite non traitée : la température de 185°C correspondant au maximum de la courbe DTG (perte de masse maximum) pour MREF passe à 164°C pour MDC8 0.9CEC. Cette diminution indique que la montmorillonite traitée a la capacité de perdre son eau de surface (eau physisorbée) plus facilement en présence de DC8 : les interactions eau-argile sont modifiées. Les liaisons entre l'eau physisorbée et les cations et entre l'eau physisorbée et la surface de la montmorillonite sont plus faibles après le traitement qu'avant : une plus faible énergie (température) est nécessaire pour retirer l'eau du matériau, signifiant une diminution dans les énergies d'interactions. La perte de masse diminue également de 10.03% pour MREF à 4.94% pour MDC8 0.9CEC. Cela montre que la montmorillonite adsorbe moins d'eau après le traitement au DC8 (Osman et al., 2003). Cette observations est en accord avec les mesures de sorption d'eau détaillées dans le Chapitre IV : une diminution de la prise en eau maximale de la montmorillonite après le traitement était mise en évidence, impliquant une augmentation de son caractère hydrophobe (Osman et al., 2003; Malm et al., 2018).

Du CO_2 est détecté par le spectromètre de masse dans la gamme de température 150-250°C sur la montmorillonite traitée au DC8, ce qui n'est pas le cas pour la montmorillonite non traitée. Cette gamme de température correspond à celle observée sur la Fig. Annexes 33 et qui est due à l'ébullition du produit. Du CO_2 est également détecté à partir de 350°C avec le pic principal entre 650 et 750°C : la molécule se dégrade lentement une fois adsorbée sur la montmorillonite. Entre 150 et 250°C : les molécules de DC8 adsorbées sur les surfaces extérieures de la montmorillonite se dégradent car ce sont les molécules les plus faciles à désorber. Entre 650 et 750°C, les molécules de DC8 fixées plus fortement à la montmorillonite, probablement celles adsorbées dans l'espace interfoliaire se dégradent. La forte augmentation de la détection d'H_2O vient de la dégradation des molécules de DC8 qui possèdent deux groupements terminaux $–NH_3^+$ de part et d'autre de la chaîne carbonée $^+H_3N-(CH_2)_8-NH_3^+$. A partir de 200°C, le chauffage dégrade la molécule, formant des H_2 qui vont ensuite suivre une réaction de combustion : $2H_2$ (g) + O_2 (g) → 2 H_2O (l). L'eau sous forme liquide va ensuite se vaporiser sous l'effet de la température et former de l'eau gazeuse détectable.

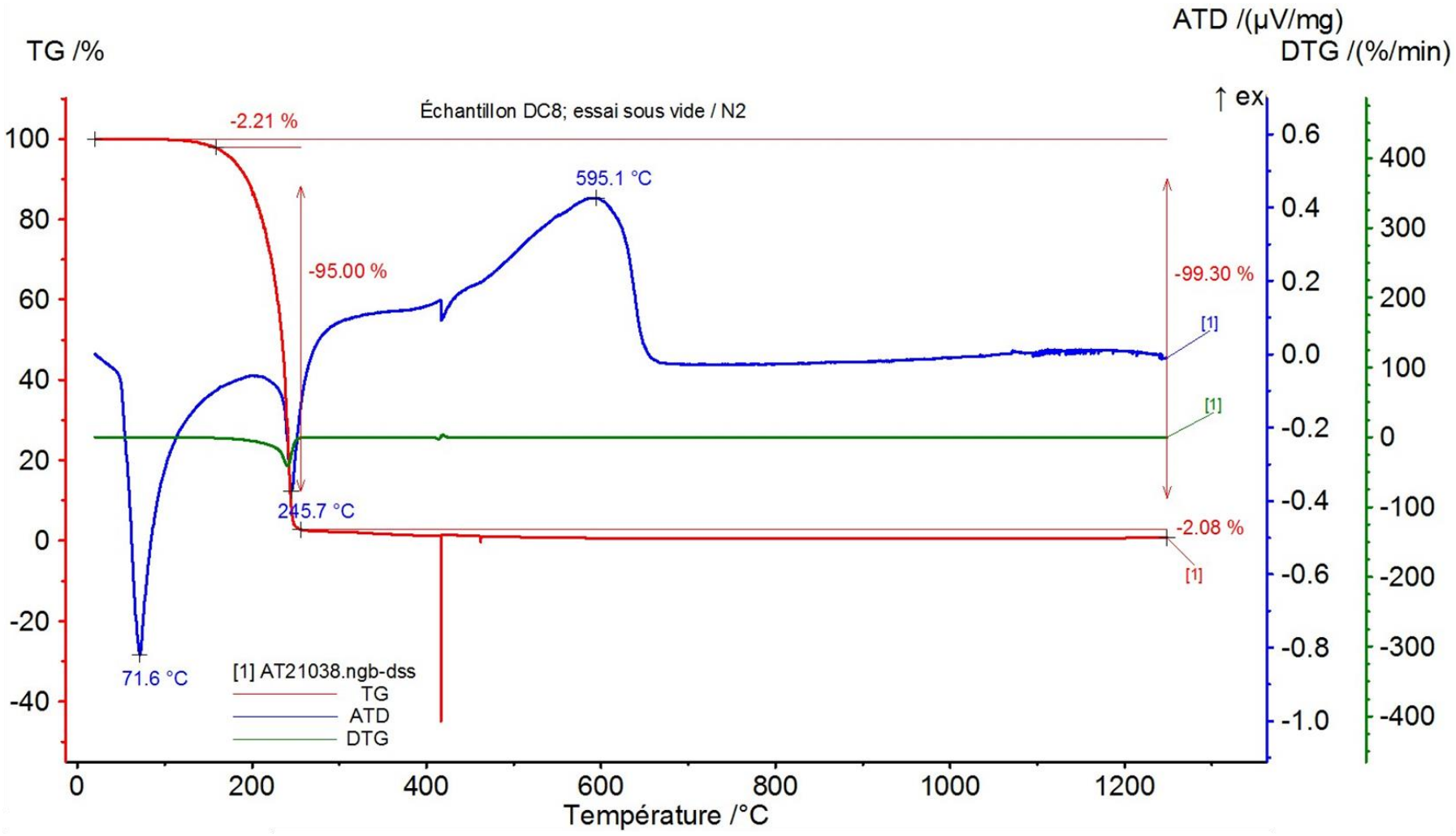


Fig. Annexes 33 - Mesure en ATG sur le DC8 sous sa forme pure : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min) et en bleu l'analyse thermodifférentielle.

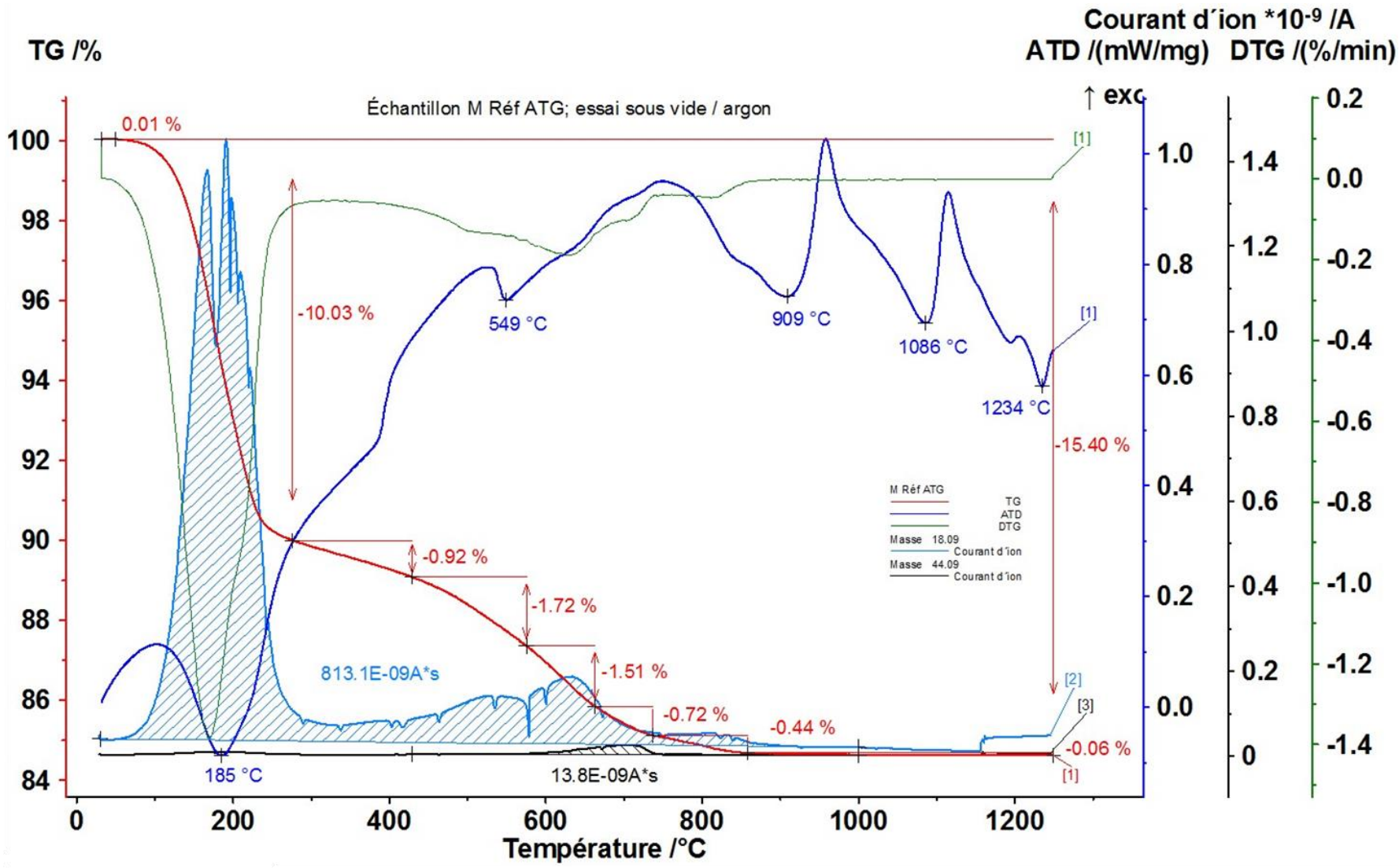


Fig. Annexes 34 – Mesure en ATG-MS sur la montmorillonite non traitée : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min), en bleu l'analyse thermo-différentielle, en bleu hachuré la mesure de l'eau gazeuse et en noir hachuré celle du CO_2 gazeux.

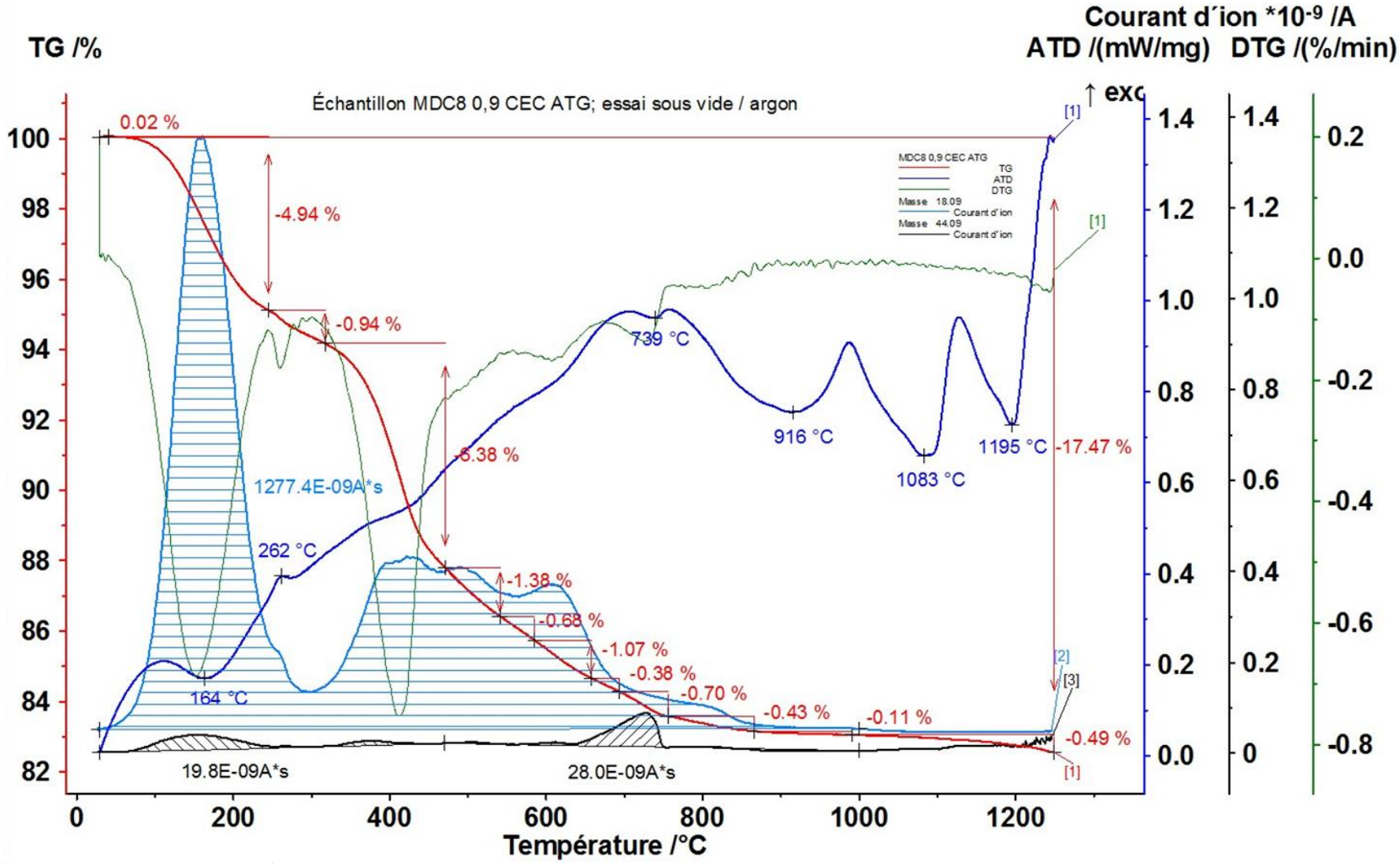


Fig. Annexes 35 - Mesure en ATG-MS sur la montmorillonite traitée au DC8 à une concentration de 0.9CEC : en rouge la perte de masse (%), en vert la différentielle de la perte de masse (%/min), en bleu l'analyse thermodifférentielle, en bleu hachuré la mesure de l'eau gazeuse et en noir hachuré celle du CO_2 gazeux.

A 60°C, la molécule de DC8, qu'elle soit adsorbée ou non sur la montmorillonite, est thermiquement stable. L'impact du chauffage à 60°C sur le gonflement cristallin de la montmorillonite traitée aux trois alkyl-α,ω-diamines est toutefois montré sur la Fig. Annexes 36.

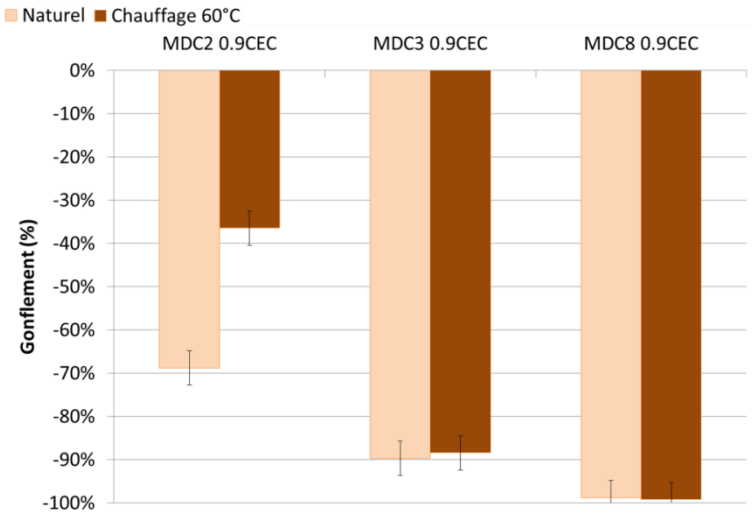


Fig. Annexes 36 – Gonflement cristallin de la montmorillonite traitée aux alkyl-α,ω–diamines à une concentration de 0.9CEC avant (« naturel ») et après (« chauffage à 60°C ») sollicitation thermique à 60°C.

De même que pour la lixiviation, l'efficacité du traitement au DC2 est réduite après chauffage tandis que l'efficacité du DC3 et du DC8 ne varie pas. Ainsi, le DC2 semble se dégrader à une température de 60°C, impliquant une réduction de l'efficacité de la réduction du gonflement cristallin alors que le DC3 et le DC8 sont stables à cette même température.

Annexes – Programme expérimental pour formuler un enduit à base d'une terre naturelle

Le plan d'expérience proposé doit permettre de compléter le guide de bonne pratique sur les enduits. Une valeur quantitative pour définir une consistance adéquate d'enduit est proposée en utilisant un outil simple de mesure de la consistance : l'essai d'enfoncement. Il s'agit de proposer une méthodologie applicable dans la pratique pour améliorer la formulation par des non pratiquants ou assurer le suivi du chantier en termes de qualité des formulations. Si la rhéologie est optimisée, la perte de performance mécanique par perte de cohésion doit être évitée au possible. La quantité de molécule ajoutée ne doit pas annuler en principe toute la cohésion du matériau par une compensation totale de la CEC. Les résultats sur le gonflement cristallin et la dilatation macroscopique ont montré qu'une concentration équivalente à 50% de la CEC de la montmorillonite était suffisante pour réduire de 91% le gonflement cristallin et de 76% la dilatation macroscopique. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer une concentration permettant d'échanger toutes les charges pour que le DC8 soit efficace.Parmi les trois molécules d'alkyl-α,ω-diamine testées, le DC8 est celui présentant les meilleures performances sur la réduction du gonflement de la montmorillonite : une inhibition totale est observée à partir d'une concentration à 0.5CEC sur le gonflement cristallin et une réduction de 60% dès 0.2CEC sur la dilatation macroscopique. C'est pourquoi cette molécule a été retenue pour les tests d'enduits. Le plan d'expérience exposé ci-après n'a pas pu être réalisé en entier, mais il permet de donner les premiers résultats obtenus (stage de Zein Eddin, (2021)) et des pistes de réflexions pour de futures analyses et expériences. Dans un premier temps, des formulations à base de montmorillonite ou d'argile verte de Romainville, chargées de sable à enduire fin et d'eau sont réalisées. Le retrait au séchage est observé. La formulation en présentant le moins pour chaque terre (montmorillonite/argile verte) sera gardée pour d'autres essais. La quantité d'eau est déterminée par :

- Des **tests de consistance au plongeur de pénétration** (Fig. Annexes 37) (Norme NF EN 1015-4, 1999). Avec l'aide d'un maçon spécialisé dans les enduits en terre crue, un enfoncement de 15 mm semble adéquat et recommandé pour atteindre la consistance d'un enduit qui pourra être étendu manuellement avec une taloche sur un mur (aspect rhéologique) ;
- Des **tests de fissuration dans des coupelles** (à défaut d'une mise en œuvre sur des briques d'adobe et/ou de BTC qui ont été utilisées pour la réalisation de démonstrateurs à l'échelle 1 :1. Ces démonstrateurs seront testées post thèse) ;
- Des **tests d'érosion à l'eau** (en utilisant un érodimètre à jet mobile (Haghighi, 2012)) sont effectués pour tester la tenue de l'enduit face à l'érosion hydrique (eau de pluie). Les tests doivent être faits avant et après stabilisation et application de l'enduit sur le support en terre crue qui sera enduit par la suite.

Fig. Annexes 37 – Essai de consistance au plongeur de pénétration

Les formulations avec ajout de sable ont été testées. La même démarche doit être appliquée pour les formulations avec l'ajout du DC8. L'évaluation de l'influence de cet ajout sur la fissuration au séchage se fera par la suite. Ainsi, la connaissance sur la possibilité de diminuer la quantité de sable ou d'eau ajoutés dans les formulations sera acquise.

Mise au point de la formulation

- **Caractéristiques de l'argile verte de Romainville (AV)**

Terre excavée de la région parisienne. Les agrégats de terre ont été séchés à 40°C après excavation puis broyés à 500 µm (Fig. Annexes 38 et Fig. Annexes 39).

Fig. Annexes 38 – AV de Romainville avant le broyage

Fig. Annexes 39 – AV de Romainville en poudre, après le broyage

Cette argile est l'une des deux formations argileuses que l'on rencontre couramment dans le bassin parisien avec la marne Bleue d'Argenteuil. Elle est considérée comme homogène. Cette terre comprend 12% de quartz, 9.2 % de calcite, 5.3% de microcline, 4.2% d'albite, 37.5% de montmorillonite et 31% d'Illite/muscovite (quantification à l'aide de l'analyse Rietvelt avec TOPAS – Bruker après identification des minéraux à l'aide d'EVA (Bruker) sur la Fig. Annexes 40).

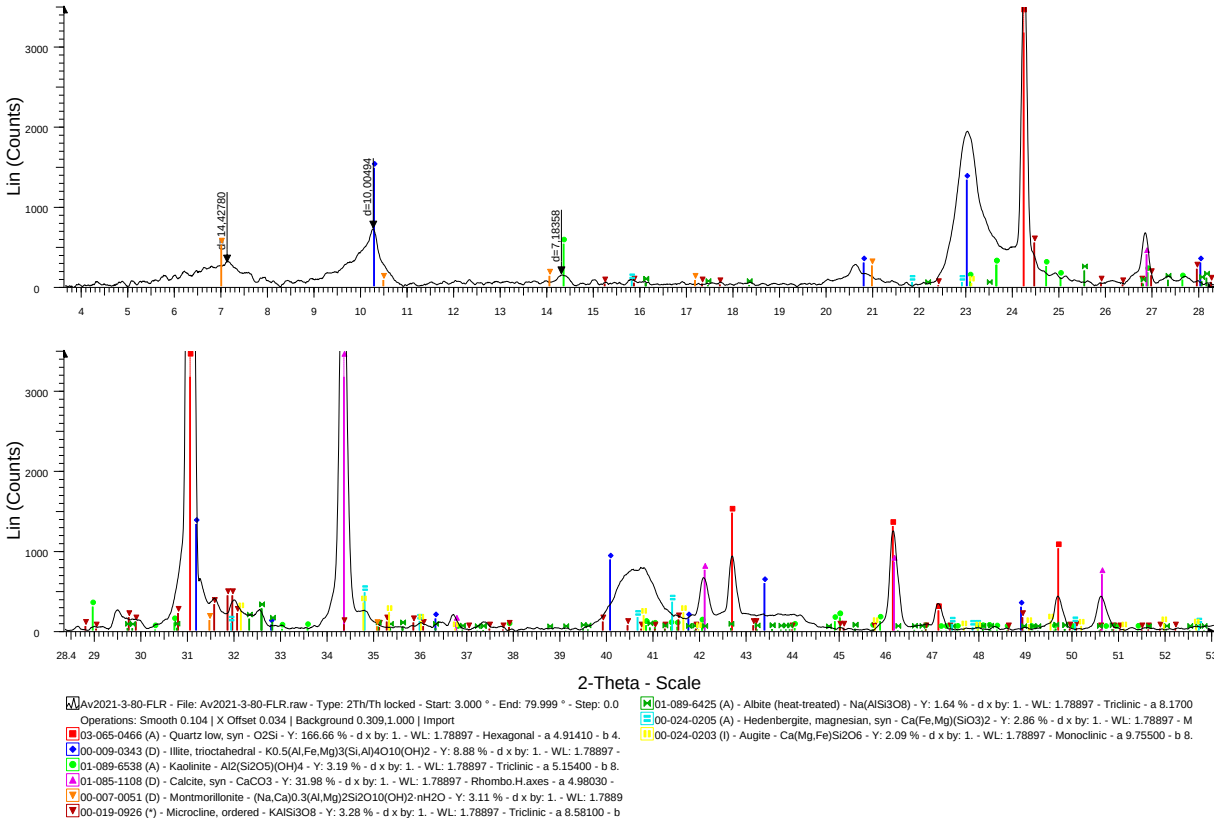


Fig. Annexes 40 – Identification de la minéralogie de l'argile verte de Romainville utilisée dans les enduits : diffractogramme poudre et analyse avec EVA couplée à la base de données ICDD pdf2.

La valeur de bleu de méthylène de cette terre est évaluée à 11.1 g/100g alors que celle de la montmorillonite est de 20.4 g/100g. Sa CEC est de 23.3 ± 1.8 meq/100g, alors que celle de la montmorillonite est de 102.1 ± 6.1 meq/100g. La limite de liquidité de l'argile verte est de 38.4% (135% pour la montmorillonite) et sa limite de plasticité est de 26.1% (97% pour la montmorillonite). L'indice de plasticité est de 12.3% alors que celui de la montmorillonite est de 38%.

Les granulométries de l'argile verte et de la montmorillonite (Fig. Annexes 41) sont assez proches avec toutes les particules inférieures à 80 µm et une fraction argileuse (particules inférieures à 2 µm) mesurée plus importante dans l'argile verte que dans la montmorillonite.

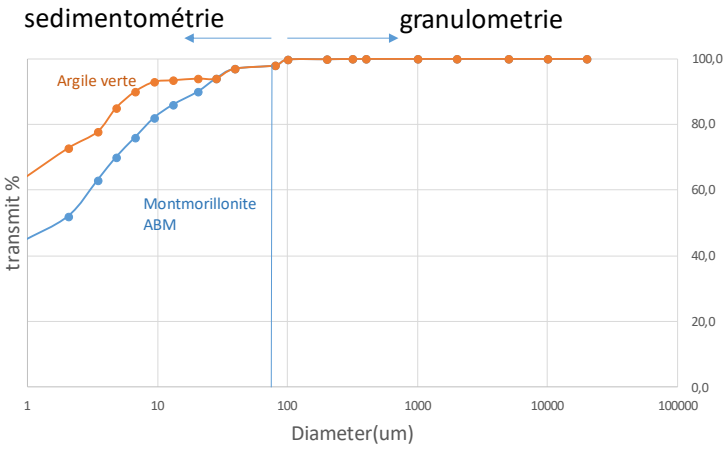


Fig. Annexes 41 – Courbes de granulométrie/sédimentométrie de l'argile verte de Romainville et de la montmorillonite.

Ce résultat peut être la conséquence d'une difficulté à parfaitement bien disperser les particules dans l'hexamétaphosphate de sodium.

- **Tests de fissuration au séchage**

Seuls les tests de fissuration avec ajout de sable fin à enduire avec la montmorillonite ou avec l'argile verte de Romainville ont été réalisés dans le cadre de cette thèse et des tests doivent se poursuivre avec ajout de DC8. Pour chaque matériau argileux, trois proportions volumique argile/sable sont testées : 1/1, 1/2 et 1/3. Pour chaque proportion, 4 teneurs en eau sont expérimentées afin de trouver celle permettant d'avoir un enfoncement au plongeur de pénétration de 15 mm (Tab. Annexes 9 et le Tab. Annexes 10).

Tab. Annexes 9 – Composition des enduits de montmorillonite/sable. w = teneur en eau (%) ; mont. = montmorillonite.

Proportion volumique argile/sable	Masse mont. (g)	Masse sable (g)	Masse eau (g)	w (%)
1/1	1480	2500	1100 (w1)	25.2
			1240 (w2)	28.1
			1340 (w3)	30.3
			1400 (w4)	31.7
1/2	1470	2900	960 (w1)	20.7
			1060 (w2)	24.0
			1160 (w3)	24.4
			1260 (w4)	26.2
1/3	680	3440	950 (w1)	17.8
			1000 (w2)	18.7
			1050 (w3)	19.3
			1120 (w4)	21.2

Tab. Annexes 10 - Composition des enduits d'argile verte de Romainville/sable. w = teneur en eau (%) ; AV = argile verte.

Proportion volumique argile/sable	Masse AV (g)	Masse sable (g)	Masse eau (g)	w (%)
1/1	720	650	1250 (w1)	27.1
			1300 (w2)	31.8
			1350 (w3)	32.9
			1400 (w4)	34.0
1/2	720	1260	1050 (w1)	22.3
			1150 (w2)	23.0
			1250 (w3)	24.3
			1320 (w4)	25.9
1/3	720	1900	1000 (w1)	24.5
			1100 (w2)	26.5
			1200 (w3)	28.0
			1270 (w4)	30.0

Les tests de fissuration des différentes formulations sont présentés en Fig. Annexes 42 : des coupelles ont été remplies manuellement avec le mélange jusqu'au refus. La surface été lissée/aplanie pour un suivi de la fissuration.

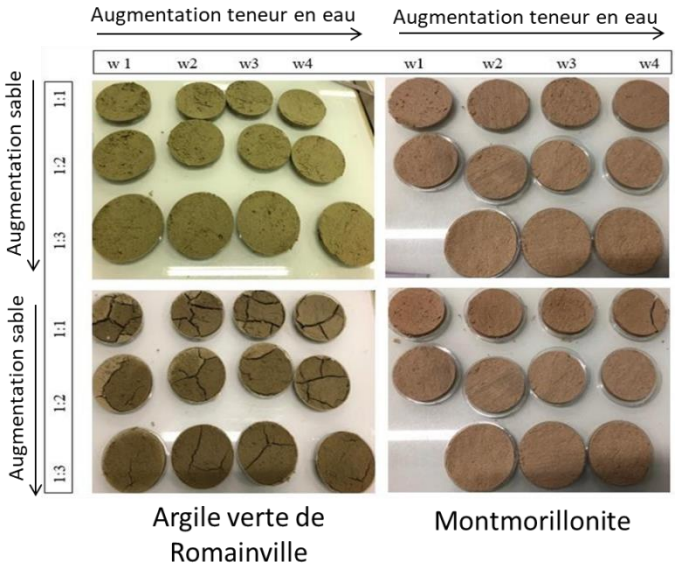
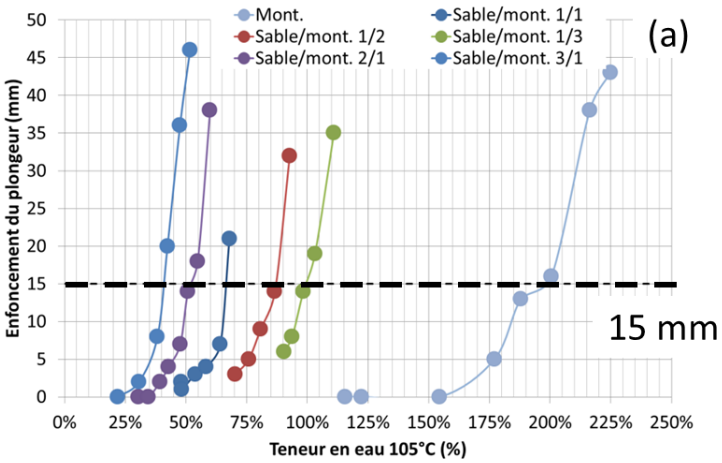


Fig. Annexes 42 – Test de fissuration des différentes formulations argile/sable/teneur en eau. En haut : avant séchage ; en bas : après séchage.

Pour l'argile verte de Romainville, plus la teneur en eau et la proportion d'argile sont importantes, plus la fissuration est importante. La formulation 1/3 avec la teneur en eau la plus faible pour l'argile verte et le plus de sable est celle présentant le moins de fissuration au séchage. Pour la montmorillonite, la formulation avec la proportion 1/1 et la plus forte teneur en eau est la seule qui fissure après le séchage. Bien que la quantité d'argile gonflante est moins importante dans l'argile verte que dans la montmorillonite, la fissuration de l'argile verte est plus importante que celle de la montmorillonite pure car la teneur en eau des mélanges est plus importante. Ces tests de fissuration ne sont pas suffisants car il faut que les teneurs en eau qui n'entraine pas de fissuration permettent aussi la pose de l'enduit (propriétés rhéologiques).

- **Tests de consistance**

La Fig. Annexes 43 montre l'enfoncement du plongeur en fonction de la teneur en eau des différentes formulations montmorillonite/sable/eau et argile verte/sable/eau.



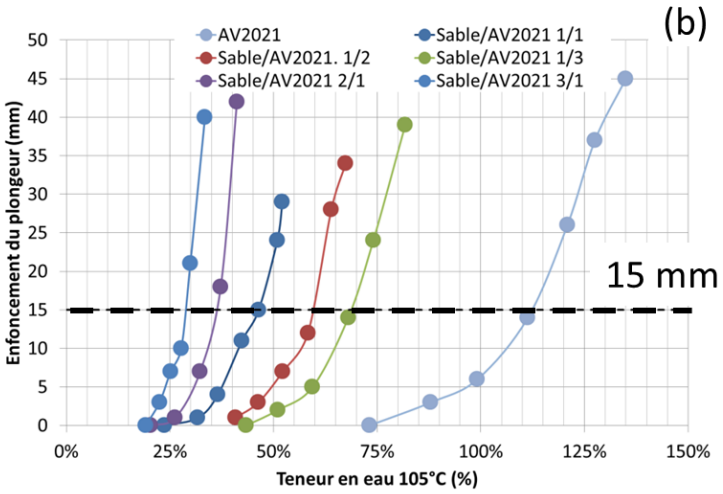


Fig. Annexes 43 – Enfoncement du plongeur de pénétration en fonction de la teneur en eau des formulations (a) – montmorillonite/sable/eau et (b) – argile verte/sable/eau.

A partir de ces graphiques, il est alors possible de déterminer, pour chaque formulation argile/sable la quantité d'eau adéquate pour obtenir un enfoncement de 15 mm (Tab. Annexes 11).

Tab. Annexes 11 – Teneur en eau des pâtes argile/sable pour obtenir un enfoncement de 15 mm au plongeur de consistance.

Formulation	Teneur en eau (%)	Formulation	Teneur en eau (%)
Mont.	200	**AV2021**	110
Mont./sable 3/1	100	**AV2021/sable 3/1**	70
Mont./sable 2/1	80	**AV2021/sable 2/1**	60
Mont./sable 1/1	65	**AV2021/sable 1/1**	45
Mont./sable 1/2	50	**AV2021/sable 1/2**	35
Mont./sable 1/3	40	**AV2021/sable 1/3**	30

Le même raisonnement avec un ajout en molécule organique sera à réaliser. Une quantité initiale en molécule doit être ajoutée à l'argile puis un ajout progressif d'eau.

- **Effet des molécules organiques ajoutées sur la consistance des mélanges**

Cette dernière formulation d'argile verte a été testée avec l'ajout de DC8 à une concentration massique arbitraire par rapport à l'argile de 1% (7.2 g de DC8 dans les 720 g d'argile verte). La pâte obtenue s'est avérée très liquide comme visible sur la Fig. Annexes 44.

Fig. Annexes 44 – Formulation argile verte/sable/solution de DC8 1wt% par rapport à la masse d'argile verte.

Le DC8 modifie fortement la rhéologie de l'argile verte. Pour obtenir une pâte avec un enfoncement de 2.4 cm au plongeur de pénétration, les proportions massiques sont alors de 24.7% d'eau, 54.7% de sable, 20.2% d'argile verte et 0.2% de DC8, par rapport à une formulation initiale de 27.2% d'eau, 51.7% de sable, 19.6% d'argile verte et 0.2% de DC8. Une diminution de cette concentration ou de la teneur en eau sont alors à envisager.

L'étude pour obtenir la formulation optimum limitant à la fois le retrait et la quantité de sable et de molécules de DC8 (limitation du coût) doit être poursuivie. Des tests de fissurations en coupelles mais aussi sous la forme d'enduits sur des briques de terre sont à prévoir. En effet, le comportement au séchage de l'enduit sera modifié selon le support d'application : l'absorption de l'eau de l'enduit par le support par les phénomènes de capillarité fait qu'une formulation validée en coupelles ne le sera pas obligatoirement une fois appliquée sur une brique.

Le comportement de fluidifiant du DC8 sur l'argile verte lors de son ajout via l'eau de gâchage, a également été observé sur la montmorillonite lors de la fabrication des éprouvettes montmorillonite/sable. Les alkyl-α,ω-diamines fluidifient la montmorillonite de façon d'autant plus importante que la longueur de la chaîne carbonée ainsi que la concentration est élevée. Pour certaines pâtes, une partie de l'eau de gâchage ressort de la pâte (phénomène de ressuage) (Fig. Annexes 45 – (b)). Afin de conserver les propriétés rhéologiques de mise en œuvre du matériau terre crue avec additif, il est nécessaire de modifier soit la concentration de l'additif, soit la quantité d'eau ajoutée.

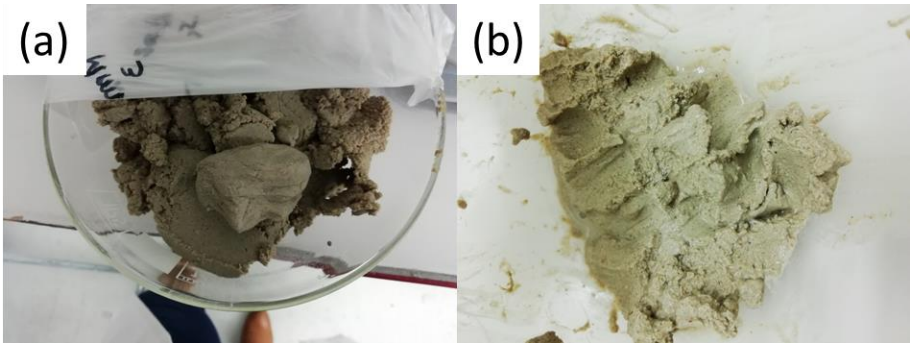


Fig. Annexes 45 – Pâtes de montmorillonite/sable/molécules organiques - (a) référence ; (b) – alkyl-α,ω-diamine 1.2wt%.

L'illite et la kaolinite traitées au DC8 voient également leur rhéologie modifiée avec une « rigidification » de la pâte qui n'est alors plus suffisamment plastique pour être moulée. Pour les pâtes d'illite, 21.5 g et 27.2 g d'eau ont dû être rajoutés aux pâtes IDC8 0.2CEC et IDC8 0.9CEC respectivement pour atteindre la même consistance que l'illite non traitée. Pour la kaolinite, 7.2 g d'eau ont été rajoutés à la pâte KDC8 0.9CEC. Les formulations finales des pâtes IDC8 et KDC8 sont données dans le Tab. Annexes 12.

Tab. Annexes 12 – Proportions massiques des composées des éprouvettes d'illite et de kaolinite traitées au DC8

	IDC8 0.2CEC	IDC8 0.9CEC	KDC8 0.2CEC	KDC8 0.9CEC
Argile (%)	25.2	24.9	25.90	25.58
Sable (%)	58.9	58.0	60.43	59.68
Eau (%)	15.8	16.9	13.67	14.70
DC8 (%)	0.1	0.3	0.01	0.04

Tests d'éosion de surface avec un érodimètre à jets mobiles

L'érodimètre à jet mobiles (ou MoJET), permet de caractériser l'érosion de surface sous sollicitation hydrique d'un matériau. L'appareil est composé de six jets d'eau rotatifs attaquant perpendiculairement la surface du matériau (Haghighi, 2012) (Fig. Annexes 46). L'eau est projetée à une vitesse de 8.5m/s par les jets rotatifs. L'eau et les particules arrachées pendant son passage sont récupérées. La terre doit ensuite être séchée et pesée pour déterminer le profil d'érosion à l'eau du matériau en fonction de la masse perdue après un temps déterminé de sollicitation hydrique.

Fig. Annexes 46 – Schématisation du système d'érosion à l'eau MoJET (Haghighi, 2012).

Ce test d'érosion est utilisé dans le cadre de l'étude sur la durabilité des enduits en terre crue. Les premiers essais sont réalisés sur les briques BTC[8] industrielles et d'adobe[9] manufacturées au laboratoire (caractéristiques en Annexes du Chapitre VI) nues, c'est-à-dire sans enduit pour tester le procédé et sa capacité à mesurer la cohésion entre les particules. Un débit d'eau de 0.6 L/min (débit classique pour le test d'érosion) en rotation sur le support est appliqué pendant 6 cycles de 20 secondes. La Fig. Annexes 47 montre l'état des briques après chacun des cycles.

Que ce soit pour la brique d'adobe ou la BTC, le phénomène d'érosion se produit dès le premier cycle. La profondeur des sillons creusés par l'eau est d'autant plus importante que le nombre de cycle augmente. Les masses de terre n'ont malheureusement pas pu être pesées après chaque cycle. Mais d'après la littérature et rapports d'essais sur le sujet (Reiffsteck et al., 2012; Chevalier and Coppée, 2021), une stabilisation de la masse perdue par les échantillons est attendue au fur et à mesure des cycles d'érosion (Fig. Annexes 48).

[8] Brique de terre compressée.
[9] Brique de terre crue moulée, démoulée puis séchée au soleil.

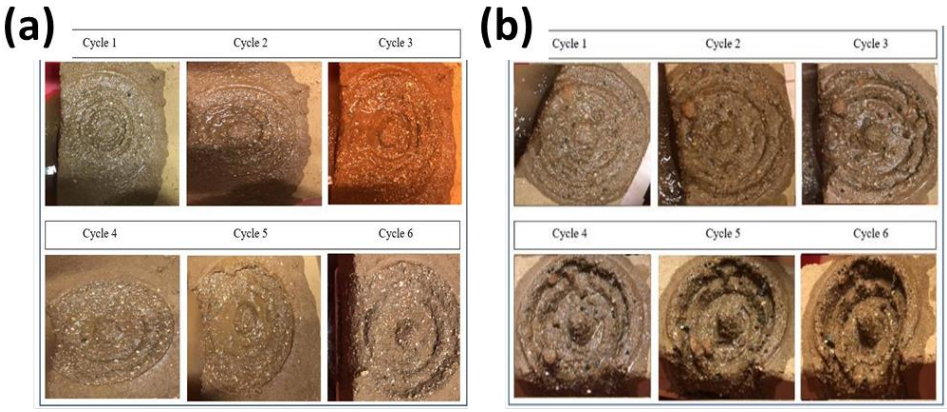


Fig. Annexes 47 – Tests d'érosion à l'eau sur les briques (a) d'adobe et (b) de BTC en fonction du cycle d'érosion.

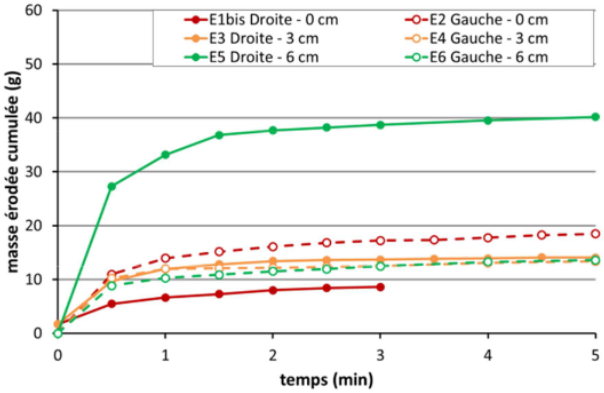


Fig. Annexes 48 – Masse de terre perdue lors de l'érosion à l'eau d'un sol (Chevalier and Coppée, 2021).

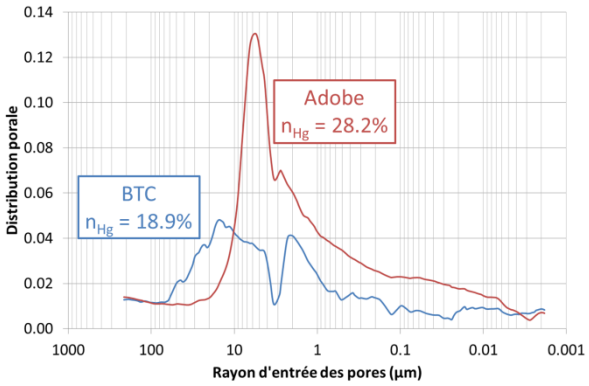
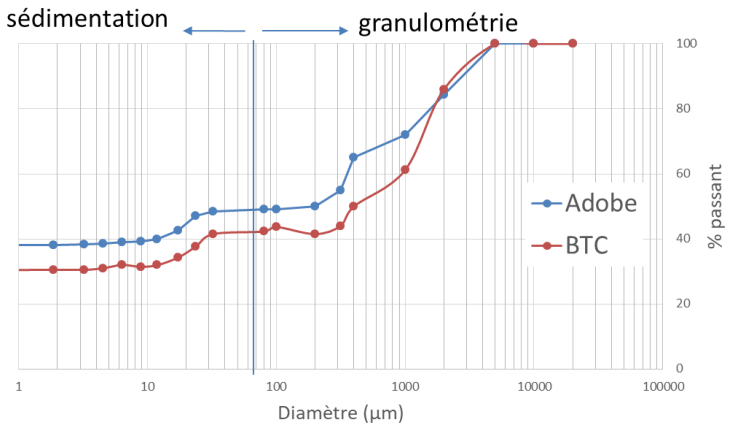


Fig. Annexes 49 – Distribution porale et porosité accessible au mercure pour la brique de terre crue compressée (BTC) et pour la brique d'adobe.

La profondeur d'érosion pour la brique d'adobe est de 11.4 ± 3.1 mm et celle de la BTC est de 13.9 ± 3.9 mm. Ainsi, la BTC présente une érosion à l'eau légèrement plus importante que la brique d'adobe. La porosité accessible au mercure est moins importante pour la BTC que pour la brique d'adobe : 18.9% contre 28.2% et la macroporosité de la BTC est plus grande que celle de la brique d'adobe avec un mode aux alentours de 5.5 µm pour la brique d'adobe et de 20 µm pour la BTC (Fig. Annexes 49). L'érosion est liée aussi bien aux paramètres météorologiques (intensité des pluies), topographiques (inclinaison du sol) qu'aux propriétés intrinsèques (porosité, taille des particules, minéralogie) du matériau considéré. Les premières particules à s'éroder sont les plus légères, à savoir les plus fines : sable fin, argiles et limon principalement[10]. Ainsi, la proportion argileuse du sol va avoir un impact sur sa résistance à l'érosion hydrique. La BTC présente une proportion de particules fines moins importante que la brique d'adobe : 42.3% de particules inférieures à 80% pour la BTC contre 49.0% pour l'adobe (Fig. Annexes 50). Ainsi, d'après les mesures de porosité et de granulométrie des briques considérées, le paramètre déterminant face à leur érosion à l'eau semble être la macroporosité avec celle des BTC plus grande que celle des briques d'adobe

[10] http://www.omafra.gov.on.ca/french/engineer/facts/12-054.htm#1



a

Fig. Annexes 50 – Courbes de granulométrie/sédimentométrie des briques d'adobe et de BTC.

Pour poursuivre cette étude, l'application des enduits non stabilisés et stabilisés sera réalisée et après séchage, le test d'érosion de jet sera effectué pour connaître la résistance à l'érosion des enduits et savoir si la stabilisation a eu un impact sur cette propriété. Un système similaire projetant de l'air peut être imaginé pour tester l'enduit en résistance à l'arrachement de particules par le vent (potentiel de génération de poussière par frottement).

Annexes – Impact économique de la stabilisation d'un enduit en terre crue

Le coût des matières premières à la mise en œuvre d'un enduit extérieur en terre crue en trois couches, avant et après stabilisation, est estimé en considérant : gobetis, épaisseur 1 mm ; enduit de corps, épaisseur 15 mm et couche de finition, épaisseur 5 mm. Pour la simulation, une maison de taille moyenne (Fig. Annexes 51) est utilisée : la surface totale (murs + pignons) à recouvrir est de 135.2 m².

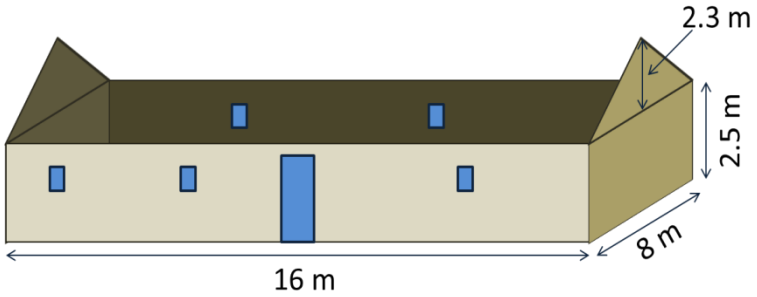


Fig. Annexes 51 – Représentation schématique des parties à enduire d'une maison de taille moyenne.

Les prix indiqués peuvent évoluer en fonction des prix dégressifs en cas de commande importante. D'après Akterre[11], 25 kg de matériau permet d'avoir 20 L d'enduit en terre crue (0.02 m^3). Pour chaque couche, la masse d'enduit sec est estimée : 169 kg pour le gobetis, 2540 kg pour l'enduit de corps et 845 kg pour la couche de finition, soit un total de produit sec de 3554 kg. L'estimation du coût se fait sur une formulation volumique 1/3 en montmorillonite/sable avec une teneur en eau de 21.4%. Le Tab. Annexes 13 regroupe les masses et les coûts de chaque matière première utilisée dans l'enduit non stabilisée de montmorillonite/sable.

Tab. Annexes 13 – Masse et coût des matières premières pour l'enduit montmorillonite/sable non stabilisé

	Masse (kg)	Coût unitaire (€)	Coût total (€)
Montmorillonite	600	2.25 €/kg[12]	1362
Sable	3000	60 €/tonne	180
Eau	1000	4 €/m^3	4

Le coût total des matières premières pour l'enduit non stabilisé pour recouvrir la maison d'enduit en trois couches est de **1546 €**. A ce coût, devront se rajouter ceux de la main d'œuvre.

Dans le Chapitre IV, nous avons vu que le DC8 permet de réduire le gonflement de manière importante. Le pourcentage de réduction pour chacune des concentrations utilisées est donné dans le Tab. Annexes 14.

[11] https://www.akterre.com/documents/catalogues.html
[12] https://www.argiles-abm.com

Tab. Annexes 14 – Réduction du gonflement cristallin et de la dilatation macroscopique de la montmorillonite traitée au DC8 aux trois concentrations utilisées.

	0.2 CEC	0.5CEC	0.9CEC
Réduction gonflement cristallin	14%	91%	99%
Réduction dilatation macroscopique	61%	76%	82%

L'obtention d'une formulation à base de DC8 pour un enduit n'ayant pas encore été réalisée, la concentration équivalente à 0.5CEC étant celle présentant une réduction importante sur les deux types de gonflement, l'estimation du coût est réalisée à cette concentration. Le DC8 coûte 81.2 €/100g[13]. Pour la quantité de montmorillonite et d'eau, il faut 22 kg de DC8, soit un coût de 17864 €. L'enduit stabilisé coûte alors environ **20000 €**, hors main-d'œuvre. A titre comparatif, la même surface à enduire avec un enduit de chaux hydraulique reviendrait à environ **820 €**[14], tandis qu'avec du ciment à **1350 €**[15], en le faisant soi-même.

Le coût du DC8 étant élevé, il n'est pas forcément très indiqué pour stabiliser les trois couches d'enduits en terre crue. Une stabilisation de la couche de finition seulement est à envisager. Dans ce cas de figure, il faut toutefois s'assurer que les variations hygriques entre les différentes couches soient similaires pour éviter les incompatibilités et donc les dégradations liées à des gradients d'humidité dans l'enduit. Les estimations réalisées sont uniquement lors de la mise en œuvre de l'enduit. L'objectif de stabiliser l'enduit en terre crue est de le rendre plus performant et de nécessiter moins d'entretien (tous les un à deux ans sans stabilisation), en plus de pouvoir utiliser n'importe quelle terre sans avoir à utiliser de sable à outrance (économie de ressource). Une étude du coût sur le long terme serait intéressante à réaliser pour se rendre compte de la rentabilité de la stabilisation par rapport à celle de l'entretien.

Le coût de la stabilisation d'un enduit de montmorillonite/sable avec le DC8 est très élevé par rapport à un enduit traditionnel de chaux ou de ciment. Cependant pour une utilisation ciblée sur des bâtiments ou objets patrimoniaux dont la valeur culturelle est importante, ce cout élevé peut être supporté. En guise d'exemple nous pouvons parler des tablettes cunéiformes mésopotamiennes en terre crue dont la consolidation se fait aujourd'hui à l'aide de silicate d'éthyle pour limiter leur prise en eau et la dégradation résultante (Tiennot et al., 2014, 2020). Mais une stabilisation à l'aide des alkyl-α,ω-diamines est alors également envisageable par application en surface des objets et non plus dans la masse comme réalisé dans cette thèse. De plus, si la stabilisation avec les molécules organiques permet d'espacer le temps entre deux interventions de rénovation, le coût d'entretien du bâtiment sera réduit. Ainsi, même si au temps initial, la construction en terre crue est plus coûteuse financièrement, sur le long terme il est possible que la balance s'équilibre.

[13] https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/d22401?context=product
[14] https://www.habitatpresto.com/mag/facade/facade-enduit-chaux
[15] https://www.expert-ravalement.fr/enduit-ciment-caracteristiques-prix-pose-devis-infos/

Annexes – Impact écologique de l'utilisation de molécules organiques dans la construction en terre crue

Le matériau terre crue en tant que matériau de construction permet (lorsque la mise en œuvre est la moins mécanisée que possible) de grandement limiter l'impact écologique du secteur du bâtiment. Le Tab. Annexes 15 résume le coût énergétique de différents matériaux de construction (Schroeder, 2016). La stabilisation de la terre crue peut faire que le coût énergétique de production de ce matériau augmente car la fabrication des stabilisants a elle-même une valeur énergétique.

Tab. Annexes 15 – Coût énergétique pour concevoir 1 m^3 de certains matériaux de construction, (Schroeder, 2016).

Matériau	Terre crue	Terre cuite	Ciment	Béton standard	Acier	PVC
Energie (kWh/m^3)	0 – 30	500 – 900	1700	450 – 500	63000	13000

Cependant, l'utilisation de molécules et composés organiques dans la conception des enduits et de la construction en terre crue permet de limiter la consommation de sable en améliorant des propriétés telles que la résistance mécanique (Tourtelot et al., 2021), la diminution du retrait au séchage (Kouta et al., 2020) ou encore une diminution de la prise en eau (Masson et al., 2020a, 2020b). Il est intéressant de diminuer la quantité de sable utilisé dans le secteur de la construction en terre crue car cette ressource diminue drastiquement[16]. Très utilisé dans de nombreux domaines tels que la construction de route, dans la construction des bâtiments en béton, en électronique, dans la conception des verres, etc., le sable terrestre se raréfie. Ce qui a pour conséquences une extraction marine érodant les côtes et les fonds marins. Ainsi, d'un point de vue durable, l'utilisation de sable dans le secteur de la construction doit être limitée.

Toutefois, les produits organiques utilisés dans la présente thèse en tant qu'inhibiteur de gonflement ne sont pas tous compatibles avec l'environnement. C'est le cas notamment des alkyl-α,ω-diamines qui, certes présentent la meilleure efficacité dans la réduction du gonflement, notamment le gonflement cristallin de la montmorillonite, mais qui sont, sous leur forme pure, toxiques pour l'environnement et la santé. Cependant une fois les molécules fixées sur l'argile, pour une concentration inférieure à sa CEC, elles ne se désorbent pas du matériau sous sollicitations aussi bien hygrique qu'hydrique ou encore thermique (hors incendies). Des précautions sont donc à prendre lors de leur utilisation à la mise en œuvre mais c'est essentiellement la perte de particules par érosion de contact (ou frottement) produisant de la poussière qui pourrait être préjudiciable. Le guide de l'INERIS/InVS sur la valorisation des terres excavées (Dor et al., 2012) prévoit des quantités moyennes de terres ingérées par les enfants ou les adultes : une étude de ce type devrait être appliquée au cas des terres traitées avec les molécules organiques pour calculer le taux de molécules potentiellement ingérées et leur impact sur la santé humaine.

[16] https://information.tv5monde.com/info/penurie-de-sable-un-enjeu-planetaire-environnemental-et-economique-185813

D'un autre côté, le cycle de vie du matériau terre crue non stabilisé une fois mis en œuvre est infini (Fig. Annexes 52) : la récupération de la terre est possible et en remettant de l'eau pour la rendre de nouveau ouvrable, un nouveau bâtiment peut être construit. Ce cycle de vie peut s'avérer limité une fois la terre stabilisée à l'aide de produits minéraux tels que la chaux ou le ciment (van Damme and Houben, 2016; Ribet et al., 2021) car les performances peuvent être modifiées. En présence de molécules organiques inhibiteurs de gonflement, la terre peut être modifiée de manière drastique. Si les molécules bio-sourcées ne sont pas durables (biodégradation/moisissures), elles peuvent être considérés comme des ajouts sans conséquences à long terme. Par contre l'ajout de molécule de type alkyl-α,ω-diamines ont des effets irréversibles sur la qualité environnementale de la terre et le réemploi de cette terre est compliqué (traçabilité lors de la déconstruction afin de manipuler la terre avec les précautions adéquates). De ce fait, ces composés ne sont pas recommandés mais il serait judicieux de trouver (dans la nature) ou de développer par modification une molécule organique cationique d'origine biosourcée. Ce type de molécule n'a pas été trouvé dans le cadre de ce travail de thèse. De même à ce jour, aucune étude sur le réemploi de terres « stabilisées » dans la construction en terre crue n'a été produite.

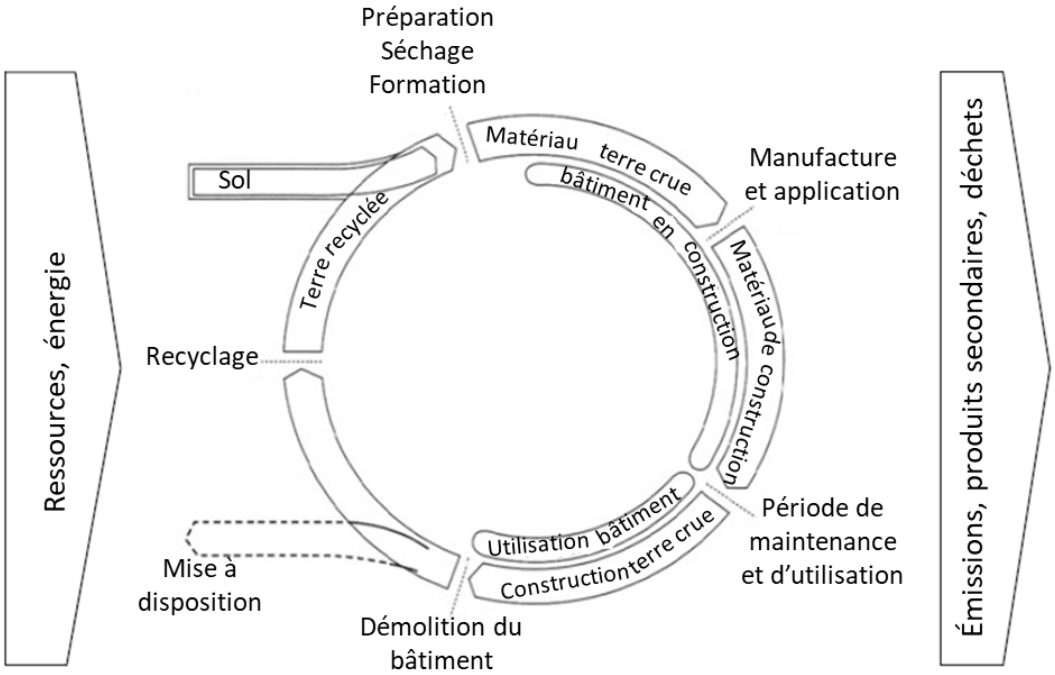


Fig. Annexes 52 – Cycle de vie du matériau terre crue, d'après (Schroeder, 2016).