



**HAL**  
open science

# Biopolymer reinforcement of clay materials for raw earth constructions

Julia Tourtelot

► **To cite this version:**

Julia Tourtelot. Biopolymer reinforcement of clay materials for raw earth constructions. Mechanics of materials [physics.class-ph]. Université Gustave Eiffel, 2022. English. NNT : 2022UEFL2019 . tel-04224312

**HAL Id: tel-04224312**

**<https://theses.hal.science/tel-04224312v1>**

Submitted on 2 Oct 2023

**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

THESE DE DOCTORAT  
Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Gustave Eiffel  
Discipline : Sciences des Matériaux

Présentée par

**Julia TOURTELOT**

# Renforcement des matériaux argileux par des biopolymères pour la construction en terre crue

Devant le jury composé de :

Thierry JOFFROY – Directeur de recherche, ENSA Grenoble

Guillaume HABERT – Professeur, ETH Zurich

Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE – Professeur, ESPCI

Antonin FABBRI – Directeur de recherche, ENTPE

Robert LE ROY – Professeur, ENSA Paris-Malaquais

Ann BOURGES – Ingénieure de recherche, C2RMF

Emmanuel KEITA – Ingénieur des Ponts, des Eaux et des Forêts, UGE

Jean-Didier MERTZ – Ingénieur de recherche, LRMH

Denilson DA SILVA PEREZ – Ingénieur de recherche, FCBA

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Président du jury

Directrice

Co-encadrant

Co-encadrant

Invité



# Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon encadrement de thèse qui m'a guidé et fait confiance pendant ces trois années : Ann Bourgès, au C2RMF, pour la direction de mon travail et qui a su me remotiver pendant les moments de doute grâce à sa formidable intelligence émotionnelle ; Emmanuel Keita, au laboratoire Navier, pour son encadrement au quotidien, les papotages de couloir sur sa passion pour la recherche et aussi sa patience à m'expliquer la physique et la mécanique ; et enfin Jean-Didier Mertz, au LRMH, pour sa confiance et ses enseignements sur les expérimentations notamment pour la porosimétrie et l'utilisation des équipements pour le suivi des murs.

Je souhaite vivement remercier les membres de mon jury : Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie et Antonin Fabbri d'avoir accepté d'examiner mon travail et tout particulièrement Guillaume Habert et Thierry Joffroy d'avoir rapporté ce manuscrit. Je remercie également Robert Le Roy pour la présidence du jury. Enfin, je remercie Denilson Da Silva Perez d'avoir assisté à la soutenance ainsi que pour les échanges à propos des celluloses.

Je remercie vivement le laboratoire Navier de l'Université Gustave Eiffel de m'avoir accueilli. La plupart des expériences n'auraient pas été aussi bien réalisées sans la supervision de Patrick Belin tant pour la mise en place des expériences que pour la bonne gestion des salles de manips, toujours à veiller que les étudiants aient tout le nécessaire. Pour la qualité des expériences, mes remerciements vont également à Jean-François Bouteloup et Jean-Daniel Simitambe, du laboratoire FM2D, pour la mise à disposition de leurs équipements et de leurs conseils.

Du laboratoire Navier, je remercie aussi Nicolas Roussel pour ses conseils sur la mise en place des essais au squeeze test ainsi que le développement de l'essai au plongeur, mais aussi pour la mise en place des réunions hebdomadaires pendant le confinement de 2020 qui ont été des petites bulles de normalité. Mes remerciements vont aussi au service de secrétariat du laboratoire, notamment Ninon Lambre et Virginia Frey. Enfin, je remercie pour tous les moments d'échanges et de bonnes humeurs les doctorants du laboratoire et les stagiaires, entre autres Florian, Janine, Yasemin, Oumayma, Margaux, Nabil, Antoine Hicham, Jonathan, Meina ; mais surtout la team des garçons : Robert Chlela, Wenqiang Zuo et Anatole Geffrault pour leurs discussions et leurs amitiés.

Je remercie également le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques pour son accueil, la bonne humeur ambiante et la mise à disposition des équipements. Je remercie vivement le pôle Pierre notamment Jérémie Hénin pour les formations sur les équipements et son aide pour

certaines mesures. Je tiens aussi à remercier les filles du pôle Grotte, Stéphanie Touron et Milena Frouin pour leur écoute, leurs encouragements et leur très bonne humeur. Enfin, je remercie également David Giovannacci et Yannick Mélinge pour leur aide au suivi des murs en terre. Enfin, je remercie les doctorants et stagiaires du bureau pour les échanges et le soutien, notamment Laura, Marwa et Rana.

Une thèse ne se réalise pas seule et nécessite la participation de plusieurs acteurs pour la réalisation des mesures. Je remercie chaleureusement Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaille, au laboratoire SIMM de l'ESPCI, pour son accueil, sa confiance, ses explications et discussions sur la RMN du solide et les interactions physico-chimiques entre mes matériaux. Ces moments ont été des bulles de chimie très agréables et enrichissantes. De même, je remercie Chloé Fourdrin pour son accueil au laboratoire LGE dans le cadre des mesures au RAMAN et les échanges sur les interactions entre les amidons et les argiles. Je remercie aussi Robert Le Roy, de l'École d'architecture de Paris Malaquais, pour l'idée du développement de l'essai au plongeur dans le cadre d'un projet d'étude d'élèves architectes (Ola, Imen, Jing et Salma).

Mes remerciements vont aussi à tous les participants à la construction des murs en terre : Marc de Fouquet et ses étudiants de l'école d'architecture de la ville et des territoires ; les bénévoles ; Samuel Dugelay, le super maçon terre crue pour sa formation et la transmission de sa passion ; ainsi que l'Université Gustave Eiffel et l'équipe de Sense City pour la mise à disposition des différents lieux pour la production des briques, leur séchage et la construction des murs.

Je remercie également les stagiaires qui ont participé ou gravité à ces travaux de thèse : Imen pour le développement du plongeur, Ruth pour son travail sur l'aloë vera, Alexis pour l'hygrothermie des briques, et Leen pour les interactions amidon/argiles.

Enfin, je remercie Loren Masson, ma co-doctorante pendant le projet Alluvium dont le soutien, les discussions et l'amitié ont permis à nos deux thèses d'avancer et dont les retours d'expériences de chacune nous ont enrichies. Je lui souhaite le meilleur parcours professionnel.

Pour terminer, je remercie chaleureusement tous ceux qui me soutiennent depuis le début de mes études et qui ont cru en moi pendant ces 8 longues années : mes parents et mon frère, les copains de Clermont-Ferrand, ceux de Rennes, Chloé et Ielena, Capucine et Richard. Enfin, mes remerciements vont à Jonathan pour son soutien dans l'ombre et sans faille et avec qui une nouvelle aventure se prépare.



# Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1. Contexte et état de l'art .....	5
1.1 Construire en terre .....	6
1.1.1 Composition de la terre.....	6
1.1.2 Définition des argiles.....	7
1.2 Le cas particulier des terres d'excavation .....	12
1.2.1 Terres d'excavation, terres de déblais.....	12
1.2.2 L'exemple du Grand Paris Express.....	13
1.3 Renforcement mécanique de la terre crue .....	15
1.3.1 Le renforcement mécanique par les biopolymères.....	16
1.3.2 Les biopolymères.....	17
1.4 Renforcement de biopolymères par des argiles.....	25
1.5 Conclusion du chapitre.....	29
Chapitre 2. Effets des biopolymères sur les propriétés mécaniques d'une terre de construction	32
2.1 Introduction.....	34
2.2 Selection of Biopolymers.....	35
2.3 Materials and Methods .....	38
2.3.1 Materials .....	38
2.3.2 Production of Bricks .....	41
2.3.3 Compressive Test .....	43
2.4 Results .....	44
2.5 Discussion .....	47
2.6 Conclusions.....	49
2.7 Résultats complémentaires : développement de l'essai de compression.....	51

2.7.1	Utilisation de lits de sable .....	51
2.7.2	Surfaçage des briques de terre.....	53
2.7.3	Conclusion sur la préparation des surfaces pour les essais de compression .....	54
2.8	Conclusion du chapitre .....	55
Chapitre 3. Développement d'un essai chantier pour mesurer le seuil d'écoulement des terres de construction : le plongeur à poids .....		
57		
3.1	Introduction.....	59
3.2	Materials and methods .....	61
3.2.1	Materials .....	61
3.2.2	Mixing and samples preparation.....	61
3.2.3	Squeeze test .....	62
3.2.4	Plunger test .....	63
3.2.5	Wheighted plunger test.....	64
3.3	Results .....	65
3.3.1	Squeeze test .....	65
3.3.2	Plunger test .....	66
3.3.3	Wheighted plunger test.....	67
3.4	Discussion .....	71
3.4.1	Yield stress measurements compared to Atterberg limits.....	71
3.4.2	Yield stress compared to standard plunger test.....	73
3.4.3	Squeeze test compared to wheighted plunger test .....	74
3.4.4	Wheighted plunger test compared to existing yield stress measurements .....	76
3.4.5	Practical implementations for the wheighted plunger test.....	76
3.5	Conclusions.....	77
3.6	Conclusion du chapitre .....	79
Chapitre 4. Compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des amidons sur des mortiers argileux. 81		



4.1	Introduction.....	82
4.2	Materials and methods .....	83
4.2.1	Materials .....	83
4.2.2	Sample preparation.....	86
4.2.3	Experiments.....	88
4.3	Results .....	90
4.3.1	Macroscopic scale .....	90
4.3.2	Microscopic scale .....	94
4.3.3	Molecular scale.....	98
4.4	Discussion .....	102
4.5	Conclusion .....	103
4.6	La spectroscopie Raman pour étudier les interactions argiles/amidons, une piste à approfondir	104
4.7	Conclusion du chapitre .....	106
Chapitre 5. Compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des celluloses sur des mortiers argileux.109		
5.1	Introduction.....	111
5.2	Materials and methods .....	112
5.2.1	Materials .....	112
5.2.2	Sample preparation.....	116
5.2.3	Experiments.....	118
5.3	Results .....	119
5.3.1	Rheological influence of the celluloses on the mortar mixes.....	119
5.3.2	Mechanical influence of the celluloses on the mortar mixes.....	120
5.3.3	Modifications of the microstructure of the mortar mixes .....	122
5.4	Discussion .....	125
5.4.1	Influence of the celluloses composition .....	125

5.4.2	Influence of the morphology of the celluloses .....	126
5.5	Conclusion .....	130
5.6	Conclusion du chapitre .....	131
Chapitre 6.	Application à la construction de murs : Démonstrateur à l'échelle 1 :1 .....	134
6.1	Production des briques et construction des murs.....	136
6.1.1	Production des briques d'adobe .....	136
6.1.2	Construction des murs .....	140
6.2	Résultats préliminaires du suivi des murs .....	145
6.2.1	Modifications visuelles de l'aspect des murs .....	145
6.2.2	Évolution dimensionnelle des murs .....	149
6.2.3	Modifications des propriétés de surface.....	152
6.2.4	Modifications internes .....	156
6.2.5	Conclusion partielle du suivi des murs .....	161
6.3	Étude hygrothermique des trois natures de briques.....	162
6.3.1	Isothermes de sorption-désorption.....	162
6.3.2	Perméabilité à la vapeur d'eau.....	163
6.3.3	Valeurs tampon de l'humidité (MBV).....	164
6.3.4	Propriétés thermophysiques des briques.....	166
6.4	Conclusion du chapitre .....	167
Conclusion générale	.....	170
Bibliographie	.....	175
Résumé	.....	186
Abstract	.....	186



# Introduction

Cette thèse a été financée par l'I-Site FUTURE de l'Université Gustave Eiffel et Saint-Gobain Weber dans le cadre du projet Alluvium. L'objectif du projet Alluvium était d'étudier la stabilisation à l'eau et la consolidation mécanique du matériau terre crue appliquées la construction, à la fois pour entretenir le patrimoine, et développer des matériaux de construction à faible empreinte sur l'environnement. C'est un projet multi-échelles qui s'intéresse à comprendre les mécanismes de fonctionnement de la stabilisation et de la consolidation pour les appliquer à l'échelle 1 :1. Le projet Alluvium a regroupé de nombreux partenaires dont le Laboratoire Navier, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, le laboratoire SRO, l'École des Ponts, l'École d'Architecture de Paris-Malaquais, l'École de la Ville et des Territoires, le laboratoire Erudite, l'ETH de Zurich, le laboratoire LGE, le FCBA, le laboratoire SIMM et le Certes.

Le comportement de la terre crue est majoritairement influencé par la présence des argiles. Elles ont deux rôles dans le matériau terre. Les argiles peuvent initier la dégradation du matériau en fonction des variations hygriques et hydriques par leur capacité à gonfler et contracter. Ce premier point a été développé par Loren Masson au cours de sa thèse, soutenue en décembre 2021 : « Réduction du gonflement d'une montmorillonite sous sollicitation hygrique par l'utilisation de molécules organiques. Application à la construction en terre crue. ».

Les argiles sont aussi considérées comme le liant de la terre car elle donne de la cohésion au matériau et de la résistance mécanique. Ce deuxième point a été abordé au cours de ma thèse afin de proposer une compréhension des mécanismes de consolidation de biopolymères issus de techniques traditionnelles afin d'en optimiser leur utilisation pour des constructions neuves et l'entretien du patrimoine bâti. La thèse a été menée au laboratoire Navier de l'Université Gustave Eiffel et au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Le matériau principalement utilisé en construction est le ciment dont la production est une source importante d'émission de CO<sub>2</sub>. Il est donc envisagé plus fréquemment de remplacer le ciment par d'autres matériaux de construction plus respectueux de l'environnement et à bas impact carbone. Le matériau de construction présentant la plus faible empreinte carbone est la terre crue. En milieu urbain, la terre crue utilisable est la terre issue d'excavations réalisées dans le cadre de grands travaux tels que la construction de lignes de métro comme le projet du Grand Paris [1]. Ces terres excavées

ont pour particularité d'être de composition très variables, nécessitant une stabilisation adaptée à chaque source avant d'être valorisé pour la construction [2].

De plus, la construction en terre crue n'est pas normalisée en France, limitant son développement industriel. Ainsi, afin de construire en terre crue, il est nécessaire à chaque nouveau projet d'obtenir des certifications de type ATEX pouvant être délivrées par le CSTB en redémontrant la fiabilité mécanique et la durabilité du matériau et du futur bâtiment [3]. Néanmoins, l'actuel Projet National Terre a pour objectif de réunir les acteurs de la construction en terre crue afin de fédérer et développer la filière [4].

Il apparaît donc nécessaire de proposer une solution de renforcement mécanique de la terre crue qui soit à la fois à faible empreinte carbone et indépendante de la composition de la terre. Pour cela, la solution peut être inspirée des stabilisations issues des techniques traditionnelles de construction en terre [5]. Tout d'abord la construction en terre est une technique vernaculaire qui selon le lieu de construction et la composition locale de la terre utilisera un procédé différent.

En France, les différents procédés de construction connus permettent la construction de parois structurelles généralement pour des maisons traditionnelles ou des bâtiments à un étage maximum. Il peut être donc intéressant de stabiliser la terre afin de l'utiliser dans une plus large gamme d'applications. A travers le monde, un grand nombre de solutions développées empiriquement existe et certaines ont été répertoriées [6]. Elles utilisent généralement des ressources locales principalement organiques comme de la paille, de la bouse de vache, mais aussi des huiles ou des tanins.

En s'inspirant de ces solutions traditionnelles, l'objectif est d'utiliser des coproduits ou sous-produits organiques industriels ou agricoles pour construire en milieu urbain tel que l'Île de France. Pour cela, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement de ces stabilisations afin de les appliquer de manière optimale. L'idée a été de travailler à l'échelle du matériau terre crue et non pas de la technique pour développer un renforcement plus universel.

Ce travail de thèse s'est déroulé à différentes échelles : l'échelle du matériau qui a permis de discriminer certains biopolymères et de comprendre leur influence sur les propriétés mécaniques de la terre ; celle de la microstructure et l'échelle moléculaire ont permis d'approfondir la compréhension des mécanismes d'action des biopolymères sélectionnés. Enfin, un travail à l'échelle 1 :1 a été réalisé pour comparer la durabilité de solutions de renforcement sélectionnées.

Cette thèse se découpe en six chapitres dont quatre sont sur publications. La langue de rédaction est le français, sauf pour les publications qui sont incorporées aux chapitres directement en langue anglaise.

Le premier chapitre consiste à réaliser un état de l'art des besoins en renforcement mécanique de la terre crue principalement pour une utilisation en milieu urbain français. L'identification des besoins a permis de balayer les différentes solutions de renforcement mécanique par des biopolymères et de mettre en évidence les mécanismes d'action restant à identifier.

Dans un second chapitre, une dizaine de biopolymères ont été testées dans une terre commerciale pour en évaluer leur capacité à augmenter la résistance à la compression. Les résultats ont permis de sélectionner deux biopolymères rentrant dans une recherche approfondie de leurs modes de renforcement mécanique.

Le troisième chapitre, propose un nouvel essai de mesure du seuil d'écoulement des mélanges humides. En effet, il est important de mesurer ce seuil car il renseigne sur l'énergie à appliquer pour mettre en forme le mélange humide et permet d'identifier des comportements rhéologiques différents possiblement engendrés par le biopolymère ajouté.

Ensuite, les chapitres 4 et 5 ont permis d'étudier séparément les deux biopolymères dans des mortiers d'argiles pures. Ces études ont été menées à plusieurs échelles : du matériau jusqu'à l'échelle moléculaire.

Le dernier chapitre propose un retour à l'échelle du mur de terre. Des murs en terre crue ont été construits en utilisant les biopolymères sélectionnés. Leur durabilité face aux variabilités climatiques a été évaluée et sera poursuivie après la thèse. La thermophysique des briques constitutives a également été étudiée.

Enfin une conclusion générale rappellera les principaux résultats de cette thèse et proposera des perspectives d'approfondissement et d'application.



# Chapitre 1. Contexte et état de l'art

L'objectif de ce chapitre est de contextualiser le sujet de thèse et de reprendre les résultats connus sur le renforcement mécanique des terres de construction par des ajouts organiques. Dans un premier temps, le matériau terre sera décrit ainsi que les argiles qui sont les phases liantes de la terre. Un second paragraphe s'attachera à présenter les enjeux de la valorisation des terres d'excavation, avec une approche centrée sur les terres excavées dans le cadre du Grand Paris Express. Dans un troisième temps, nous décrirons ce que sont les biopolymères, plus particulièrement ceux utilisés pour ce travail de thèse, et les résultats de résistance mécanique obtenus dans différentes études travaillant sur le renforcement de la terre crue. Enfin, parce que le sujet du renforcement mécanique de la terre par des biopolymères est complexe, nous nous intéresserons à des études sur le renforcement de biopolymères par des argiles et les interactions physico-chimiques observées. Nous finirons par une conclusion affinant la problématique de la thèse et la méthodologie employée pour y répondre.



# 1.1 Construire en terre

## 1.1.1 Composition de la terre

Les Guides de bonnes pratiques de la construction en terre visant à réunir la profession autour de pratiques communes proposent la définition suivante de la terre à bâtir [4] :

*Terre minérale propre à la construction, dénommée aussi terre crue, que l'on trouve généralement sous la terre végétale. La terre à bâtir résulte de l'altération superficielle des roches qui sont alors transformées par des processus naturels d'érosion chimique et physique. Elles peuvent donc être régionalement et localement de types très différents. En construction, la terre à bâtir est considérée comme un mélange naturel de minéraux argileux, de limons, de sables, de graviers, de cailloux qui forment la structure granulaire.*

Ainsi la terre crue est un matériau hétérogène par la nature des grains qui la compose mais aussi par la nature de la formation de ses grains. Le matériau terre crue avant prélèvement est le sol. Le sol est la résultante de l'altération de la roche-mère, c'est la pédogenèse. Trois processus d'altération existent. Le premier est lié aux conditions climatiques qui fragmentent la roche-mère en petits éléments. Vient ensuite, un processus de dégradation induit par la matière organique qui poursuit la dégradation de la roche-mère. Enfin, le troisième processus correspond à la migration verticale des éléments solubles du sol sous l'effet de l'eau de pluie dans le sens descendant, et de la sécheresse dans le sens ascendant. Ces trois processus conduisent à la formation de plusieurs couches appelées horizons, de compositions plus ou moins complexes [7]. La terre de construction sera prélevée dans le sol du site de construction, et aura une quantité faible en argile et pas ou peu de matière organique [8, 9].

La classification des horizons en pédologie est fonction de leurs compositions minérale et organique : c'est-à-dire la quantité et la nature des matières organiques et inorganiques. Elle permet d'appréhender la composition d'une terre de construction en fonction de son lieu d'excavation. En revanche, la géotechnique classe le sol en fonction de ses propriétés : granularité, plasticité, compressibilité, cohésion, quantité de matière organique. Cette manière de classer permet de lier les propriétés directement aux besoins des techniques constructives en terre. [7]

La pédologie et la géotechnique sont toutes deux liées. La composition du sol influence ses propriétés. Trois phases principales sont présentes dans la terre : une phase solide inorganique, et des phases gazeuse et liquide, localisées dans les espaces laissés vides par la phase solide, les pores. La phase solide inorganique peut être composée de minéraux tels que les cailloux, les graviers, le sable, les silts et les argiles. [7, 10]

Enfin, les particules de la terre peuvent être classées selon leur distribution de taille, c'est-à-dire par le volume représenté par chaque classe de taille. La granulométrie d'une terre et sa minéralogie influencent son comportement. Ainsi, chaque famille de particule est classée selon sa granulométrie. Les graviers, sables et sables fins sont de forme sphérique, composés majoritairement de quartz et vont de 20  $\mu\text{m}$  à 20 mm. Les silts sont de formes sphériques, plates ou en bâtonnets, observables au microscope, ils sont de tailles comprises entre 2 et 20  $\mu\text{m}$ . Pour finir, les argiles, sont de formes plates ou en bâtonnets, elles sont de tailles inférieures à 2  $\mu\text{m}$  et sont observables au microscope à balayage électronique. Les argiles sont composées d'une très grande variabilité minéralogique [7].

## 1.1.2 Définition des argiles

Les argiles peuvent être définies de deux manières différentes. En granulométrie, tout minéral de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est considéré comme une argile. Cette classification regroupe les argiles mais aussi les oxydes métalliques, les particules de quartz, de calcaire, et de silice. En minéralogie, une argile est un phyllosilicate, composé le plus souvent de feuillets tétraédriques et octaédriques, dont au moins une dimension est nanométrique [11]. Dans cette thèse, sauf mention contraire, la définition minéralogique des argiles sera utilisée.

Suivant l'échelle d'observation, la structure des argiles évolue. Un assemblage de feuillets correspond à une particule d'argile et un assemblage de particules est défini comme un agrégat. Différents niveaux de porosité sont à considérer. A l'échelle du feuillet se trouve l'espace interfoliaire, et aux échelles des particules et agrégats deux tailles de porosités (Figure 1. 1). De plus, la nature minéralogique de l'argile détermine sa forme (hexagone, bâton, etc.), le nombre de feuillets empilés, et leurs dimensions. [7, 11]

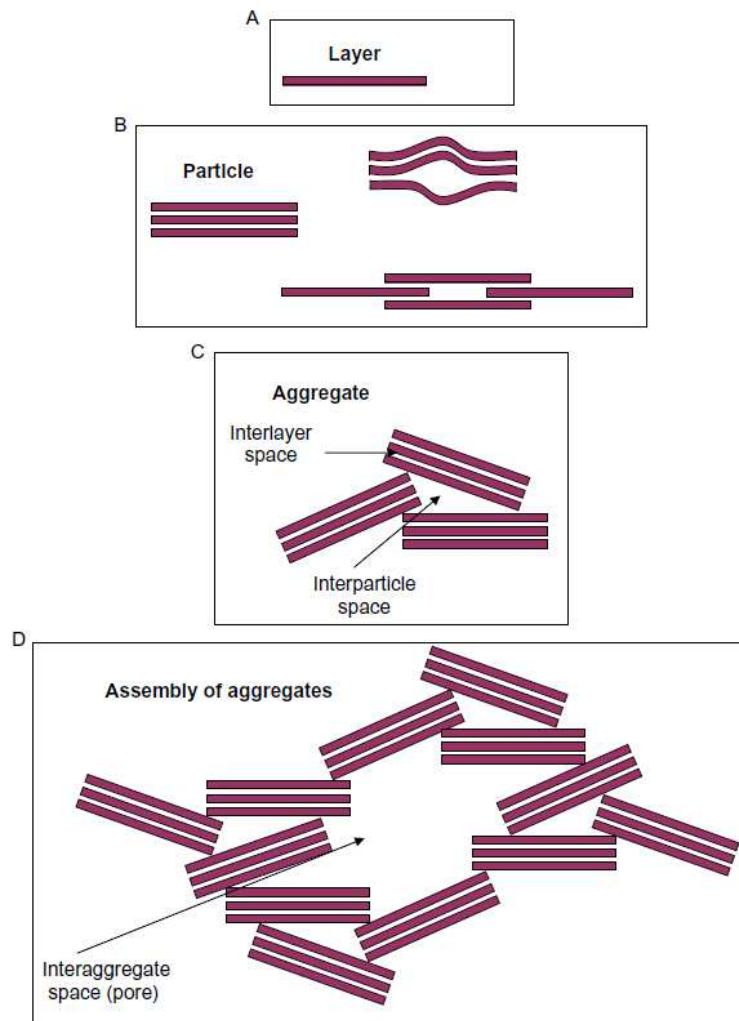


Figure 1. 1 : Schémas représentant les différentes échelles d'observations possibles des argiles ; feuillet argileux (A) ; particule argileuse (B) ; agrégat (C) ; et un assemblage d'agrégats (D) [11]

Dans un feuillet d'argile, deux natures de couches sont présentes. La première est une couche tétraédrique (T) dont le cation central du tétraèdre ( $\text{Si}^{4+}$ , ou substitué par  $\text{Al}^{3+}$ ) est en coordination avec 4 atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles. La deuxième est une couche octaédrique (O) dont le cation central ( $\text{Al}^{3+}$ , ou substitué par  $\text{Mg}^{3+}$ , ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) est en coordination avec des atomes d'oxygène ou groupement hydroxyles. Ces deux couches forment un réseau hexagonal. [7, 12, 13] (Figure 1. 2)

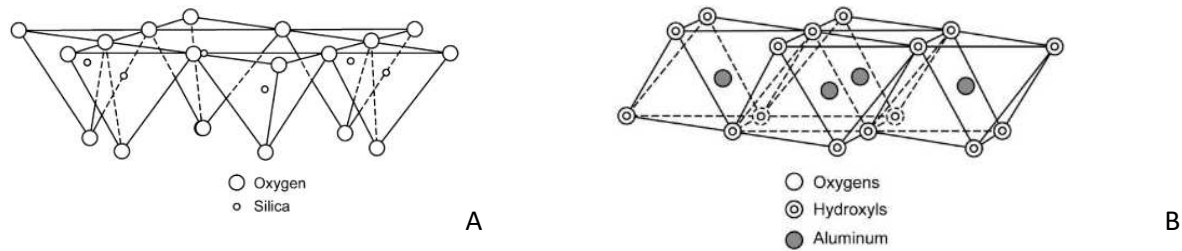


Figure 1. 2 : Représentations schématiques d'une couche tétraédrique (A) et octaédrique (B) [14]

Dans la croûte terrestre, il existe trois grandes familles d'argile qui se différencient par la nature chimique des feuillets : kaolinites, illites, et montmorillonite. Un feuillet correspond à l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques. L'empilement TO correspond à la succession d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique liées, et l'empilement TOT correspond à une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. [12]

L'enchaînement TO est majoritairement représenté par les kaolinites, de formule générale  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Les feuillets TO, neutres électriquement, sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes, de type  $-Al-O-H \cdots O-Si-$ , et des forces de Van der Waals. La distance de répétition entre les feuillets est de 7 Å, mesurable par diffraction aux rayons X. Sur une kaolinite, quatre types de groupements hydroxyles sont dénombrés, présentés sur la Figure 1. 3 :  $OH_1$  qui correspond aux hydroxyles internes, alors que  $OH_2$ ,  $OH_3$  et  $OH_4$  correspondent aux hydroxyles de surface. La kaolinite est une argile neutre, présentant quelques défauts de charges en bord de particules. Les particules de kaolinites sont généralement composées de 50 à 100 feuillets. [12, 14, 15]

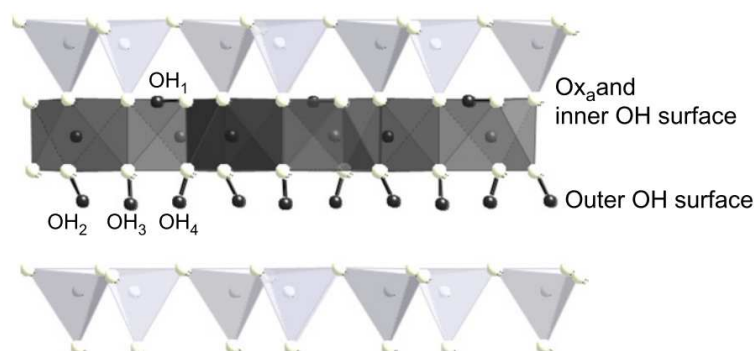


Figure 1. 3 : Schéma de l'enchaînement des feuillets tétraédriques en noir et des feuillets octaédriques en blanc de la kaolinite ainsi que la position des groupements hydroxyles caractéristiques [12]

La famille des illites de formule générale  $(\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{0,6}) (\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_2, 0.6\text{K}^+$ , est formée de feuillets du type TOT (Figure 1. 4). La substitution de Si par Al, dans la couche tétraédrique, induit des défauts de charges propices à la présence du potassium dans l'espace interfoliaire. Celui-ci se loge dans l'anneau hexagonal formé par les oxygènes induisant une liaison interfoliaire ionique forte. Cette liaison ionique forte empêche la présence d'eau dans l'espace interfoliaire et limite donc le gonflement de l'argile. La distance interfoliaire caractéristique des argiles est de 10 Å. Pour les illites, les groupements hydroxyles sont présents entre les couches tétraédriques et octaédriques et sont donc inaccessibles. En surface de particules sont principalement présents des oxygènes. Les particules d'illites sont généralement composées de 5 à 10 feuillets. [12–15]

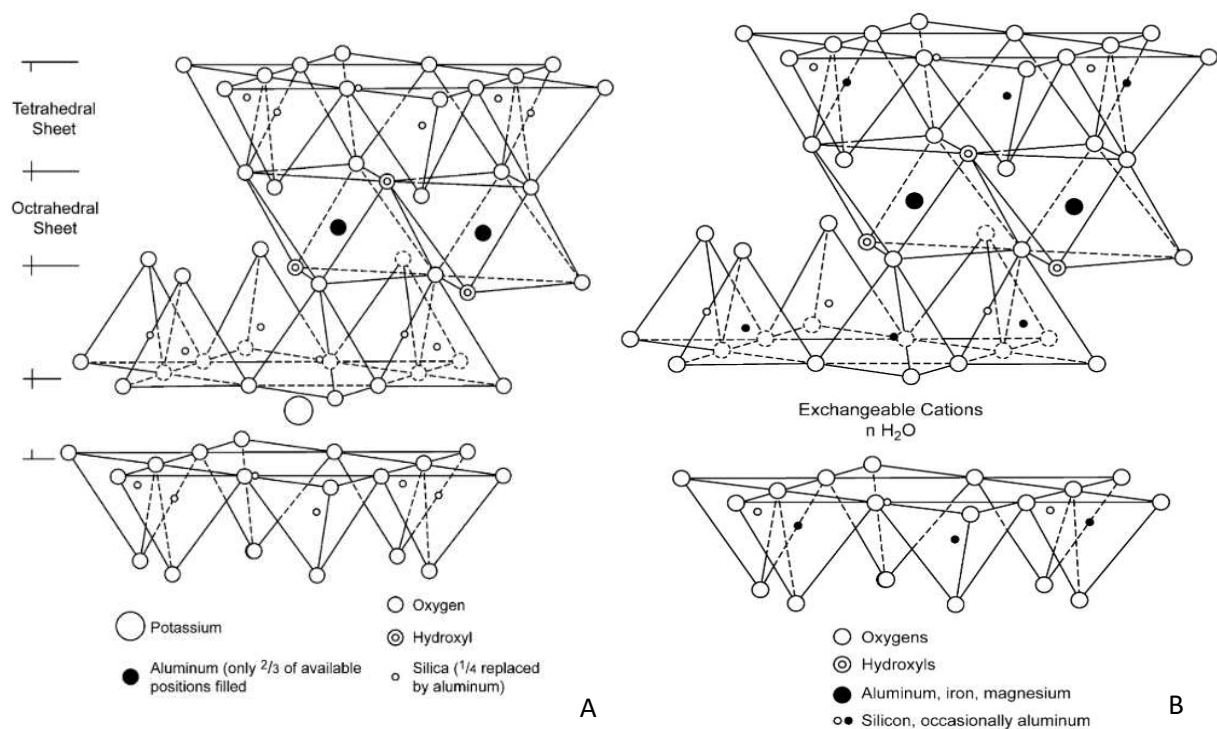


Figure 1. 4 : Schémas structuraux de l'illite (A) et de la montmorillonite (B) avec la position des feuillets tétraédrique et octaédrique ainsi que la présence des cations interfoliaires. [14]

La montmorillonite, de la famille des smectites, est de formule générale  $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4(\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{CEC}^1)_x$ . Elles présentent un enchainement de feuillets du type TOT, comme l'illite. En revanche, en plus des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique, il y a aussi des substitutions de Al par Mg dans la couche octaédrique, induisant un défaut de charge plus important que pour l'illite. Ainsi, l'enchainement des feuillets est stabilisé par des cations hydratés tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,

<sup>1</sup> La CEC (capacité d'échange cationique) est un indicateur du pouvoir cohésif des argiles.

$Mg^{2+}$  et  $Na^+$ . Ces cations ont une énergie d'hydratation importante et permettent à l'eau d'accéder facilement à l'espace interfoliaire. La montmorillonite est donc une argile gonflante qui présente une distance interfoliaire de 50 à 100 Å. Tout comme les illites, les groupements hydroxyles sont présents entre les couches tétraédriques et octaédriques et sont donc inaccessibles. En surface de particules sont principalement présents des oxygènes. Les particules de montmorillonite sont composées d'environ 5 feuillets, elles sont donc très fines et leur organisation est proche d'un réseau interconnecté. [12–15] (Figure I-5)

Les argiles sont des minéraux de petite taille et ressemblent majoritairement à des plaquettes. Ainsi, leur surface spécifique est très importante, notamment pour la montmorillonite (Tableau 1. 1). Les argiles ont donc un comportement colloïdal expliquant leurs propriétés liantes dans la terre. Grâce aux défauts de charges induits par les substitutions au cœur des feuillets, les surfaces des argiles sont hydrophiles et permettent à l'eau de s'y étaler.

Argiles	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
<b>Formule générale</b>	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$(Si_{3,4}Al_{0,6})(Al_2)O_{10}(OH)_2, 0.6K^+$	$(Al_{2-x}Mg_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$
<b>Type de feuillet</b>	TO	TOT	TOT
<b>Cation interfoliaire</b>	Aucun	$K^+$	$Ca^{2+}, Mg^{2+}$ et $Na^+$
<b>Distance interfoliaire (Å)</b>	7	10	50 à 100
<b>Nombre de feuillets par particule</b>	50 à 100	5 à 10	5
<b>Surface spécifique (<math>m^2/g</math>)</b>	8 à 30	67 à 150	600 à 800
<b>CEC (Cmole+/kg)</b>	1 à 20	10 -40	120 à 200

Tableau 1. 1 : Résumé des propriétés des trois argiles présentées [12–15]

L'eau se situe à deux endroits : entre les feuillets de type TOT des argiles et dans la porosité de la terre. En fonction de l'humidité relative dans laquelle se trouvent les minéraux argileux, la vapeur d'eau a la capacité de s'adsorber ou de se désorber entre les feuillets, provoquant un gonflement ou un retrait cristallin. A l'échelle de la porosité, quand l'eau est en faible concentration dans la terre, elle se positionne aux points de contact entre les différents grains et se met en tension à l'interface eau/air. Cette tension crée une dépression dans l'eau et provoque l'attraction des grains entre eux en créant un pont capillaire. Elle sera augmentée avec la taille de la surface des grains de la terre. Plus les grains

seront petits, comme les argiles, et en grande quantité, plus il y aura de surfaces disponibles favorisant la présence de ponts capillaires qui augmenteront la cohésion de la terre. Comme nous avons vu, suivant sa nature, une argile aura une surface spécifique variable plus ou moins favorable aux ponts capillaires.

De plus, le défaut de charges positives aux surfaces des particules argileuses, par les substitutions dans les feuillets, attire les cations présents dans l'eau aux surfaces. Cette attraction augmente la force électrostatique d'attraction entre les grains et renforce la cohésion du matériau. En effet plus la CEC sera élevée, plus l'argile sera réactive vis-à-vis des cations et donc à favoriser la cohésion du matériau. En revanche, une trop grande adsorption d'eau entre les feuillets argileux, notamment pour les argiles à fortes CEC, entraîne un gonflement cristallin qui se répercute au point d'induire un gonflement macroscopique du matériau et de le fragiliser. (Tableau 1. 1)

## 1.2 Le cas particulier des terres d'excavation

### 1.2.1 Terres d'excavation, terres de déblais

Une terre d'excavation est une terre issue de travaux d'affouillement de différentes natures, tels que le terrassement, le creusement de tranchées techniques, la réalisation de fondations et le creusement de tunnels. Dans ces terres d'excavation, les terres de déblais n'ont pas d'utilisation définie. Ces terres de déblais sont considérées comme des déchets à la sortie du chantier [16].

Ces terres de déblais sont divisées en trois catégories : inerte, non inerte et toxique. Les catégories non inertes et déblais toxiques sont par définition non retenus pour une utilisation en construction terre crue. En effet, une terre non inerte, contient des composés réactifs évoluant au cours du temps et pouvant réagir en contact avec d'autres matériaux. Enfin, une terre toxique n'est pas retenue pour des raisons de sécurité. En revanche, une terre de déblai inerte conviendra pour la construction terre crue car elle n'évolue pas au cours du temps et n'est pas réactive en contact avec d'autres matériaux [16].

L'intérêt de ces terres de déblais est de valoriser des déchets pour ainsi utiliser moins de matériaux neufs et donc réduire l'empreinte écologique de la filière du BTP. En effet, la loi de transition écologique prévoyait pour 2020, que 70% des déchets de BTP soient recyclés. L'utilisation des terres excavées pour la construction permet de répondre au problème de l'épuisement des ressources tout en continuant de créer de nouveaux logements dans les villes. De plus, la filière est en cours de

structuration, notamment par le biais du Projet National Terre, dans le sens d'une valorisation de la construction en terre crue. [16, 17]

## 1.2.2 L'exemple du Grand Paris Express

Afin de valoriser les terres de déblais pour la construction terre crue, il faut connaître la gestion actuelle qui en est faite. Hugo Gasnier, au cours de sa thèse [16], s'est intéressé au chantier du Grand Paris Express [1]. Il est estimé qu'au cours des travaux, 45 millions de tonnes de déblais seront générées. En étudiant la structure de ce chantier, 6 étapes dans le procédé de gestion des terres de déblais sont identifiables (Figure 1. 5). La première consiste à faire un diagnostic en amont du sol, ensuite vient l'excavation qui est suivie par le transport jusqu'à la zone de stockage et de tri. Enfin vient l'étape de valorisation qui consiste à utiliser la terre sur le site du prélèvement, à l'envoyer sur un autre site ou bien à la recycler. Si la valorisation n'est pas possible alors la terre est enfouie.

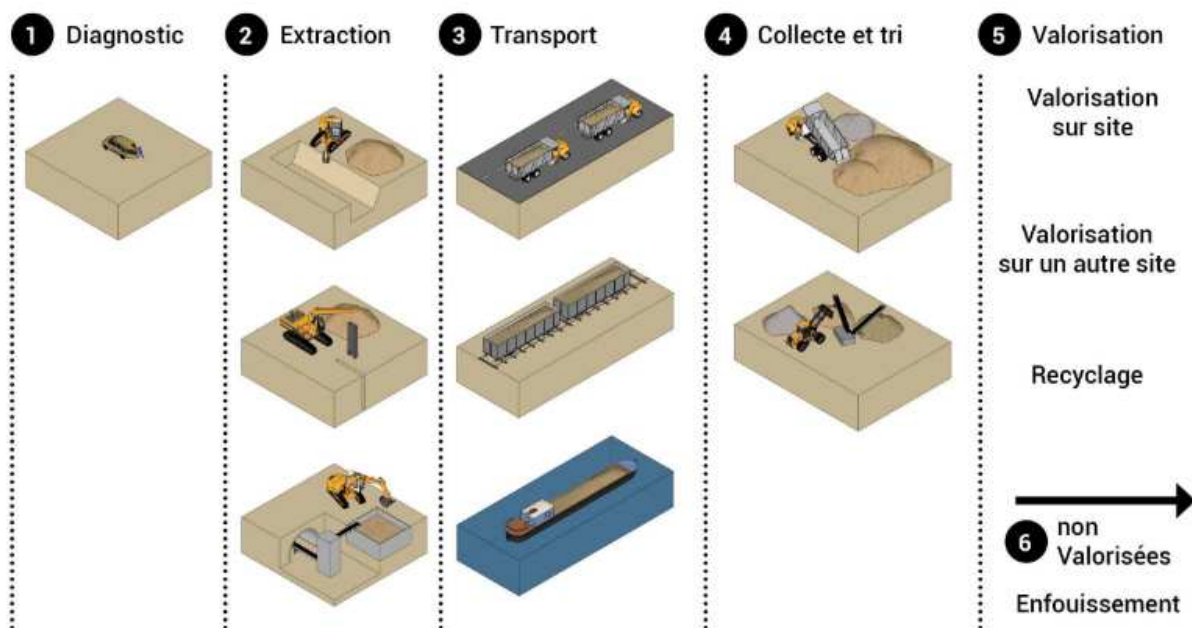


Figure 1. 5 : Schéma des étapes du processus de gestion des déblais (schéma : Hugo Gasnier) [16]

L'utilisation sur le site d'excavation des terres de déblais est la solution qui comporte le moins de nuisances. Les terres de déblais seront utilisées dans l'aménagement paysagé ou pour la construction de voies douces. L'utilisation sur un autre site est la seconde solution la plus utilisée, la terre est directement envoyée sur le nouveau site s'il est connu ou alors déposée sur une plateforme. Enfin, le recyclage des terres de déblais comprend une étape de tri, suivie par une étape de stockage



jusqu'à l'utilisation des matériaux. A cause de l'absence de cadre normatif, ces terres triées ne sont pas pleinement utilisées, comme pourrait l'être un matériau neuf. Enfin, le comblement de carrière arrive en dernière étape de valorisation, afin de restituer des parcelles après exploitation. [16]

Hugo Gasnier propose un tableau (Tableau 1. 2) résumant les différents matériaux issus des terres de déblais, leur valorisation actuelle et leur potentiel d'utilisation en construction terre crue. Globalement, les terres de déblais sont composées de sable, de calcaire, d'argile, de marnes (mélange d'argile et de calcaire) et de gypse. [1, 16]

Type de matériaux	Potentiel de valorisation actuel	Potentiel pour la construction
Les sables	Fort Valorisé sans modification	Fort Squelette granulaire
Les argiles	Non valorisé Évacuées avec les terres polluées	Fort Liant si pulvérisation
Les limons argileux	Faible Valorisés après traitement à la chaux	Fort Pour enduit et terre allégée
Les limons sableux	Faible Valorisés après traitement à la chaux	Fort Pour enduit et terre allégée
Les sables fins (de Beauchamp et de Fontainebleau)	Fort Remblais de carrières	Moyen Squelette granulaire
Les bétons concassés	Fort Valorisés avec concassage	Fort Squelette granulaire

*Tableau 1. 2 : Tableau de valorisation des matières triées auprès des plateformes, d'après Hugo Gasnier [16]*

L'un des exemples de valorisation des terres de déblais du Grand Paris Express est la création du projet Cycle Terre. C'est une initiative lancée par la Société du Grand Paris et qui regroupe en tout 13 partenaires au projet. L'idée est de fédérer les différents acteurs de la filière terre crue et de lancer une dynamique vertueuse de l'utilisation des déblais pour la construction de nouveaux logements tout en créant de nouveaux emplois. Le projet a débuté en 2017, avec un objectif de lancement de production pour septembre 2021. Le projet est accueilli et soutenu par la ville de Sevrans en Seine-Saint-Denis. L'objectif est de proposer des produits en terre crue qui s'adapteront à la nature des terres

de déblais pour proposer des solutions constructives diminuant l’empreinte écologique d’un bâtiment. [2, 16, 18]

Les solutions pour rendre une terre de déblai adaptée à la construction en terre crue sont similaires à celles développées ou en développement dans la filière terre crue. Elles peuvent être de natures différentes. Par exemple, la terre peut être simplement densifiée par compression pour lui conférer une meilleure résistance mécanique. Ces solutions peuvent être de nature minérale en modifiant le squelette granulaire toujours en vue de densifier la terre ou bien en ajoutant un liant hydraulique qui augmenteront la résistance mécanique et la résistance aux dégradations. Enfin, ces solutions peuvent être organiques en utilisant des additifs biosourcés qui peuvent modifier la fluidité de la terre, la renforcer mécaniquement ou bien la protéger contre les dégradations.

### 1.3 Renforcement mécanique de la terre crue

La diversité de composition de la terre et donc sa variabilité de comportement oblige à contrôler ses propriétés mécaniques en vue d’une utilisation en construction [19, 20]. En France, il existe deux types de normes pour les matériaux de construction porteurs. La première impose aux matériaux de construction de contenir au moins 10% de ciment, ce qui sort du champ d’étude de ce travail de thèse [21]. L’autre type de norme n’est pas fonction de la composition du matériau mais performatif, celui-ci doit valider un certain nombre de propriétés mécaniques [22]. Ces deux types de normes sont peu applicables à la construction terre crue. Pour y pallier, il est proposé des Guides de Bonnes Pratiques [4]. Ils sont rédigés par les acteurs de la filière mais ne permettent pas de donner une garantie à la bonne structure du bâtiment. Enfin, par le biais de la procédure ATEX, le projet constructif va être étudié. Les valeurs de résistance obtenues par la formulation du matériau et sa mise en œuvre seront évaluées. Si ces valeurs atteignent un niveau raisonnable de résistance vis-à-vis du futur du bâtiment à construire, alors ce dernier obtiendra une certification validant le projet [3].

Par conséquent, la résistance mécanique du matériau terre doit être contrôlée et augmentée pour une utilisation structurelle dans les bâtiments. Ainsi, deux approches sont possibles pour stabiliser une terre. La première consiste à la stabiliser avec des liants hydrauliques tels que la chaux et le ciment. Néanmoins, cette approche augmente l’empreinte écologique du matériau [21, 23–27]. Pour ces raisons, cette approche ne sera pas détaillée par la suite. En revanche, la deuxième approche consiste à stabiliser la terre avec des additifs biosourcés, tels que des fibres végétales, animales, ou des extraits végétaux [6, 28–35].

Ces additifs biosourcés sont généralement, comme la terre, issus d'une ressource locale. Ils peuvent être notamment des déchets de l'agriculture ou de l'agroalimentaire. Ceci entraîne une grande variabilité de solutions à travers le monde, rendant difficile l'établissement d'une référence. De plus, la majorité des études rapportées ont directement utilisé des déchets organiques, rendant difficile la caractérisation du matériau de construction et l'extension des résultats à d'autres contextes. L'objectif pour la suite du développement de cette thèse est d'étudier spécifiquement l'impact sur les propriétés mécaniques des molécules actives des additifs biosourcés.

### 1.3.1 Le renforcement mécanique par les biopolymères

Le renforcement mécanique des terres de construction par des biopolymères est en général étudié directement en utilisant la source végétale ou animale sur une terre complète. Le tableau suivant propose une synthèse non exhaustive des résultats obtenus par différentes études (Tableau 1. 3). Ce tableau est inspiré de ceux proposés par Guihéneuf et Ouédraogo dans leurs thèses respectives [35, 36]. La nature de la stabilisation, la résistance à la compression obtenue et les hypothèses ou les résultats obtenus quant au mode d'action du biopolymère sont présentés.

Référence	Stabilisant (% sol sec)	Résistance à la compression (MPa)	Conclusion (ou hypothèses) proposées par les auteurs
Millogo et al., 2016 [31]	Bouse de vache (1 à 3%)	De 2,1 à 2,7 pour un élanement 1	Réaction chimique provoquant la formation de silicate d'amine permettant de coller les particules de terre.
Ouédraogo et al., 2019 [37]	Paille (0,2 à 1%)	De 2,6 à 2,9	Bonne adhérence entre les fibres et les argiles.
Alhaik, 2017 [38]	Amidons (1 %)	De 3 à 7 pour un élanement 1	La nature de l'argile influence la thixotropie des mélanges.
Pei et al., 2020 [39]	Riz gluant (1%)	De 0,9 à 2,8 pour un élanement 1	La structure de l'amylopectine et les groupements hydroxyles se lient aux particules de terre.
Galán-Marín et al., 2010 [40]	Alginate/ Lignum/ Laine	De 2,2 à 4,4 pour un élanement 1	L'alginate aura le même potentiel que la chaux ou le ciment.
Perrot et al., 2018 [41]	Alginate/ Fibres de lin	Suivant la nature de la terre, résistance fixe à 8, ou alors passage de 2 à 7	La nature de l'argile présente influence le comportement du biopolymère.

Camões et al., 2012 [42]	Huile usée de cuisine (1%) + Chaux vive (4%)	De 2,0 à 2,9 pour un élanement 1	-
Guihéneuf et al., 2020 [43]	Huile de lin (1 et 2%)	Pas d'effet sur la résistance	-
Ouédraogo, 2019 [36]	Caséine + Chaux	Tenue à l'eau pendant 7 jours d'immersion	Les propriétés amphiphiles créent une barrière autour des particules d'argile.
Guihéneuf, 2020 [35]	Tanins (0,2%, 0,4%, et 0,8%)	De 1,8 à 3,29	Les tanins améliorent la dispersion de la terre et favorisent l'empilement granulaire.

*Tableau 1. 3 : Synthèse d'études sur le renforcement mécanique de la terre crue ou d'argiles par des biopolymères*

### 1.3.2 Les biopolymères

On définit ici les biopolymères comme des molécules de poids moléculaire élevé extraites des additifs biosourcés. En effet, ici nous considérons les lipides qui ne sont pas strictement des polymères mais qui ont bien un poids moléculaire élevé comme le reste des molécules utilisées dans cette thèse. Des biopolymères pertinents ont été identifiés sur la base du référencement de recettes traditionnelles rapportées par le groupe de projet PaTerre+, financé par le Ministère français de la Culture et de la Communication [5, 6]. Ce référencement documente 29 recettes traditionnelles utilisées à travers le monde pour stabiliser la terre crue en utilisant des biopolymères. Toutes ces recettes impliquent l'utilisation de ressources organiques locales, qui sont pour la plupart des déchets, des sous-produits ou des résidus de l'agriculture et disponibles localement autour ou à proximité du site de construction [29, 31–33, 44]. Ces biopolymères peuvent provenir de plantes, de sous-produits végétaux, d'algues ou de sources animales. Les biopolymères ont été classés en quatre grandes catégories : les polysaccharides, les lipides, les protéines et les autres molécules complexes. Ces biopolymères sont connus pour améliorer les propriétés de la terre crue [21, 45].

### 1.3.2.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides sont les biopolymères les plus fréquents dans la nature. Ce sont des polymères de sucre. Les monomères sont des monosaccharides aussi appelés oses. Les sucres les plus courants sont le glucose, le mannose et le fructose. La très grande majorité des polysaccharides est d'origine végétale.

#### Fibres végétales et constituants

Une fibre végétale est structurée par un lumen autour duquel des fibrilles de cellulose sont enroulées en spirale. Cette structure ressemble à un câble creux qui est rendu hydrophobe et chimiquement résistant grâce à la présence de lignines et de résines. La cellulose donne de la résistance mécanique à la fibre, et la présence d'hémicelluloses permet un entrelacement intime des fibres et fait le lien entre la lignine et la cellulose [46].

De manière plus détaillée (Figure 1. 6), une fibre végétale correspond à une cellule unique. La paroi cellulaire est divisée en deux : la paroi primaire et la paroi secondaire (elle-même divisée en trois parties). Dans ces parois se trouvent les fibrilles de cellulose organisées en spirale autour du lumen. Ces fibrilles sont elles-mêmes composées de microfibrilles de cellulose. La cellulose à l'intérieur de ces microfibrilles prend la forme d'une hélice. Les chaînes de cellulose sont groupées en paquets semi-cristallins, dont les cristallites sont constituées d'une à plusieurs chaînes en alternance avec des zones amorphes. Enfin, la lignine et l'hémicellulose forment la matrice qui maintient les fibres [46].

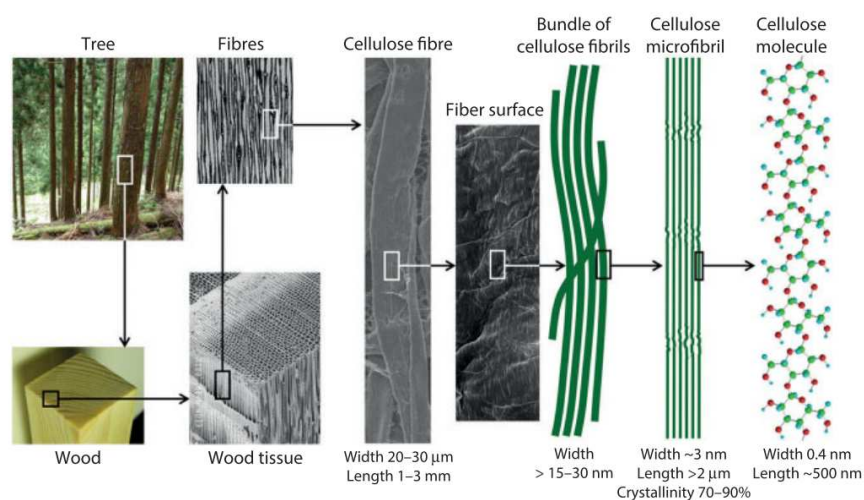


Figure 1. 6 : Schéma à différentes échelles de la structure d'une fibre de bois et fibrilles de cellulose

[47]

En moyenne, dans une fibre, la quantité massique de cellulose varie de 30 à 90 %, celle d'hémicellulose entre 10 et 20 % et celle de lignine entre 15 et 30 %. Cette répartition varie en fonction de l'espèce végétale et des conditions de croissance du végétal (Tableau 1. 4). L'espèce végétale qui contient le plus de cellulose est le coton, environ 99%. Les fibres issues du bois contiennent le plus de lignine.

Type de fibres	Composition massique (%)			
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Autres
<b>Linters de coton</b>	80-85	-	-	-
<b>Fibres de bois</b>				
<b>Résineux</b>	40-45	7-15	26-34	5
<b>Feuillus</b>	38-50	19-26	23-30	5

Tableau 1. 4 : Composition massique de fibres végétales [48, 49]

La cellulose est le polysaccharide le plus répandu. Elle est composée d'unités de D-glucoses  $\beta$  (1, 4) liés en une chaîne linéaire, ce qui veut dire que chaque unité s'enchaîne en ayant subi une rotation de 180° les unes par rapport aux autres (Figure 1. 7). La cellulose est un polymère linéaire semi-cristallin. La cellulose est une molécule hydrophile grâce à la présence des groupements hydroxyles. Le degré de polymérisation et la masse moléculaire moyenne dépendent de sa source. Ils seront plus élevés pour de la cellulose native issue du coton que pour de la cellulose native issue du bois (Tableau 1. 5). [50–52]

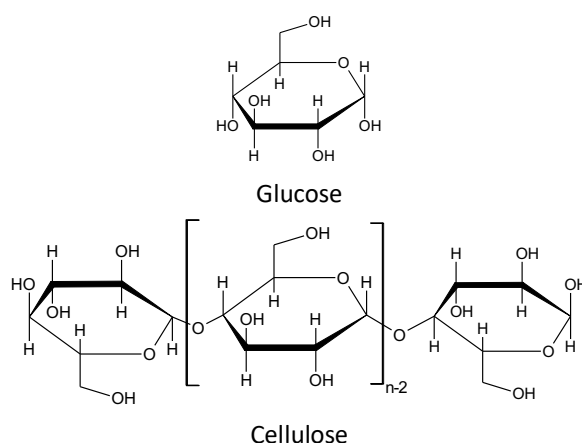


Figure 1. 7 : Formes conformationnelles du glucose et de la cellulose

Source de la cellulose	Poids moléculaire	Degré de polymérisation
Cellulose native	600 000 à 1 500 000	3 500 à 10 000
Pulpe de bois	80 000 à 340 000	500 à 2 100

Tableau 1. 5 : Exemples de poids moléculaire et de degré de polymérisation [53]

Au niveau moléculaire, la cellulose comprend des arrangements en hélices et en fibres. Ces deux niveaux d'arrangement sont stabilisés par les liaisons hydrogènes formées entre les nombreux groupes OH présents dans la structure. La structure supramoléculaire des chaînes correspond à des cristallites qui prennent la forme de brins en alternance avec des zones amorphes<sup>2</sup>. Le degré de cristallinité de la cellulose peut être estimé par spectroscopie infra-rouge en regardant l'intensité relative de certaines bandes ou par diffraction aux rayons X par exemple. Il dépend de l'origine et de la préparation de la cellulose. Le degré de cristallinité renseigne sur la réactivité de la cellulose. En effet, plus il y aura de zones amorphes, donc un degré de cristallinité faible, plus les groupes hydroxyles seront accessibles pour réagir. Pour les rendre accessible, la cellulose doit gonfler, soit dans une solution alcaline si pour une étherification ou soit dans une solution acide pour une estérification. [50–52]

*Note : Celluloses  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être aussi citées dans la littérature. La cellulose  $\alpha$  correspond à la partie insoluble de la cellulose quand elle est immergée dans une solution contenant exactement 17,5 % de soude. Une fois cette solution filtrée, la  $\beta$ -cellulose précipitera et il restera en solution la  $\gamma$ -cellulose. La cellulose  $\alpha$  est le composé principal de la pulpe de papier [54].*

L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose. Elle est composée de polysaccharides, différents de la cellulose, qui restent associés à la cellulose après avoir retiré la lignine. L'hémicellulose diffère de la cellulose sur trois points : (1) les sucres qui la composent sont différents du glucose, (2) se sont des polymères branchés, (3) le degré de polymérisation est 10 à 100 fois plus petit que la cellulose native. L'hémicellulose est un groupe de polysaccharides amorphes qui sert de colle entre la lignine et la cellulose. Elle se dissout dans les solutions alcalines mais est insoluble dans l'eau. Néanmoins elle est plus facilement hydrolysable dans les acides que la cellulose. L'hémicellulose est divisée en trois groupes en fonction des sucres qui la composent, leurs proportions dépendent de l'espèce étudiée. Les plus représentés sont les xylanes. [55, 56]

<sup>2</sup> La cellulose microcristalline correspond aux cristallites de cellulose. Les zones amorphes ont été retirées par traitement chimique.

La lignine n'est pas un polysaccharide. Elle est néanmoins citée dans ce paragraphe car elle est étroitement liée à la cellulose. C'est un polymère hydrocarboné complexe en trois dimensions portant des fonctions aliphatiques et aromatiques. La lignine est totalement amorphe et hydrophobe. Elle donne de la rigidité aux végétaux, car elle imprègne les chaînes de polysaccharides pour les maintenir ensemble. Son hydrophobicité protège la plante des attaques chimiques. [55]

### L'amidon

L'amidon est la réserve d'énergie principale des végétaux. Il est présent dans différentes parties végétales telles que les racines, les tubercules et les graines. L'amidon natif forme des granules de différentes formes et tailles selon la source botanique (Figure 1. 8) [57, 58].

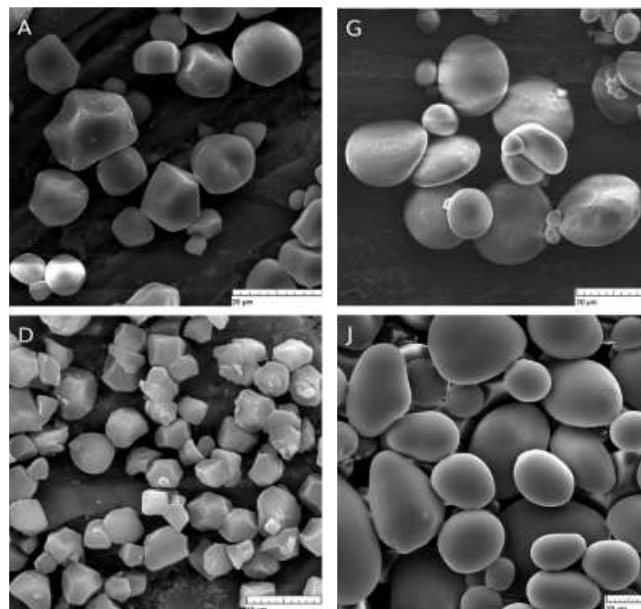


Figure 1. 8 : Granules d'amidon natifs observés au microscope électronique à balayage (A : maïs ; D : riz ; G : blé ; J : pomme de terre) d'après [59]

Comme la cellulose, l'amidon est composé de polysaccharides homopolymères du glucose mais dont les unités glucoses sont liées par des liaisons  $\alpha$  (1, 4). C'est-à-dire qu'il n'y a pas de rotation dans le plan du glucose. Cette particularité fait que l'amidon ne se structure pas en fibres mais en granules dont la structure interne est en forme d'oignon. Deux polysaccharides sont présents dans l'amidon : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polymère linéaire long, alors que l'amylopectine est un polymère ramifié. Chacune des branches des deux polymères s'organise en hélice (Figure 1. 9).



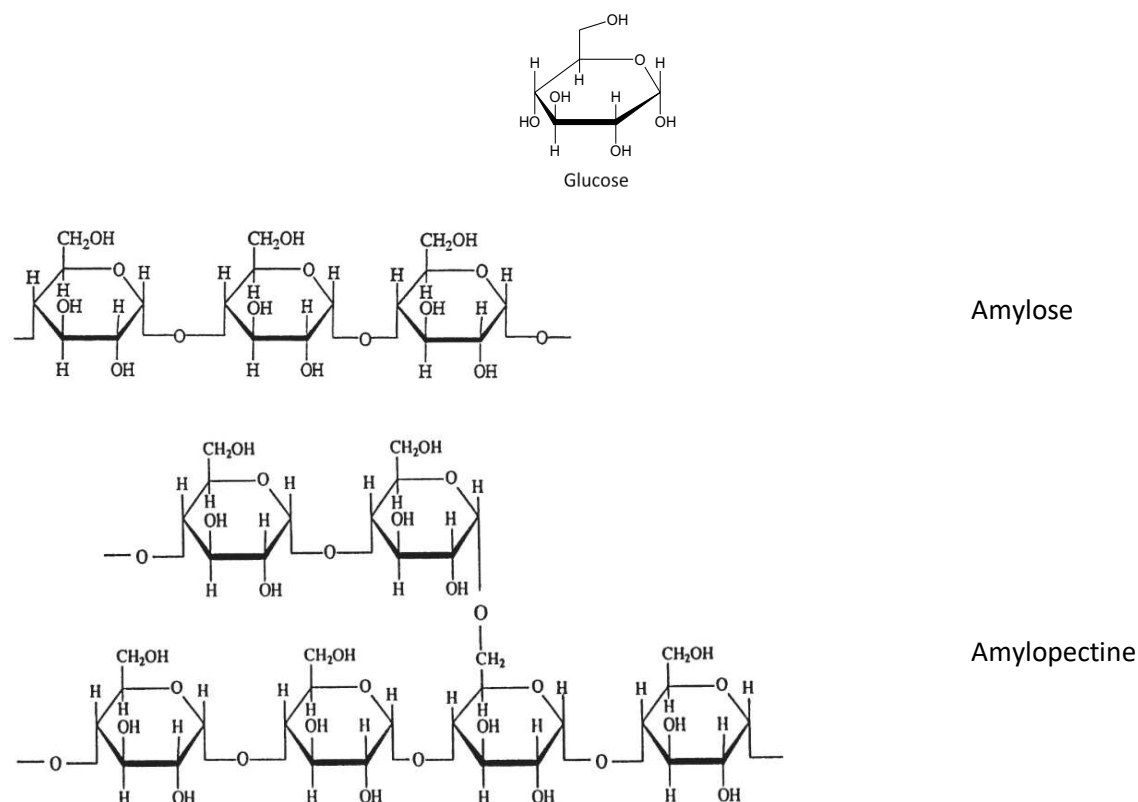


Figure 1. 9 : Formes conformationnelles du glucose, de l'amylose et de l'amylopectine

Les quantités d'amylose et d'amylopectine sont variables en fonction de l'origine botanique de l'amidon (Tableau 1. 6). Ainsi, la teneur en amylose dans l'amidon varie généralement entre 20 et 30% alors que l'amylopectine varie entre 70 et 80%. Certains amidons sont modifiés pour que la quantité d'un des polymères tende vers 0% comme pour l'amidon de maïs cireux qui contient environ 99% d'amylopectine [57, 58, 60–62].

Source	Amylose % massique	Amylopectine % massique
<b>Maïs à haute teneur en amylose</b>	50-85	15-50
<b>Maïs</b>	26	74
<b>Maïs cireux</b>	1	99
<b>Blé</b>	25	75
<b>Riz</b>	17	83

Tableau 1. 6 : Composition massique en amylose et amylopectine de différents amidons [63]

Pour que les chaînes polymériques interagissent avec un milieu, un procédé de gélification des granules d'amidon est mis en place (Figure 1. 10). Pour cela, la méthode la plus commune est de gélifier les amidons dans un milieu hydraté à des températures supérieures à 60 °C. Cette gélification est irréversible et est dépendante de la quantité d'eau ainsi que de la température. En première étape, les granules gonflent et l'amylopectine est libérée des granules. Ensuite, la poursuite de l'augmentation de la température rompt les liaisons hydrogènes à l'intérieur des granules pour libérer l'amylopectine. Autour de 100 °C, les chaînes polymériques sont totalement libérées et le refroidissement de la solution les fige pour former des gels plus ou moins organisés. Les chaînes polymériques se réorganisent dans la solution dès leur libération, augmentant la viscosité dans un premier temps puis en la stabilisant une fois le gel au repos. [62, 63]

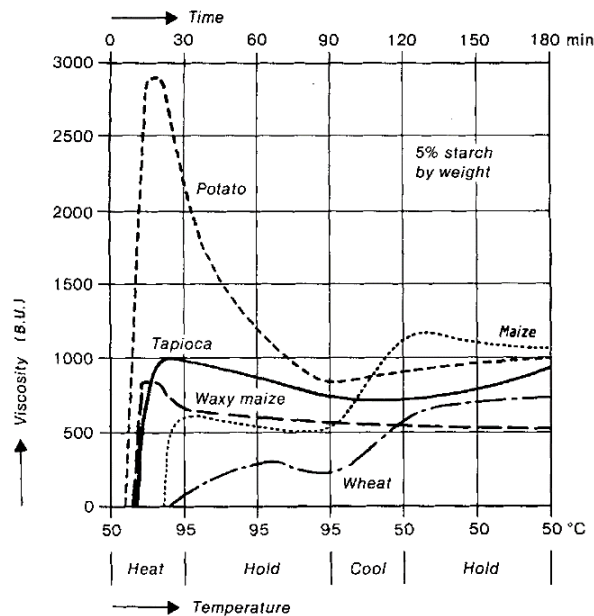


Figure 1. 10 : Évolution des granules d'amidon en fonction de la température, d'après [62]

Les autres polysaccharides : pectine, alginate

Outre la lignine et la cellulose, la pectine a également une influence significative sur les propriétés mécaniques des végétaux [64]. La pectine est un polysaccharide présent dans les parois cellulaires des plantes entourant les fibres de cellulose. C'est un biopolymère séquencé, c'est-à-dire qu'elle comprend une alternance de blocs linéaires et ramifiés. Les unités de sucre dans la structure de la pectine sont principalement du galactose. Parmi les sources végétales de pectine, ce sont les fruits qui en contiennent le plus [65].

Enfin, parmi les polysaccharides, il existe aussi les alginates. Ce sont des polysaccharides produits par les algues brunes [66]. L'alginate de sodium est un copolymère séquencé linéaire comprenant des blocs d'unités de mannuronate liés à des blocs d'unités de guluronate. L'alginate de sodium est soluble dans l'eau et se gélifie lorsqu'il entre en contact avec des ions métalliques chélateurs, tels que les ions calcium et magnésium. Ces deux ions métalliques sont déjà présents dans la terre et, par conséquent, l'ajout d'alginate de sodium à la terre de construction entraînerait la formation d'un gel de liaison à l'intérieur du mélange de terre.

### **1.3.2.2**     *Les lipides*

Les lipides sont des molécules organiques dont la structure est apolaire. Les lipides sont donc hydrophobes. La structure apolaire est caractérisée par une chaîne carbonée. Les lipides utilisés en construction terre, sont issus principalement de végétaux sans transformation après extraction, comme l'huile de lin et le beurre de karité. [6]

L'huile de lin est connue pour protéger les surfaces en terre contre l'eau. De plus, l'huile de lin polymérise sous l'influence de la chaleur et du soleil [67]. Ces propriétés permettent au biopolymère créé de former une structure 3D protectrice à l'intérieur de la terre.

### **1.3.2.3**     *Les protéines*

Les protéines sont des macromolécules dont les unités de base sont les acides aminés. Les protéines ont donc des fonctions chimiques acides et aminées qui sont dépendantes du pH, les protéines sont donc des molécules amphotères. Les protéines communément utilisées en construction terre sont la caséine, l'ovalbumine, l'albumine de sang d'animaux ou le gluten. [6]

La caséine est une protéine du lait et est utilisée comme agent de revêtement de la terre. Il s'agit d'une phosphoprotéine globulaire qui est insoluble dans l'eau [68]. Dans les recettes traditionnelles, le pH du lait est diminué en utilisant de l'ammonium ou en ajoutant des ions [69, 70]. La caséine forme alors un gel, qui est ensuite utilisé comme colle ou comme agent de revêtement pour les surfaces en terre.

### 1.3.2.4 *Les tannins*

Les tannins comme la lignine sont des polyphénols. La structure des tannins varie selon la source botanique et des conditions de croissance du végétal. Après solubilisation dans l'eau, l'acide tannique est utilisé comme agent de revêtement pour les surfaces en terre. L'acide tannique forme des complexes avec les ions métalliques, créant ainsi des charges négatives fonction du pH ou des argiles dispersées. Les tannins modifient le comportement du matériau terre car l'agencement des particules de terre est fonction de la composition de la terre et de la nature du tannin. [71–73]

## 1.4 Renforcement de biopolymères par des argiles

Les études du renforcement mécanique de la terre par des biopolymères sont nombreuses et montrent des différences de comportement suivant la composition de la terre ou du biopolymère. Il est souvent noté que suivant la nature de l'argile, un biopolymère ou l'ajout organique n'a pas la même influence sur les propriétés mécaniques. Néanmoins, les interactions entre les argiles et les biopolymères sont très peu étudiées. Le rapport classique entre ces deux composés est en moyenne autour de 95 :5 à 99 :1 massique.

En revanche, en changeant de domaine de recherche, des études sur les interactions entre les argiles et les biopolymères existent mais pour des ratios inversés. Cette section s'attache donc à présenter ce qui a été observé et mesuré pour des ratios argiles/biopolymères autour de 1 :99 à 5 :95. Néanmoins, les résultats présentés dans la suite de ce paragraphe ne seront pas transposables tels quels à la construction en terre mais donneront des pistes d'investigation. De plus, nous nous attacherons à décrire des études réalisées avec des amidons et des celluloses car ce sont les biopolymères étudiés en détail dans les chapitres 2, 3 et 4.

### Amidons

L'amidon est particulièrement étudié pour le développement de films plastiques biodégradables, notamment pour le domaine de l'emballage alimentaire. Les films sont fragiles et perméables à la vapeur d'eau. La solution technique pour pallier ces problématiques est d'utiliser une argile exfoliée. [74–77]

Liu et al. [75] ont montré la présence de liaisons hydrogènes entre l'amidon et une montmorillonite sodique exfoliée par du glycérol. En effet, après analyses FTIR, il en résulte un

décalage des bandes de vibration des groupements hydroxyles de la montmorillonite, ainsi que de l'amidon. Ce résultat est confirmé par Mbey et Thomas [77] qui ont travaillé sur le duo kaolinite/amidon. La kaolinite a été préalablement exfoliée avec du glycérol permettant l'intercalation des chaînes d'amidon entre les feuillets. La présence de la bande de vibration à  $1383\text{ cm}^{-1}$  est le témoin de l'adsorption de l'amidon à la surface de la kaolinite (Figure 1. 11).

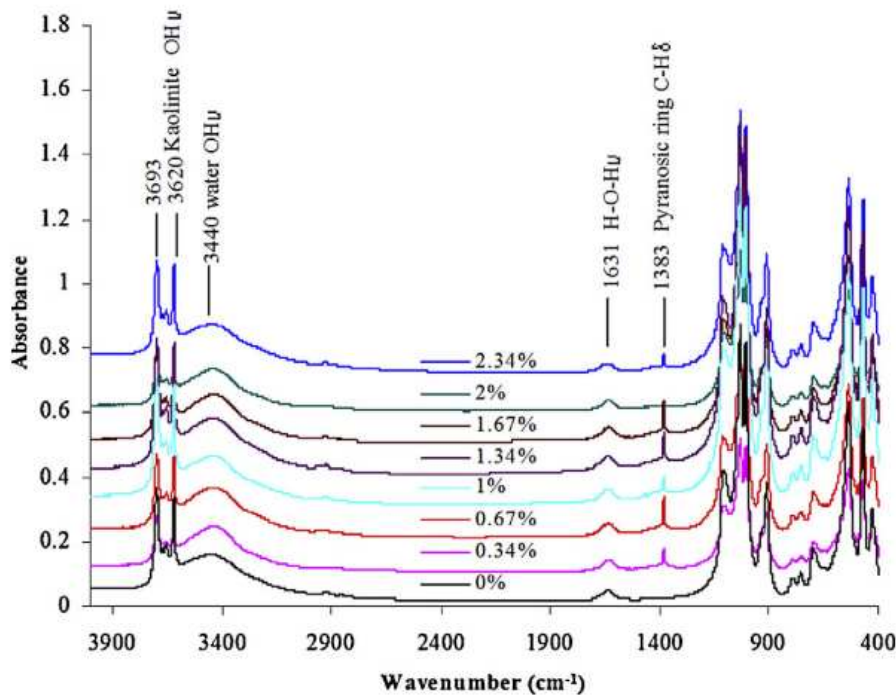


Figure 1. 11 : Spectres FTIR de nanocomposites de kaolinite/amidon à différentes teneurs en amidon, d'après [77]

## Celluloses

Le duo argile/cellulose peut être utilisé pour différentes applications telles que le papier ou l'emballage alimentaire par exemple. Le développement d'emballage alimentaire avec de la cellulose utilise en général des micros ou nano fibrilles de cellulose. Les argiles utilisées sont usuellement la montmorillonite ou la kaolinite qui sont préalablement exfoliées pour favoriser leur dispersion dans la cellulose. L'ajout d'argile est motivé par la réduction des coûts ainsi que pour améliorer les propriétés mécaniques, l'imperméabilité aux gaz et rendre ignifuge. [78–81]

Wang et al. [78] ont montré la création de liaisons hydrogènes entre la cellulose et la montmorillonite pour des mélanges de 5 à 20% en masse d'argile par rapport à la cellulose. Pour cela,

ils ont utilisé la spectroscopie infrarouge (Figure 1. 12). Ils observent le décalage de la bande de vibration des hydroxyles de 3377 à 3427  $\text{cm}^{-1}$  en faveur d'une liaison hydrogène. Cette bande devient plus fine avec l'ajout de montmorillonite indiquant que cette liaison est plus forte. Enfin, la bande à 840  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison Al – O – C, c'est-à-dire à la liaison entre l'aluminium de la montmorillonite et les hydroxyles de la cellulose par liaison hydrogène.

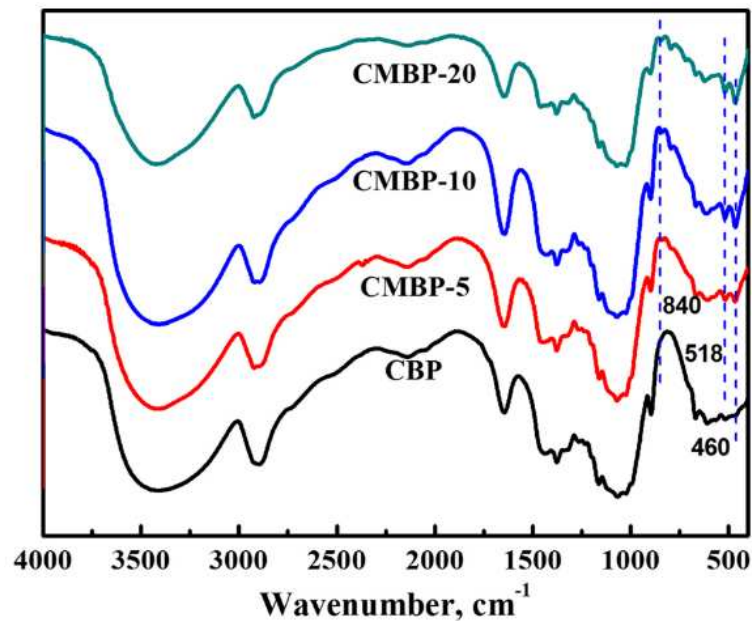


Figure 1. 12 : Spectres infrarouge de bioplastique de cellulose (CBP) et de bioplastiques de cellulose/montmorillonite, d'après [78]

#### Combinaison amidons /celluloses

Enfin, il existe aussi des bioplastiques d'amidon renforcés par des argiles et de la cellulose, ou dans l'industrie papetière des renforcements de la cellulose par des argiles combinées à de l'amidon [82, 83]. L'ajout de cellulose permet d'augmenter la résistance à la traction, le module d'Young, de diminuer la susceptibilité à l'humidité et d'améliorer la transparence des bioplastiques. La Figure 1. 13 [82] montre que l'ajout seul de cellulose (CS/3CNF) double le pourcentage de déformation du film d'amidon (CS) alors que l'ajout seul de montmorillonite (CS/3MMT) augmente légèrement le pourcentage de déformation. En revanche, l'utilisation combinée de cellulose et de montmorillonite dans le film d'amidon (CS/3CNF/3MMT) augmente significativement à la fois la résistance à la traction du film et sa capacité à la déformation.

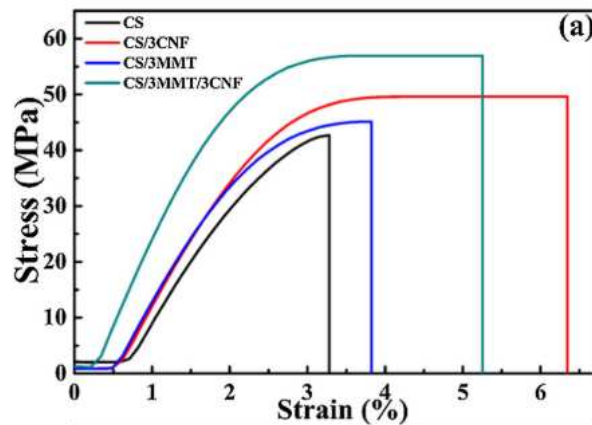


Figure 1. 13 : Courbes d'élongations à la rupture d'un film d'amidon (CS), de films binaires amidon/nanocellulose (CS/3CNF) et amidon/montmorillonite (CS/3MMT), et d'un film ternaire amidon/nanocellulose/montmorillonite (CS/3MMT/3CNF), d'après [82]

De plus, Li et al., [82] retrouvent les interactions décrites précédemment mais dans le mélange ternaire amidon/ montmorillonite/ nanofibrilles de cellulose (Figure 1. 14). Ils confirment la présence de liaisons hydrogènes entre chacun des 3 produits, notamment par le décalage des bandes à 2925 vers 2984  $\text{cm}^{-1}$ , 1149 vers 1131  $\text{cm}^{-1}$ , et 3340  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1598  $\text{cm}^{-1}$  confirme une liaison hydrogène entre l'amidon et les nanofibrilles de cellulose. De plus, la disparition de la bande à 3622  $\text{cm}^{-1}$  de la montmorillonite montre que les hydrogènes de l'argile sont monopolisés pour une liaison hydrogène. Enfin, l'apparition de la bande à 839  $\text{cm}^{-1}$  est le témoin de la création de la liaison Al – O – C entre l'amidon et la montmorillonite.

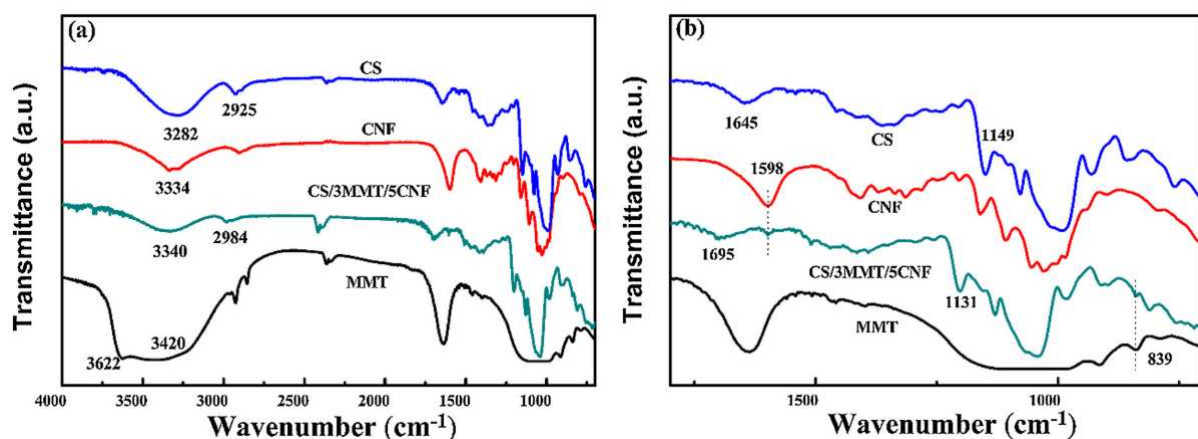


Figure 1. 14 : Spectres infrarouge de la montmorillonite (MMT), des nanofibrilles de cellulose (CNF), de l'amidon (CS) et du mélange ternaire, d'après [82]

## 1.5 Conclusion du chapitre

Cette revue de l'état de l'art montre qu'il y a un enjeu important à valoriser les terres d'excavation en zone urbanisée. La principale problématique est celle induite par la variabilité de la composition de la terre qui impose d'adapter à chaque lot le renforcement mécanique et la stabilisation adéquate. Cette contrainte technique est source d'une très grande variabilité sur les propriétés finales du matériau, rendant complexe l'identification d'un additif amélioratif. L'industrialisation du procédé est donc limitée et les programmes constructifs sont rendus aléatoires. Pour cela, il est préférable de s'intéresser à une consolidation à partir d'additifs biosourcés dont les capacités de renforcement mécanique existent déjà. La consolidation par des additifs biosourcés est variable en composition. En effet, on observe une grande variabilité de terres utilisées et d'additifs sans que l'un soit préalablement adapté à l'autre. Dans un objectif de compréhension des mécanismes de renforcement mécanique et d'optimisation, nous nous sommes intéressés au système inversé où l'argile renforce un biopolymère mettant en évidence la présence de liaisons hydrogènes entre les argiles et les biopolymères.

Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est d'identifier les mécanismes de consolidation de la terre crue par les biopolymères afin de proposer des solutions de renforcement mécanique. Il faudra pour cela s'affranchir de la variabilité des matériaux et travailler sur des mélanges modèles différents de ceux utilisés réellement sur chantier.

Pour répondre à cet objectif, la première étape du travail a été de tester une dizaine de biopolymères, issus des additifs biosourcés utilisés traditionnellement, sur leur capacité à augmenter la résistance à la compression d'une terre commerciale. Les résultats, présentés dans le chapitre 2, ont donc permis de sélectionner deux familles de biopolymères afin d'en étudier leurs mécanismes de renforcement mécanique dans les chapitres suivants.

Dans le chapitre 3 un essai de mesure du seuil d'écoulement des mélanges humides a été développé. La mesure du seuil d'écoulement est importante car elle renseigne sur l'énergie à appliquer pour mettre en forme un mélange humide. Ainsi, le seuil d'écoulement permettra d'affiner le choix de la solution de renforcement mécanique à l'état sec. En effet, un renforcement mécanique idéal ne modifie pas l'énergie de mise en forme du mélange initial.

Ensuite, les chapitres 4 et 5 ont permis d'étudier séparément les deux familles de biopolymères sélectionnées dans des mortiers d'argiles naturelles. Ces études ont été faites de l'échelle de



l'éprouvette à l'échelle des molécules. Pour cela, le seuil d'écoulement des mortiers et leur résistance à la compression après moulage et séchage ont été mesurés. A partir de ces résultats, une étude de la microstructure a été menée par porosimétrie mercure et microscopie électronique à balayage. Ces mesures ont été complétées pour un des biopolymères par une étude de spectroscopie RMN.

Pour finir, le dernier chapitre proposera un retour à l'échelle du mur de terre. Des murs en terre crue ont été construits en utilisant les deux biopolymères sélectionnés. Une méthodologie de suivi de la durabilité des murs a été mise en place, dont le but est d'évaluer l'évolution des murs face aux variabilités climatiques. Le suivi mis en place sera poursuivi après thèse. De plus, la thermophysique des briques constitutives a été étudiée dans le cadre d'un stage de Master 1.



## Chapitre 2. Effets des biopolymères sur les propriétés mécaniques d'une terre de construction

L'objectif de la thèse est d'étudier le renforcement mécanique du matériau terre crue par des biopolymères en s'affranchissant de la technique constructive et de la variabilité de la composition de la terre. Comme vu dans le chapitre 1, de nombreux biopolymères peuvent participer au renforcement mécanique de la terre crue. Ainsi, ce premier chapitre expérimental se concentre sur la mesure de l'évolution de propriétés mécaniques de briques de terre crue après ajout de biopolymères.

Une dizaine de biopolymères, identifiés comme composés actifs dans les additifs biosourcés, a été sélectionnée à partir des techniques traditionnelles. Les biopolymères identifiés sont majoritairement issus d'additifs biosourcés végétales tels que la cellulose, l'amidon, la lignine, l'acide tannique, la pectine, l'huile de lin et l'alginate de sodium. Enfin, la caséine est le seul additif biosourcé de source animale qui a été testé.

Les biopolymères ont été testés en mélange à une terre commerciale. Des briques cubiques préparées en s'inspirant du procédé des adobes ont été préparées. Le procédé des adobes a été choisi pour sa praticité à mettre en place au laboratoire pour évaluer l'influence des biopolymères sur la terre. Après séchage, on mesure par la mesure de la résistance à la compression et du module élastique que chaque nature de biopolymère influence différemment le comportement mécanique de la terre. Ainsi, certains des biopolymères augmentent la résistance tandis que d'autres la diminuent.

Ce chapitre comporte un article publié dans le journal *Recent Progress in Materials* en juillet 2021 [84] qui détaille l'effet de dix biopolymères sur la résistance à la compression, le module élastique et sur la déformation de briques de terre crue. L'article reprends l'intégralité des résultats obtenus pour cette partie de la thèse et détaille la composition et la préparation des échantillons. Les résultats conduisent à la sélection des familles des amidons et des celluloses comme biopolymères d'étude pour la suite de la thèse. Enfin, la fin du chapitre comporte des résultats complémentaires illustrant le développement de l'essai de compression au laboratoire.

# Influence of Biopolymers on the Mechanical Behavior of Earth-Based Building Materials

Julia Tourtelot, Ann Bourgès, Emmanuel Keita

## **Abstract.**

Currently, the largest among the earth excavation sites in Europe are located in the Paris region. The soils excavated from these sites are often considered waste and are not valorized. With an increasing focus on sustainable development, the demand for low-carbon building materials is rising. Although construction using raw earth is a vernacular technique, the diversity in the behavior of the raw earth building materials warrants better control of their mechanical properties. The construction techniques differ depending on the location of the site, the composition of the earth, and the stabilizers used. Plant-based fibers and compounds extracted from plants are commonly used for reinforcing raw earth. Since such byproduct solutions have been developed worldwide, they differ significantly, and it becomes difficult to set a benchmark. The majority of the reported studies have directly used organic waste, rendering it difficult to characterize the material and extend the obtained results to other contexts. In order to reduce these variabilities, it becomes important to study the reinforcement of earth-based building materials with biopolymers that constitute the active molecules of the bio-based solutions. In the present study, different biopolymers derived from various vernacular techniques were utilized to increase the compressive strength of the construction soil collected from the Paris region. It was revealed that cellulose fibers and wheat starch increased the compressive strength of the earth from 3.5 MPa to 5.5 MPa and 4.5 MPa, respectively. In addition, the interactions of these biopolymers with clay were analyzed. The biopolymers identified as suitable for use in construction materials in the present study are widely available as wastes from paper, agricultural, or agro-food industries. These identified biopolymers would contribute to the development and standardization of construction using earth-based building materials.

## 2.1 Introduction

The increasing focus on sustainable development has led to high demand for low-carbon building materials. A simple solution to this is to reduce the quantity of cement in the building materials and replace it partially with industrial co-products or other binding materials such as clay [21, 28, 45, 85]. The Paris region currently has the largest earth excavation sites in Europe [86], and the soils excavated from these sites are considered waste and are not valorized. These soils could be used in construction as components of building materials. Construction using raw earth is a vernacular technique. Different methods are used depending on the location, the composition of the earth, and the stabilizers available. For instance, the building material could be compressed, filled with fibers, or poured [7, 87–91].

The diversity in the composition and behavior of raw earth warrants control of its mechanical properties [19, 20]. This objective could be achieved using two approaches. The first approach is earth stabilization using an inorganic material, such as cement or lime. However, this stabilization approach modifies the building material and might consequently increase its carbon footprint [21, 23–27]. The second approach is to stabilize the earth organically using various organic additives from wastes or byproducts, depending on the availability at/close to the construction. Plant-based fibers, animal fibers, and compounds extracted from plants are commonly reported for use in raw earth reinforcement [6, 28, 30–34, 92].

Various low-carbon solutions have been developed worldwide, which results in significant differences among the solutions, rendering it difficult to set a benchmark. The majority of the reported studies have directly used organic waste, due to which it becomes difficult to characterize the building material and extend the results to other contexts. In order to reduce such variabilities, it becomes important to study the reinforcement of earth-based building materials with biopolymers that serve as the active molecules of these bio-based solutions. However, it should be ensured that these biopolymers do not influence the environmental footprint (LCA) of the material. The biopolymers from organic sources, such as agricultural byproducts, are best suited for the purpose. Such biopolymers would contribute immensely to the development and standardization of the earth-based construction industry.

In this context, the present study aimed to analyze the influence of different biopolymers derived from vernacular techniques on the compressive strength of the construction soil collected from the Paris region. The bio-based additives from known solutions were identified, and the influence of the extracted biopolymers on the mechanical behavior (compressive strength, critical strain, and elastic modulus) of the construction soil was measured quantitatively. Furthermore, the interactions of these biopolymers with clay were also analyzed.

## 2.2 Selection of Biopolymers

In the present study, biopolymers are defined as the high-molecular-weight molecules extracted from bio-based additives. Relevant biopolymers were identified based on the referencing of traditional recipes reported by the PaTerre+ project group, funded by the French Ministry of Culture and Communication [5, 6], which documents 29 traditional recipes used across the world for the stabilization of raw earth using biopolymers. All these recipes involve the use of local organic resources, which are mostly waste, byproducts, or residues from agriculture and available locally around or close to the construction site [31–33, 44, 92]. These biopolymers could be from plants, plant byproducts, algae, or animal sources. Biopolymers are classified into four major categories - polysaccharides, lipids, proteins, and complex molecules. According to reports, these biopolymers appear to improve the properties of raw earth.

With the objective of developing sustainable constructions using raw earth, in the present study, biopolymers rather than complete plants were used for improving the mechanical properties of the construction earth [21, 45]. In total, ten biopolymers, covering all four major categories, were selected, including six polysaccharides, one lipid, one protein, and two complex molecules.

Polysaccharides are the most frequently occurring biopolymers in nature. These are composed of sugar units. Cellulose is a ubiquitous polysaccharide, composed of  $\beta$  (1, 4) linked D-glucose units linked in a linear chain. At the molecular level, cellulose comprises helix and fiber arrangements. These two levels of arrangement are stabilized by the hydrogen bonds formed between the numerous OH groups present in the structure. In plants, these fibers are held together by lignin. Polysaccharides exist in varying degrees of purity, crystallinity, and dimensions depending on their botanical source and the mechanical and chemical treatments employed for their extraction [50–52].

Cellulose fibers constitute the main component of wood. In order to improve the mechanical and chemical resistance of wood, cellulose bonds with hemicellulose and lignin mainly. Hemicellulose is a branched polymer comprising xylose sugar and is difficult to separate from other wood components. The average lignin content in wood is 20%. In the present study, cellulose fibers subjected to alkali treatment for lignin removal were selected and were designated as "**alpha-cellulose**" [93]. Moreover, lignin alone was also used in the construction earth used in the experiments. **Lignin** is an amorphous and hydrophobic biopolymer [64, 94]. Lignin is not a polysaccharide and rather a complex molecule that is highly branched. The major units in lignin are coniferyl alcohol, sinapyl alcohol, and paracoumaryl alcohol.

One of the purest forms of cellulose fibers (99% purity) is present in cotton, and it does not contain lignin. In the present study, two forms of cellulose were selected. One form had been subjected to a few processing steps and was designated as "**cotton cellulose**". The other one had been treated to preserve only the crystalline fraction of the fibers and was designated as the "**microcrystalline cellulose**" or " $\mu$ -cellulose" [95, 96].

Besides lignin and cellulose, pectin also has a significant influence on the mechanical properties of plants, and this influence varies with the plant species (32). **Pectin** is a polysaccharide present in the plant cell walls surrounding the cellulose fibers. Pectin is a block biopolymer, i.e., it comprises alternating linear and branched blocks. The sugar units in the pectin structure are mainly galactose. Among the plant sources of pectin, fruits contain the highest pectin content. Therefore, apple pectin was selected for use in the present study and is, hereafter, referred to as "**pectin**" [65].

Traditional recipes for earth-based construction materials often include starch, which is also present in certain agricultural products. Similar to cellulose, starch is also a polysaccharide, which comprises glucose units linked with  $\alpha$  (1, 4) bonds. Starch does not form fibers and is present mainly in cereals and tubers. Starch serves as an energy source for plants, animals, and humans. In plants, starch is present in the form of granules of different shapes and sizes depending on the botanical source. These granules have an onion-like structure internally, with each layer comprising two constituent polysaccharides - amylose and amylopectin. Amylose is a long linear biopolymer, and amylopectin is a branched biopolymer. In the present study, **wheat starch** was selected as it has been used in traditional recipes based on flour glue. Traditionally, the granules crack in boiling water, following, which the polymeric chains gel as the temperature decreases [57, 58, 60–62].

Finally, among the polysaccharides, **sodium alginate** produced by brown algae was selected and designated as "**Na-alginate**" [66]. In Japan, sodium alginate is mostly used for producing smooth coatings. Sodium alginate is a linear block copolymer comprising blocks of mannuronate units linked with blocks of guluronate units. Sodium alginate is soluble in water and gels when it comes in contact with chelating metallic ions, such as calcium and magnesium ions. These two metallic ions are already present in the earth and, therefore, the addition of sodium alginate to the construction earth would result in the formation of a linking gel inside the earth mix.

Furthermore, **bovine casein** was selected as the protein and is designated as "**casein**" hereafter. Bovine casein is isolated from milk and is used as a coating agent for earthen surfaces. It is a globular phosphoprotein that is insoluble in water [68]. In traditional recipes, the milk pH is decreased using ammonium or by adding ions [69, 70]. This causes the casein protein to form a gel, which is then used as a glue or a coating agent for earthen surfaces. In the present study, the aqueous solution of casein was used with sodium hexametaphosphate (NaHMP) for promoting gel formation [97–99].

In the lipid category, **linseed oil** was selected. Linseed oil is hydrophobic in nature and, therefore, known to protect the earth against water. Therefore, it is generally used as a coating agent for earthen surfaces [67]. Moreover, linseed oil polymerizes under the influence of heat and the sun. These properties enable this novel biopolymer to form a protective 3D structure inside the construction earth.

Finally, the last biopolymer selected was **tannic acid** from the category of complex molecules. Similar to lignin, tannins are also present in wood. Both tannins and lignin are polyphenols. The structure of tannic acid varies with its botanical source and the different growing conditions of the plant. After solubilization in water, tannic acid is used as the coating agent for earthen surfaces. Tannic acid forms complexes with metallic ions, thereby creating negative charges in the function of pH or dispersing clays. Tannins modify the behavior of the earthen material as the arrangement of earth particles is a function of the earth's composition and the nature of the tannin [71–73].

Finally, the ten biopolymers selected were mixed in the earth mortar to produce adobe-like bricks. The proportion of each biopolymer was adjusted according to the traditional recipes and the literature. Vegetal fibers are used extensively and in huge quantities in earth-based building materials. Therefore, in the present study also, cellulose and lignin were added to the mortar mixes, each at a concentration of 10% of the construction earth. On the contrary, the other biopolymers are usually



added in smaller quantities as they may form gels or due to their higher reactivity. Therefore, in the present study, casein was used at 5% of the mass of the earth, while the other biopolymers in the traditional recipes (pectin, wheat starch, sodium alginate, linseed oil, and tannic acid) were added at 1% each. All the mortar proportions are detailed in section 3.2.

## 2.3 Materials and Methods

### 2.3.1 Materials

#### 2.3.1.1 *Inorganic Materials*

In the present study, earth collected from the "Briqueterie deWulf" in the Paris region in France was used after mixing with sand to limit shrinkage and avoid cracks during drying.

This earth contained approximately 9% clay, which is defined as the soil containing particles of size under 2  $\mu\text{m}$ . The grain size distribution of the earth used is plotted in Figure 2. 1. The XRD diffractogram revealed that the clays present in the earth were smectites, vermiculites, illite, and kaolinite (Figure 2. 2 and Tableau 2. 1). The main clay was illite, accounting for 7% of the earth. The Atterberg limits and the cation exchange capacity (CEC) of the pure samples of these clays are presented in Tableau 2. 2. The CEC, in milliequivalents per 100 g of dry solid, was measured through exchange with cobalthexamine, the liquid limit was determined using the conventional method proposed by Casagrande, and the plastic limit was determined by rolling out a thread [100]. The sand used was from the "Sablières Palvadeau" in France. It is a naturally rounded sand, with particles of size range 0.315-1 mm (Figure 2. 1).

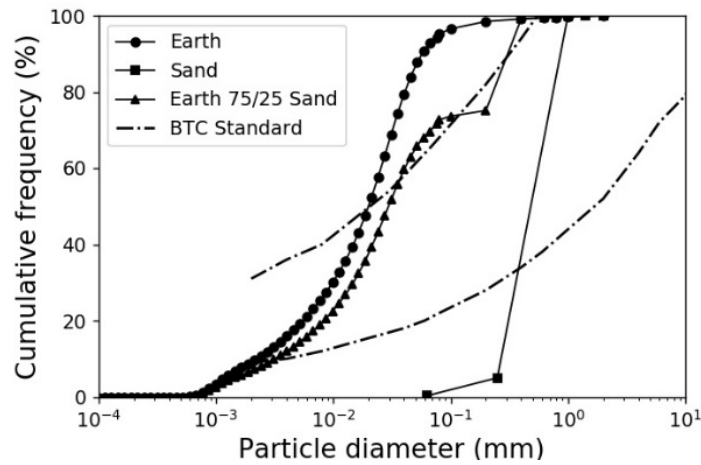


Figure 2. 1 : Cumulative particle size distribution of the earth and the sand, the 75/25 earth sand sample, and the BTC standard [22].

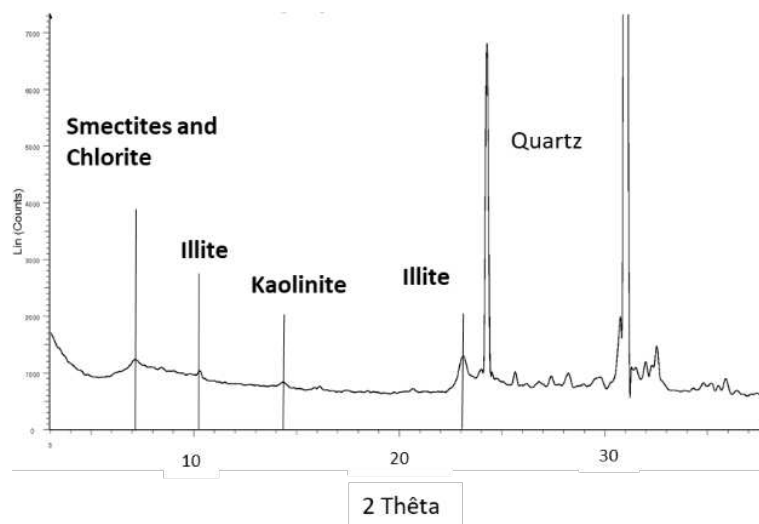


Figure 2. 2 : XRD spectrograph of the earth with the identified constituent minerals.

Clays	Smectites	Illite	Chlorite	Kaolinite
<b>Fraction (%)</b>	Traces	7.0 ±0.7	1.0 ±0.7	0.5 ±0.5

Tableau 2. 1 : Fractions of different clays identified in the earth.

CEC (meq/100 g)	Plastic limit water content (%)	Liquid limit water content (%)
17.9 ±0.5	21.9	35.1

*Tableau 2. 2 : Properties of the earth.*

### 2.3.1.2 Biopolymers

Ten different biopolymers were used in the present study. Nine of these biopolymers, cotton cellulose,  $\alpha$ -cellulose, microcrystalline cellulose, lignin, casein, pectin, wheat starch, tannic acid, and sodium alginate, were purchased from Sigma-Aldrich. The size distribution of these biopolymers was measured in distilled water through either diffusion light scattering or laser granulometry. The median sizes are reported in Tableau 2. 3. Since there were two biopolymers for wheat starch, two particle sizes are reported for it. Prior to conducting measurements, wheat starch was heated at 90 °C in distilled water for a few minutes. Casein was also heated at 60 °C in an 8% aqueous solution of NaHMP. The biopolymer linseed oil, extracted using cold pressing, was purchased from a shop selling organic products. The viscosity of this linseed oil was 43 mPa.s.

Biopolymers	Size (nm)	Biopolymers	Size (nm)
Cotton cellulose	$20 \cdot 10^3$	Pectin	350
$\alpha$ -cellulose	$90 \cdot 10^3$	Wheat starch	7.4 & $35 \cdot 10^3$
$\mu$ cellulose	$30 \cdot 10^3$	Tannic acid	1
Lignin	$10 \cdot 10^3$	Sodium alginate	150
Casein	$100 \cdot 10^3$		

*Tableau 2. 3 : Sizes of different biopolymers in aqueous solution.*

## 2.3.2 Production of Bricks

### 2.3.2.1 *Preparation of Biopolymers*

The literature recommends performing certain preparation steps prior to using biopolymers in earth-based construction. The celluloses, lignin, tannic acid, sodium alginate, and linseed oil were used as received, while the other biopolymers were transformed prior to usage.

Pectin forms a gel when it contacts water. Therefore, for pectin, the preparatory step included simple mechanical agitation in distilled water at the concentration of 2.5% by weight. The gel formed as a result was then used as the mixing water for preparing the mortars.

The molecules constituting wheat starch and casein require being released by heating prior to use in earth-based mortars. Therefore, wheat starch was heated at 90 °C for a few minutes in distilled water at a concentration of 5.8%. Casein was also heated at 60 °C at a concentration of 8.9% in a 0.8% aqueous solution of NaHMP. As the mixtures cooled down, gels were formed. These gels were then used as mixing waters for preparing mortars at room temperature.

### 2.3.2.2 *Production of Samples*

#### Mix Design

The present study aimed to investigate the influence of different vernacular biopolymers on the compressive properties of construction earth. In order to achieve this objective, a reference mortar mix was designed, which had a sand/earth mass ratio of 25/75 for limiting crack formation during drying. The particle size distribution of the sand/earth mix was plotted and is depicted in Figure III - 1 along with the plot for the BTC Standard [22]. Moreover, a water/materials ratio of 20.5% by mass was selected. Biopolymers were added to the reference mix in different proportions, referring to the values reported in the literature [6, 41, 101–103]. Accordingly, the celluloses and lignin were used at 10% by mass [of the construction earth], casein was used at 5%, while the other biopolymers (linseed oil, tannic acid, pectin, wheat starch, and sodium alginate) were used at 1%. Finally, a total of eleven mixes were prepared: one was the reference mix with the earth, the sand, and the distilled water, while the other ten were corresponding to each biopolymer.

### Mortar Mixes

All eleven mixes were prepared by following the same steps. First, the earth and the sand were mixed in a mixing bowl for 30 s using a spatula. Next, the distilled water was poured into the powder mix, followed by stirring in a planetary mixer for one minute at a constant speed of 67 rpm. The mixing was terminated after a minute, and the walls of the mixing bowl were scrapped. Subsequently, another round of mixing was performed at a constant speed of 125 rpm for 30 s. Afterward, the mixtures were allowed to rest for a minimum of 48 h in hermetical beakers. Prior to testing, the prepared mixes were homogenized in the planetary mixer at 67 rpm for 30 s.

Since the biopolymers exist in different forms, each was added at a different step in the process. The celluloses, lignin, tannic acid, and sodium alginate were poured into the bowl at the powder-mixing step, while the pectin gel, wheat starch gel, and casein gel were poured into the mixing bowl at the liquid-mixing step. Finally, the linseed oil was added after the 30 s of mixing of the total mix (earth, sand, and water) at 67 rpm to prevent aggregation of particles and enhance the uniform distribution of the biopolymer.

### Molding and Drying

The mixes were molded inside cubic molds with a diameter of 5 cm. Three cubic bricks were produced for each mix containing a biopolymer. Seven bricks were produced for the reference mix. The bricks were prepared by molding in two successive layers, each layer shocked by ten impacts using a shocking table to reproduce a handcrafted adobe production. The bricks were dried inside the molds in a room with controlled conditions of 20 °C temperature and 60% relative humidity (RH) until they could be unmolded (approximately 3 to 12 days). After unmolding, the bricks were placed in an oven at 30 °C and 20% RH until a constant mass was achieved (approximately one week). The dry density of each brick was calculated using the following equation:

$$\rho_{dry} = m/V, \quad (1)$$

where,  $\rho_{dry}$  denotes the dry density,  $m$  denotes the mass, and  $V$  denotes the volume. The dry density of the reference brick was 1.87 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.3.3 Compressive Test

In the present study, the mechanical behavior was evaluated using only the compressive test. The test was performed using a Shimadzu AUTOGRAPH AGS-X press equipped with a 300 kN force sensor. The surfaces of the dried bricks were flattened using a wood file, and bricks with horizontal and parallel surfaces were obtained. The bricks were compressed at a rate of 1 mm/min [104]. Each test was photographed using a NIKON D300 camera at a rate of one image per second.

The stress is described by the equation below:

$$\sigma = F/A, \quad (2)$$

where  $\sigma$  denotes the stress,  $F$  represents the force, and  $A$  represents the horizontal surface. The compressive strength was considered the maximal stress.

The critical strain was calculated based on the first and last photographs of the fracturing record. Using the ImageJ software, the number of pixels on a median line corresponding to the brick's height was measured for each of the two photos. The critical strain value was calculated using the following expression:

$$\varepsilon (\%) = \Delta l / l_0 * 100, \quad (3)$$

where  $\varepsilon$  denotes the critical strain,  $\Delta l$  represents the difference between the initial and the final height of the brick, and  $l_0$  denotes the initial height of the brick.

Elastic modulus was considered the linear part of the slope of stress as a function of the strain measured from the press experiment. The linear part between 30% and 60% of the maximal stress was considered.

All the result values reported are the means of the values obtained in each compressive test, while the error bars correspond to the 90% confidence interval. Since only two bricks prepared from the sodium alginate mix were tested, the two results obtained are presented in each figure.

## 2.4 Results

The present study aimed to investigate the effect of biopolymers on the mechanical properties of earth-based building materials from vernacular methods. In order to achieve this objective, ten biopolymers were evaluated by mixing them with the construction earth collected from the Paris region. Since all the materials used are natural, particularly the construction earth, there existed an inherent variability due to their origin, which is reflected in the confidence intervals.

The mechanical properties of the building materials were evaluated using a uniaxial compression test. The results of the compressive test revealed that the stress decreased smoothly after reaching its maximum value, which confirmed that the earthen materials' failure was ductile (Tableau 2. 3). Certain additions, such as linseed oil, extended the high-stress plateau to an almost infinite plateau. Moreover, biopolymers could also change the elastic modulus of the materials at a small strain value. For instance, cellulose and linseed oil increased the strain of the material by 1% prior to the break, implying that these biopolymers tend to decrease the elastic modulus. Furthermore, certain biopolymers could maintain the properties of the earth prior to breaking while increasing the maximum strength; for example, wheat starch increased the breaking strength by 1 MPa.

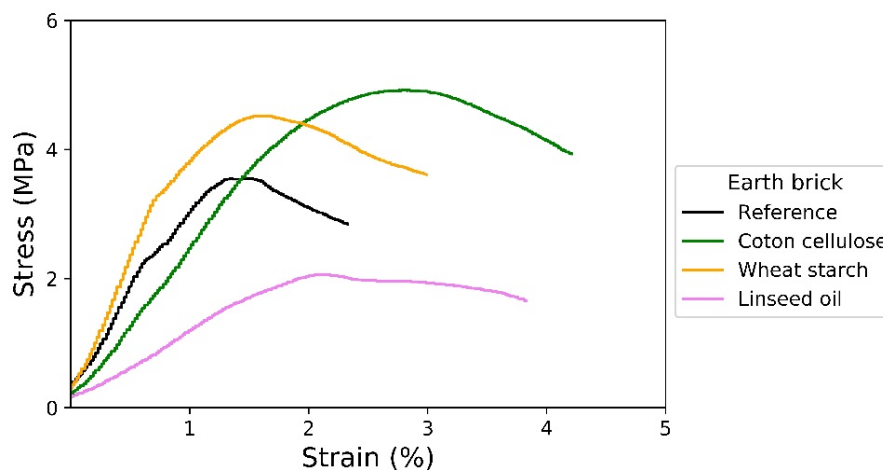


Figure 2. 3 : Stress plotted as a function of strain for selected samples.

The first property of interest was the critical strain of the bricks. Figure 2. 4 depicts the maximum strain as a function of sample composition. In most cases, the addition of the biopolymer did not significantly modify the strain of the material, and the strain value was maintained at approximately 2.5%. Nevertheless, there were variations in the confidence intervals. Most

biopolymers increased the values of these standard deviations; for example, the value was increased up to 2% for alpha-cellulose, cellulose, and linseed oil, compared to the 0.5% value for the reference. On the contrary, lignin and casein decreased the confidence interval value by 0.4% and 0.1%, respectively. The alpha-cellulose biopolymer exhibited a huge [and significant] increase of up to 5.5% in the strain value.

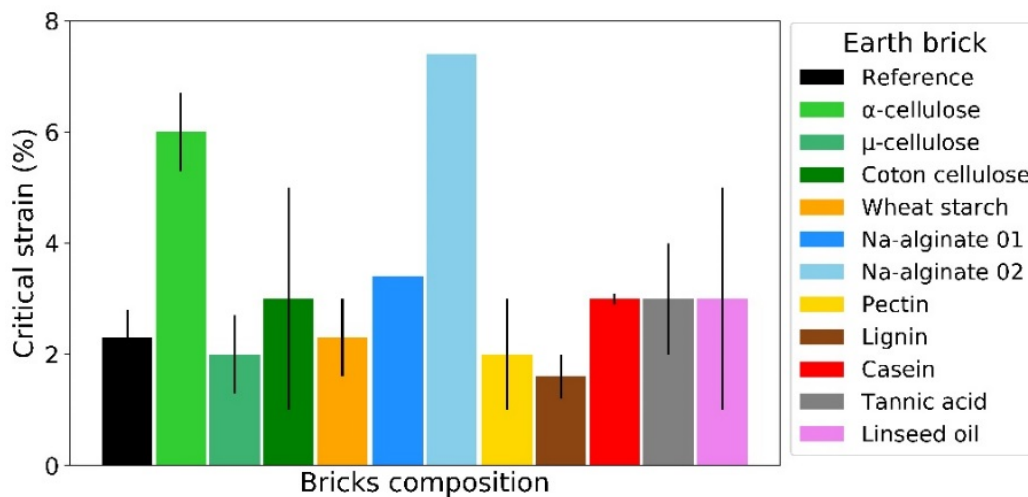


Figure 2. 4 : Critical strain as a function of biopolymer addition for all samples.

The main mechanical property evaluated was compressive strength. Since the value of comprehensive strength varies upon the application of consolidation techniques, this parameter is generally compared based on the dry density value of the material [20, 41]. Figure 2. 5 presents the comparison of these parameters for all the bricks. The dry densities ranged from 1.5 to 1.9 g/cm<sup>3</sup>, with the reference value of 1.87 g/cm<sup>3</sup>. Most biopolymers led to a decrease in the dry density of the brick, except for wheat starch, cellulose, and pectin, which maintained the dry density value close to the reference value. Lignin led to a strong decrease in the dry density value to 1.5 g/cm<sup>3</sup> while maintaining the compressive strength of the brick. It is noteworthy that tannic acid, linseed oil, and casein led to a decrease in the dry density and the fracture strength of the material. Therefore, it could be inferred that in the present study, the compressive strength of the material did not depend on the variation in the dry density of the material.



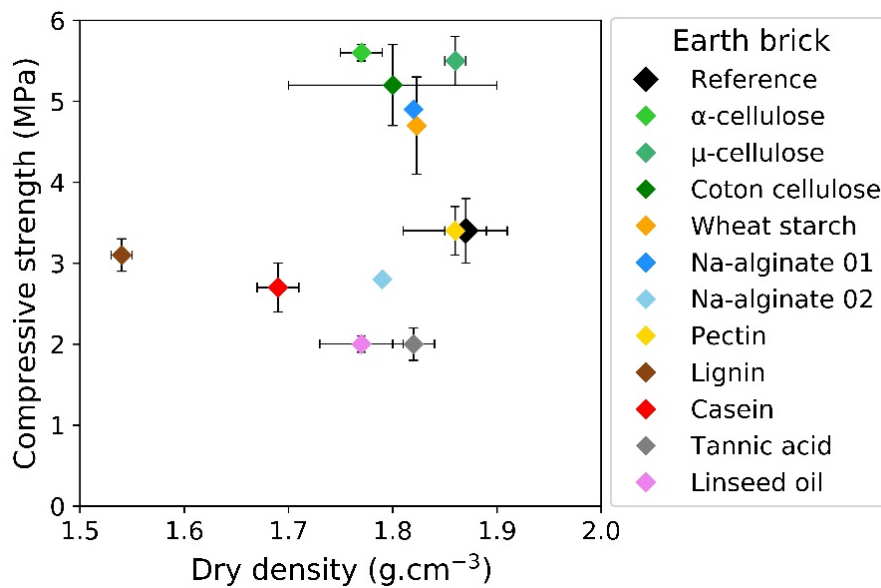


Figure 2. 5 : Compressive strength as a function of dry density for all samples.

The biopolymers evaluated in the present study could be classified as follows: the ones that decreased the compressive strength, the ones that maintained the comprehensive strength, and the ones that increased the comprehensive strength. Tannic acid, linseed oil, and casein decreased the compressive strength of the material by up to 1 MPa. Sodium alginate, pectin, and lignin exerted little or no effect on the compressive strength, maintaining it at approximately 3.5 MPa. Finally, the celluloses and wheat starch increased the compressive strength to 5.5 MPa and 4.5 MPa, respectively.

The same categories were revealed when elastic modulus values were compared (Figure 2. 6). While tannic acid, linseed oil, and casein decreased the elastic modulus to 100 MPa, the celluloses and wheat starch increased it to 400 MPa. Sodium alginate, pectin, and lignin maintained the elastic modulus at 200 MPa.

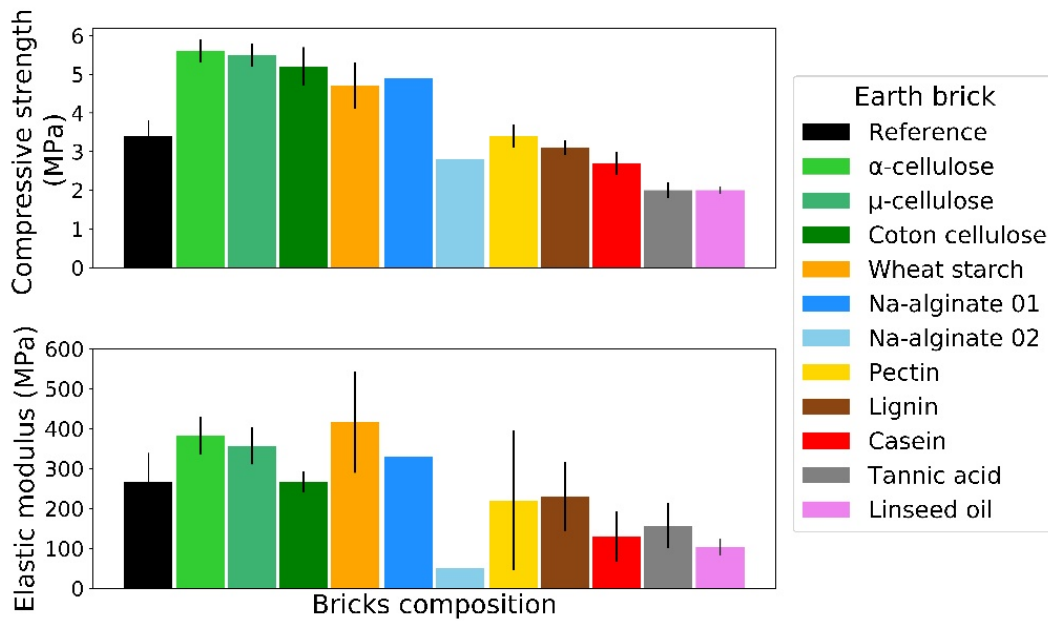


Figure 2. 6 : Compressive strength and elastic modulus as functions of biopolymer addition for all samples.

In summary, tannic acid, linseed oil, and casein weakened the analyzed earthen material while increasing its capacity to deform prior to breaking. On the other hand, sodium alginate, pectin, and linseed oil exerted little or no effect on these mechanical properties. Finally, the celluloses and wheat starch strengthened the studied earthen materials and reduced their capacity to deform prior to breaking. Therefore, it was inferred that the celluloses and wheat starch would enable these earthen materials to support a greater load prior to failure while also limiting their strain under load.

## 2.5 Discussion

The results of the present study revealed that the chemical nature and the structure of biopolymers exert different effects on the mechanical behavior of the earth used in the construction. It was concluded that among the biopolymers used in the present study, the cellulose fibers and wheat starch strengthened the construction earth. It would, however, be interesting to adjust the proportions of other biopolymers to investigate whether that has any enhancement effect on the mechanical behavior. The proportions selected in the present study were close to the ones used in vernacular buildings, and it was assumed that these proportions were efficient. Therefore, it would be interesting to observe the effects of other proportions on the properties of materials.

Cellulose fibers, as waste or a co-product, are quite abundant in France and are available in various forms, such as recycled paper and cardboard, paper byproducts, and agricultural or food processing byproducts, etc. Starch, which is another main component of the agro-food industry, is also abundant in France as a product or co-product [105].

Both cellulose and starch are glucose-based homopolymers, with either alpha or beta covalent bonding. While the beta bonds of cellulose are responsible for fiber organization, the alpha bonds in starch are responsible for maintaining the extended conformation of starch in solution. It was assumed that these differences between the two biopolymers led to different ways of strengthening the earth-based building materials. Indeed, on a macroscopic scale, i.e., in fibers and minerals, an improvement in the mechanical properties of a physical nature might be observed. On the other hand, at the molecular level, i.e., at the level of OH groups in the biopolymer structures and clay surfaces, a physicochemical strengthening of the earth is expected.

The cellulose fibers used in the present study were several tens of  $\mu\text{m}$  in length (Tableau 2. 3). When mixed with earth, these cellulose fibers might have attained the property of distributing the applied stress along their length during compression, thereby conferring a higher load-bearing capacity to the material and then reinforcing it. In addition, the fibers could have completed the particle packing by filling the voids and reducing the number of defects in the material, which would have increased the load-bearing capacity prior to failure. Finally, the hydroxyl groups on the surface of the cellulose fibers could have formed hydrogen bonds with the clay surfaces. These bonds would have increased the adhesion among particles, thereby contributing to the mechanical reinforcement of the construction earth.

Prior to use in earth-based building materials, during the preparation of biopolymers, amylose and amylopectin were released from the starch granules at high temperatures. Amylose is linear and easily dispersed in water, while amylopectin is highly branched and forms a dense 3D network that disperses weakly in water. Therefore, it was assumed that these expanded biopolymers would create a network among the particles within the earth-based building material. As a consequence, during compression, this network would better distribute the stress in bulk. Moreover, due to the numerous hydroxyl groups present, starch would have formed hydrogen bonds with the clay surfaces. These physical and physicochemical properties would have contributed to increasing the compressive strength of the construction earth.

Each biopolymer influences the mechanical properties of the construction earth differently depending on its nature. Moreover, it was assumed that based on the nature of the construction earth, in particular the nature of the clays present, the biopolymers would exhibit a varying influence on the mechanical properties. These different action mechanisms could be tested on mortars composed of pure clays, while varying the botanical sources of the biopolymers as the variations in the size and composition of the biopolymers originate at their botanical source. For instance, one could vary the cellulose/lignin ratio or the length of the cellulose fibers. Complementary studies would allow proposing the ideal sizes and proportions for reinforcing an earth-based building material of a given composition.

Understanding these different mechanisms at different scales requires identifying the physical and physicochemical parts of the construction earth's reinforcement. On the macroscopic scale, one could measure the compressive strength of dry mortar bricks and the yield stress in the wet state [106]. This would enable determining the influence of biopolymers on the mechanics of the dry material and its workability as a building material. On the microscopic scale, one could analyze the pore arrangement of the material through mercury porosimetry in the mode of failure during compression using *in-situ* measurements such as X-ray microtomography. Finally, on the molecular scale, the affinity between the biopolymer and the clays could be determined by measuring their adsorption and detecting the presence of physicochemical bonds using different spectroscopic methods (infrared, Raman, and NMR). These aspects could be considered for future investigations to be conducted in this research area.

## 2.6 Conclusions

The present study aimed to evaluate the effect of using different biopolymers derived from vernacular techniques on the compressive strength of the construction soil collected from the Paris region. Different bio-based additives from known solutions were identified, and then the extracted biopolymers were used for quantitatively measuring their influence on the mechanical behavior (compressive strength, critical strain, and elastic modulus) of the construction soil.

According to the results, cellulose fibers and wheat starch were observed to increase the compressive strength of the construction earth from 3.5 MPa to 5.5 MPa and 4.5 MPa, respectively. Cellulose fibers could increase the construction earth's critical strain depending on its natural source, while wheat starch exerted no impact on the critical strain of the construction earth. Moreover, the

cellulose fibers did not change the elastic modulus of the construction earth, while wheat starch tended to increase it. In conclusion, cellulose and starch enable an earthen material to support greater load prior to failure.

Nonetheless, further investigations focusing on pure materials, i.e., different clays, earth binders, and biopolymers from different sources, are required to understand the mechanisms underlying these strengthening effects. The biopolymers identified as suitable for strengthening the earthen material in the present study are widely available as wastes from the paper, agricultural, and agro-food industries. Therefore, these biopolymers would contribute to the development and standardization of constructions using earth-based building materials.

## 2.7 Résultats complémentaires : développement de l'essai de compression

Dans l'article, l'essai de compression est réalisé après surfaçage des briques pour s'assurer de la planéité et du parallélisme des deux surfaces mises en jeu pendant le test. En effet, au cours de la première étape du séchage, c'est-à-dire quand la brique est encore dans le moule, la surface au contact de l'air se déforme. Plusieurs solutions existent pour préparer des échantillons pour les essais de compression mais nombreuses sont celles qui requièrent l'utilisation d'eau ou qui induisent un grand nombre de vibrations risquant de compromettre l'intégrité des briques de terre [107].

Ainsi, dans un premier temps, nous avons utilisé des lits de sable entre la brique et les plateaux de la presse afin de maximiser la surface de la brique participant à l'essai. Néanmoins, l'utilisation de sable masque une partie du comportement de l'échantillon pendant l'essai et ne permet pas de faire des essais reproductibles. Nous avons utilisé dans un deuxième temps une lime à bois pour préparer les surfaces en les modifiant au minimum et ainsi en limitant les impacts des vibrations sur l'intégrité de l'échantillon.

### 2.7.1 Utilisation de lits de sable

Les briques ont été préparées selon le protocole présenté dans la section 2.3.2.2. En totalité 24 briques tare/sable ont été produites et testées avec lits de sable, seuls les résultats de 11 des briques ont été retenus. En effet, le moulage n'étant pas optimal, les 13 briques restantes n'étaient pas assez homogènes et cubiques pour que leurs résultats de compression soient valables comme celles en exemple sur la Figure 2. 7.



Figure 2. 7 : Briques de terre références ayant été testées avec lits de sable. A gauche, deux briques non retenues. A droite, deux briques retenues.

L'essai de compression a été fait selon le protocole décrit dans la section 2.3.3. La Figure 2. 8 montre une grande disparité de la forme de la courbe contrainte-déformation. Certaines des briques ont subi une augmentation immédiate de la résistance avant de rompre nettement (S02, S06), d'autres présentent un délai avant l'augmentation de la contrainte (S01, S10). Ensuite, on peut observer différents pics de ruptures, qui sont le reflet d'un manque de détection de la rupture du logiciel de la presse. En effet, dès le premier pic visible, les briques étaient rompues. L'essai a dû à plusieurs reprises être arrêté manuellement (S01, S07). Le cas de la courbe S10 est le plus extrême, car la courbe présente un long palier avec l'augmentation de la contrainte, jusqu'à 2% de déformation et aucun pic de rupture n'est lisible sur la courbe alors que la brique a bien rompu pendant l'essai. Finalement, on obtient donc une résistance à la compression moyenne de  $1,7 \pm 0,2$  MPa et un module élastique de  $83 \pm 17$  MPa, avec une confiance de 90 %.

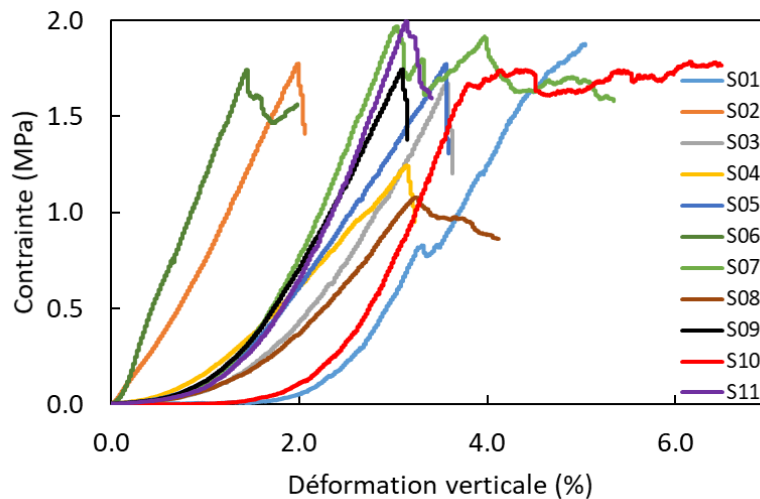


Figure 2. 8 : Contrainte en fonction de la déformation des 11 briques références ayant subi l'essai de compression avec lits de sable.

L'explication de la présence des paliers de déformation en début d'essai est simple. Les paliers correspondent à la mise en place de l'empilement des grains de sable au-dessus et en dessous de la brique. Enfin, la non-reconnaissance de la rupture par l'appareil ainsi que la non-lisibilité sur la courbe de la rupture peuvent être expliquées par un effet tampon créé par les grains de sable. En effet, l'empilement des grains continue de se déformer pendant tout l'essai, dont au moment de la rupture, ce qui crée une dissipation de l'énergie non détectée par l'appareil.

Ainsi avec les lits de sable, il est certes avantageux de ne pas modifier les surfaces des briques pour ne pas les fragiliser mais l'expérience perd en reproductibilité car les courbes ont des profils variables et la rupture est mal détectée par l'appareil et peu visible pour certaines.

## 2.7.2 Surfaçage des briques de terre

Nous venons de montrer que l'utilisation de sable semble masquer le comportement de la brique en terre pendant l'essai. Nous avons donc choisi d'aplanir les surfaces des briques avec une lime à bois. En totalité, 12 briques terre/sable, préparées selon le protocole présenté à la section 2.3.2.2, ont subi l'essai de compression après surfaçage. L'essai de compression a été réalisé selon le protocole décrit à la section 2.3.3.

Grâce au surfaçage et à l'absence de lits de sable, la Figure 2. 9 montre que les courbes de contrainte-déformation ont le même profil. C'est-à-dire dans un premier temps, une mise au contact



rapide entre les plateaux de la presse et la brique inférieure à 0,5% de déformation puis une augmentation de la contrainte linéaire et enfin, une rupture en forme de cloche. Nous obtenons donc une résistance à la compression moyenne de  $3,9 \pm 0,3$  MPa et un module élastique de  $339 \pm 68$  MPa, avec une confiance de 90 %.

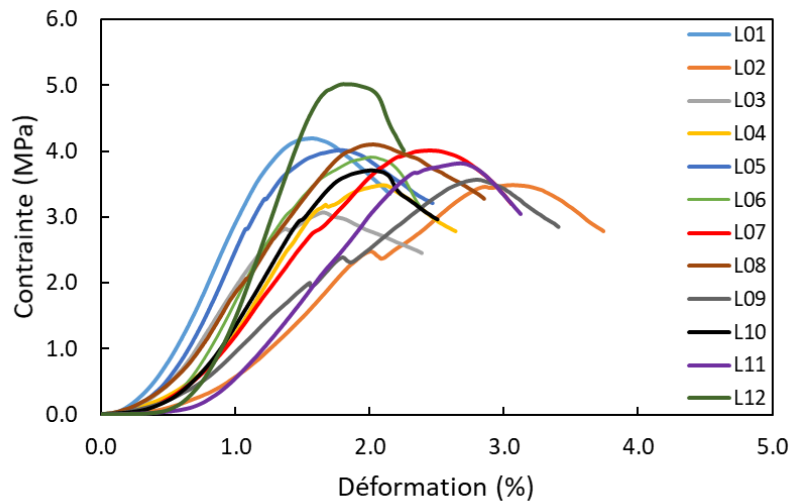


Figure 2. 9 : Contrainte en fonction de la déformation des 12 briques références ayant subi l'essai de compression après limage.

L'absence de lit de sable et le surfaçage de la brique permettent une mesure de résistance à la compression et du module élastique plus élevés et plus précis. En effet, l'intervalle de confiance de la résistance à la compression passe de 24 % à 15 % alors que celui du module élastique passe de 21 % à 20 %. C'est donc cette manière de réaliser l'essai qui a été retenue pour la suite de la thèse.

### 2.7.3 Conclusion sur la préparation des surfaces pour les essais de compression

L'aspect de surface des échantillons est très important pour les essais mécaniques. Il faut dans la majorité des cas s'abstenir d'ajouter un matériau à l'interface entre l'échantillon et la brique au risque de mesurer les propriétés ce matériau aussi. En effet, l'ajout de lits de sable a dispersé l'énergie pendant l'essai au point de masquer la rupture de la brique. Alors qu'une préparation des surfaces en amont par surfaçage et l'absence de sable limite la fragilisation de la brique avant l'essai et améliore la qualité de la compression. Il a été décidé que tous les essais de compression seraient faits en contact direct entre l'échantillon et les plateaux de la presse après surfaçage des surfaces de contact.

## 2.8 Conclusion du chapitre

L'objectif premier de ce chapitre était de sélectionner des biopolymères renforçant une terre de manière significative afin d'en étudier les mécanismes de renforcement mécanique pour la suite de la thèse. Pour cela, une dizaine de biopolymères ont été sélectionnés après une revue de littérature des techniques vernaculaires de construction en terre crue. Ces biopolymères ont chacun été incorporés à une terre commerciale pour former des briques dont les propriétés mécaniques ont été mesurées en compression uniaxiale. Les résultats principaux sont que l'amidon et la cellulose augmentent la résistance à la compression de la terre de 3,5 MPa à 4,5 et 5,5 MPa respectivement. Cette première étape permettra d'approfondir la compréhension des mécanismes de renforcement mécanique de ces deux familles de biopolymères. Enfin en deuxième partie de chapitre, l'importance de la préparation de l'essai de compression a été montré. En effet, afin de s'assurer de la planéité des surfaces, il est préférable de procéder à un limage délicat plutôt que d'utiliser des lits de sable aux interfaces brique – presse.

Afin de comprendre pourquoi l'amidon et la cellulose augmentent les propriétés mécaniques de la terre, la suite de la thèse étudie l'effet de ces deux familles de biopolymères sur des argiles naturelles en fonction de leurs sources botaniques. On montre aux chapitres 4 et 5 que suivant la source botanique du biopolymère et/ou la nature de l'argile, des résultats mécaniques différents sont obtenus.

La méthodologie de la thèse est basée principalement sur l'étude du matériau en tant que tel et non l'étude de la technique constructive. Néanmoins, en plus d'avoir des effets sur la terre à l'état sec, les biopolymères peuvent modifier la consistance du matériau terre à l'état humide et ainsi influencer la technique constructive ou le mode d'application envisagés. Ainsi, une partie du travail de thèse s'est intéressée aux modifications rhéologiques apportées par l'ajout de biopolymères. Ce travail a fait l'objet du chapitre suivant qui propose un nouvel essai simple et rapide de caractérisation du seuil d'écoulement adapté aux matériaux argileux.



# Chapitre 3. Développement d'un essai chantier pour mesurer le seuil d'écoulement des terres de construction : le plongeur à poids

Le renforcement mécanique d'une terre de construction pour atteindre des objectifs performanciers sur le matériau à l'état sec nécessite un contrôle du comportement du matériau au moment de sa mise en œuvre à l'état humide. Or, l'ajout de biopolymères peut modifier la maniabilité de la terre crue à l'état humide et donc induire une modification de la technique constructive. De plus, le développement de nouvelles techniques telles que l'impression 3D ou la terre coulées nécessitent un contrôle en temps réel de la rhéologie du matériau. L'objectif de ce chapitre est de proposer un test simple et rapide permettant la maniabilité à l'état humide d'une grande majorité de terres de construction ou de mélanges argileux.

La grandeur physique correspondante est le seuil d'écoulement. Il indique la capacité d'un fluide à s'écouler sous une charge donnée. Ainsi, plus la valeur du seuil d'écoulement sera élevée et plus il faudra d'énergie pour écouler le fluide ; et inversement si le seuil d'écoulement est faible, il faudra moins d'énergie. Pour le développement de l'essai, la technique du squeeze test a été utilisée comme référence. Le squeeze test est un essai de laboratoire, très documenté dans la littérature, applicable à tous types de matériaux, mais nécessitant l'utilisation d'équipements de précision et la compréhension de modèles rhéologiques.

Dans un premier temps, les limites de plasticité et de liquidité aux valeurs de seuil correspondants de trois argiles naturelles ont été confrontées aux valeurs de seuil d'écoulement correspondantes et aucun lien n'a pu être établi. Dans un deuxième temps, les distance de pénétration obtenue avec l'essai au plongeur normé ont été comparées aux valeurs de seuil d'écoulement. L'essai au plongeur normé étant utilisable sur une terre complète, une commerciale et une extraite des travaux du Grand Paris ont été utilisées, ainsi que les trois argiles naturelles. Néanmoins, la courbe seuil d'écoulement-distance obtenue ne permet pas une mesure précise du seuil d'écoulement. Pour finir, l'essai au plongeur normé a été modifié en ajoutant des poids successifs au plongeur pour mesurer la distance de pénétration progressivement. En comparant la contrainte obtenue avec le plongeur à poids avec le seuil d'écoulement obtenu avec le squeeze test, on montre que les deux valeurs sont égales et que la mesure du plongeur à poids est de précision équivalente à celle du squeeze test.

Le développement de l'essai au plongeur à poids et les résultats obtenus ont été intégralement publié dans le journal *Materials and Structures* en janvier 2021 [106], dont l'article sert de chapitre à cette partie. La démarche de la mesure du seuil d'écoulement par le squeeze test ainsi que les comparaisons avec deux tests existants sont détaillées. Enfin, l'article détaille le développement et le fonctionnement de l'essai au plongeur à poids. De plus, une comparaison statistique avec les mesures au squeeze test a été réalisée. On notera que le « water content » est considéré comme le ratio entre la quantité d'eau dans le mélange mesurée à 105 °C et la masse du mélange séché à 105 °C.

# Yield stress measurement of earth-based building materials: the weighted plunger test

Julia Tourtelot, Imen Ghattassi, Robert Le Roy, Ann Bourgès, Emmanuel Keita

## Abstract.

Earth-based building material processing is a challenge for new constructions. Moreover, field measurements to obtain the rheological properties of fresh materials are required in building applications. However, existing field-oriented tests were designed for more flowable materials, and new protocols for stiff materials are rarely available. In this paper, a field-oriented test of yield stress is developed for earth-based building materials accurate enough to identify small variations for demanding applications. The squeeze test is used as the reference measurement of yield stress. For pure clays and two clay-based materials, yield stresses could not be easily linked to two existing tests: the Atterberg limits and the falling plunger. Finally, a weighted plunger test was used to measure the yield stress as accurately as the squeeze test. The development of yield stress measurements for fresh earthen materials will help implement new building techniques on the field.

## 3.1 Introduction

Sustainability and circular economy are significant issues of contemporary construction, and raw earth techniques are promising solutions [21, 45]. Some challenges are well known for industrialization and new processes for earth-based building materials, such as crack induced by drying shrinkage or low mechanical strength. Moreover, field measurements to obtain the rheological properties of fresh materials are required in industrial applications.

In the laboratory environment, rheometers can be used to assess the flowability of material accurately. They are sensitive pieces of equipment that measure different rheological parameters such as the yield stress or the viscosity. Clay-based materials are mostly a plastic fluid at low shear rate and so the main rheological characteristic to determine is the yield stress as a function of water content [108]. However, the sheared sample size is limited and the maximal motor torque is usually small, thus limiting measurement of yield stress to below 1 kPa [109–111]: yield stress for earthen materials used in construction range mostly between a few to tens of kPa [112, 113].

For higher yield stress pastes or stiff materials, squeeze samples are commonly deployed [114–116]. Such tests are used for cement pastes [117, 118], food industry [119–121] and clay-based materials [122, 123]. Numerical and experimental studies established the link between the measured forces and yield stress. Nevertheless, this test requires precision pieces of equipment which are not robust enough for use outside the laboratory. This issue is also at the origin of the development of new rheological tests for 3D printed concrete [124–126].

Consistency and workability tests have been developed for clay-based materials, for instance, to determine the onset of landslides [127–129]. The Atterberg limits commonly indicate water contents for the plastic and liquid states [104, 130–132]. They can be determined by existing tests (Casagrande apparatus, noodle technique, cone penetration) [133], but such measurements are strongly operator dependent and the relationship with rheological parameters is unclear.

Field-oriented tests commonly used in construction consist in measuring the spread and the height of concrete deposits after gravitational flow [134]. These geometrical measurements are linked to the yield stress of materials [135–137]. Mortar workability can also be evaluated with a falling plunger and a shocking table [138], but the link with yield stress is not established.

For new processes, such as extruded bricks [139], self-compacting earth [33, 91, 140, 141], 3D printing [113, 124, 142–144] or reconstituted soils [145, 146], material requirements are challenging and they are mostly linked to flowability: pumpability, extrusion, self-standing without a frame. For these demanding applications, rheological parameters need to be accurately controlled. However, existing field-oriented tests were designed for more flowable materials, and new protocols for stiff materials are rarely available. Thus, the development of yield stress measurements for fresh earthen materials will help the implementation of new building techniques on the field.

The main purpose of this study is to develop a field-oriented test of yield stress for earth-based building materials accurate enough to identify small variations for demanding applications. In this paper, the squeeze test is used as the reference measurement of yield stress. For pure clays and two clay-based materials, we show that yield stresses cannot be linked to two tests: the Atterberg limits and the falling plunger. Finally, a weighted plunger test measuring the yield stress as accurately as the squeeze test is developed.

## 3.2 Materials and methods

### 3.2.1 Materials

In this study, two raw earths and three clays were used. The first raw earth is a coating earth from the “Briqueterie deWulf” in France. It contains around 10 % of clays. The second raw earth is a natural Romainville earth from the Parisian basin. It is composed of about 53 % of clays [147].

Three pure clays were used: kaolinite from Société Kaolinière Armoricaire (SOKA company, France), illite from Argile du Velay (ARVEL company, France) and montmorillonite from Argiles du Bassin Méditerranéen (ABM company, Italy). They represent the three main groups of clays: kaolinite is tetra-octahedral (TO) repetition of alumino-silicate mineral, illite and montmorillonite are tetra-octa-tetrahedral (TOT) repetition. The clays also differ by the interlayer of clay sheets cations: any for kaolinite, potassium for illite, calcium for montmorillonite. The Atterberg limits and the cation exchange capacity (CEC) of these pure clays are presented in Tableau 3. 1. The CEC, in milliequivalents per 100 g of dry solid, was measured through exchange with cobaltihexamine and the liquid limit was determined by the conventional method proposed by Casagrande, the plastic limit by rolling out a thread [100].

Type of clay	Liquid limit-water content (%)	Plastic limit-water content (%)	CEC (meq/100 g)
Kaolinite	51	42	2
Illite	52	47	20
Montmorillonite	135	97	102

*Tableau 3. 1 : Atterberg limits of the three pure clays*

### 3.2.2 Mixing and samples preparation

All the mixes were prepared with a planetary mixer. The powder was first poured in the mixer bowl following by the distilled water. The mortar was first mixed for one minute at a constant speed of 67 rpm. The mixing was stopped and the walls of the mixing bowl were scrapped. Then, a second mix of 30 s was applied at a constant speed of 125 rpm. Then the mixtures rested for at least 48h in



hermetical beakers. Before testing, mixes were homogenized for 30 seconds at 67 rpm in the planetary mixer.

The dry Romainville earth was made of large aggregates; thus its preparation was adapted. Firstly, the water was added to the earth and then the mixture was cured for 48 hours. Secondly, after the curing time, the mixture has been mixed for one minute at a constant speed of 67 rpm. The mixing was stopped and the walls of the mixing bowl were scrapped. Then, a second mix of 30 s was applied at a constant speed of 125 rpm.

### 3.2.3 Squeeze test

The squeeze test consists in the compression of a sample between two parallel plates. A Shimadzu AUTOGRAPH AGS-X press equipped with a 1 kN force sensor was used for the experiments. Two homemade cylindrical plates made of cement and coated with a rough resin were used as contact plates.

Before testing the materials, the mixes were stored in hermetical containers in order to guarantee the water content of the different mixes. Samples were laid on the lower plate of the compressive device using a cylindrical mold of the same radius ( $R$ ) than the plates of 19.3 mm (see Figure 3. 1). The initial height of the samples was around 20 mm. The top plate moved at 1 mm/s over 18 mm. The force applied was measured as a function of the distance between the plates ( $h$ ).

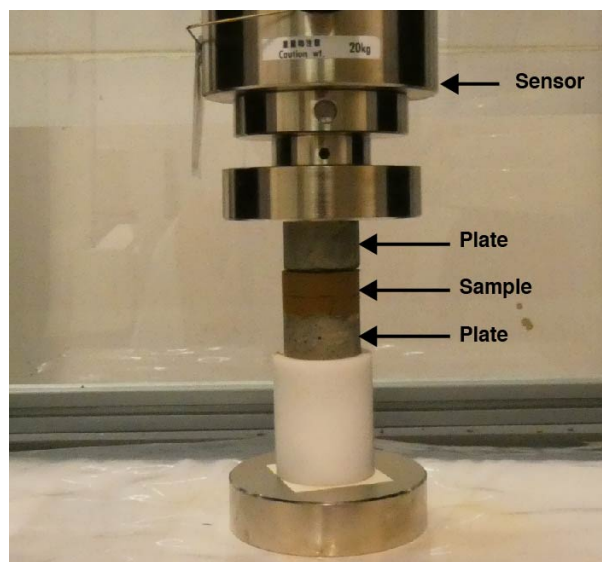


Figure 3. 1 : Squeeze test set-up

The theory of the squeeze test is well documented to calculate the yield stress [110, 114–120, 122]. Here the material does not slide at the disc surfaces and these surfaces are entirely in contact with the material at all times [114, 122]. To assess the yield stress of materials, the relationship between force and yield stress is as follows [115]:

$$\frac{F \cdot h}{\pi \cdot R^3} = \frac{2K_a}{\sqrt{3}} * \left(\frac{h}{R}\right) + \frac{2K_b}{3} \quad (1)$$

Where  $F$  is the applied force,  $h$  the spacing between the plates and  $R$  its radius. The yield stress of the slope part ( $K_a$ ) corresponds to the yield stress of the bulk material. The other one ( $K_b$ ) corresponds to the behavior of the material close to the plate interfaces, which is less representative. Thus,  $K_a$  was used to determine the yield stress of our materials.

As the squeeze test is our reference test, for comparison purposes, we may need to interpolate yield stress value. Empirically, we used an exponential fit to extend our measurements to specific water content used with the plunger tests.

### 3.2.4 Plunger test

The plunger test was carried out according to European standard NF EN 413-2:2017 (5.2 paragraph) [138]. This test is used to qualify a fresh plaster or cement-based mortar. However, it can be applied for earth-based building mortars [148].

The material fills a container (70 mm high, diameter of 80 mm). A cylinder with a hemispherical end of 25 mm diameter is connected to a graduated rod, and placed in the center of the container. The sum of the rod and the cylinder has a weight of 90 g and is named plunger. Thus, the plunger must have a penetration distance of 35 mm after a free fall of 100 mm in a masonry mortar to meet the standard.

In this paper, the penetration distance was measured for each clay-based material at different water contents.

### 3.2.5 Weighted plunger test

The same apparatus as for the plunger test (section 3.2.4) was used for this modified experiment. The plunger was first placed on the surface of the tested material (Figure 3. 2, left: initial position) and as it was released in the paste, it enters into it without kinetic energy. Indeed, this procedure avoids viscous dissipation and focuses on yield stress.

As the standard plunger weight is fixed, it will barely indent stiff material. The penetration distance of the plunger is measured as its weight is increased. The plunger enters into the material under his own weight until it becomes motionless. To ensure that the equilibrium position is reached, the distance traveled by the plunger is measured after a 10 minutes rest. Then, the weight of the plunger was increased with successive masses placed on top of the rod (See Figure IV - 2). Weights of 50, 100, 104, 200, 500 and 1000 grams were used. For each experiment, we added the masses successively until the maximum mass of 2194 grams was reached or the plunger entered over 68 mm.

Finally, the penetration height was measured as a function of the plunger weight for the five clayey materials, at least for 4 water contents for pure clays and up to 27 different water contents for the Romainville earth.

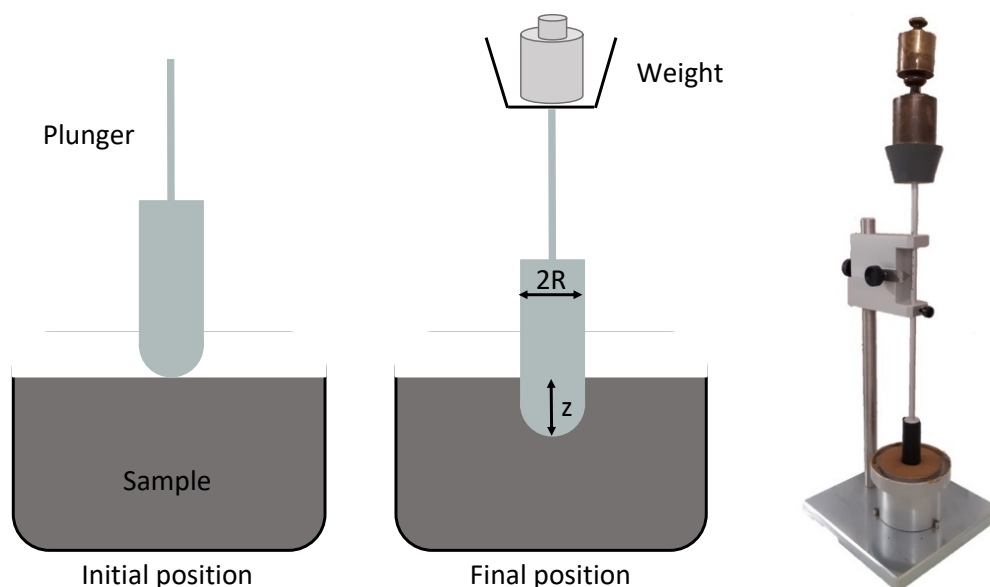


Figure 3. 2 : Scheme of the weighted plunger test. Left: initial position; Middle: final position; Right: Picture of the set-up with a weight of  $m = 894$  grams (see equation 2).

## 3.3 Results

### 3.3.1 Squeeze test

In this study, the squeeze test was the reference test to assess the yield stress. Figure IV - 3a shows a typical curve obtained during a measurement. The force was measured as a function of the height of the sample. At the beginning of the test, the plates were in contact with the material and no force was applied. As the upper plate moved, the contact between the material and the plates was completed. Then, the material was squeezed between the two plates and escaped freely by the edge; the force increases steadily (see Figure 3. 3a). Finally, when the space between the plates has been reduced, the material was crushed and no longer flowed.

The associated stress was calculated from equation 1 (see Figure 3. 3b). The reduced force is presented as a function of the ratio of the sample height and radius. The graph shows the placement step from  $h/R= 1$  to 0.8 and the measurement step starting at  $h/R =0.8$ . The yield stress was then calculated from the slope formed by the curve at the measuring step.

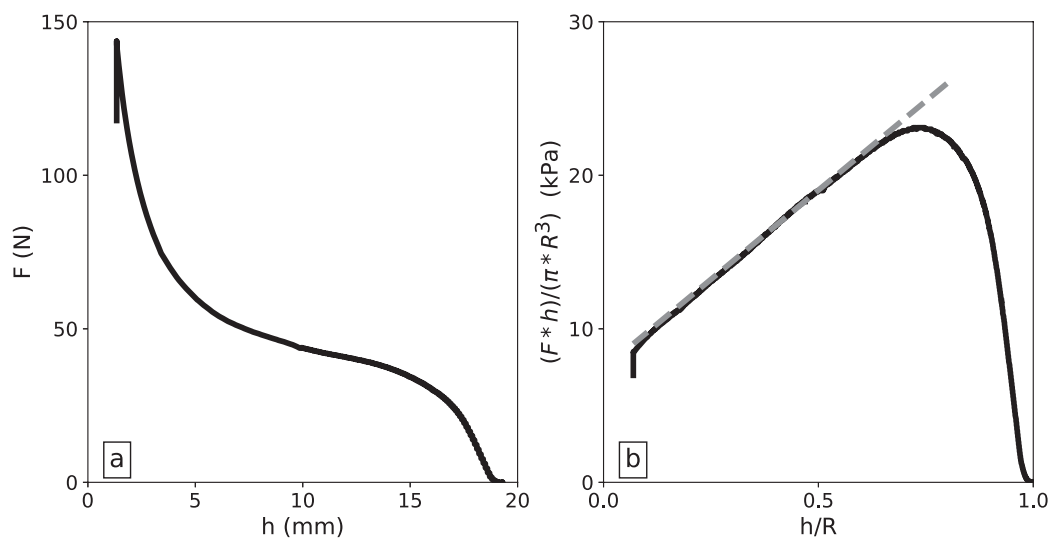


Figure 3. 3 : Montmorillonite paste at water content of 101 %; a: Force measured as a function of spacing between the plates ( $h$ ) for squeeze test; b: Modified force, defined in equation 1, as a function of the spacing normalized by the plate radius. The dash line is the linear regression.

This gives a yield stress value for each material as a function of water contents (Figure 3. 4). Each clayey material has its own ranges of water content and yield stress. The highest value of yield stress is around 40 kPa and the lowest is about 0.3 kPa both for the Romainville earth. The montmorillonite shows the widest water content range from 100% to 160% while the coating earth has the narrowest from 35 to 45%. Thus, for material with a wide water content range, the variations of yield stress are easier to measure than for material with a narrow water content range.

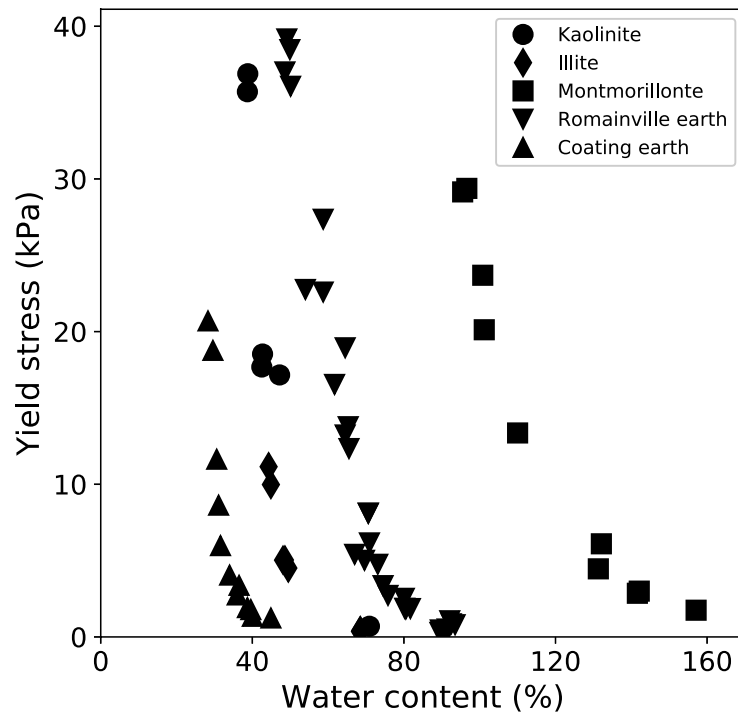


Figure 3. 4 : Yield stress measured with the squeeze test for the five clay-based materials as a function of water content

### 3.3.2 Plunger test

In a first attempt to assess the yield stress on the field, the standardized plunger test is used. The penetration distance of the plunger as a function of water content was measured following the standard procedure (Figure 3. 5), as described in section 3.2.4. This measurement was done for all the clay-based materials. We can note that the penetration distance is increasing with the increase of water content. The measurable range of penetration depth is between 2mm and 50 mm. For each material, it corresponds to a specific water content range. The highest depth is for illite, which reaches 47 mm at 36 % water content. The lowest depth is around 2 mm at 30 % water content for

montmorillonite; this penetration depth is at the limit of our measurement. Montmorillonite has the widest range of water content measurement about 60%, while illite has the smallest range around 14%. The two clay-based materials have limited water content range around 25%. Generally, the measurable water content range is smaller than with the squeeze test.

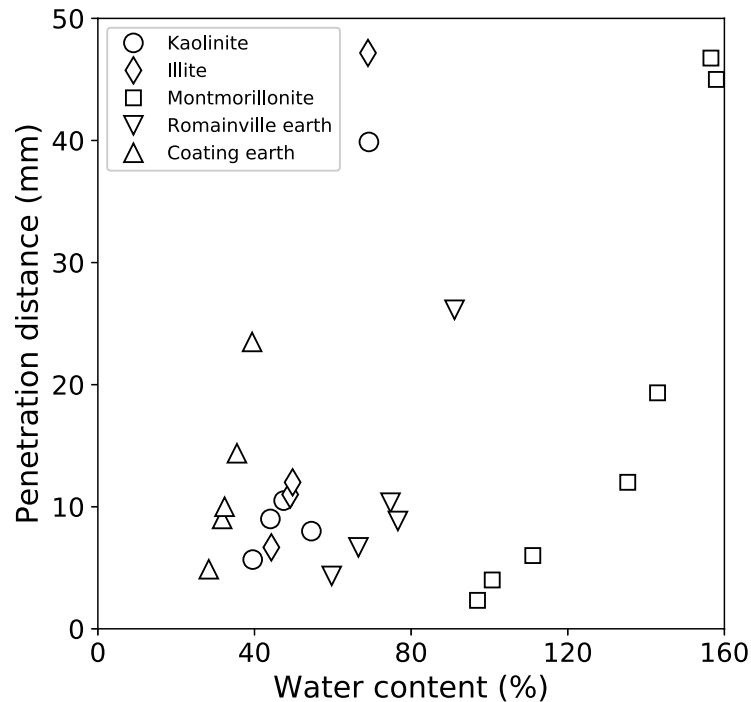


Figure 3. 5 : Penetration distance of the standard plunger as a function of water content

### 3.3.3 Wheighted plunger test

To measure the yield stresses of clay-based material accurately, we adapt the plunger test by adding variable weights. Moreover, the plunger is initially at the material surface as described in section 3.2.5. This protocol was applied for all materials at different water contents. Figure 3. 6 shows the increasing depth with the mass for a montmorillonite sample at 134 % water content. The penetration depth increases linearly for weight below 1kg, then the depth increases at a higher rate.

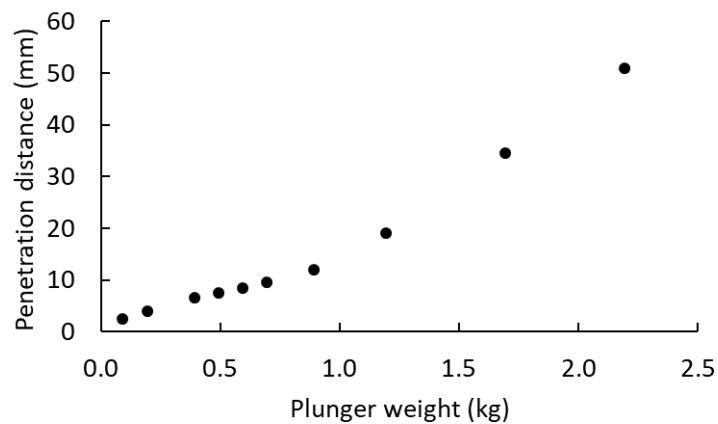


Figure 3. 6: Distance penetration as a function of the plunger weight for the montmorillonite at a water content of 134 %

For each weight, the total forces and the yield stress are in equilibrium, so the yield stress ( $K_p$ ) can be calculated with this experiment. We define the yield that is the ratio between the total forces and the surfaces at stakes [149]:

$$K_p = \frac{m \cdot g - V_p \cdot d_{earth} \cdot g}{S_p} \quad (2)$$

Where  $m$  is the total mass of the weighted plunger,  $g$  the gravity acceleration,  $V_p$  the volume of the plunger immersed part,  $S_p$  its penetration surface between the plunger and material at the static equilibrium, and  $d_{earth}$  the density of the earth. The forces (numerator in equation 2) involved here are the mass of the plunger in the paste and the buoyancy in the paste against the plunger (Figure IV - 2).

In the literature, it has been shown that the geometry of the object has a strong impact on stress [149–151]. It is accepted, for example, that a horizontal object will impose greater stress than a vertical object. Several correction coefficients are proposed for the calculation of the surface at stake during the experiment depending on the object used. Note that these measurements are performed once the object is in the fluid, without calculation at the boundaries.

For the movement of a vertical plate in a fluid, a correction of  $(\pi + 2)$  corresponds to the coefficient of the punching stress calculation [151]. For the movement of a half-sphere in a fluid, a coefficient of 3 is proposed in accordance with Stokes' law on the displacement of a ball in a Newtonian

fluid [149] or in a non-Newtonian fluid [152, 153]. As our cylinder ends with a half-sphere, the total surface is defined as the sum of the horizontal surface weighted by 3 and the vertical surface:

$$S_p = S_v + 3 * S_h \quad (3)$$

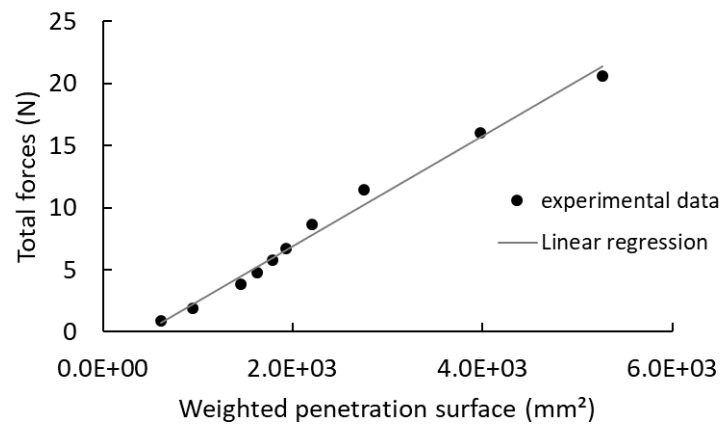
The area of the spherical cap must be considered in the calculation of  $S_p$ . Indeed, the distance traveled by the plunger is usually of the same order of magnitude as the radius of the plunger. Thus, we need to consider penetration depth as the spherical cap is partially in contact with the material, i.e.  $z < R$ . The surface of the spherical cap was projected horizontally and vertically. The resulting components are presented in Tableau 3. 2. As  $z > R$ , this approach is compatible with the generalized surface used in [149]. Once the vertical and horizontal components of the surface have been calculated, the total surface is calculated based on equation 3.

	Horizontal surface ( $S_h$ )	Vertical surface ( $S_v$ )
$z < R$	$S_h = 2\pi R^2 * \left(1 - \frac{z}{2R}\right)$	$S_v = \pi R^2 * \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(1 - \frac{z}{R}\right) - \left(1 - \frac{z}{R}\right) * \frac{\sqrt{R^2 - (R - z)^2}}{R}\right)$
$z > R$	$S_h = \pi R^2$	$S_v = 2\pi R(z - R) + \frac{(\pi R)^2}{2}$

Tableau 3. 2 : Horizontal and vertical surfaces of the immersed plunger

Figure 3. 7 shows a typical result obtained for a montmorillonite sample at a water content of 134 %. The total force increases almost linearly with the surface  $S_p$ , the change of trend around 10 N is no longer prominent. Based on equation 2, we considered the yield stress as the slope between the forces and the surface and measured it by a linear fit. In the example of Figure 3. 7, the yield stress is about 4.5 kPa.





*Figure 3. 7 : Total forces as a function of the weighted penetration surface for the montmorillonite at a water content of 134 %*

We used this method to measure the yield stress of clay-based materials for a wide range of water contents. Figure 3. 8 presents the yield stress measurements with the squeeze test and the weighted plunger test as a function of water content for the five materials. The points from both experiments overlap and the yield stress is decreasing with the increase of the water content. The montmorillonite has the largest range of water content to measure the yield stress, more than 60 %. On the contrary, the coating earth has a narrower range, around 20 %. Illite and kaolinite clays have similar yield stress variations as a function of water content.

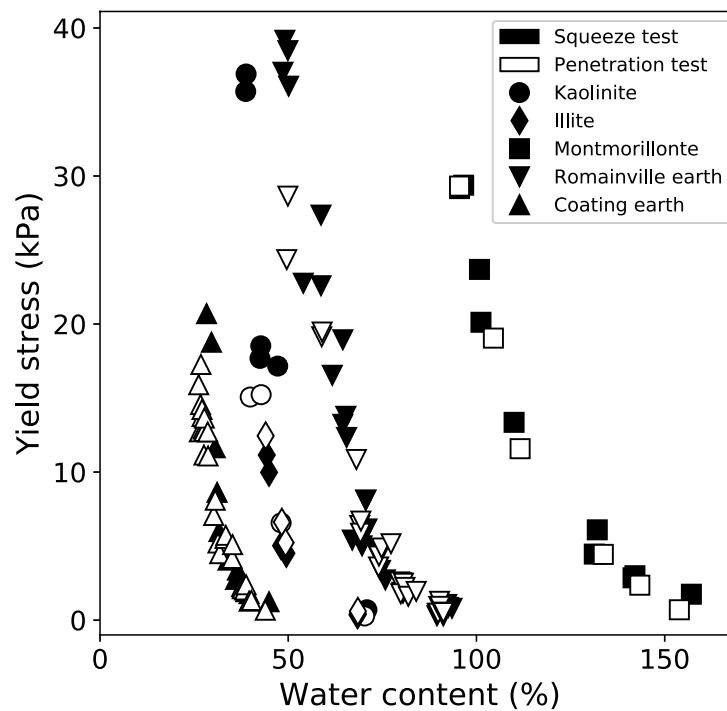


Figure 3. 8 : Yield stress measured with the squeeze test and the weighted penetration test as a function of water content

## 3.4 Discussion

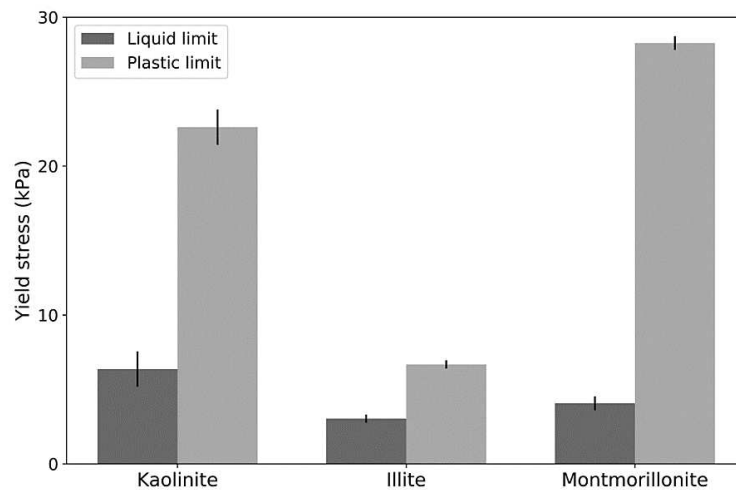
The main purpose of this work is to develop a simple test to assess the yield stress of a clayey material accurate enough to identify small variations for demanding applications.

### 3.4.1 Yield stress measurements compared to Atterberg limits

The determination of Atterberg limits by Casagrande and thread methods is a common approach for earth-based materials [100]. We first look at the possible correlation of Atterberg limits with yield stresses as they correspond to the liquid and plastic limits of a clayey material and delimit its plastic domain.

Therefore, we plotted the yield stress measured with the squeeze test as a function of the Atterberg limits for the three clays (see Figure 3. 9). We observed that the liquid limit corresponds to a lower yield stress than the plastic limit. However we can see that the liquid limit has not the same

value for all three clays. Illite shows the lower value while (3 kPa) and kaolinite demonstrates the greater (6.5 kPa). Similarly, the plastic limit differs strongly for the three clays. For example, the illite has the minimum value (6.7 kPa) while the montmorillonite presents the highest (28.3 kPa). Given the uncertainty, the yield stress for kaolinite at liquid limit is the same as for illite at plastic limit, around 6 kPa.



*Figure 3. 9 : Yield stress measured with the squeeze test at the liquid and plastic limits for the three clays.*

Moreover, these limits were measured on the soil fraction under 400  $\mu\text{m}$ , so they are representative of the fine particles in an earthen or soil material and not on the entire fraction of the material. We know that the yield stress is a function of the distribution of the particles, so it is not the same if we consider just the fine particles or the entire fraction.

Finally, the Atterberg limits (Casagrande and thread) could not be easily link to the yield stress, thus we suggest that they should not be used to quantify finely the workability of earth-based building materials. Please note that other methods to determine the Atterberg limits were correlated to yield stresses [10, 112, 113].

### 3.4.2 Yield stress compared to standard plunger test

In this section, we correlate the standard plunger test to the yield stress. Figure 3. 10 presents the penetration height as a function of the yield stress for the five materials. All data for the different clay-based materials seem to follow a similar trend. This means that this test is not a function of the tested material and can be applied for all kinds of materials.

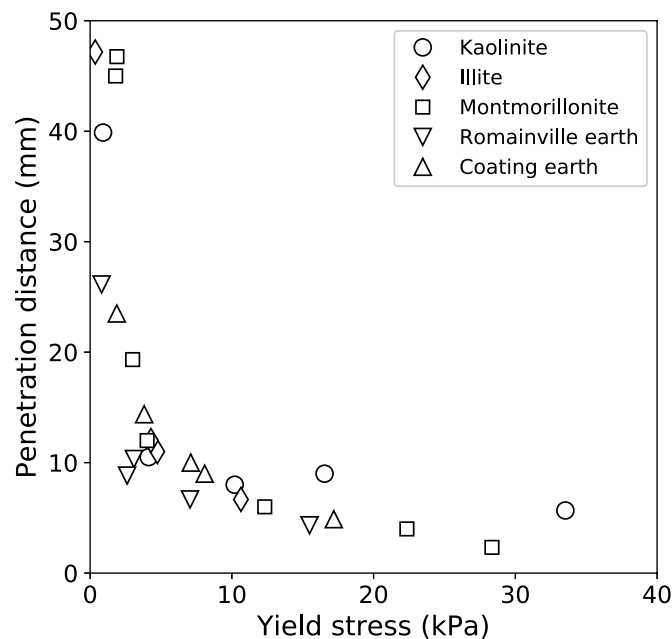


Figure 3. 10 :Penetration height during the standard falling plunger as a function of yield stress measured with the squeeze test

Nevertheless, the accurate measurement of a yield stress is difficult. Indeed the penetration has two behaviors. First, for yield stress lower than 5 kPa, the penetration distance is above 10 mm and varies sharply. On the contrary, for yield stress above 5 kPa, the plunger barely enters the material. Therefore, this test is a great test to assess a threshold yield stress of 5kPa [148]. However, the plunger test is not precise enough to measure the yield stress evolutions as a function of water content. Moreover, for the standard plunger, due to the free-fall over 100 mm, material viscosity may contribute to the final penetration depth. Thus the depth is not simply linked to the yield stress.

To conclude, we developed a test to improve the plunger test and measure variations in clay-based material behavior.

### 3.4.3 Squeeze test compared to weighted plunger test

To measure the yield stress with a field-oriented test, we modified the standard plunger test as described in section 3.2.5. The two main modifications consist in suppressing the free fall and adding various weights. Without free fall, the plunger enters slowly into the material, so that we considered the experiment as quasi-static. Moreover, to increase the range of yield stresses, the plunger should enter significantly into the stiff material. However, the initial plunger mass was fixed at 90 grams. Thus we choose to adapt the weight of the plunger to the material stiffness.

Figure 3. 11 compares the results from the squeeze test and those from the weighted plunger test for the five materials tested. The dark line corresponds to a perfect correlation between both experiments. Thus, we can see that the experimental yield stresses from the weighted plunger test are in good agreement with those from the squeeze test.

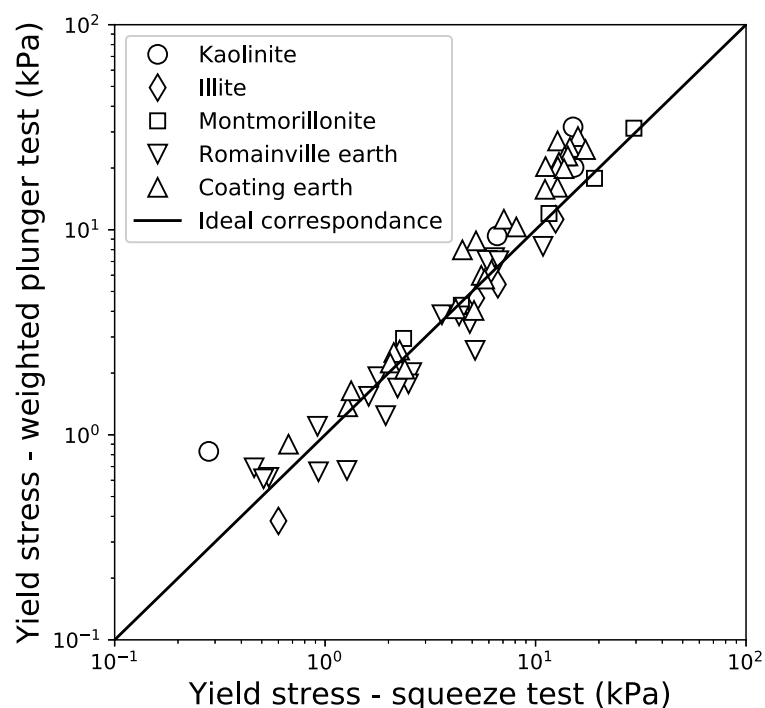


Figure 3. 11: Comparison between the weighted penetration test and the squeeze test

To validate the correlation of the yield stresses obtained with the weighted penetration test with those of the squeeze test, six pairs of results with same water contents were compared. A statistical t-test based on Student's Law was used [154]. The mean ( $d = -1.38$ ) and standard deviation

( $s = 3.65$ ) of the differences in yield stress were calculated ( $n =$  six pairs of results). These values were used to calculate the experimental statistical variable  $t$ :

$$t_{exp} = \frac{d}{s/\sqrt{n}} \quad (4)$$

Its absolute value ( $t_{exp} = 0.93$ ) was compared to the absolute value of the corresponding tabulated variable ( $t_{tab} = 2.02$ ) at a confidence level of 90%. The inferiority of the experimental value in front of the tabulated value validated that the stress obtained with the weighted penetration test is statistically equal to the yield stress of the squeeze test. The value of  $t_{exp}$  states that the agreement between the two tests is of the same order as the standard deviation (see Tableau 3. 3).

Material	Illite	Montmorillonite	Coating Earth	Romainville earth		
<b>Yield stress difference (kPa)</b>	0.18	0.17	-3.54	-0.51	-9.82	0.22
<b>Mean – d (kPa)</b>			-1.38			
<b>Standard deviation s (kPa)</b>			3.65			
<b>Pairs number – n</b>			6			
<b><math>t_{exp}</math></b>			-0.93			
<b><math>t_{tab}</math></b>			2.02			

*Tableau 3. 3 : Statistical results of the t-test*

Finally, the aim was to find out whether the two tests have the same measurement accuracy. Variances of the two tests were compared with a statistical F test based on Fischer's law [154]. For this purpose, the statistical variable  $F_{exp}$  was calculated from the ratio between the squares of the two variances. This value was compared to the statistical variable F tabulated for a confidence level of 90%. These six comparisons lead to the conclusion that for 90% of the cases, the two tests have the same accuracy.

This statistical analysis shows that, despite the simplicity of the weighted penetration test, it is possible to calculate as reliably as with the squeeze test, the yield stress of clay-based materials.

### 3.4.4 Weighted plunger test compared to existing yield stress measurements

The weighted plunger test measures yield stresses from 1 to 50 kPa with an uncertainty of 10%. In this section we compare this test to existing measurements for building materials.

Rheometer measurements lays between 1Pa and 10kPa [108, 109]. Even if the range is wider, rheometers are less adapted to earth-based building materials made of large aggerates and processed directly on the field.

The field-oriented test commonly used in construction is the Abrams cone [135–137]. It is adapted for concrete with various particles size distribution. However, the yield stress range is limited from 100 Pa to 5 kPa and the uncertainty due to slippage is of the order of 20% [136]. For stiffest materials, some authors successfully increase the deformation with a free fall of the sample extending the yield stress range to 70 kPa [113]. However, this measurement may depend on the experimenter in the field.

Recently, measurements directly after extrusion seem promising for Concrete 3D printing [125, 126]. They are developed for concrete materials and may be applied for earth-based building materials.

### 3.4.5 Practical implementations for the weighted plunger test

The yield stress of clay materials can be measured with a penetration test providing results as accurate as the squeeze test. The squeeze test corresponds to a laboratory characterization test while the weighted plunger test makes it possible to measure yield stress easily with little equipment on site. We can propose some recommendations for efficient use.

With the equipment used in this study, yield stresses range from 0.2 kPa to 37 kPa. For these extreme values, we use a least three different masses to fit the experimental curve as in Figure IV - 7, and a maximum distance traveled of 50 mm. The first condition is necessary to perform linear regression. The second condition is linked to our container height.

Indeed, these measurement limits can be extended by changing the geometries or the masses. The most straightforward parameter to vary is the force applied by changing the masses. Thus, for yield stress value lower than 0.2kPa, it will require weights of a few tens of grams, whereas for yield stress value higher than 30 kPa, it will require kilograms.

Another leverage is the radius of the plunger. For fluid materials, the radius of the plunger should be enlarged to increase the penetration surface and limit the distance traveled by the plunger. For stiff materials, the radius of the plunger should be decreased to facilitate its entry into the material. We need to keep in mind that it should be higher than the maximum granular diameter to maintain a homogeneous approach. In this study, the radius has been at least 10 times greater than the maximum granular diameter.

Adapting the weights and the geometry, the weighted plunger is a versatile test to measure a large range of clay-based material yield stresses accurately.

## 3.5 Conclusions

The main purpose of this study was to develop a field-oriented test to assess the yield stress for earth-based building materials accurate enough to identify small variations for demanding applications. To develop this kind of test, we used a representative selection of pure clays and two different earths. As squeeze test is a well-established method, we used it as a reference for yield stress measurements. Firstly, we compared Atterberg limits with the yield stress obtained with the squeeze test and showed that the yield stress could not be easily linked to the Atterberg limits determined by Casagrande and thread methods. Then, we showed that the yield stress could not be easily determined over a large range by the standard falling plunger for our clay-based materials.

Then, we developed a weighted plunger test based on the same apparatus than for the standard plunger test. We suppressed the free fall to avoid viscous dissipation and focus on the yield stress. The principle of the test was to gradually increase the weight of the plunger and to measure its penetration distance into the material in order to calculate the yield stress of the material from the force and the contact surface. Based on statistical analysis, we showed that the weighted plunger test measures the yield stress as accurately as the squeeze test. We then discussed the limits of use and the possibilities of modifications to increase the range of measurement.



In conclusion, we developed a yield stress test for earth-based building materials simple enough to be used on the field. This kind of test will be necessary for the standardization, industrialization and usage of local materials in the field of earthen constructions. It may also be useful for new techniques. Indeed, interest is growing for new mix-designs of earthen materials for 3D printing and extrusion that need accurate control of flowability.

## 3.6 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était le développement d'un essai chantier du seuil d'écoulement des mélanges de terre humide. Pour cela, l'essai du squeeze test a été utilisé comme mesure de laboratoire de référence. Dans un premier temps, ces valeurs de seuil d'écoulement ont été comparées à des essais existants : les limites de liquidité et de plasticité des argiles et le plongeur normé. Ces deux essais n'ont pu être reliés suffisamment pour mesurer un seuil d'écoulement avec précision.

Ainsi, dans un deuxième temps, le test au plongeur à poids a été développé. Il consiste en une adaptation de l'essai au plongeur normé. Pendant l'essai, la distance parcourue par un cylindre hémisphérique de poids connu, à travers un mélange à base d'argile depuis la surface du matériau, est mesurée à l'aide d'une barre graduée. Le seuil d'écoulement est considéré comme le rapport entre les forces en jeu au cours de l'essai (masse du cylindre hémisphérique et poussée d'Archimède) et la surface du cylindre hémisphérique au contact du matériau. Enfin, une étude statistique a montré que les valeurs de seuil d'écoulement acquises avec le plongeur à poids sont au moins aussi précises que celles obtenues avec le squeeze test.

La gamme de seuil d'écoulement mesurable avec le plongeur à poids varie de 0,2 kPa à 37 kPa. Si l'on souhaite réaliser des mesures en dehors de cette gamme ou bien si la gamme de poids disponibles pour la mesure est limitée, l'essai peut être modifié. Pour des mélanges à faible seuil d'écoulement, un cylindre hémisphérique de plus grand diamètre pourra être utilisé, ce qui nécessitera une force plus importante pour son déplacement dans le mélange. Pour des mélanges à haut seuil d'écoulement, au contraire le diamètre du cylindre hémisphérique pourra être diminué pour diminuer la force nécessaire au déplacement du plongeur dans le mélange.

La mesure du seuil d'écoulement par l'essai au plongeur à poids permettra pour la suite de la thèse d'évaluer l'influence des amidons (Chapitre 4) et des celluloses (Chapitre 5) sur les mortiers argileux à l'état humide. En effet, dans l'idéal, un additif renforçant mécaniquement un mortier sec, ne devrait pas modifier son comportement à l'état humide pour ne pas avoir à adapter la technique constructive.



# Chapitre 4. Compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des amidons sur des mortiers argileux.

Le chapitre 2 a permis d'identifier deux familles de biopolymères à étudier : les amidons et les celluloses. L'objectif des chapitres 4 et 5 est d'identifier les mécanismes de renforcement des amidons et des celluloses sur la terre crue. Ce chapitre 4 se concentre sur les amidons.

Pour cela, le système a été simplifié en travaillant avec des mélanges argiles naturelles/sable et différentes sources botaniques d'amidons. Trois argiles naturelles issues des trois grandes familles minéralogiques ont été utilisées, précédemment vues au chapitre 3 : kaolinite, illite et montmorillonite. Les amidons ont été sélectionnés en fonction de leur source botanique et en fonction de leur ratio amylose/amylopectine : amidon de blé, de riz, de maïs et deux amidons de maïs à très faible et très haute teneur en amylopectine.

Cette étude a été menée à trois échelles de travail : mesures des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique, évaluation de la microstructure des échantillons et étude des interactions physico-chimiques à l'échelle moléculaire. Dans un premier temps, l'évolution des propriétés mécaniques de briques d'argiles naturelles/sable en fonction de l'ajout en amidon a été évaluée – échelle macroscopique. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus à l'échelle macroscopique ont permis de focaliser l'étude autour de deux amidons et une argile naturelle pour étudier la microstructure des échantillons – échelle microscopique. Dans un troisième temps, les interactions physico-chimiques entre ces deux amidons et l'argile naturelle ont été étudiés à l'échelle moléculaire.

Ce chapitre est organisé en deux parties : un article à soumettre pour publication dans le journal *Applied Clay Science* à l'automne 2021 et un paragraphe complémentaire sur les possibilités de la spectroscopie Raman. L'article détaille la démarche menée et les résultats obtenus pour identifier le rôle de l'amidon dans le renforcement mécanique de la terre crue. Le résultat principal est que le renforcement mécanique est majeur pour des amidons à grande teneur en amylopectine en contact avec des argiles capables de réaliser de nombreuses liaisons hydrogènes en surface par des interactions à l'échelle moléculaire. Pour finir, le chapitre présente des résultats complémentaires sur la possibilité d'utiliser la spectroscopie Raman pour identifier les interactions entre argiles et amidons.

# Reinforcement mechanisms of clay building materials by starch

Julia Tourtelot, Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie, Jean-Didier Mertz, Emmanuel Keita, Ann Bourgès

## **Abstract.**

The development of low-carbon construction processes promotes the use of earthen materials. Starches have been identified as a promising additive to stabilize earthen materials. It seems essential to understand how starches strengthen earthen materials to propose better solutions depending on the variability of the material. A few studies already show the creation of hydrogen bonds between starches and clays for bioplastics products. This study focused on the interactions between clays and starches from the macroscopic to the molecular scale in mortar mixes. Thus, the reinforcement of mortar mixes by starches was explained by a predominant interaction of amylopectin molecules with kaolinite and illite, allowing a better microstructural arrangement of the grains.

## 4.1 Introduction

The development of low-carbon construction processes promotes the use of earthen materials [21, 155]. Earthen materials can be seen as natural concrete, composed of aggregates such as sand or gravel, and a binder, clay minerals. To be used in a more standardized way, industrials and researchers are interested in stabilizing earthen materials to increase their mechanical strength and durability. From traditional recipes [63], starches have been identified as a promising additive [84]. Indeed, starch increases the mechanical behavior of earthen materials with only 1 wt% addition [39, 156]. Starch might reinforce earthen materials because of the network that the polymeric chains could form. The stabilization with biopolymers of earthen materials is assumed to depend on the clay minerals nature [41]. Moreover, depending on the clay nature in the earthen material, it is assumed that starch influences the thixotropy of fresh mixes [102]. The behavior of mixes at the fresh state is a critical parameter for on-site applications.

Starches are biopolymers from glucose. They can be found in cereals such as wheat and rice or potatoes pulp. They form granules in their native form, where the biopolymer chains are trapped [58, 59]. In order to liberate the chains, the granules must be exploded by boiling in water. Starches are composed of two biopolymers: amylose and amylopectin. Amylose is a linear polymer, while

amylopectin is a branched polymer. The ratio between the two molecules depends on their botanical source. The most common ratio is 25% of amylose and 85% of amylopectin, but starches with high amylose or amylopectin content can be found [6, 60–62]. This biopolymer class is often used as bioplastics or in industrial food [74–76].

In order to develop the use of starch as an additive to earthen building materials, it is essential to understand the mechanisms involved by its addition. Few studies have been published on starch bioplastics stabilized with clays, showing hydrogen bonds between starch and clay particles [74–77]. The clay addition in those plastics improves their resistance and decreases their permeability to water vapor. Starch bioplastics are stabilized with exfoliated clays for the polymeric chains to intercalate between the clayey sheets. However, these studies are not directly pertinent to earthen building materials because of exfoliated clays to promote interactions. Thus, their conclusions cannot be directly applied without confirmation on natural clay minerals.

This study focuses on the interactions between natural clays and starches from the macroscopic to the molecular scale. For this purpose, we used three representative natural clays and five botanical sources of starch. The starch sources and their relevant dosage were evaluated based on mechanical and rheological properties at the macroscopic scale. At the microscopic scale, the arrangement of the grains and clays was observed, and the porosity was measured. Finally, at the molecular scale, physicochemical interactions between starches and clays were investigated by spectroscopic means.

## 4.2 Materials and methods

### 4.2.1 Materials

#### 4.2.1.1 *Clays and sand*

Three clays were used: kaolinite provided by SOKA (France), illite provided by ARVEL (France), and montmorillonite provided by ABM (Italy). They represent three characteristic groups of aluminum clays: TO structure for kaolinite, TOT non-swelling structure for illite, and TOT swelling structure for montmorillonite. The illite is in its potassium form, and the montmorillonite is calcic, while kaolinite bears no interlayer cations according to its structure.

The Atterberg limits and the cation exchange capacity (CEC) of these clays are presented in Tableau 4. 1. The CEC was measured through exchange with hexamine cobalt, the liquid limit by the conventional method proposed by Casagrande, and the plastic limit by rolling out a thread [100].

Type of clay	Liquid limit Water content (%)	Plastic limit Water content (%)	CEC (meq/100g)
Kaolinite	51	42	2
Illite	52	47	20
Montmorillonite	135	97	102

Tableau 4. 1: Atterberg limits of the three pure clays and their CEC

The XRD diffractograms in Figure 4. 1 allowed the identification of the mineral phases in the three clays. In kaolinite, the mineral phases are mainly illite and quartz. The illite contains kaolinite and illite minerals, as well as quartz and carbonates. Finally, in the montmorillonite, one finds illite and quartz. The percentages of clay phases in these three clays were calculated previously [157] using the semi-quantitative method [158]. The semi-quantitative method determines the percentage of clay mineral phases according to the peak area of each clay mineral on the XRD diffractogram. There is 84% kaolinite and 16% illite in kaolin, while there is 95% illite and 5% kaolinite in illite. Finally, in montmorillonite, there is 99.3% montmorillonite and 0.7% illite.

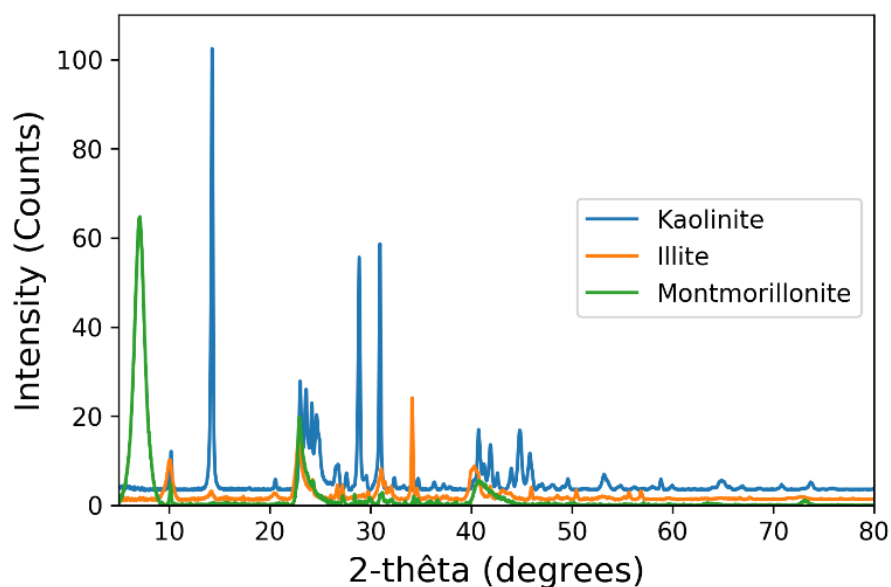


Figure 4. 1: XRD diffractograms of the three natural clays

The grain size distribution of the three clays is plotted in Figure 4. 2 A and was assessed by sedimentometry [100]. The sedimentometry consists in calculating the diameter of suspended clay particles under  $80\ \mu\text{m}$  applying the Stokes law. The clay particles were first deflocculated with a sodium hexametaphosphate solution. Kaolinite has the largest mineral particles compared to illite and montmorillonite. The sand used was from the "Sablères Palvadeau" in France, with particles of size range 0-1 mm determined by the sieving method (Figure 4. 2 A).

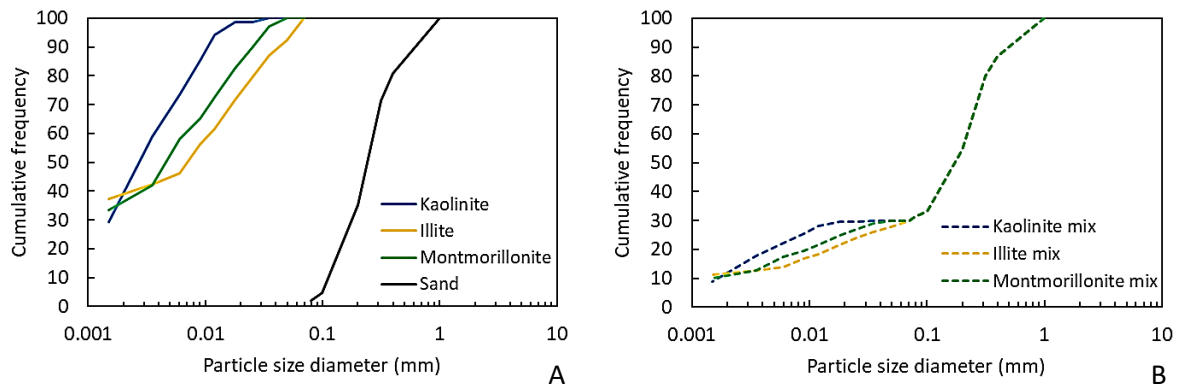


Figure 4. 2: Particle size distribution of raw materials (A) and reference mixes (B)

#### 4.2.1.2 Starches

Five starches were used in the present study of varying botanical origin and composition. The starches from maize (M), wheat (W), rice (R), and waxy maize (amylopectin - Ap) were purchased from Sigma-Aldrich. Starch from maize with high amylose content (amylose - Am) was also used. The five starches' size distribution was measured using a laser particle size analyzer (Malvern Mastersizer S) after heating at  $90\ ^\circ\text{C}$  in distilled water for 10 minutes. The size distributions are reported in Figure 4. 3.



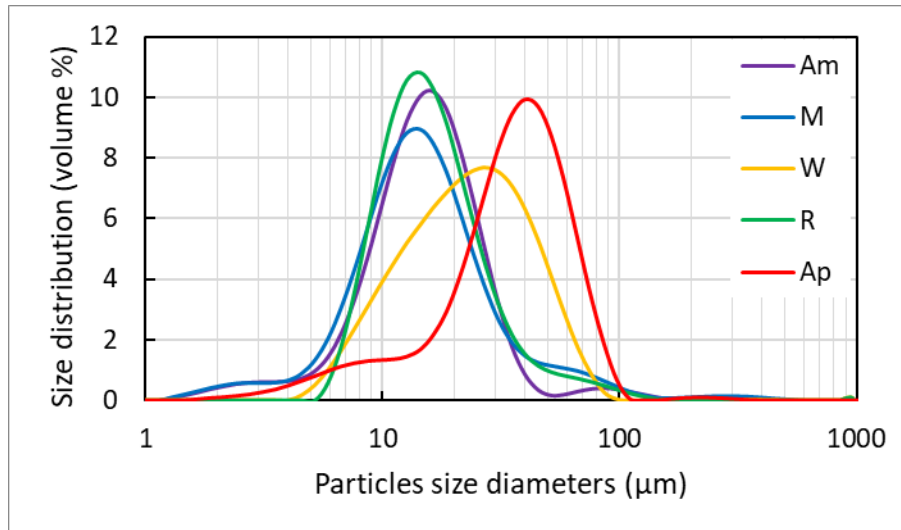


Figure 4. 3: Size distribution of particles in starch solutions after heating at 90 °C

Tableau 4. 2 gives the mass percentage between amylose and amylopectin in the starches, as the producers gave. The starch from maize with high amylose content has the highest percentage of amylose at 72 %, followed by the starches from maize, wheat, and rice. Finally, the starch from waxy maize (amylopectin) has the lowest percentage of amylose.

Botanical source of starch	Amylose % mass	Amylopectin % mass
Maize with high amylose content (amylose – Am)	72	28
Maize (M)	27	73
Wheat (W)	17	83
Rice (R)	13-25	75-87
Waxy maize (amylopectin – Ap)	1	99

Tableau 4. 2: Botanical origin of the five starches and their ratio between amylose and amylopectin

## 4.2.2 Sample preparation

The current study aims to study the interactions between clays and starches at different scales. Then, two types of samples were designed, with and without sand. The sand was used to design experimental mortars to structure the samples without masking the main effect of clay/starches interactions. Mixes with only clays and starches were used for the experiments at the molecular scale.

### 4.2.2.1 *Starches preparation*

Before using starches in mixes with clays, starches were prepared in solutions following the same procedure for measuring their size distribution. Two solutions were prepared at 2.25 wt% and 10.36 wt% to prepare 1 wt% and 5 wt% starches/clay mass mixes.

### 4.2.2.2 *Mortar samples*

#### Mix Design

The present study aimed to investigate the mechanisms of reinforcement of clay materials with starches. A reference mortar mix was designed for each clay, with a sand/clay mass ratio of 70/30. The particle size distributions of the sand/clay mixes were plotted in Figure 4. 3 B. In that mix, the sand is used to structure the clay and not to design a mortar for construction application. Thus, the particle size distribution shows the participation of sand and clay particles.

Moreover, each clay is sensitive to water differently, as shown by the liquidity and plasticity limits (Tableau 4. 1). Thus, the amount of water was adapted for each one. The water to materials ratios were 13.6 wt%, 13.5 wt%, 29.0 wt% for kaolinite, illite, and montmorillonite. Then, 1 wt% and 5 wt% of clay's mass were replaced by starch, Tableau 4. 3.

Mixe names	Clay (weight %)	Sand (weight %)	Starch (weight %)
<b>Ref</b>	30	70	0
<b>1% of starch</b>	29.7	70	0.3
<b>5 % of starch</b>	28.5	70	1.5

*Tableau 4. 3: Compositions of the mortar mixes in percentage per weight*

#### Mortar mixes

All mortar samples were prepared following the same procedure. First, the clay and the sand were mixed by hand for 30 s. Then, the starch solution and the distilled water were poured into the powder mix and mixed in a planetary mixer at a constant speed of 62 rpm for 1 minute. After that, the bowl's walls were scrapped, and a third mixing was performed at a constant speed of 93 rpm for 30 s. Finally, the mortar mixes were cured in hermetical beakers for a minimum time of 48 h.

Molding and drying.

The molding procedure was adapted from Tiennot [159]. The mortar mix was molded in a cylindrical shape of 20 mm in diameter and 40 mm long. Then, it was compacted until reaching uniaxial stress of 44 kPa with a 1 mm/min displacement rate using an Instron® testing machine (Merlin 5500). After compaction and release from the mold, drying at 20 °C and 50 %HR was performed until a constant mass was reached.

#### 4.2.2.3 *Clay and starch mixes*

For the preparation of the clay and starch mixes, the composition and procedure of the mortar mixes were adapted by not using the sand. The clay, starch solution, and distilled water were mixed manually for 1 minute. Then the mixes were cured for 48 h in hermetical plastic bags. Finally, the mixes were dried in petri dishes until constant weight at 20 °C and 50 %HR, without a molding step.

### 4.2.3 Experiments

#### 4.2.3.1 *Macroscopic scale*

Compressive test

The compressive strength and the elastic modulus of the mortar samples were evaluated using only a compressive test. The test was performed using a Shimadzu® AUTOGRAPH AGS-X press equipped with a 300 kN force sensor. The surfaces of the dried samples were flattened using a wood file to obtain samples with horizontal and parallel surfaces. The samples were compressed at 0.5 mm/min [107]. The equipment provided the displacement and force. The stress was calculated as the ratio between the force and the horizontal surface of the samples. The compressive strength was considered the maximal stress compared to the deformation of the sample. Finally, the elastic modulus was considered as the stress slope between 30% and 60% of the maximal stress on the linear strain part.

Weighted plunger test

The yield stress of the mortar mixes before molding was assessed with the weighted plunger test developed previously in our laboratory [106]. The weighted plunger test was performed with a standard plunger apparatus [138]. It consists of a container with a plunger tipped with a hemispherical

cylinder. The plunger falls in the material inside the container, starting from the surface. Thus, the penetration distance of the plunger in the mortar is measured as a function of its weight. When the plunger is stabilized in the material, then its weight is increased. These two steps are repeated several times for one measurement.

The yield stress is defined as the ratio between the total forces and the surfaces at stakes [149]:

$$K_p = \frac{m * g - V_p * d_{earth} * g}{S_p}, \quad (1)$$

where  $m$  is the total mass of the weighted plunger,  $g$  the gravity acceleration,  $V_p$  the volume of the plunger immersed part,  $S_p$  its penetration surface between the plunger and material at the static equilibrium, and  $d_{earth}$  the density of the material. The forces (the numerator in equation 1) involved here are the plunger mass in the material and buoyancy against the plunger. With the equipment used, the yield stress ranges from 6.6 kPa to 68 kPa.

### 4.2.3.2 *Microscopic scale*

#### Mercury porosimetry

Mercury Injection Porosimetry was used to measure the open porosity of mortar samples with the Autopore IV device from Micromeritics (USA). Total porosity and pore size distribution were quantified from 0.003 to 300  $\mu\text{m}$ , corresponding to a pressure applied to mercury from 0.0021 MPa to 0.1 MPa for the low pressure and 0.1 MPa to 206 MPa for the high pressure. The mortar samples were dried at 60°C and sliced before measurement. The volume of each sample was approximately 1  $\text{cm}^3$ .

#### Scanning Electron Microscopy (SEM)

Fresh fractures of mortar samples were observed using a JEOL JSM IT300 with an Oxford Xmax50 probe. Morphology and structure were observed with a secondary electrons detector. The magnifications used were x170 and x700.

### 4.2.3.3 *Molecular scale*

#### Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The hydroxyls interactions between clays and starches were probed using FTIR spectroscopy. The analysis was performed by depositing a dried (60 °C) sample fragment on the diamond crystal on the bench. The device was a Total Attenuated Reflection ATR, Spotlight 100 Perkin Elmer, DTGS. detector 4000 to 600 cm<sup>-1</sup>.

#### MAS NMR

<sup>1</sup>H magic angle solid nuclear magnetic resonance (MAS NMR) spectra were acquired on a Bruker ASX500 spectrometer at 11.7 T. A 2.5 mm ZrO<sub>2</sub> rotor was used at a spinning frequency from 30 kHz. The <sup>1</sup>H spectra one-pulse were obtained at resonance frequencies of 500 MHz. Chemical shift values were referenced to tetramethylsilane (TMS). In the <sup>1</sup>H MAS NMR measurements, the pulse length was 2.8 μs and the recycle delay 10 s. The sequence was applied for clay and starch mixes, raw clays, and dried starch solutions.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Macroscopic scale

In order to identify the mechanisms of reinforcement of starches in earthen materials, the system was simplified by considering the characteristic clays separately in mortar mixes. At the macroscopic scale, the specific behavior of starches will be evaluated in function of the nature of the clay in the mortars at two states: a dried one with a compressive test and a fresh one with yield stress measurements.

#### 4.3.1.1 *Compression strength and elastic modulus*

The dry state of the mortar mixes was characterized by a compressive test for the macroscopic scale. The aim is to determine the enhancement of the mechanical strength by comparing the influence of starches on the compressive strength and the elastic modulus. Indeed, the best mortar mix must be the most resistant to compression for a minimal deformation before rupture. Thus, the highest compressive strength combined with the highest elastic modulus is targeted.

Figure 4. 4 presents the average compressive strength of the mortar samples. The compositions without starches are considered as references (Ref). References of illite and montmorillonite have similar compressive strength around 1 MPa, while reference of kaolinite has the lowest at 0.5 MPa.

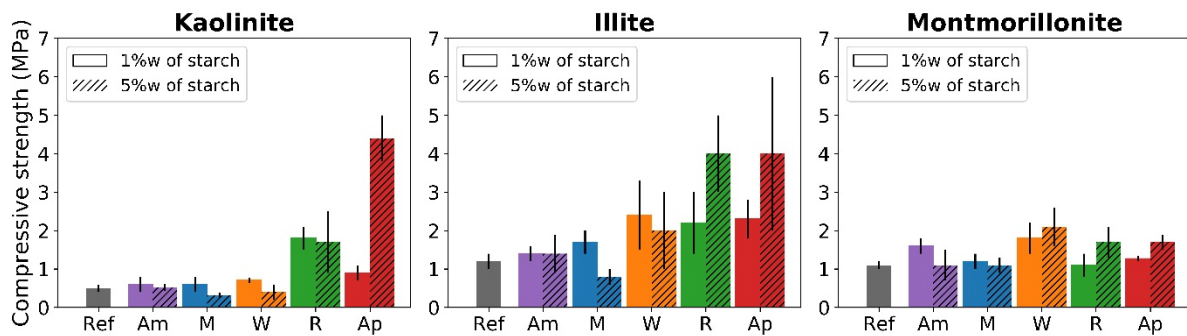


Figure 4. 4: Compressive strength of mortar mixes. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. In grey: reference (Ref); purple: starch from maize with high amylose content (Am); blue: starch from maize (M); orange: starch from wheat (W); green: starch from rice (R); red: amylopectin (Ap)

Firstly, it can be noted that montmorillonite mortar is barely if even reinforced mechanically by starches. The compressive strength of montmorillonite mortar remains between 1 and 2 MPa for all the starches and concentrations. However, illite mortar is consolidated mainly by wheat (W) and rice starches (R), as well as amylopectin (Ap). The compressive strength of illite mortar is mainly quadrupled with these three starches.

Finally, the kaolinite mortar is only reinforced by rice starch (R) and amylopectin (Ap) (Figure 4. 4 left). With 1 wt% by mass, the compressive strength is multiplied by 2 with amylopectin (Ap) and 4 with rice starch (R). With 5 wt%, the amylopectin (Ap) reinforces the most kaolinite mortar until 4.5 MPa. Thus, the compressive strength for kaolinite mortar increases three - to four-fold with rice starch (R) and almost nine-fold with amylopectin (Ap). It can be noted that although maize and rice starches have close amylose/amylopectin ratios (Tableau 4. 2), they do not have the same impact on the compressive strength of kaolinite mortar.

The compressive strength of illite and kaolinite mortars increases four- to nine-fold with wheat starch (W), rice starch (R), and amylopectin (Ap). For an efficient reinforcement, the compressive strength increase might be combined with an increase of the elastic modulus. Indeed, the mortar must

be resistant and behave the slightest deformation before fracture. Then, the corresponding elastic moduli are presented in Figure 4. 5 for the mortar mixes.

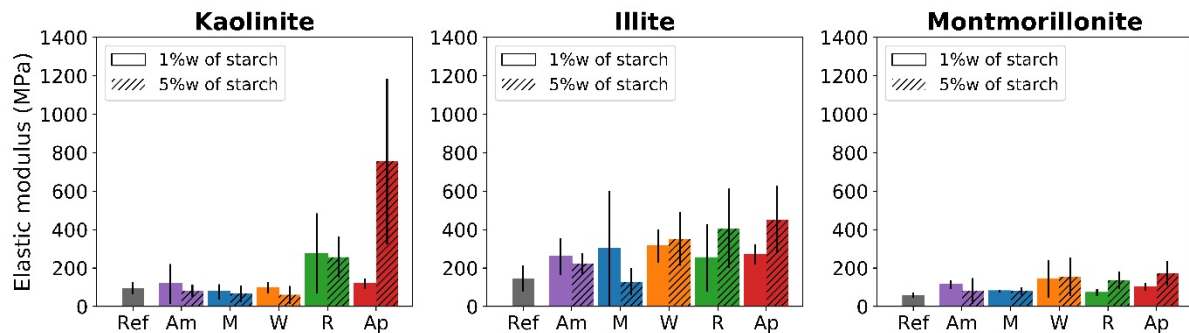


Figure 4. 5: Elastic modulus of mortar mixes. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. In grey: reference (Ref); purple: starch from maize with high amylose content (Am); blue: starch from maize (M); orange: starch from wheat (W); green: starch from rice (R); red: amylopectin (Ap)

For montmorillonite mortar, similar results are observed as for the compressive strength, i.e., the elastic modulus of 60 MPa remains constant with the addition of starch. The elastic modulus of illite mortar increases with starch from 150 MPa for the reference (Ref) to 450 MPa with a 5 wt% of amylopectin (Ap). Finally, for kaolinite mortar, similar results for compressive strength are obtained, i.e., a significant increase in elastic modulus is observed with starches from 95 MPa to 280 MPa with 1 wt% of rice starch (R) and 760 MPa with 5 wt% of amylopectin (Ap).

The study of the dried mortar mixes at the macroscopic scale highlights that starches have various impacts on the mechanical properties according to the nature of the clay and starch. It can be noted that kaolinite and illite exhibit the most disparity in mechanical behavior depending on the nature of starches. For instance, it is mainly reinforced by rice starch (R) and amylopectin (Ap).

### 4.3.1.2 Yield stress

The influence of starches in mortar mixes was also evaluated at the fresh state by measuring the yield stress. The yield stress corresponds to the ability of the mortar components to flow in the fresh mix. In an ideal case, increasing the strength at the dry state should not modify the mortar behavior at the humid state. Indeed, this could facilitate the use of the on-site process. Then, the yield

stress of mortar mixes was assessed depending on the starch's nature and content. All the measurements were done at a constant water content depending on a given clay. (Figure 4. 6)

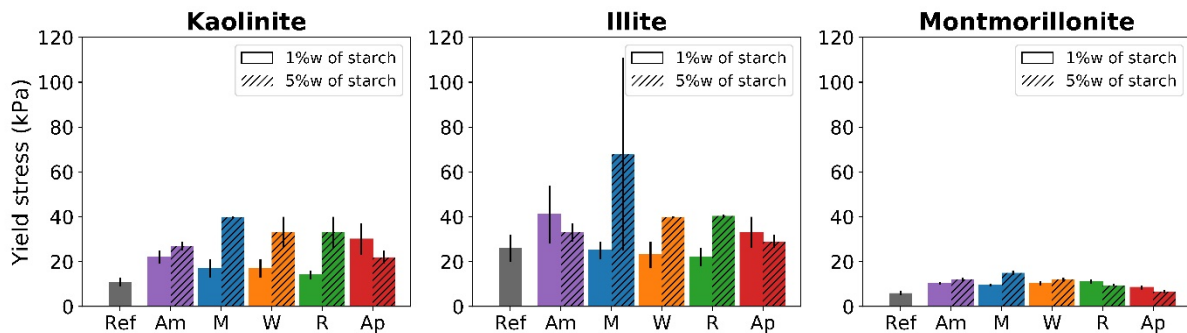


Figure 4. 6: Yield stress of mortar mixes. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. In grey: reference (Ref); purple: starch from maize with high amylose content (Am); blue: starch from maize (M); orange: starch from wheat (W); green: starch from rice (R); red: amylopectin (Ap)

Montmorillonite mortar has the lowest yield stress, about 6 kPa, and it is lightly influenced by the starch addition with an increase up to 15 kPa with 5 wt% of maize starch (Figure 4. 6 left). Comparatively, illite mortar has the highest yield stress, about 26 kPa, and is increased principally by adding wheat (W) and rice (R) starches at 5 wt% until 40 kPa (Figure 4. 6 middle). Finally, for kaolinite mortar, the yield stress has increased with all starches from 10 kPa until 40 kPa with 5 wt% of maize starch (M) (Figure 4. 6 right).

It can be concluded from the macroscopic scale tests that kaolinite and illite mortars are influenced by starch addition. Focusing on kaolinite mortar, the most reinforced mortar, starches from maize and rice have a similar amylose/amylopectin ratio but behave differently on macroscopic properties. Starch from rice reinforces kaolinite mortar without changing its behavior at a humid state, while starch from maize has no influence on the mechanical properties of kaolinite mortar and increases its yield stress at a humid state. Thus, in the following results and discussions, the influence of these two starches on kaolinite will be compared on micro and molecular scales.



## 4.3.2 Microscopic scale

In general, increasing the strength of a granular material is the consequence of a better granular arrangement. Then, to explain the compressive results, we were interested in the dry materials porosity, pore distribution, and granular arrangement of the bricks.

### 4.3.2.1 Mercury porosimetry

The total porosity accessible by mercury was compared between reference mortar (Kaol Ref) and with 1 and 5 wt%wt of maize (M) and rice (R) starch (Figure 4. 7). The reference mortars have 26% porosity, while bricks with maize starch (M) have 27% and rice starch (R) with 25% and 28% porosity at 1 and 5 wt% of starch, respectively. Considering the errors bars, the comparison between the mortar mixes shows that starches do not significantly influence the total porosity.

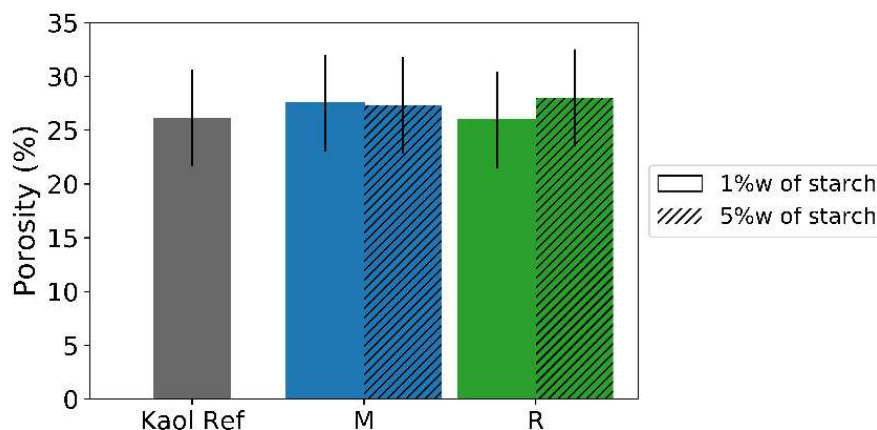


Figure 4. 7: Total porosity accessible by mercury of kaolinite mortar mixes: reference (Kaol Ref), with starches from maize (M) and rice (R)

If the addition of the starches does not influence the total porosity, the pore size distribution brings more information on microstructure changes (Figure 4. 8). First, the reference sample containing kaolinite and sand has two pore-size modes: at 0.2  $\mu\text{m}$  associated to the pores inside the clay aggregates, and at 1  $\mu\text{m}$  associated to the pores between the clay aggregates and the sand particles. Here, the limit between microporosity and macroporosity is considered 0.5.

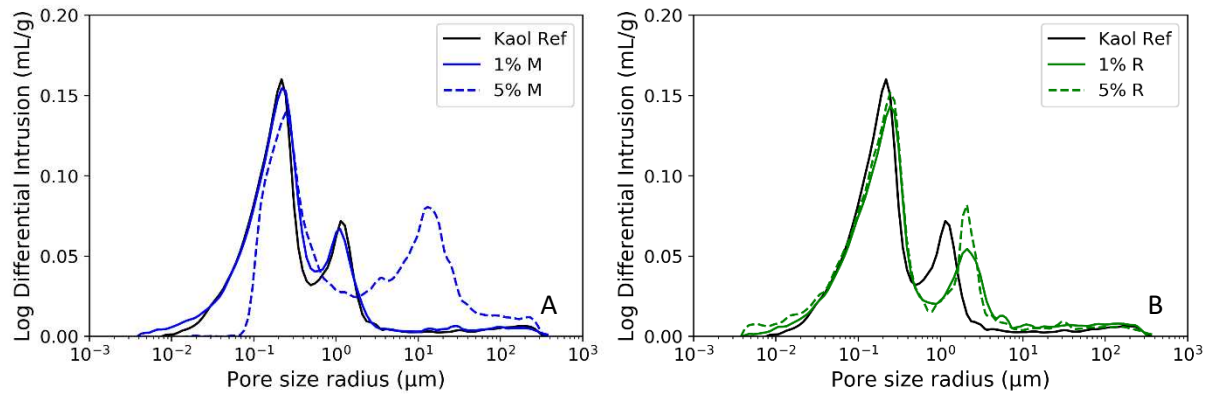


Figure 4. 8: Pore size radius distribution of kaolinite mortars. A: reference (Ref) and maize starch (M);  
B: reference (Ref) and rice starch(R)

On both graphs in Figure 4. 8 at both concentrations, the pore size radius at 0.2 μm stays constant. Thus, the porosity inside clay aggregates remains constant in kaolinite mortars with maize and rice starch. However, starches change the arrangement between the clay aggregates and the sand particles, therefore the macroporosity.

Indeed, in Figure 4. 8 A with 1 wt% of maize starch (1% M), the pore size radius remains constant around 1 μm, but with 5 wt% (5% M), the macroporosity distribution changes drastically: it is broadened with a maximum shifted to 15 μm. 5 wt% of maize starch (5% M) increases the macropore radius with more polydispersity. This observation means that the macropores are bigger and destructured compared to the reference (Kaol Ref). Thus, 1 wt% of maize starch (1% M) does not influence the mortar structure, while 5 wt% of maize starch (5% M) modifies the microstructure of the mortar.

The influence of rice starch is different on the kaolinite mortar than maize starch (Figure 4. 8 B). At both concentrations (1% R and 5% R), the pore radius is increased up to 2 μm only. These macropores have an equivalent polydispersity to those of the reference mortar (Kaol Ref). Thus, rice starch increases the macropores without changing the arrangement of the structure. Then, the maize starch modifies the arrangement of structure and increases the size of the macropores, while rice starch increases only the size of the macropores.

The observations made with the pore size distribution may be confirmed by comparing the percentage of macroporosity (i.e. pores size above 0.5 μm) in the mortars (Figure 4. 9). The macroporosity is constant with both starches, approximately at 8% except with 5 wt% of maize starch.

Indeed, as expected with Figure 4. 8 A, the macroporosity with 5 wt% of maize starch mortar increases, up to 15%. This percentage confirms the modification of the structure of the sample containing 5 wt% of starch from maize.

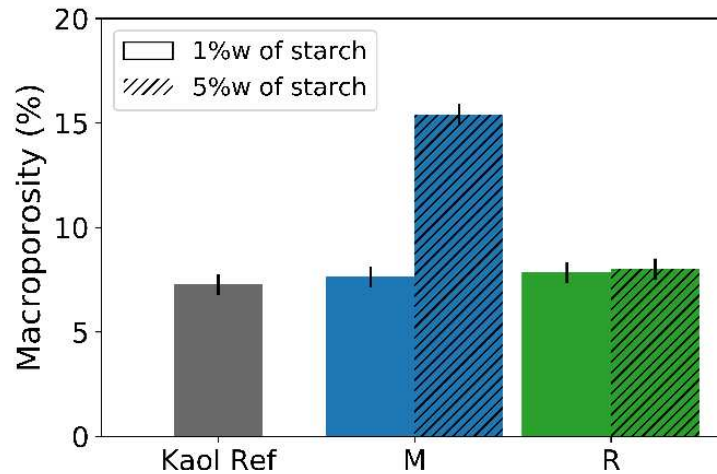


Figure 4. 9: Porosity above 5  $\mu\text{m}$  of kaolinite mortars: reference (Ref), with maize starch (M) and rice starch (R)

#### 4.3.2.2 SEM images

Figure 4. 10 shows the arrangement between the particles in the kaolinite mortars with and without starch addition at two different scales. In the kaolinite mortar (Figure 4. 10 A and D), a sand grain can be identified in the clay bulk with clay particles at its surface. In addition, fractures can be noticed between the clay bulk and the sand grains (Figure 4. 10 D).

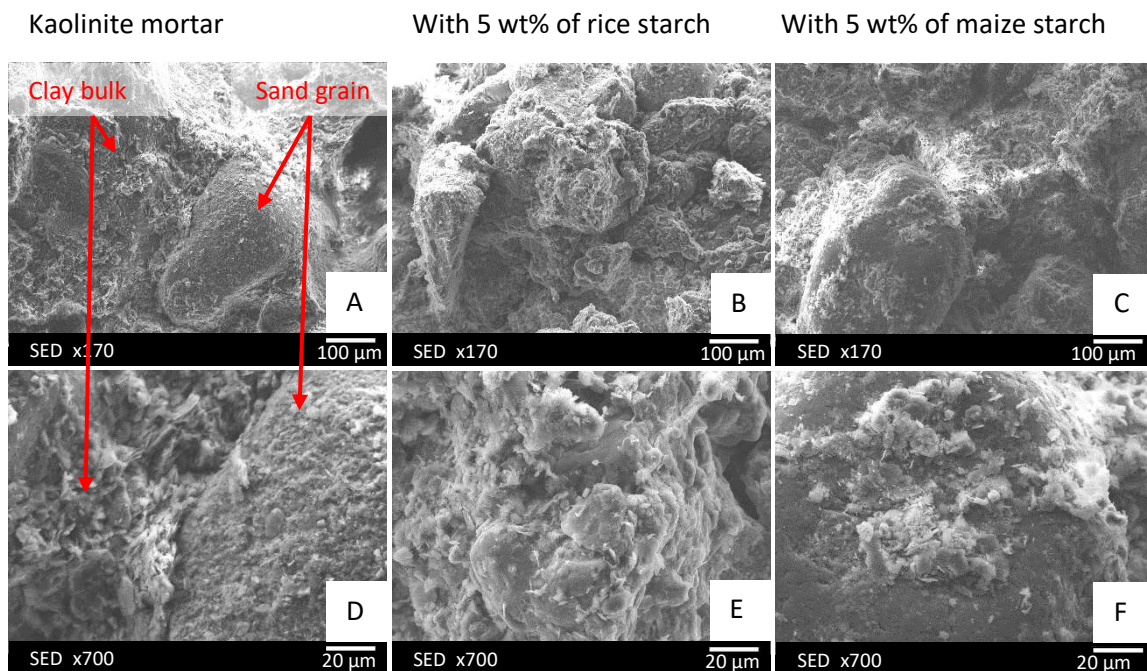


Figure 4. 10: SEM images of fracture surfaces of kaolinite mortars. A and D: reference mortar; B and E: with rice starch; C and F: with maize starch; at x170 and x700 of magnitude

While with 5 wt% of rice starch (Figure 4. 10 B and E), the aspect of the clay bulk is different. The clay particles are glued between each other and onto the sand grains giving a more homogeneous texture between the clay and the sand grains. Moreover, no fracture is noted between clay bulk and sand grains. On the opposite, with 5 wt% of maize starch (Figure 4. 10 C and F), the mortar surface looks like the kaolinite mortar. The clay bulk and particles can be observed without the glued aspect.

The microscopic scale study of kaolinite mortars shows that the maize and rice starch influence the microstructure differently. The maize starch disrupts the macroporous arrangement of the mortars, while the rice starch seems to glue the clay particles between each other and onto the sand grains.

### 4.3.3 Molecular scale

The microscopic scale approach shows the influence of maize and rice starches in the microstructure. Then, the molecular scale approach will explain the interactions between kaolinite and maize and rice starches. Chemical interactions are expected between both components because their hydroxyl groups may be responsible for hydrogen bonding. This part presents results obtained with clays and starch mixes without sand thanks to FTIR and NMR spectroscopies.

#### 4.3.3.1 *FTIR spectroscopy*

The interactions between kaolinite and starches were first investigated with FTIR spectroscopy. Figure 4. 11 shows the infrared spectra of the raw materials and the kaolinite/starch mixes. Raw starches spectrums were acquired with dried starch solutions, prepared as used in the mixes and mortars. Figure 4. 11 A and B focus on rice starch spectra, while Figure 4. 11 C and D focus on maize starch. For all graphs, spectrums of raw components are presented: kaolinite, rice, and maize starches.

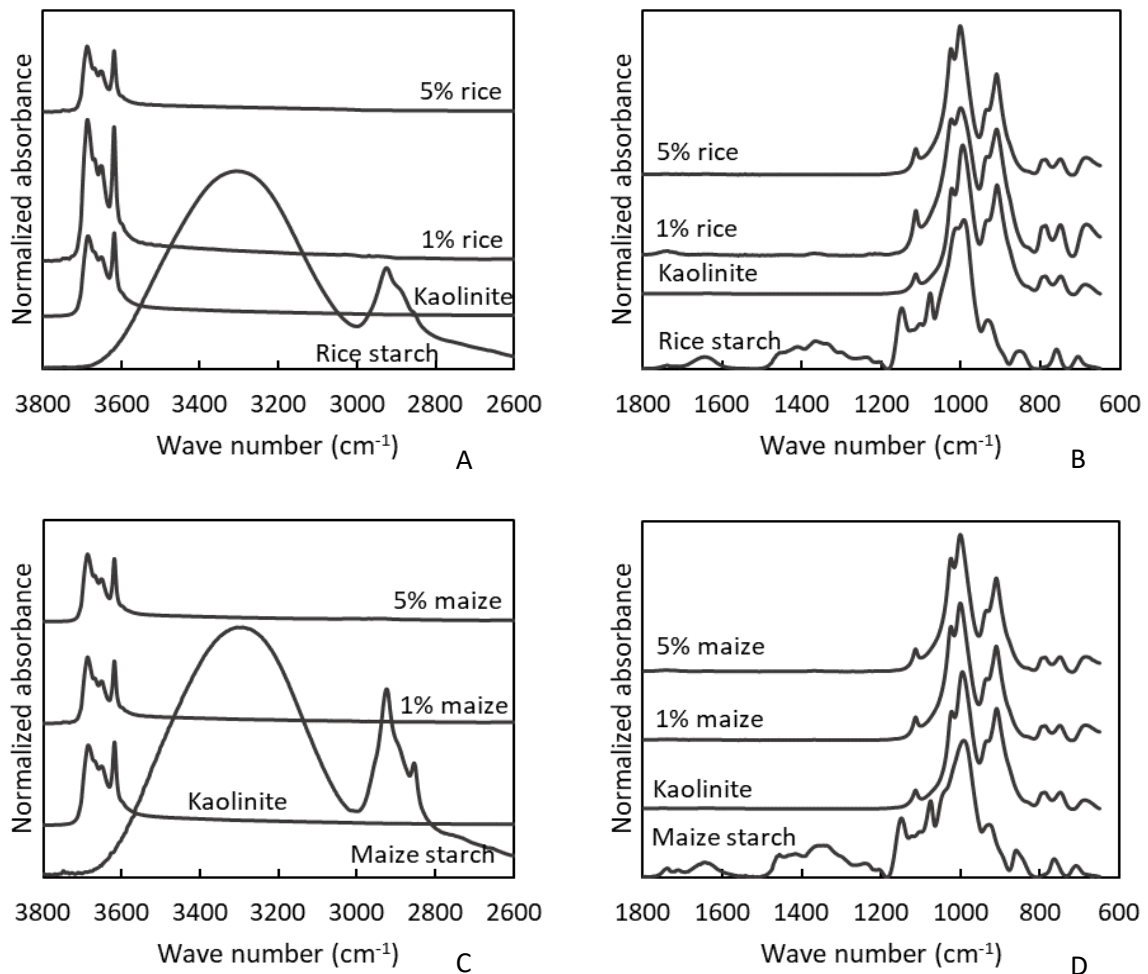


Figure 4. 11: FTIR spectra of raw components (kaolinite, maize, and rice starches) and mixes between kaolinite and starches. A and B: Rice starch spectra; C and D: Maize starch spectra

Firstly, all characteristics bands of the raw materials can be identified. In the kaolinite raw spectra, we first identify the four bands corresponding to the OH stretching from 3685 to 3618  $\text{cm}^{-1}$ . Then on the other part of the spectra, the bands from 1115 to 994  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the SiO deformation. The one at 994  $\text{cm}^{-1}$  corresponds precisely to the apical SiO, i.e., the SiO localized between the octahedral and the tetrahedral layer of the kaolinite. Then, the bands at 936 and 910  $\text{cm}^{-1}$  are for the deformation of  $\text{Al}_2\text{OH}$  bonds. The one at 794  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of the quartz. Finally, the ones at 750 and 689  $\text{cm}^{-1}$  are for the elongation of the SiO bonds. [160]

The same pattern is observed for both spectrums of raw starches. The band at 3300  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the OH bond stretching, while at 3000  $\text{cm}^{-1}$ , it is the deformation of the  $\text{CH}_2$  bonds. The bond at 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the adsorbed water. The 1350 and 1077  $\text{cm}^{-1}$  bands are for the C-O-

H bond, while the  $1149\text{ cm}^{-1}$  band is for the C-O and C-C stretching. At  $1014$  and  $856\text{ cm}^{-1}$ , it is the C-H bonds, while the band at  $993\text{ cm}^{-1}$  is for the vibration of the glycosidic linkage. The  $762\text{ cm}^{-1}$  band is for the C-C bond stretching, and the bands under  $710\text{ cm}^{-1}$  correspond to the skeletal vibration mode of the pyranose ring. [161]

Mostly, when starches are added to kaolinite, the kaolinite spectrum is found. There is a slight overall band shift from  $1$  to  $2\text{ cm}^{-1}$ , but the apical SiO band initially at  $994\text{ cm}^{-1}$  undergoes a more critical shift from  $+6$  to  $+8\text{ cm}^{-1}$ . This wavenumber increase means that the apical SiO bond is weakened. It is expected that the chemical groups at the surface of the kaolinite undergo most of the modifications. Since the apical SiO bond is trapped in the layer, it is inductively influenced by the changes that the other accessible bonds on the kaolinite surface undergo. Thus, this shift evidences a new chemical environment around the surfaces of the kaolinite sheets. This wavenumber shift can be observed for the maize and rice starch additions at both concentrations. Finally, FTIR spectrums highlight the presence of chemical interactions between kaolinite surface and starches, but these interactions are identical for both starches and do not explain the differences of reinforcement of the mortars.

#### 4.3.3.2 $^1\text{H}$ MAS NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  MAS NMR measurements complete the FTIR results by refining the chemical interactions between kaolinite and starches in the mixes. Indeed, with NMR spectroscopy, only protons are characterized, concentrating the range of observations on proton-mediated interactions such as hydrogen bonding. The measurements were done for the same samples as FTIR spectroscopy, i.e., for raw components (kaolinite, maize, and rice starches) and the mixes. As a reminder, raw starches spectrums were acquired with dried starch solutions, prepared as used in the mixes and mortars. Figure 4. 12 A focuses on maize starch spectra, while Figure 4. 12 B focuses on rice starch spectra. Due to the lack of resolution, each component gives rise to only one broad resonance. Kaolinite's characteristic chemical shift is around  $2.4\text{ ppm}$  [162]. While, for maize and rice starches, it is about  $4.3$ - $4.4\text{ ppm}$ , respectively [163].

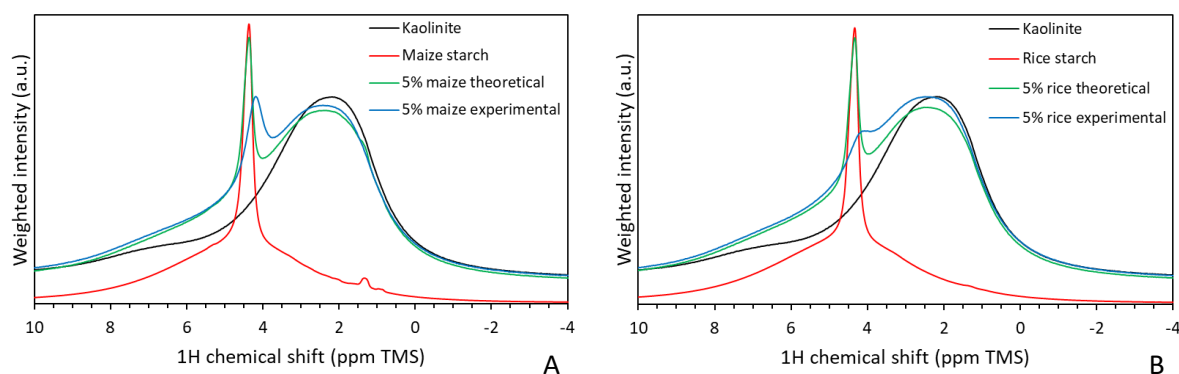


Figure 4. 12:  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of raw components (kaolinite and dried starch gels) and mixes (theoretical and experimental). A: Maize starch spectra; B: Rice starch spectra

Theoretical proton spectra were reconstructed by summing the expected spectral contribution of the individual components (kaolinite and starch) weighted by their theoretical proton content and mass ratio in the mix. These theoretical proton spectra (5% maize and 5% rice theoretical in Figure 4. 12) correspond to a case where the organic and inorganic phases are mixed and do not interact. Starch protons resonance is sharp and higher than kaolinite protons resonance. Thus, if no chemical interactions exist between clay and starch, a sharp resonance of starch protons is expected.

Comparing these theoretical and experimental spectra is expected to reveal proton-mediated interactions, such as hydrogen bonding. Indeed, the starch proton resonance appears significantly broadened. The proton resonance of kaolinite in the experimental spectra (5% maize and rice experimental in Figure 4. 12) follows the theoretical spectra (5% maize and rice theoretical), while the proton resonance of the starches is broadened. This resonance broadening is characteristic of a perturbation of the chemical environment of the protons of the starches in mixes compared to the resonance observed in raw starches. This modification is typical of the one observed in the presence of hydrogen bonds.



## 4.4 Discussion

At the molecular scale, both spectroscopic measurements show changes in the chemical environments of kaolinite and starches in the mixes. IR spectroscopy shows that the kaolinite surface is indirectly chemically modified in the presence of both starches, maize, and rice.  $^1\text{H}$  MAS NMR spectroscopy also shows that the chemical environment of the starches protons is profoundly modified when mixed with kaolinite. This change is more marked for rice starch than for maize starch. It indicates that starch protons in the presence of kaolinite are involved in an additional interaction.

The combined results of these two spectroscopic technics allow us to conclude a physicochemical interaction between kaolinite and starches. The  $^1\text{H}$  MAS NMR spectroscopy also shows that this interaction is more intense between rice starch and kaolinite. These findings are in agreement with previous results obtained at higher scales. The physicochemical interaction between kaolinite and rice starch amplifies the mortar reinforcement effect of the starch.

Indeed, mercury porosimetry and SEM observations show that maize starch increases the macropore size and their polydispersity in the samples, while, with rice starch, a slight increase of the macropore size is observed, combined with a glued effect of clay aggregates on the sand grains. Thus the mechanical behavior induced by the starches can be explained partially by the microstructural changes. Indeed, the weakening of kaolinite mortar could be explained by the increase and the polydispersity of the macroporosity generated by maize starch. In other words, the clay aggregates and the sand grains present fewer contact points and thus are less cohesive. On the contrary, rice starch consolidates the kaolinite mortar. It could be explained by the glued effect observed in the SEM, where the clay aggregates and the sand grains are hardly identifiable. Thus rice starch increases the cohesive strength of the kaolinite mortar.

At the macroscopic scale, the rice and waxy starches appear to provide better reinforcement results. The reinforcement might be a function of the amylose/amylopectin ratio. Then, the ideal starch reinforces the earthen materials in the dry state while not changing their behavior in the wet state. As seen in section 4.3.1.2, the yield stress of the mortar mixes increases with the starch concentration. Therefore, an addition of 1 wt% by mass with the clay is preferred.

## 4.5 Conclusion

In conclusion to this study on understanding the mechanisms of action for starch on clay materials, several key results may be stated. The reinforcement of clay materials by starches can be explained by a predominant interaction of amylopectin molecules with clay minerals which surfaces can create hydrogen bonds such as kaolinite and illite, allowing a better microstructural arrangement of the grains. Indeed, the spectroscopic measurements showed the presence of physicochemical interactions between starches and kaolinite, with a preponderance for rice starch. Microstructure investigations show that rice starch promotes a better granular stacking of the kaolinite mortar, amplified by a glue effect of clays on sand grains. Finally, these interactions highlighted between kaolinite and rice starch explain the reinforcement of dried mortars mixes of kaolinite and illite with starches. Therefore, the ideal starch for the reinforcement of earthen materials will contain a maximum of amylopectin without changing its rheology. Thus, an addition of 1% of starch by mass with the clay is preferred. Nevertheless, the optimum remains to be defined. The other parameters to consider when defining the optimum are the carbon footprint generated by the addition of starch and the economic cost of this addition.

## 4.6 La spectroscopie Raman pour étudier les interactions argiles/amidons, une piste à approfondir

Dans l'objectif d'identifier ou non la présence de liaisons hydrogènes entre la kaolinite et les amidons, il a été envisagé en plus des spectroscopies IR et RMN MAS d'utiliser la technique de spectroscopie RAMAN. La spectroscopie RAMAN permet de remonter aux modes vibrationnels de liaisons chimiques en fonction de leur environnement, ainsi qu'aux énergies de liaison. Pour cela, un faisceau laser focalisé par un miroir est utilisé et le spectre résultant transformé par transformée de Fourier. [164]

En plus de l'identification des interactions argiles/amidons, la spectroscopie RAMAN permet d'acquérir la répartition de l'amidon à la surface d'un matériau. L'idée était donc d'étudier la répartition de l'amidon dans une brique après séchage.

Dans un premier temps, les matériaux purs ont été caractérisés. Sur la Figure 4. 13 sont présentés les spectres de la zone des hydroxyles de la kaolinite et des amidons de riz et de maïs. Cette figure présente un exemple des différents résultats obtenus. Comme en spectroscopie IR, les hydroxyles internes et de surface sont identifiables, les premiers vibrent autour de  $3600\text{ cm}^{-1}$  et les seconds autour de  $3700\text{ cm}^{-1}$  [165]. Il en est de même pour les amidons où les hydroxyles vibrent autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter que les spectres présentent des déviations notamment pour la kaolinite, ceci étant dû à la fluorescence induite principalement par la présence de fer dans l'échantillon.

Dans un deuxième temps, les mélanges binaires argiles/amidons ont été analysés à 5% en masse d'amidon par rapport à l'argile, Figure 4. 13. Le pourcentage le plus élevé a été choisi afin de favoriser le signal. Comme pour la spectroscopie IR, seul le spectre de référence de la kaolinite est retrouvé. Néanmoins, dans le cas de l'amidon de riz, la vibration des hydroxyles de surface n'apparaît pas et dans le cas de l'amidon de maïs, la vibration des hydroxyles internes est peu visible en plus de la disparition des hydroxyles de surface.

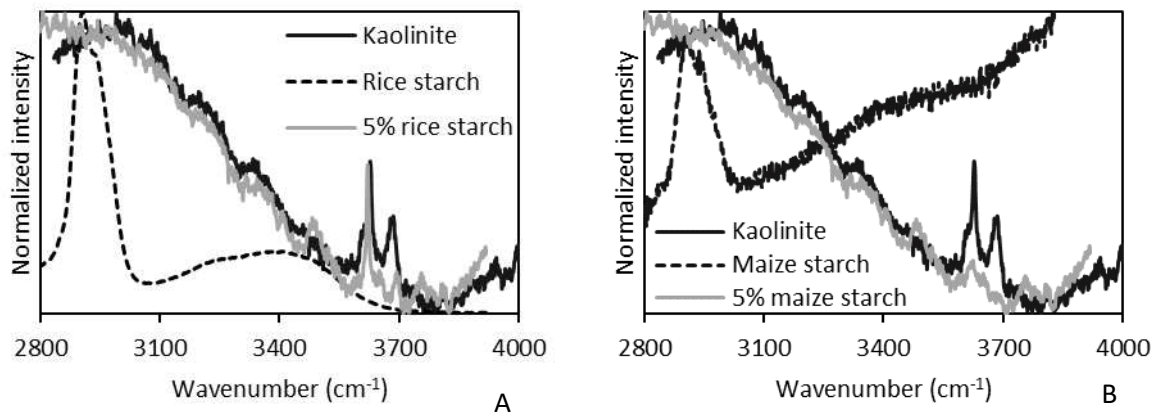


Figure 4. 13 : Spectres Raman de la zone OH ; en A : la kaolinite, l'amidon de riz et le mélange à 5% en masse d'amidon ; en B : la kaolinite, l'amidon de maïs et le mélange à 5% en masse d'amidon

L'obtention des spectres contenant la kaolinite a duré une heure pour chacun et le rapport signal/bruit permet difficilement de différencier les vibrations. De plus, plus une argile est cristalline plus le rapport signal/bruit est grand [166]. Pour compléter, la présence ou non des bandes de vibration peut aussi être le reflet d'un positionnement non idéal du laser sur l'échantillon. En effet, suivant la position dans l'espace de l'agrégat analysé différentes faces de cristal seront accessibles, dont chacune à une composition différente. Ainsi, aucune conclusion ne peut être actuellement faite sur la base de ces résultats.

Afin d'améliorer la qualité de l'acquisition pour une utilisation future plusieurs recommandations peuvent être faites :

- Utiliser une argile plus cristalline mais dont les résultats reflèteraient moins une terre comportant des argiles peu cristallines ;
- Procéder à plusieurs acquisitions d'un même matériau/mélange à différents endroits afin de moyenniser les signaux ;
- Procéder à des acquisitions plus longues.

## 4.7 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'identifier les mécanismes de renforcement mécanique des amidons dans une terre de construction. Pour cela, le système a été simplifié en utilisant des mélanges composés d'argiles naturelles et de sable, ainsi que des amidons de différentes sources botaniques. Cette étude a été réalisée à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, la résistance à la compression et le module élastiques des échantillons ont été mesurées par compression uniaxiale. Cette première étape a mis en évidence que l'amidon de maïs et l'amidon de riz ont des comportements macroscopiques différents sur les échantillons à base de kaolinite mais aussi d'illite. A l'échelle microscopique, l'influence des amidons de maïs et de riz sur la microstructure des échantillons à base de kaolinite a été évaluée. Ainsi, la différence de comportement à l'échelle macroscopique entre amidon de maïs et de riz a été confirmée par une différence à l'échelle microstructurale. A l'échelle moléculaire, la présence d'interactions hydrogène a été identifiée entre la kaolinite et l'amidon de riz confirmant la capacité de cet amidon à renforcer mécaniquement la kaolinite. Pour finir, les possibilités d'utilisation de la spectroscopie Raman ont été présentées pour l'étude des interactions physico-chimiques entre les argiles et les amidons.

Le résultat majeur de ce chapitre est que les amidons renforcent principalement la kaolinite ainsi que l'illite, c'est-à-dire des argiles dont les surfaces minérales sont propices à la création de liaisons hydrogènes. De plus, ce renforcement semble être fonction du ratio amylose/amylopectine de l'amidon, on choisira préférentiellement parmi les cinq amidons testés l'amidon de riz et l'amidon de maïs cireux, tous deux contenant une majorité d'amylopectine.

L'étude du comportement à l'état humide des mélanges montre qu'avec seulement 1% en masse par rapport à l'argile d'amidon, il est possible de renforcer mécaniquement le mélange sec tout en conservant son comportement humide. Ce dernier point confirme une influence positive sur les propriétés mécaniques de l'amidon à l'état sec sans que le procédé de mise en œuvre choisi sur chantier doivent être adapté. Ainsi, l'utilisation d'1 % en masse d'amidon permet le renforcement mécanique significatif d'une terre composée de kaolinite et/ou d'illite de manière universelle par rapport au procédé constructif.

L'influence des amidons de maïs et de riz, sur la microstructure, conduits à deux conclusions en fonction du ratio amylose/amylopectine. D'une part, un amidon comportant une quantité suffisante d'amylopectine tel que celui du riz possède un effet de colle entre les agrégats de kaolinite

et les grains de sable du système. D'autre part, si l'amidon comporte une trop faible quantité d'amylopectine tel que l'amidon de maïs, alors le risque est alors d'augmenter la microstructure de l'échantillon est donc de le rendre moins cohésif.

Pour finir, l'étude à l'échelle moléculaire par spectroscopie RMN MAS du proton montre la présence d'un nouvel environnement chimique autour des surfaces minérales de la kaolinite en présence d'amidon de riz. Ainsi, le renforcement mécanique des mélanges à base de kaolinite par l'amidon de riz peut être expliqué par la présence d'interactions physico-chimiques entre les deux matériaux. Des analyses complémentaires telles que de la spectroscopie RAMAN permettraient d'évaluer la nature de ce nouvel environnement chimique et de mesurer les éventuelles énergies de liaison. Enfin, pour enrichir l'étude, une démarche similaire devra être mise en œuvre entre les amidons à haute teneur en amylopectine et l'illite.

Pour conclure, la présence d'amidon à haute teneur en amylopectine tel que l'amidon de riz renforce mécaniquement les mélanges argileux composés de minéraux argileux dont les faces sont capables de liaisons physico-chimiques. La présence d'interactions physico-chimiques entre l'amidon et les faces minérales des argiles explique le resserrement de la microstructure des mélanges. En conséquence, les mélanges à base de kaolinite sont principalement renforcés mécaniquement, ainsi que ceux à base d'illite, par des amidons à haute teneur en amylopectine. Enfin, l'étude rhéologique montre qu'avec seulement 1% en masse d'amidon, le mélange est renforcé mécaniquement sans nécessité d'adapter la technique constructive.



# Chapitre 5. Compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des celluloses sur des mortiers argileux.

Le chapitre 3 a permis d'identifier deux familles de biopolymères à étudier : les amidons et les celluloses. Le renforcement mécanique par les amidons de la terre crue a été expliqué, au chapitre 4, par la présence d'interactions physico-chimiques entre les amidons à haute teneur en amylopectine et des argiles capables de réaliser des interactions physico-chimique sur leur face. Enfin, le chapitre 5 s'attache à comprendre le rôle des celluloses dans le renforcement mécanique de la terre crue.

Les amidons et les celluloses sont des biopolymères du glucose. Ces deux biopolymères diffèrent par l'orientation de la liaison chimique entre les glucoses. En effet, pour les celluloses chaque unité glucose s'enchaîne en ayant subi une rotation de 180° les unes par rapport aux autres, contrairement aux amidons (Figure 5. 1). Cette différence implique que les amidons se conforment en chaines polymériques libres alors que les celluloses forment des fibres.

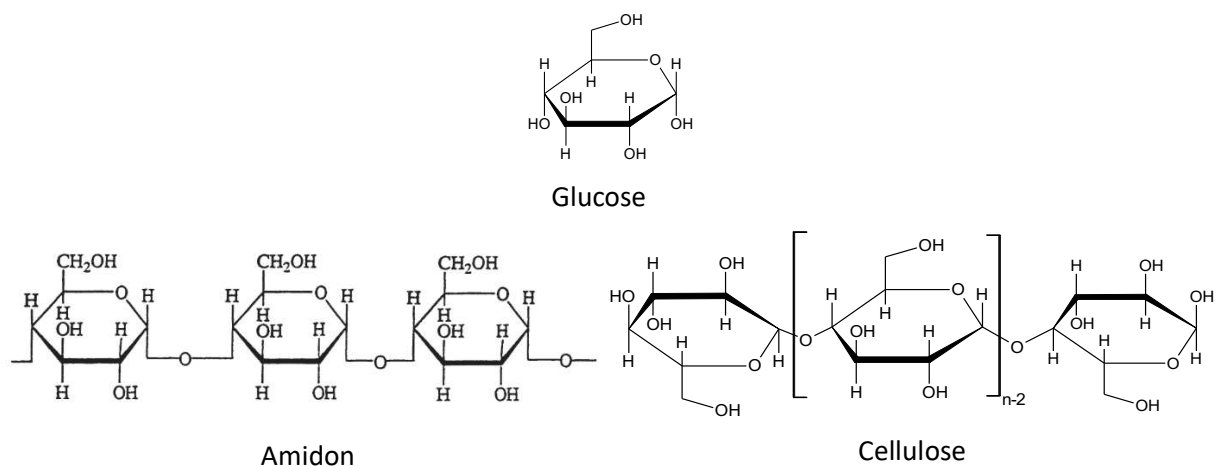


Figure 5. 1 : Formes conformationnelles du glucose, de l'amidon et de la cellulose

La différence de conformation entre les amidons et les celluloses suppose que les celluloses auront des interactions différentes avec les argiles en comparaison avec l'amidon. En effet, dans les chaines polymériques de l'amidon, les groupement hydroxyles sont accessibles pour interagir avec d'autres composés tels que les hydrogènes en surface faces argileuses de la kaolinite et de l'illite. Cependant, pour la chaine polymérique de la cellulose, les groupements hydroxyles sont



principalement à l'intérieur de l'hélice et sont donc peu accessibles pour interagir avec le milieu. Ainsi, l'hypothèse est que les celluloses renforcent mécaniquement les mélanges argileux grâce à leurs propriétés physique – conformation en fibres – et non grâce à leurs propriétés physico-chimiques.

Pour cela, l'étude du rôle des celluloses dans le renforcement de la terre crue a été réalisée à deux échelles. Dans un premier temps, les propriétés mécaniques ont été mesurées à l'échelle macroscopique ; et dans un deuxième temps l'organisation microstructurale des échantillons a été évaluée. Comme au chapitre 4, le système a été simplifié en utilisant des mortiers d'argiles naturelles et de sable, et différentes sources de celluloses. Les celluloses ont été sélectionnées en fonction de leur morphologie (coton, feuillus, résineux) et de leur composition.

L'étude de l'influence des celluloses sur le renforcement mécanique des mélanges argileux a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps, l'effet des celluloses sur les propriétés mécaniques et rhéologiques de briques a été mesuré à l'échelle macroscopique. Dans un deuxième temps, à l'échelle microscopique, l'arrangement microstructural des échantillons en fonction de la morphologie des celluloses a été évalué.

Ce chapitre est composé intégralement d'un article en projet de publication dans le journal *Materials and Structures* pour 2022. Il détaille la démarche menée et les résultats obtenus. L'article montre que la montmorillonite est l'argile la mieux renforcée par les celluloses. Il met également en évidence l'importance du ratio longueur de fibre sur diamètre de grains.

# Mechanical relation between pure clays mortar and celluloses

Julia Tourtelot, Denilson Da Silva Perez, Jean-Didier Mertz, Emmanuel Keita, Ann Bourgès

## **Abstract.**

The use of plant by-products and plant fibers is a known process for stabilizing raw earth. This process is part of the traditional raw earth construction techniques. This study aims to work with model materials such as pure clays and pure celluloses to understand and then optimize the reinforcement mechanism of the material. Clay-sand mortar's mechanical properties were studied according to the nature of the celluloses, such as the botanical source or their morphology. Then, in particular cases, the microstructural properties of the dried samples were studied according to the morphology of the celluloses. We show that celluloses do not reinforce the same way on the three clays, and large ones are preferred as they create a three-dimensional network in the mixture and tighten the macroporosity.

## 5.1 Introduction

The use of plant by-products and plant fibers is a known process for stabilizing raw earth, such as kenaf fibers or straw [87, 167]. This process is part of the traditional raw earth construction techniques [63]. Studies dealing with the reinforcement of raw earth by plant fibers mainly focus on evaluating the mechanical properties of mortar mixes under different conditions, using complete fibers and earthen materials varying from one publication to another [102, 168, 169]. Thus, identifying the actual effect of each type of fibers on the stabilization is difficult.

The use of plant fibers in cementitious matrices is common, and their impacts on the material properties are known. They are used mainly for nonstructural building cement material for economic and ecologic purposes [170, 171]. Some vegetable fibers will reduce the free plastic shrinkage of the cementitious materials [172], while others will improve the acoustic and thermic properties [173]. Fiber treatments are studied to improve the mechanical properties and the durability of cement composites [174]. Nevertheless, a cementitious matrix is chemically solid and continuous, whereas, for earthen material, clays and sands form a physically solid discontinuous material. This difference implies that adding plant fibers to an earthen mortar might be different from cement matrices. Thus,

to understand the role of plant fibers in raw earth, the results obtained with cementitious matrices may be verified.

Another way to approach the role of plant fibers in earthen material is to consider the methods employed in bioplastic studies based on celluloses reinforced with a small fraction of clay. Cellulose is the most common polysaccharide and is made from glucose units. Due to its conformation, its native form in plants is fiber [50–52]. In cellulose bioplastic, the reinforcement with clays is motivated by economic purposes and improves mechanical properties, the gas impermeability, and makes it fireproof [78–81]. The efficiency of the reinforcement is confirmed by the presence of hydrogen bonds between clay minerals and cellulose fibers [78]. However, these interactions between clay and cellulose fibers are for 5 to 20 wt% of clay compared to the cellulose, while in earthen materials stabilized with vegetal or cellulose fibers, the ratio is inverted. Thus, the results might be verified before extrapolation.

The study aims to understand the reinforcement of earthen materials by celluloses. Thus, model materials were used to simplify the problem as pure clays and identified celluloses. The mechanical properties of clay-sand mortars will be studied before and after drying according to celluloses' botanical source and morphology. Then, in some cases, microstructural characterization of the dried samples will be done according to the celluloses' morphology.

## 5.2 Materials and methods

### 5.2.1 Materials

#### 5.2.1.1 *Clays and sand*

A kaolinite from SOKA (France) with a tetra-octahedral (TO) repetition of alumino-silicate mineral group was used. An illite provided by ARVEL (France) and a montmorillonite provided by ABM (Italy) were used, belonging to the tetra-octa-tetrahedral (TOT) repetition group. The interlayer cations of the illite are potassium and calcium for the montmorillonite, while kaolinite bears no interlayer cations according to its structure.

The XRD diffractograms in Figure 5. 2 allowed the identification of the mineral phases in the three clays. In kaolinite, the mineral phases are mainly illite and quartz. The illite contains kaolinite and illite minerals, as well as quartz and carbonates. Finally, in the montmorillonite, one finds illite and

quartz. The percentages of clay phases in these three clays were calculated previously [157] using the semi-quantitative method [158]. The semi-quantitative method determines the percentage of clay mineral phases according to the peak area of each clay mineral on the XRD diffractogram. There is 84% kaolinite and 16% illite in kaolin, while 95% illite and 5% kaolinite in illite. Finally, in montmorillonite, there is 99.3% montmorillonite and 0.7% illite.

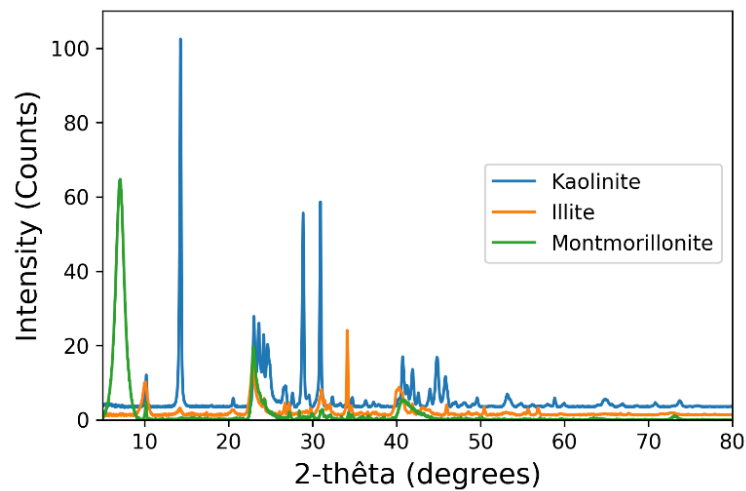


Figure 5. 2: XRD diffractograms of the three natural clays

The grain size distribution of the three clays is plotted in Figure 5. 3 and was assessed by sedimentometry [100]. The sedimentometry consists in calculating the diameter of suspended clay particles under  $80\ \mu\text{m}$  applying the Stokes law. The clay particles were first deflocculated with a sodium hexametaphosphate solution. Kaolinite has the largest mineral particles compared to illite and montmorillonite. The sand used was from the "Sablières Palvadeau" in France, with particles of size range 0-1 mm determined by the sieving method (Figure 5. 3).

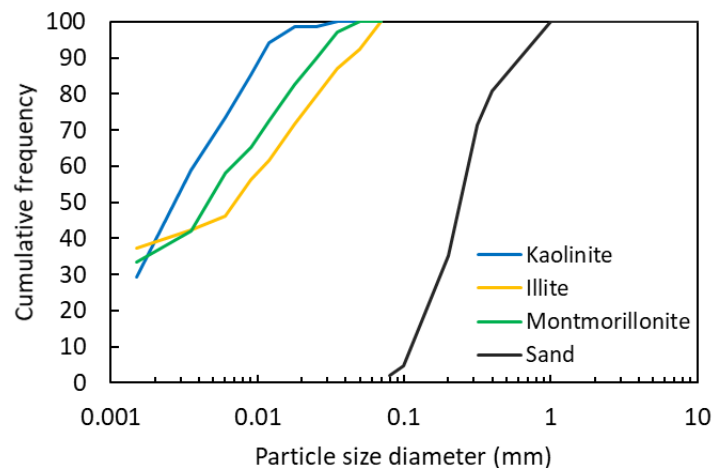


Figure 5. 3: Particle size distribution of raw materials

### 5.2.1.2 Celluloses

Seven celluloses were used in this study according to their botanical source, morphology, and composition. Cotton cellulose (CC) from Merck was used for its cellulose purity close to 100%. Then, the other celluloses were provided by the French Forestry Commission (FCBA). Three softwood celluloses were used: high purity cellulose with more than 96% cellulose (SP), a bleached kraft cellulose (SBK), and an unbleached kraft fiber (SUBK). A bleached hardwood kraft fiber (HBK) was also used for its length difference with the softwood celluloses. Finally, two applicative celluloses were selected: a recycled pulp (RP) and a micro-cellulose (MC).

All the celluloses differ by their compositions and morphologies (Tableau 5. 1). The compositions were given by the providers. For the morphologies, the one of cotton cellulose (CC) was measured by microscopic imaging, while the other ones were measured at FCBA with a MorFi analyzer. Three celluloses can be considered as pure fibers: cotton cellulose (CC), pure softwood (SP), and micro-cellulose (MC). Cotton cellulose is pure because of its botanical source, while the two others are pure because of mechanical and chemical treatments of the initial wood fibers. The others celluloses contain various proportions of components such as hemicellulose, lignin, or loading agents.

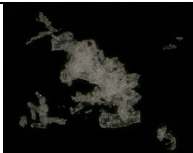
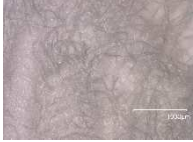
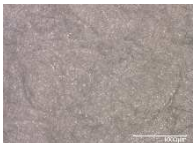
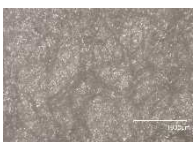
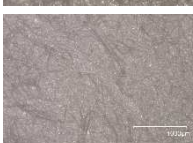
Celluloses	Composition	Mean length Mean diameter ( $\mu\text{m}$ )	Effective length ( $\mu\text{m}$ )	Fibers images
CC	> 99% cellulose	20 3	20	
SP	> 96% cellulose < 4% hemicellulose	2346 37.1	672	
SBK	> 85% cellulose < 15% hemicellulose	1752 30.6	672	
SUBK	> 85% cellulose < 15% hemicellulose < 5 % lignin	/	/	
HBK	> 85% cellulose < 15% hemicellulose	807.0 16.3	672	
RP	Cellulose, hemicellulose, lignin, loading agents (clays, carbonates)	1172.5 21.25	< 938	/
MC	cellulose	/	/	/

Tableau 5. 1: Celluloses composition, morphology, and images

Then, the mean length and diameter of the cellulose can be compared. The longest celluloses are from pure softwood (SP) with more than 2000  $\mu\text{m}$ , while the shortest is cotton cellulose (CC) with a length 100 times shorter. The same classification between large and short celluloses can be done for thin and thick celluloses. Depending on their length and diameter, the celluloses have a variable rigidity. Indeed, the shortest cellulose, cotton cellulose (CC), has an effective length equal to the mean length, while the longest cellulose, pure softwood (SP), has an effective length a third time shorter than its mean length.

Moreover, celluloses from softwood and hardwood have the same effective length, no matter their respective mean length and diameter. This difference in morphology can be seen in the images taken of the celluloses. Indeed, cotton cellulose (CC) looks like shivs while the others (SP, SBK, SUBK,

HBK) are large and entangled. Finally, the percentage of fibers above 200  $\mu\text{m}$  allows also to classify the celluloses. SP, SBK, and HBK have a fiber percentage above 94%, while for RP, it is under 91%.

## 5.2.2 Sample preparation

### 5.2.2.1 Celluloses preparation

The cotton cellulose (CC) was received in powder and could be used without previous treatment. That was not the case for the six others celluloses, which were in aqueous dispersion (RP and MC) or sheet form (SP, SBK, SUBK, RBK). The dispersions were therefore dried in a first step while the sheets were prepared as follows. Firstly, the sheets were cut into small pieces under 1 cm. Secondly, the pieces were immersed in distilled water and mixed until the dispersion did not visually evolve. Finally, the dispersed celluloses were hand-squeezed and dried to working water content.

### 5.2.2.2 Samples production

#### Mix Design

The present study aimed to investigate the mechanisms of reinforcement of clay materials with celluloses. All the mortar mixes are composed of a clay/sand ratio of 30/70 by mass. The particle size distributions of the sand/clay mixes are plotted in Figure 5. 4. In that mortar mixes, the sand is used to structure the clay and not design a mortar for construction application. Thus, the particle size distribution shows the participation of sand and clay particles.

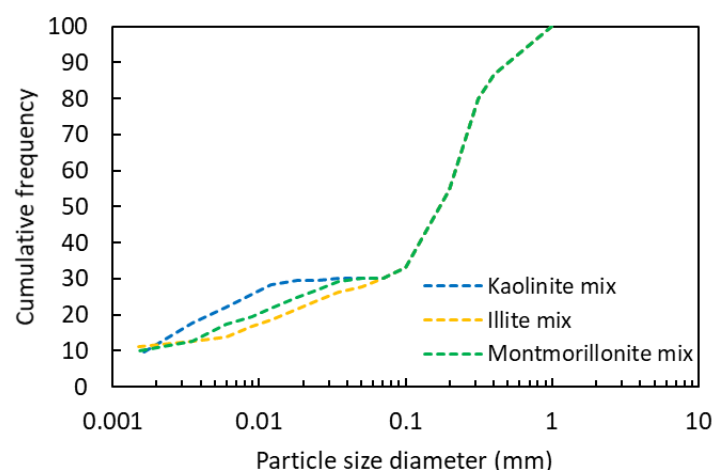


Figure 5. 4: Particle size distribution of the reference mixes

The celluloses are incorporated in the clay/sand mixes at 7.5 wt%. This percentage corresponds to the percentage of cotton cellulose used in a previous study working on reinforcing an earthen material [84]. In that study 10 wt% of earthen material was replaced by cotton cellulose. This 10 wt% corresponds to 7.5 wt% of solids in the samples.

Finally, to prepare the mortar mixes, distilled water was used. For the cellulose mixes, the water ratio was determined for each type of clay to reach equal yield stress with the cotton cellulose, around 20 kPa. It was 22.6 wt% with kaolinite, 26.6 wt% with illite, and 43.5 wt% with montmorillonite. Based on that water ratio, mortar mixes without celluloses were prepared and used only for yield stress measurements. Finally, for the other tests, the water ratio for mortar mixes without celluloses was decreased to reach a yield stress of about 20 kPa. It was 13.6 wt%, 13.5 wt%, 29.0 wt% for kaolinite, illite, and montmorillonite respectively.

#### Mortar mixes

All the samples were prepared following the same procedure. First, the clay and the sand were mixed in a planetary mixer at a constant speed of 62 rpm for 30 s. Then, the prepared celluloses and the distilled water were poured into the powder mix and mixed at a constant speed of 62 rpm for 5 minutes. After that, the bowl's walls were scrapped, and a third mixing was performed at a constant speed of 93 rpm for 25 minutes. Finally, the mortar mixes were cured in hermetical beakers for a minimum of 48 h.

#### Molding and drying

The molding procedure was adapted from Tiennot [159]. The mortar mix was molded in a cylindrical shape of 20 mm in diameter and 40 mm long. The compaction strength was about 44 kPa over a 1 mm/min displacement rate using an Instron® testing machine (Merlin 5500). After compaction and release of the molded mortars, drying at 20 °C and 50 %HR was performed until a constant mass.



## 5.2.3 Experiments

### 5.2.3.1 *Compressive test*

The compressive strength and the elastic modulus of the samples were evaluated using only a compressive test. The test was performed using a Shimadzu® AUTOGRAPH AGS-X press equipped with a 300 kN force sensor. The surfaces of the dried samples were flattened using a wood file to obtain samples with horizontal and parallel surfaces. The samples were compressed at 0.5 mm/min [107]. The equipment provided the displacement and force. The stress was calculated as the ratio between the force and the horizontal surface of the samples. The compressive strength was considered the maximal stress compared to the deformation of the sample. Finally, the elastic modulus was considered as the stress slope between 30% and 60% of the maximal stress on the linear strain part.

### 5.2.3.2 *Weighted plunger test*

The yield stress of the mortar mixes before molding was assessed with the weighted plunger test developed previously in our laboratory [106]. The reference mortar mixes for this test were clay and sand with the same water ratio as for celluloses mixes.

The yield stress is the ability of a material to flow under pressure. The weighted plunger test was performed with a standard plunger apparatus [138]. The yield stress is defined as the ratio between the total forces and the surfaces at stakes [149]:

$$K_p = \frac{m * g - V_p * d_{earth} * g}{S_p}, \quad (1)$$

where  $m$  is the total mass of the weighted plunger,  $g$  the gravity acceleration,  $V_p$  the volume of the plunger immersed part,  $S_p$  its penetration surface between the plunger and material at the static equilibrium, and  $d_{earth}$  the density of the material. The forces (the numerator in equation 3) involved here are the plunger mass in the material and buoyancy against the plunger. With the equipment used, the yield stress ranges from 0.2 kPa to 69 kPa.

### 5.2.3.3 *Mercury porosimetry*

Mercury Injection Porosimetry was used to measure the open porosity of the sample with the Autopore IV device from Micromeritics (USA). Total porosity and pore size distribution were quantified

from 0,003 to 200  $\mu\text{m}$ , corresponding to a pressure applied to mercury from 0.021 MPa to 0.1 MPa for the low pressure and 0.1 MPa to 206 MPa for the high pressure. The samples were dried at 40 °C and sliced before measurement. The volume of each sample was approximately 1  $\text{cm}^3$ .

### 5.2.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The fresh fracture of the samples was observed using a TM4000 with an Oxford Xmax50 probe. Morphology and structure were observed with a backscattered electron detector. The magnitude of observation was x50 and x500.

## 5.3 Results

### 5.3.1 Rheological influence of the celluloses on the mortar mixes

Firstly, the influence of celluloses on fresh mortar mixes was evaluated by measuring the yield stress. Mortar mixes with the same water ratio as the mortar mixes with celluloses were prepared for the reference measurements. Overall, for the three clays, celluloses significantly increase the yield stress of the mortar mixes (Figure 5. 5). Kaolinite yield stress is increased by a factor of 30, illite by a factor of 20, and montmorillonite by a factor of 20 to 70, depending on cellulose type.

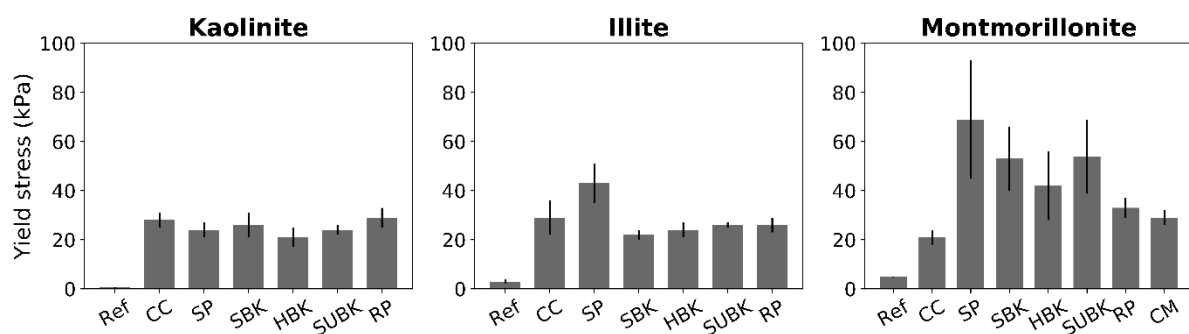


Figure 5. 5: Yield stress of the fresh mortar mixes. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. Reference (Ref); cellulose cotton (CC); pure softwood cellulose (SP); bleached kraft softwood cellulose (SBK); bleached kraft hardwood cellulose (HBK); unbleached kraft softwood cellulose (SUBK); recycled pulp (RP), microcrystalline cellulose (MC)

In the case of kaolinite, all celluloses lead to the same behavior, i.e., the yield stress increases from 0.6 kPa to 25 kPa. The stress increase is the more significant for illite with cellulose cotton (CC) and pure softwood cellulose (SP). It increases from 3 kPa to 30 and 40 kPa, respectively, while with the other celluloses, it increases to 25 kPa. Finally, with montmorillonite, the large celluloses – pure softwood (SP), bleached and unbleached kraft softwood (SBK, SUBK), and bleached kraft hardwood (HBK) - have more effect on the yield stress. The stress increases from 5 kPa to 70 kPa for the large celluloses, while for the other celluloses, it remains between 20 and 35 kPa. Its evolution seems to be decreasing with the decrease of the length of the cellulose.

### 5.3.2 Mechanical influence of the celluloses on the mortar mixes

The influence of the celluloses on the dried mortar mixes was evaluated with a compressive test. The strength of the samples and their elastic modulus were compared (Figure 5. 6 and Figure 5. 7). As a reminder, the reference results presented in this section are for mortar mixes prepared with less water ratio than with celluloses to have yield stress of 20 kPa as with cotton cellulose.

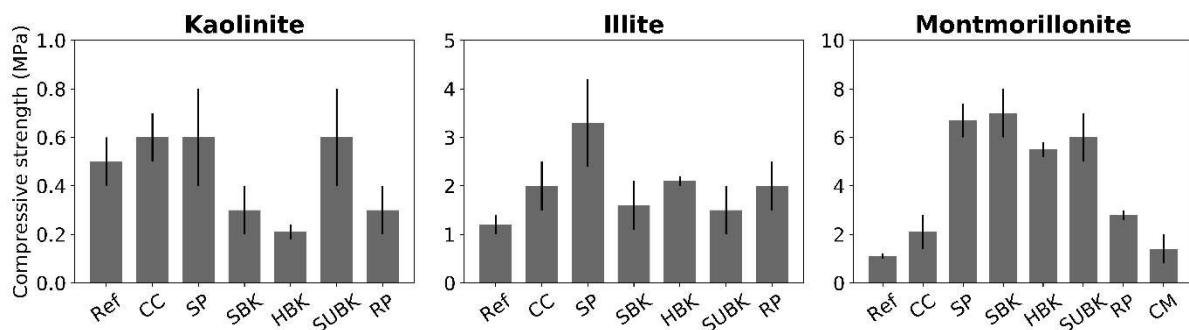


Figure 5. 6: Compressive strength of the samples. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. Reference (Ref); cellulose cotton (CC); pure softwood cellulose (SP); bleached kraft softwood cellulose (SBK); bleached kraft hardwood cellulose (HBK); unbleached kraft softwood cellulose (SUBK); recycled pulp (RP), microcrystalline cellulose (MC)

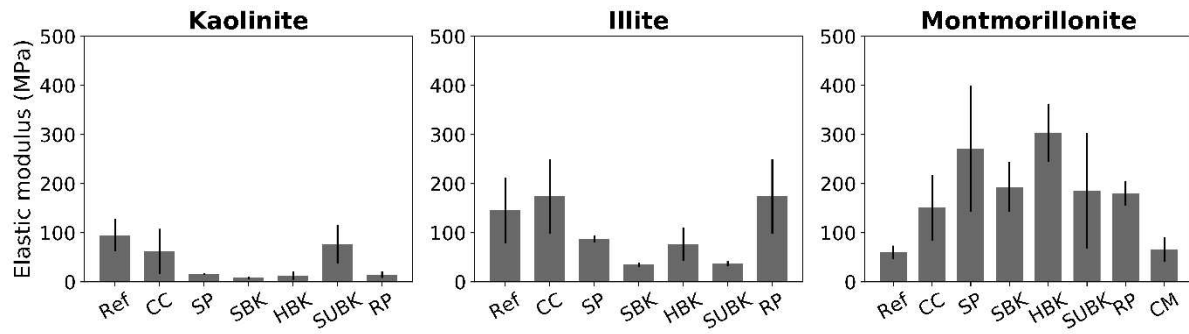


Figure 5. 7: Elastic modulus of the samples. From left to right: kaolinite, illite, and montmorillonite results. Reference (Ref); cellulose cotton (CC); pure softwood cellulose (SP); bleached kraft softwood cellulose (SBK); bleached kraft hardwood cellulose (HBK); unbleached kraft softwood cellulose (SUBK); recycled pulp (RP), microcrystalline cellulose (MC)

For kaolinite, the compressive strength is not increased by the presence of celluloses, and in some cases, it decreases, especially with bleached kraft softwood cellulose (SBK), bleached kraft hardwood cellulose (HBK), and recycled pulp (RP) (Figure 5. 6). The compressive strength of the kaolinite reference is about 0.5 MPa, while with bleached kraft softwood (SBK), bleached kraft hardwood (HBK), and recycled pulp (RP) celluloses, it decreases until 0.2 MPa. This result is echoed in the elastic modulus evolution, where the kaolinite modulus decreases significantly with the same celluloses, from 95 MPa to 8 MPa (Figure 5. 7). In the case of illite, the compressive strength tends to increase with the presence of celluloses, from 1 MPa to 3 MPa, but the effect is not significant (Figure 5. 6). We find a similar result for the elastic modulus as for kaolinite, where the elastic modulus decreases in the presence of celluloses, from 146 MPa to 35 MPa (Figure 5. 7).

Meanwhile, for the montmorillonite-based samples, an increase in compressive strength is observed with all celluloses, from 1 MPa until 7 MPa. This increase is most significant for large celluloses strength, such as pure softwood (SP), bleached and unbleached kraft softwood (SBK, SUBK), and bleached kraft hardwood (HBK), until 7 MPa (Figure 5. 6). The same trend is found for the elastic modulus, which increases for all the celluloses, from 62 to 271 MPa. This observation has to be moderated with the size of the confidence intervals, which are wide (Figure 5. 7).

The celluloses reinforce mainly the montmorillonite mortar, followed by illite mortar. In addition, in order to identify the mechanisms of action of the celluloses, it seems interesting to compare celluloses with different lengths as cotton cellulose (CC) and bleached kraft softwood (SBK), and also celluloses with similar length but different botanical sources as SBK and bleached kraft

hardwood (HBK). Pure softwood cellulose (SP) will not be selected because it came from a different treatment.

### 5.3.3 Modifications of the microstructure of the mortar mixes

The porosity study focused on the montmorillonite-based samples by comparing the short cotton celluloses (CC) with the large softwood and hardwood beach kraft celluloses (SBK and HBK). The pore modes of the montmorillonite mortars were measured by mercury porosimetry to compare the influence of celluloses on the structural arrangement of the samples.

Mercury porosimetry measurements show that the reference sample has two-pore modes (Figure 5. 8). The first one at 3.5  $\mu\text{m}$  is identified as the pore size radius of the clay aggregates, while the second one at 16.5  $\mu\text{m}$  is identified as the macropores between the clay aggregates and the sand grains. In the presence of the short cotton celluloses (CC), the pore modes are not modified, but the total porosity decreased from 29 % to 25%. In the presence of the large celluloses SBK and HBK, the pore size radius of the clay aggregates remains constant, at 3.5  $\mu\text{m}$ , while the intensity of the corresponding peaks increases, meaning that the pore volume increases. At the same time, the macropore size radius decreases from 16.5  $\mu\text{m}$  to 8  $\mu\text{m}$ .

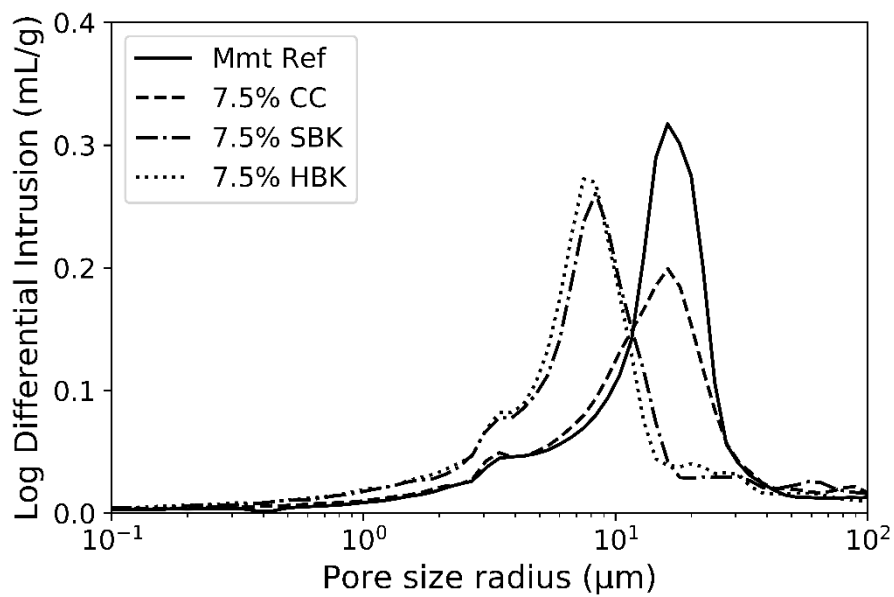


Figure 5. 8: Porosimetry of montmorillonite samples with three celluloses: cotton cellulose (CC), bleached kraft softwood cellulose (SBK), bleached kraft hardwood cellulose (HBK)

The mercury porosimetry results are in agreement with the SEM observations (Figure 5. 9). The reference sample (Figure 5. 9: A and B) presents two distinct phases: clay bulk and sand grains with many voids between them. With the short cotton celluloses (CC) (Figure 5. 9: C and D), both clay bulk and sand phases are still present, but fewer voids are visible between them. In contrast, with the large celluloses (SBK and HBK), the inclusions of the sand grains are easily observed, especially the entanglement created by the association of celluloses and clay (Figure 5. 9: E and G). The clays are coated on the surface of the celluloses, and celluloses form a three-dimensional mesh in the material (Figure 5. 9: F and H).

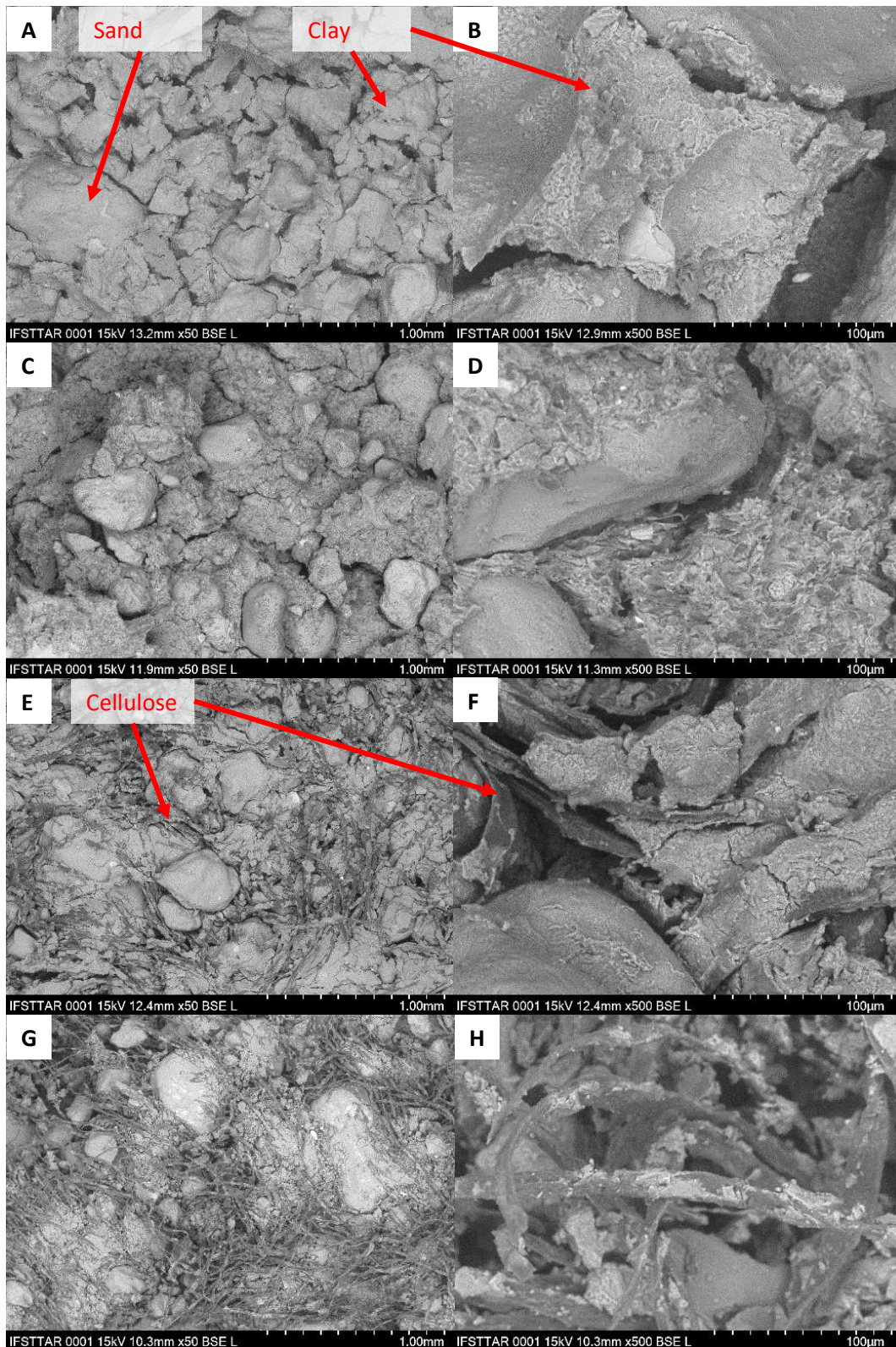


Figure 5. 9: SEM images of the fracture interface of montmorillonite samples with celluloses, at x50 and x500 of magnitude. A and B: reference; C and D: with cotton cellulose (CC); E and F: with bleached kraft softwood cellulose (SBK); G and H: with bleached kraft hardwood cellulose (HBK)

## 5.4 Discussion

The influence of the composition and the morphology of the celluloses will be discussed in two parts.

### 5.4.1 Influence of the celluloses composition

In this part, the influence of the celluloses composition is discussed. The bleached and unbleached kraft softwood celluloses (SBK and SUBK) influence on clay mortar mixes are compared. Indeed, SBK and SUBK are from the same botanical source with similar morphology and extraction technics, but their composition differs. The bleached cellulose contains only cellulose and hemicellulose, while the unbleached cellulose also contains lignin (Tableau 5. 1).

Based on the yield stress results of the mortar mixes containing these two celluloses (Figure 5. 5), whatever the clay nature, they increase it with a factor above 100. The bleached and unbleached kraft softwood celluloses (SBK and SUBK) have the same influence on the clay's compressive strength (Figure 5. 6). Thus, the modification of rheology and compressive strength is not a function of the composition of the celluloses. It is only the elastic modulus that is influenced as a function of the cellulose composition. Indeed, the elastic modulus is maintained constant with the unbleached cellulose (SUBK), while the bleached cellulose decreases it (SBK) (Figure 5. 7). For the two other clays, there is no significant difference in the influence of the composition of the two celluloses.

One of the other celluloses also has a remarkable composition. The recycled pulp cellulose (RP) is used as an applicative one to reinforce earthen materials. Its composition is complex because the cellulose came from paper and cardboard: cellulose, hemicellulose, lignin, and fillers (clays and carbonates) can be found. The influence of these recycled pulp cellulose (RP) on the mechanics of the samples is mitigated (Figure 5. 6 and 7): it decreases the strength of kaolinite mortar while it increases the strength of illite and montmorillonite mortar. The reinforcement of montmorillonite mortar is twice lower than with the large celluloses as pure softwood cellulose (SP), bleached kraft softwood cellulose (SBK), and bleached kraft hardwood cellulose (HBK). As shown above, the recycled pulp cellulose (RP) composition may not be responsible for this difference, while it can be assumed that the difference is due to the low percentage of fibers above 200  $\mu\text{m}$  (section 5.2.1.2). Indeed, comparatively, in mortars with recycled pulp cellulose (RP), as they were prepared with the same mass fraction, their fibers quantity above 200  $\mu\text{m}$  is lower.



## 5.4.2 Influence of the morphology of the celluloses

As discussed for the recycled pulp cellulose (RP), the morphology of the fibers seems to be a critical parameter to explain the reinforcement of clay mortars by celluloses. Thus, this section will compare the influence of celluloses depending on their morphology.

First, the significant increase of the yield stress by the cellulose of the fresh state can be discussed (section 5.3.1). Two reasons may be proposed to explain this effect. The first one may be attributed to the water absorption capacity of the celluloses. Indeed, dried celluloses can absorb 25 % of their volume in water [175]. The water absorption capacity may tend to increase the yield of an aqueous mixture by decreasing the quantity of water available to the movement of the grains in the mortar mixes. The second reason may be mechanical. Indeed, we assumed that adding celluloses increases the number of contacts between the different components and requires more energy to move or more interstitial water. This second explanation can be found in cementitious pastes admixed with inert celluloses whose yield stress is increased by new objects in the mixture [176, 177]. In future work, it will be interesting to determine the contribution of each of the two effects on the increase of the yield stress of the mortar mixes, for example, by working with flexible, inert celluloses in clay mortars or by calculating the effective water content available in the mortar mixes with celluloses.

Secondly, the mean length of the celluloses can be compared with the size distribution of the particles, clays, and sand. As shown in Figure 5. 10, the short cellulose (cotton cellulose – CC) is about the same size as clay particles and shorter than the sand median diameter, while the other celluloses are longer than the sand grains by a factor of 10. These size differences between the celluloses and the grains in the clay mortar mixes correlate with compression results (Figure 5. 6) and the porosity study of the samples (section 5.3.3). It is necessary to use large celluloses to obtain an entanglement of the sand grains and a dispersion of clays, but also, those celluloses should be longer than the other particles of the mixture to be able to spin a fiber network between grains.

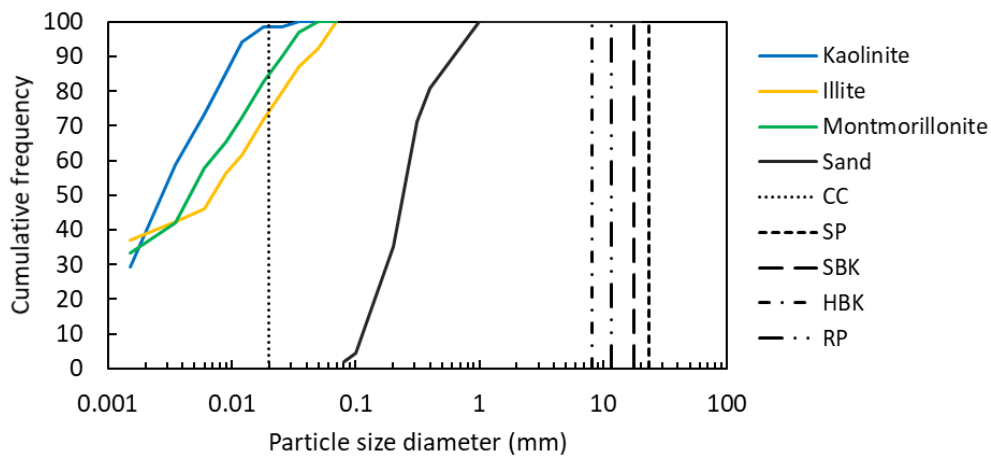


Figure 5. 10: Particle size distribution of clays and sand compared to the mean length of celluloses.

CC: cotton cellulose; SP: pure softwood cellulose; SBK: bleached kraft softwood cellulose; HBK: bleached kraft hardwood cellulose; RP: recycled pulp

Thirdly, the discussion of the role of celluloses in the samples can be further explored by considering the compression test procedure. Figure 5. 11 illustrates three stress-strain curves for each of the three clays, each corresponding to the failure of a sample. For more clarity, only example curves containing short celluloses such as cotton cellulose (CC) and large celluloses such as bleached kraft softwood cellulose (SBK) are presented and the corresponding reference curves. The reference curves show the same pattern, i. e., a bell-shaped fracture without a deformation plateau at the maximum stress. The same pattern is observed for the samples containing the short celluloses, CC, with a maximum stress increase. This difference can be explained because the shorter celluloses disperse in the clays and generate additional contacts, improving the cohesion of the material.

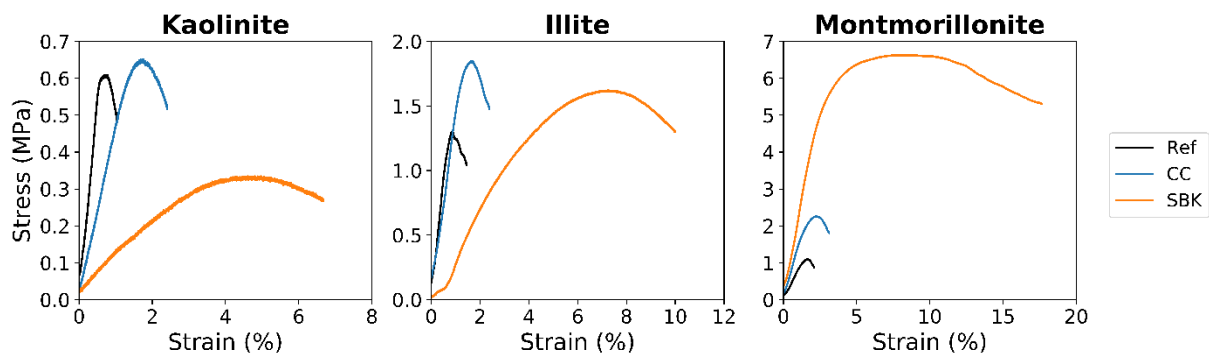
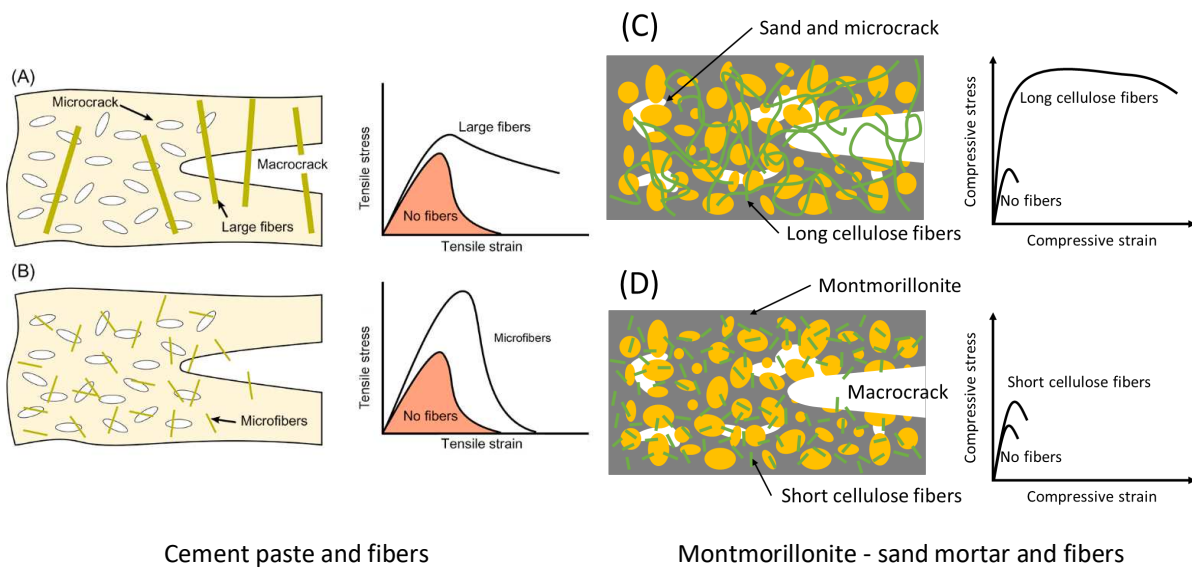


Figure 5. 11: Stress-strain curves of selected samples: references, with short celluloses (cotton cellulose – CC), and large celluloses (bleached kraft softwood cellulose – SBK)

In contrast, similar behavior is observed when large celluloses, bleached kraft softwood cellulose (SBK), are added in all three clay mortars, i.e., a bell-shaped curve flattened by a deformation plateau at the maximum strength. However, we notice that depending on the clay, the ratio of maximum strength with or without large fiber is different. For kaolinite, the celluloses weaken the sample, while for illite and montmorillonite, they strengthen it. It seems that the large celluloses prevent a net breakage of the sample. The increase in strength for illite and montmorillonite may be explained because these two clays have a TOT crystalline structure which allows a cationic exchange capacity higher than the kaolinite, which has a TO structure and needs a cohesive agent such as starch [12, 14, 178]. This argument can be supported by SEM images (Figure 5. 9) which show the clay minerals of montmorillonite adhered to the cellulose fibers. Indeed, the adherence of clays on large celluloses is consistent with the results obtained with cellulose bioplastics reinforced with clay showing hydrogen bonding between both components.

Finally, the behavior of celluloses in clay mortars could be compared with the literature on cementitious materials reinforced with vegetal fibers. In both cases, the use of vegetal fibers is to take advantage of their mechanical properties. In cement paste, hemp, flax, and straw bales are often used [174, 179–183]. Cementitious materials have a good compressive strength essentially but require an improvement in tensile strength. Then vegetal fibers are incorporated into cementitious materials to increase the tensile strength [179–181]. If added above a certain ratio, the vegetal fibers create clusters in the cement matrix, which decrease the compressive strength. For example, in [179], with 1.5% of alfa fibers, the tensile strength of an ordinary concrete is improved by 1 MPa, while the compressive strength decreases by more than 10 MPa with alpha fibers. Thus, the tensile strength increase could prevent the spread of cracks in the cementitious matrix.

Figure 5. 12 proposes a comparison between large and short cellulose fibers in a cement matrix and a montmorillonite matrix. In a cement matrix, the large fibers (Figure 5. 12: A) limit a sharp fracture with a slight increase of the maximal strength. Indeed, the large fibers reduce the formation of macrocracks by absorbing the energy through plastic deformation and then delaying the rupture of the cement matrix [170]. The microfibrils significantly increase the maximal stress without changing the strain (Figure 5. 12: B). That prevents the spreading of microcracks and then increases the tensile strength of the cement matrix [170].



*Figure 5. 12: Fibers behavior comparison in cement paste and montmorillonite mortar. A and B: cement matrix with large and short cellulose fibers, from [170]; C and D: montmorillonite matrix with large and short cellulose fibers*

In contrast, earthen materials have a good tensile strength essentially but require an improvement in compressive strength. Thus, the vegetal fibers were added in this study to increase the compressive strength of clay mortars. In Figure 5. 12: C and D, the montmorillonite matrix stress-strain has similar curve shapes to the cement matrix with both cellulose fiber types. The large fibers increase the deformation of the clay matrix, while the short fibers increase the compressive strength. The same explanation can be given as with the cement matrix: the large fibers reduce the spreading of macrocracks and absorb the energy, while the short fibers reduce the spreading of the microcracks. This behavior could be linked to the 3D entanglement of the celluloses in the montmorillonite mortar seen in the SEM images (Figure 5. 9).

A slight difference between cement matrix response and montmorillonite matrix can be noted. Indeed, the strength increase is higher with large fibers in the clay matrix, while it is higher in the cement matrix. It could be explained by a better adherence between clays and large fibers than between cement and large fibers. Indeed, the SEM images have shown the adherence of clays on large celluloses (Figure 5. 9), while in a cement matrix, the vegetal fibers are often modified to improve the adherence between both materials [174, 184]. The good adherence between the clay and the large fibers creates a more cohesive mortar than the clay reference mortar. Thus, the improvement of the strength with large fibers is more significant than with the cement matrix.

## 5.5 Conclusion

In this paper, three pure clay mortars were prepared with seven different celluloses to understand the role of celluloses in earth construction. The study of the influence of the fiber on the yield stress of the mortar mixes, compressive strength, and elastic modulus showed differences depending on the type of clay considered. Further investigation of the microstructure of the samples has shown that the microstructural organization differs according to the ratio of fiber length to grain size in relation to the mechanical tests.

Some key points can be highlighted to conclude the study of the reinforcement of clay mortar mixes by celluloses. Celluloses do not act in the same way on the three types of clays. There is a stronger mechanical reinforcement for the clays with TOT structure, in particular, the montmorillonite. The better reinforcement is obtained with celluloses 100 times larger than clay particles and ten times larger than the sand grains. The clay particles adhere to the large celluloses promoting the plasticity of the mortar. At the same time, the large cellulose fibers entanglement of the sand grains increases the maximal stress. Finally, to optimize the reinforcement clay materials such as raw earth, the length of the celluloses should be at least ten times upon the clay and grain size distribution of the mix.

## 5.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre s'est concentré sur la compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des mortiers en terre crue par des celluloses. Pour cela, le système a été simplifié en utilisant des mortiers d'argiles naturelles et de sable, ainsi qu'en utilisant des celluloses de sources et de morphologies différentes. Cette étude a été réalisée à deux échelles. A l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques et rhéologiques des échantillons ont été mesurées. A l'échelle microscopique l'influence de la morphologie des fibres sur l'arrangement microstructural des échantillons a été évaluée.

Pour conclure l'étude du renforcement des mortiers d'argile par les celluloses, trois résultats principaux sont à souligner. Le premier résultat est d'ordre microstructural. Les observations au MEB ont montré que les grandes celluloses s'enchevêtrent dans le mélange montmorillonite/sable et que la matrice montmorillonite adhère aux fibres. Cette adhésion semble favoriser la plasticité du mélange alors que l'enchevêtrement semble être responsable de l'augmentation de la contrainte maximale.

Les deux autres résultats sont d'ordre macroscopique. La différence de taille entre les fibres et les grains du mélange est à prendre en compte pour le renforcement. En effet, le renforcement mécanique est meilleur avec des celluloses 100 fois plus grandes que les particules d'argile, et 10 fois plus grandes que les grains de sable. Cette conclusion découle des observations MEB sur les grandes fibres mais aussi des résultats de compression uniaxiale. Enfin le dernier résultat montre l'action spécifique des celluloses en fonction de la nature minérale de l'argile. Le renforcement mécanique est plus important pour les argiles à structure TOT, en particulier la montmorillonite.

Pour conclure, les celluloses ont une action préférentielle sur le renforcement mécanique des argiles de structure TOT. Le renforcement est optimal pour des fibres de tailles 10 fois supérieure à la distribution granulométrique du mélange, à la fois pour créer un enchevêtrement dans le matériau et à la fois pour favoriser l'adhésion de la matrice argileuse sur les fibres.

Trois points principaux pourront être approfondie sur l'utilisation des fibres de cellulose dans les mélanges. La rhéologie des mélanges pourra être étudiée afin de limiter la quantité d'eau apportée aux mélanges. Ceci permettra d'apporter un renforcement mécanique supplémentaire par densification du matériau. Ensuite, une analyse du facteur de taille entre les fibres et les grains du mélange pourra être réalisée afin d'optimiser l'enchevêtrement des différents composés.

Enfin, ce travail a montré un effet physique de la présence des fibres de cellulose dans les mélanges argileux par enchevêtrement fibres/matrice et une adhésion de la matrice sur les fibres. Or, ce mécanisme d'action semble spécifique aux argiles de structure minérale TOT. La dernière piste de travail pourra s'intéresser à la compréhension de cette spécificité du renforcement mécanique, en explorant principalement l'adhésion des particules d'argiles sur les fibres, en développant par exemple des essais d'arrachement fibre/matrice.

Pour finir une comparaison des résultats obtenus avec les amidons et les celluloses peut être proposé. Ces deux biopolymères sont homopolymères du glucose mais possèdent des conformations différentes. Les amidons sont des biopolymères dont les chaînes polymériques se dispersent dans le milieu et capables de réaliser des interactions hydrogènes avec les différents composés du mélange. Les celluloses ont une conformation qui les structures en fibres pouvant se disperser dans le milieu sous certaines conditions pour créer une armature. Chacun de ces deux biopolymères est capable de renforcer mécaniquement des mélanges argileux tels que la terre crue. Les chapitres 4 et 5 ont montré que l'amidon possède un renforcement préférentiel des argiles possédant des faces capables de réaliser des liaisons hydroxyles, alors que la cellulose renforce préférentiellement des argiles de structure minérale TOT. Il y a donc une complémentarité d'action entre les celluloses et les amidons favorable à leur utilisation conjointe dans différentes natures de terre afin de renforcer universellement le matériau.





# Chapitre 6. Application à la construction de murs : Démonstrateur à l'échelle 1 :1

Les chapitres précédents ont permis de sélectionner et d'étudier deux familles de biopolymères en interactions avec les argiles : les celluloses et les amidons. L'objectif de ce chapitre 6 est d'étudier l'effet d'une cellulose et de l'amidon de riz sur la durabilité de murs en terre crue à taille réelle.

Ce chapitre vient clore la thèse en passant des échelles du laboratoire à celle 1 :1. Plusieurs axes sont développés dans ce chapitre : le changement d'échelle, l'organisation d'un chantier expérimental participatif, la mise en place d'un suivi des murs au cours du temps par des mesures non destructives, et une étude des propriétés hygrothermiques des briques. Les murs ont été construits sur le site de l'Université Gustave Eiffel, dans l'Equipex Sense City [185] dont le but est la mise en place d'expérimentations à grandes échelles pluridisciplinaires. L'Equipex Sense City est composé de deux espaces extérieurs pouvant être recouverts d'une chambre climatique de la taille d'un hangar. Deux types d'expérimentations peuvent être réalisées avec suivi des conditions climatiques : une première en extérieur et une deuxième en intérieur avec des conditions climatiques imposables telles que des pluies torrentielles ou la canicule. Dans le cadre de la thèse, les murs en terre ont été soumis aux conditions climatiques réelles entre mai et octobre 2021. La plupart des appareils utilisés pour le suivi des murs ont été fournis par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, qui est spécialisé dans l'analyse et le suivi non destructif de monuments historiques.

Dans un premier temps, la production des briques ainsi que la construction des murs seront développées. Le choix des compositions des briques, leur moulage et séchage seront détaillés, ces étapes seront conclues par un regard critique comparant les essais au laboratoire et les essais à taille réelle. Ensuite, le chantier de construction des murs sera présenté, tels que son organisation, l'emplacement des murs, et la composition des mortiers. Un regard critique sera aussi proposé à cette étape du projet.

Dans un deuxième temps, les premiers résultats du suivi des murs seront présentés. Le suivi sera poursuivi après la thèse. Le suivi est découpé en différentes parties, allant des modifications visuelles des murs jusqu'aux modifications internes. La conclusion de cette partie permettra de confirmer que ce suivi doit être mené à long terme pour confirmer les tendances observées en fonction de la composition des murs et des événements climatiques.

Enfin, la dernière partie du chapitre propose une étude hygrothermique des briques individuelles en laboratoire. L'objectif est d'évaluer en fonction de leur composition, leurs propriétés d'échange hygrothermique. Cette partie a fait l'objet d'un stage de Master 1 en 2021.

## 6.1 Production des briques et construction des murs

Cette partie propose de décrire la production des briques et la construction des murs en terre qui ont eu lieu dans le cadre de deux chantiers participatifs co-organisés avec l'École d'architecture de la ville et des territoires de Paris-Est et le Laboratoire Navier. Les participants au chantier ont été formés par le maçon Samuel Dugelay.

### 6.1.1 Production des briques d'adobe

#### 6.1.1.1 *Composition des briques*

Trois compositions de briques ont été préparées : une référence (R), une avec de l'amidon (A) et une autre avec de la cellulose (C). Le mélange R a servi de base à la préparation des deux autres mélanges. Il est composé d'un volume de terre commerciale utilisée au chapitre II (Briqueterie deWulf) et d'un volume de sable alluvionnaire de granulométrie allant de 0 à 4 mm. Enfin 1,5 volume d'eau a été ajouté au mélange, quantité par le maçon.

La quantité de sable est supérieure à celle utilisée au chapitre 2. En effet, les briques produites ont des dimensions très supérieures à celles des échantillons préparés au laboratoire. Cette différence de taille entraîne un retrait plus important au moment du séchage qu'il est nécessaire de limiter. La technique la plus simple pour réduire le retrait de séchage est donc d'augmenter la quantité de grains inertes dans le mélange tel que le sable.

Pour le mélange A, l'amidon de riz (Merck) a été utilisé suite aux résultats obtenus au chapitre IV. Comme dans les recettes traditionnelles, la quantité d'amidon correspond à 1% du volume de terre. L'amidon de riz a été préalablement préparé comme dans les chapitres 2 et 4 par chauffage à 90 °C dans de l'eau pour libérer les chaînes polymériques contenues dans les granules natifs. Pour le mélange C, des fibres de papiers recyclés ont été utilisées (Leroy Merlin). Comme pour le mélange A, les fibres représentent 1% du volume de terre.

### 6.1.1.2 Production des briques : la technique de l'adobe

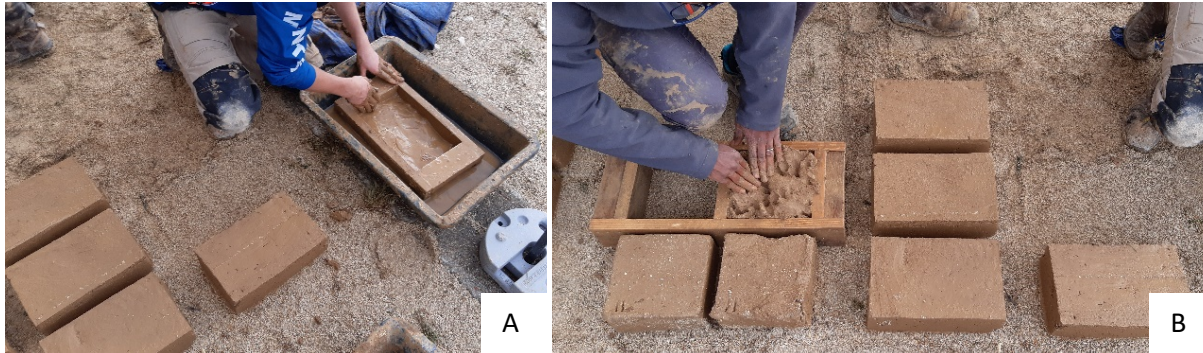
Deux techniques ont été utilisées pour préparer les mélanges : une mécanique et une manuelle. Dans les deux cas, la terre, le sable et l'eau ont été ajoutés ensemble. La technique mécanique (Figure 6. 1 A) utilise un mixer qui va mélanger les produits dans un bac. Cette technique nécessite un accès à l'électricité sur le chantier. La technique manuelle (Figure 6. 1 B) consiste à déposer tous les produits sur une bâche et à piétiner en faisant des rotations avec les talons. Cette deuxième technique demande peu d'énergie électrique ou de force physique, elle est aussi égale en durée que la technique mécanique.



Figure 6. 1 : Étape de mélange des produits. A : utilisation d'un mixer ; B : utilisation d'une bâche pour mélanger avec les pieds.

Pour le mélange A, l'amidon préalablement préparé dans l'eau a été incorporé comme eau de gâchage à la terre et au sable. En revanche pour le mélange C, les fibres de cellulose ont été en premier mélangées avec une partie du sable afin de disperser les amas de fibres. Ensuite, ce pré-mélange sec a été ajouté à la terre et à l'eau.

Une fois que le mélange est homogène et de consistance voulue, les briques peuvent être moulées. Pour cela, deux formats de moules en bois ont été utilisés, un premier de dimensions 30x 20x 10 cm et un autre de 20x 20x 10 cm. Dans un premier temps, il est nécessaire d'humidifier le moule à la fois pour que l'eau présente dans la terre ne soit pas absorbée par le bois du moule et pour lubrifier les parois du moule au démoulage (Figure 6. 2 A).



*Figure 6. 2 : Moulage manuel des briques ; A : humidification et nettoyage d'un moule 30x 20x 10 cm ;  
B : moulage dans un moule à empreintes 20x 20x 10 cm*

Dans un deuxième temps, une boule de volume idéalement identique au volume du moule est formée pour puis lâchée dans le moule. La chute libre du mélange permet une répartition homogène notamment dans les coins. La surface est lissée par une règle en bois et la brique démoulée immédiatement (Figure 6. 2 B).

L'étape de séchage est la plus longue du procédé. En effet afin d'avoir un mélange souple, il est nécessaire d'utiliser une grande quantité d'eau. Or, ceci implique que la brique une fois moulée ne peut être déplacée avant un séchage avancé. Ainsi dans un premier temps, toutes les briques ont débuté leur séchage à plat à l'exact endroit où elles ont été moulées. Dès que le séchage a permis d'atteindre un durcissement permettant à la brique de supporter son propre poids, alors les briques ont été retournées pour sécher sur champs, c'est-à-dire sur la tranche. Le temps moyen de durcissement est de 24h. Cette position augmente la zone d'échange avec l'air et le rend plus homogène. Enfin, dès que les briques ont été suffisamment sèchent pour être déplacées, elles ont terminé leur séchage sur des palettes en intérieur, en laissant assez d'espace pour favoriser la circulation de l'air.

Le chantier s'est déroulé fin septembre 2020 en Ile-de-France en extérieur. Une partie des briques a pu dès les premiers jours être posée sur champs. En revanche en raison des mauvaises conditions climatiques environ les 2/3 des briques sont restées à plat pendant un mois sous des bâches plastiques pour les protéger de la pluie (Figure 6. 3 A et B). Après ce mois d'attente, les bâches ont été retirées pour réaliser le séchage sur champs pendant trois jours ensoleillés (Figure 6. 3 C). A la fin des trois jours, les briques ont été déplacées pour sécher sur des palettes en intérieur (Figure 6. 3 D). Cette dernière étape de séchage a duré six mois jusqu'à la construction des murs. La lenteur du séchage a

favorisé le moisissement d'une partie des briques, notamment de celles composées d'amidon. Le moisissement a été caractérisé par l'odeur des briques et par une coloration interne noire.



*Figure 6. 3 : Étapes de séchage. A : protection contre la pluie des briques par des bâches ; B : briques après un mois de séchage sous les bâches, des fissures sont apparues en surface ; C : séchage des briques sur champs ; D : séchage des briques sur palettes en intérieur.*

### **6.1.1.3 Conclusions sur la production de briques**

La production des briques a demandé une capacité d'adaptation notamment pour les chercheurs participants. En effet, le passage du laboratoire au chantier nécessite d'adapter les quantités et volumes utilisés. Par exemple, la quantité de sable initial envisagée était trop faible, du sable supplémentaire amenant de la variabilité entre les briques a été acheté. La grandeur du chantier demande aussi des compétences en travail d'équipe pour répartir les tâches à réaliser.

Malgré la pluie et les conditions sanitaires exceptionnelles, le chantier participatif a mobilisé suffisamment de bénévoles pour arriver au bout de la production de briques. En tout une trentaine de personnes a participé à la production de briques. Ainsi, les participants venaient d'horizons différents : étudiants architectes, personnels de l'École Nationale des Ponts et Chaussées et de l'Université Gustave Eiffel, ou extérieurs au campus. Cela rend compte du pouvoir attractif et ludique de la construction en terre. Finalement, au cours de ce chantier participatif, le nombre nécessaire de briques a été produit : environ 150 briques références (R), une cinquantaine de briques cellulose (C) et amidon (A) respectivement.

## 6.1.2 Construction des murs

Après séchage, cinq murs ont été construits. Le chantier s'est déroulé en plusieurs étapes : répartition des briques et organisation du chantier, production de mortier, élévation des murs, finitions et montage des toits.

### 6.1.2.1 *Préparation du chantier*

La préparation du chantier a consisté à répartir les briques en fonction de leur composition, à définir la position des murs et à préparer le mortier. La répartition des briques autour de la dalle a permis de séparer celles utilisables structurellement et celles concassées pour produire le mortier (Figure 6. 4 A). En effet, les briques utilisées pour le mortier avaient subi des déformations ou des fissurations trop importantes au cours de la production et du séchage.



*Figure 6. 4 : Organisation du chantier. A : Emplacement vide sur le site de l'Equipex Sense City ; B : Répartition des briques en fonction de l'emplacement des murs ; C : Préparation du mortier par concassage des briques inutilisables structurellement.*

La position des murs a été choisie en diagonale sur la dalle rectangulaire de façon à garantir un maximum d'espacement entre chaque mur ainsi qu'une exposition aux intempéries similaire (Figure 6. 4 B). En totalité trois murs R ont été construits, ainsi qu'un mur pour chaque biopolymère C et A. Le plan de répartition en fonction des points cardinaux est présenté sur la Figure 6. 5.



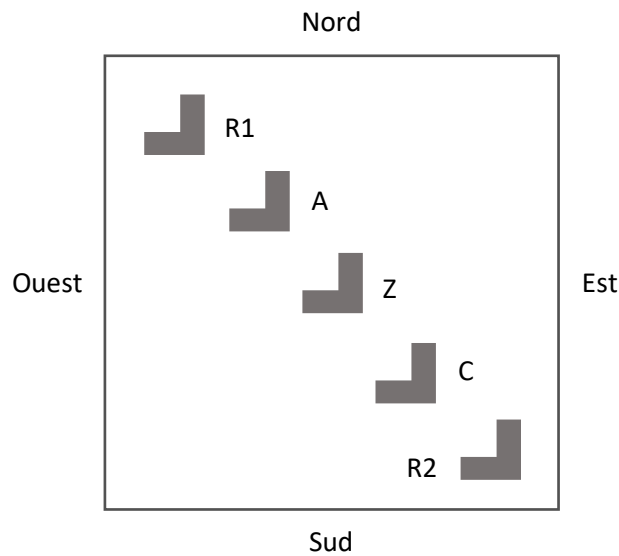


Figure 6. 5 : Position des murs en fonctions des points cardinaux. R1 et R2 : murs références ; A : mur avec l'amidon de riz ; C : mur avec la cellulose ; Z : murs volontairement montés avec des débords

Enfin, le mortier a été préparé en majorité avec les briques inutilisables structurellement. Elles ont été concassées puis humidifiées (Figure 6. 4 C). Du sable a été ajouté à la préparation du mortier pour atteindre un volume de terre pour trois volumes de sable, la quantité d'eau a été fixée par le maçon. Pour chaque mur, les briques de composition identique ont été utilisées pour préparer le mortier, soit pour les murs R, des briques R ont été utilisées, pour le mur C, des briques C et pour le mur A, des briques A jusqu'à mi-hauteur puis des briques C jusqu'au toit.

### 6.1.2.2 Montage des murs

Les murs sont composés de quatre éléments. Pour isoler les murs des remontées capillaires, un soubassement en parpaings non fixés au sol a été ajouté. Ensuite, les murs sont composés des briques préalablement produites et de mortier. Chaque mur est composé de 14 rangées de briques, dont deux briques de dimensions 30x 20x 10 et une de 20x 20x 10. Enfin, un toit a été fixé pour protéger les murs de la stagnation de l'eau à leur sommet.

Les 5 murs ont été construits grâce à la participation de maçons bénévoles : étudiants architectes, stagiaires et chercheurs. Le début du montage a consisté en un départ le plus vertical possible des briques. Un contrôle tout le long du montage est essentiel pour s'assurer de la verticalité du mur et de la hauteur de mortier. Tous les murs ont été montés verticalement avec un affleurement de toutes les briques, sauf pour un des trois murs références où des débords ont été volontairement créés (Z). Le deuxième point essentiel au montage des murs est d'immerger les briques quelques secondes dans l'eau. L'immersion a pour but de limiter l'absorption d'eau en provenance du mortier par la brique. En effet, si cela se produit, le contact entre le mortier et les briques sera moins efficace. (Figure 6. 6)



*Figure 6. 6 : Construction des murs à différentes étapes*

A la suite du montage des murs, il est essentiel de s'assurer de la planéité des façades en rectifiant la matière en surplus ou en complétant les défauts de remplissage. Cette étape a pour objectif d'avoir un meilleur rendu visuel mais aussi de s'assurer que l'eau de pluie aura un minimum de surfaces de stagnation qui accélérerait la dégradation des murs. Enfin, pour protéger les murs de la pluie, un toit a été ajouté sur les murs. L'objectif n'est pas que l'eau de pluie n'atteigne pas les murs mais qu'elle ne stagne pas en haut des murs. (Figure 6. 7)



*Figure 6. 7 : Fin de la construction des murs, montage du toit et finitions*

### 6.1.2.3 Conclusions sur la construction des murs

La construction des murs en terre ayant des compositions similaires à celles étudiées dans les précédents chapitres, a permis de remettre en contexte le matériau et son utilisation réelle. Les murs vont ensuite être suivis mensuellement pendant deux années par différentes techniques expérimentales pour la plupart non destructives. Leur durabilité va être évaluée par caractérisations de surfaces et internes. La Figure 6. 8 présente les murs terminés, à la fin du chantier.



*Figure 6. 8 : Murs terminés après trois jours de chantier ; à gauche, vue des façades ouest et sud ; à droite, vue des façades sud*

## 6.2 Résultats préliminaires du suivi des murs

Le suivi des murs au cours du temps a pour objectif d'évaluer la durabilité des renforcements étudiés dans la thèse. Ce suivi a aussi pour objectif de définir les expérimentations les plus adéquates pour se rendre compte de l'état des murs. Les techniques utilisées peuvent être regroupées en quatre catégories : les modifications visuelles de l'aspect des murs, l'évolution des dimensions des murs, les modifications des propriétés de surface, et les modifications des propriétés internes. Les résultats présentés ci-dessous concernent le début du suivi depuis le jour 11 après la fin du chantier, jusqu'au jour 167, soit cinq mois après le chantier. Le suivi sera poursuivi après la thèse pour une durée totale d'une à deux années.

Le suivi a été possible grâce à la participation de Patrick Belin et Emmanuel Keita au laboratoire Navier, et de Yannick Mélinge, David Giovannacci et Jean-Didier Mertz au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

### 6.2.1 Modifications visuelles de l'aspect des murs

L'analyse la plus simple du suivi des murs est d'observer visuellement l'évolution de l'aspect des murs. Les Figure 6. 9 à 11 montrent les murs à différents temps après la construction, à 11, 48 et 139 jours. Figure 6. 10 et 11 proposent aussi des agrandissements de zones caractéristiques pour rendre compte de l'aspect de surface.

J11



*Figure 6. 9 : Aspect des murs 11 jours après le chantier*

11 jours après la fin du chantier, les surfaces des murs ont un aspect lisse, les grains de sable ne sont pas visibles (Figure 6. 9). Les délimitations entre les briques et le mortier sont visibles. Environ un mois après, les surfaces des murs ont commencé à se dégrader (Figure 6. 10 haut). L'aspect lisse du début est présent principalement en haut des murs, là où le toit protège l'écoulement de l'eau de pluie. Le mur de référence est celui qui présente le moins de changements. En revanche, les briques en quinconce du mur à débords se sont arrondies, et les murs cellulose et amidon présentent chacun une ligne de coulure juste dans le prolongement du toit.

J48



Figure 6. 10 : Aspect des murs 48 jours après le chantier

En observant de plus près les murs (Figure 6. 10 bas), on observe les grains de sable apparaître à la surface. En revanche, la distinction entre les briques et le mortier est toujours possible. Le mur à débords est celui qui présente le plus de modifications. En effet, les tranchées dans les mortiers bas se sont brouillées et les parties de briques en quinconce semblent s'écouler dans le creux inférieur.

J139



*Figure 6. 11 : Aspect des murs 139 jours après le chantier*

Après 139 jours, un été pluvieux mais entrecoupé d'une canicule [186], les surfaces des murs ont évolué (Figure 6. 11). On observe comme au jour 48, que le mur référence est celui le moins dégradé. Les murs cellulose et amidon semblent ne pas avoir évolué (Figure 6. 11 haut), seules les coulées d'eau de pluie depuis le toit semblent plus importantes. En revanche, le mur à débords évolue plus rapidement, on observe une modification générale des briques, notamment l'arrondissement des arêtes des briques qui s'est accentué.

En observant de plus près les surfaces (Figure 6. 11 bas), la distinction entre les briques et le mortier devient difficile pour tous les murs. De plus, les coulures de terre se sont accentuées sur le mur à débords.

## 6.2.2 Évolution dimensionnelle des murs

L'évolution dimensionnelle des murs a été évaluée de deux manières différentes. La plus simple, est de mesurer la largeur des murs à différents endroits avec un mètre. C'est une mesure rapide mais fortement dépendante de l'opérateur. La deuxième manière d'évaluer les dimensions des murs au cours du temps est d'utiliser un scanner 3D qui va enregistrer les dimensions et la texture des murs par imagerie. Cette deuxième technique est indépendante de l'opérateur mais le temps d'acquisition et le traitement des données peuvent être chronophages.

### 6.2.2.1 *Suivi de la largeur des murs*

Les premiers résultats présentés pour le suivi dimensionnel sont ceux obtenus en mesurant la largeur des murs. Chaque face a été mesurée en trois points différents au cours des cinq sessions de suivi. Le bas de chaque mur correspond à la deuxième rangée de briques en partant du bas, le milieu du mur à la huitième rangée et le haut à la treizième. Pour une clarté de lecture, seuls les résultats correspondant à la face Nord sont présentés (Figure 6. 12).



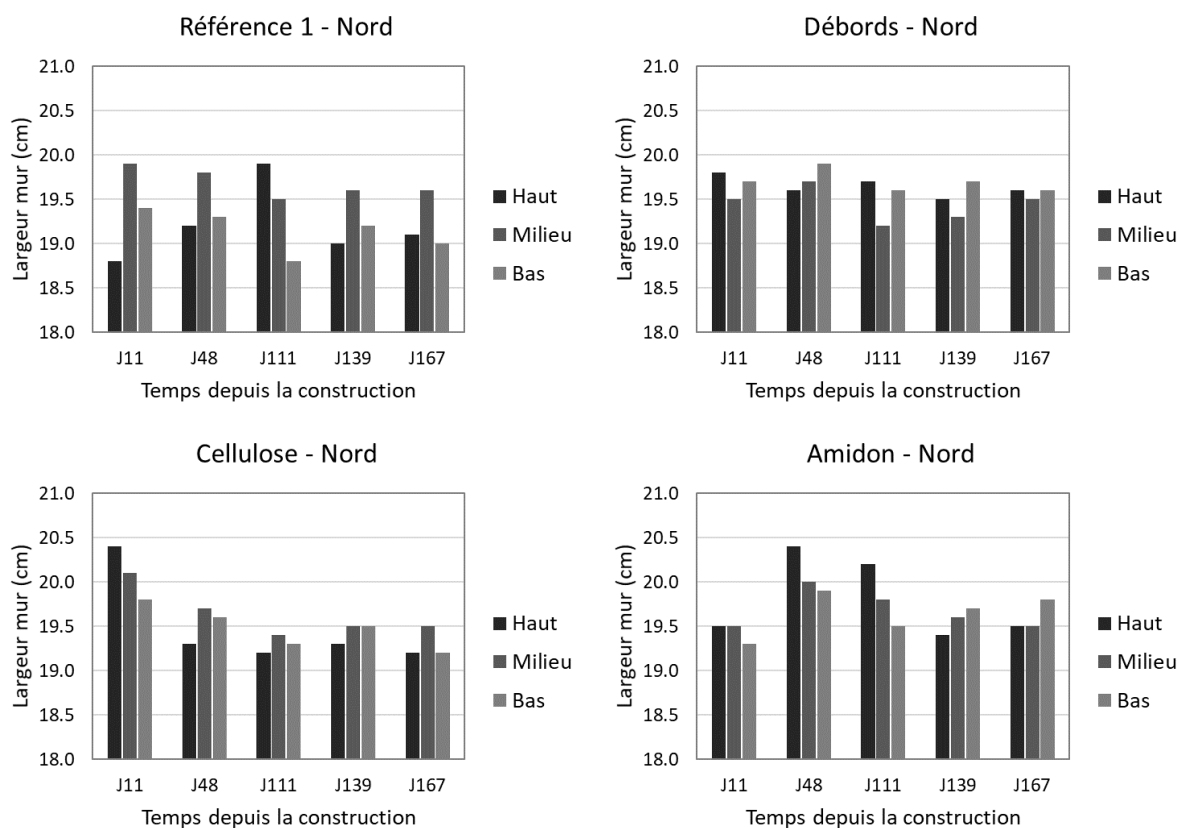


Figure 6. 12 : Évolution de la largeur des faces nord au cours du temps des murs référence 1, débords, et cellulose et amidon, à trois points de mesure

L'évolution des dimensions des murs est majoritairement influencée par les conditions climatiques. Il peut se produire une perte de matière par érosion et aussi un gonflement ou un retrait des murs en fonction de l'humidité relative. Pour les quatre murs présentés, on observe une variabilité dans le temps des mesures avec une tendance à la stabilisation à partir du jour 139. De plus, le mur cellulose semble avoir perdu une plus grande quantité de matière que les autres. Ces mesures sont en concordance avec le suivi visuel des murs.

### 6.2.2.2 Suivi du volume des murs

Les dimensions des murs ont aussi été acquises de manière plus précise par un scanner 3D GoScan de Creaform. Le scanner permet d'enregistrer la forme des murs en utilisant la déformation d'une grille projetée à la surface. La déformation de la grille est enregistrée par une caméra et simultanément un enregistrement de la surface est réalisé par une caméra couleur en 3 dimensions.

La zone observée est de l'ordre de grandeur du mètre pour une résolution de 200  $\mu\text{m}$ . Seul le mur référence a été scanné en intégralité, les autres murs ont été scannés en leur centre.

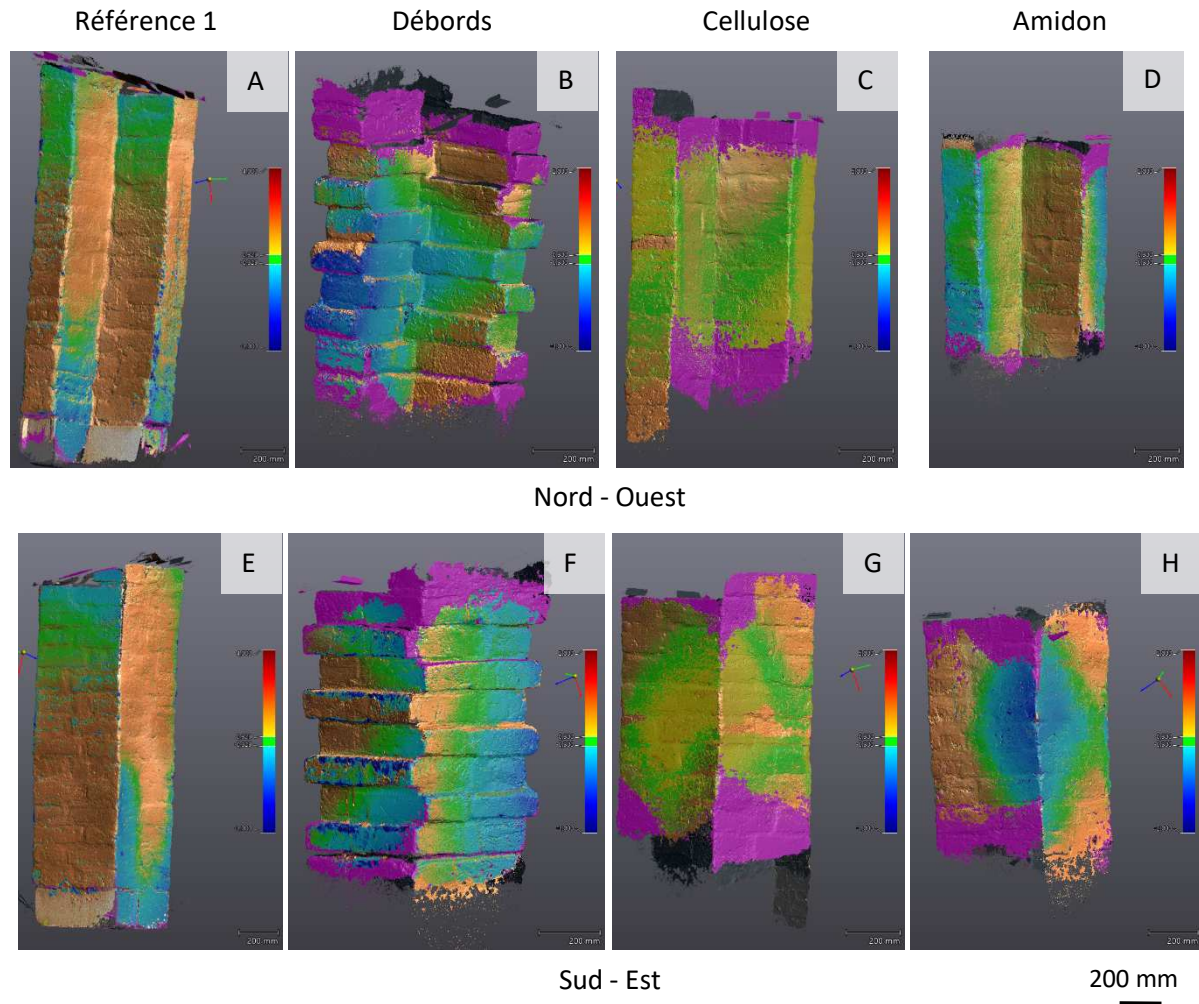


Figure 6. 13 : Comparaison par imagerie scanner en trois dimensions entre le jour 48 et le jour 139, soit en cinq mois de suivi (juin 2021 à octobre 2021).

La Figure 6. 13 présente l'évolution dimensionnelle des murs à cinq mois d'intervalle. La coloration marron correspond à la couleur réelle des murs, alors que la coloration rose correspond à la fraction du mur à J48 qui n'a pas été remesurée à J167. Ensuite, l'échelle de couleur, montre en rouge les volumes supplémentaires et en bleu les volumes érodés. En vert ce sont de faibles variations, inférieures à 0,3  $\mu\text{m}$ . Enfin, en violet ce sont des parties de murs qui ont été mesurées seulement au temps n ou au temps n+1, aucune comparaison ne peut être faite sur ces surfaces.

La première observation est qu'il n'y a pas de zones rouges sur les murs, c'est à dire que les murs n'ont pas augmenté en volume ou que les murs n'ont pas basculé sur un côté. En revanche, on observe un panache de zones vertes et bleues. Pour le mur référence (Figure 6. 13 A et E), les déformations ont lieu en bas du mur (bleu). De plus, on retrouve la coulée d'eau observée visuellement, représentée par une ligne bleu foncé (Figure 6. 13 A). Le milieu du mur référence a subi peu de déformations. Le mur à débords (Figure 6. 13 B et F), en revanche, a subi une grande variabilité en son milieu. On retrouve les déformations les plus importantes aux arêtes des briques comme observées par le suivi visuel.

Le mur renforcé avec la cellulose (Figure 6. 13 C et G) a subi une déformation négligeable en son milieu, représentée par la coloration verte. En revanche, le mur renforcé par l'amidon (Figure 6. 13 D et F) a subi une déformation négative principalement sur les deux petites faces nord et ouest, ainsi qu'à l'angle externe du mur entre les faces sud et est.

Les résultats obtenus entre les mesures directes et les mesures par scan 3D sont concordants. En effet, les milieux des murs ont subi une diminution des dimensions dans les deux cas. Néanmoins, la fiabilité des résultats obtenus par mesures directes doit être relativisée car c'est une mesure dépendante de l'opérateur. Enfin, la comparaison entre les deux techniques doit être nuancée, car les deux techniques ne mesurent pas la même chose. En effet, le scanner 3D prend en compte le volume total du mur et la plupart des déformations semblent correspondre à un creusement des façades et non à une diminution de la largeur des murs. De plus, la mesure directe, elle, ne mesure que la largeur des façades sans prendre en compte leurs modifications volumiques. Ainsi, ces deux techniques semblent complémentaires l'une de l'autre. Il faudra plusieurs mois de suivi pour le confirmer.

### 6.2.3 Modifications des propriétés de surface

Les propriétés de surface des murs peuvent être suivies et évaluées. L'objectif est de suivre ces propriétés pour chaque mur individuellement et de comparer les renforcements ou la géométrie des murs. Pour cela deux mesures ont été sélectionnées. La première est non destructive. Elle consiste à mesurer le coefficient de capillarité à l'eau, c'est-à-dire la capacité du mur à absorber l'eau par contact. La deuxième mesure est partiellement destructive. Elle consiste à évaluer la friabilité du mur, c'est-à-dire la quantité de matière abrasée par un pinceau sur une surface donnée.

### 6.2.3.1 *Mesure du coefficient de capillarité à l'eau*

La mesure du coefficient de capillarité à l'eau doit être réalisée sur un mur sec, pour cela, les murs ont été considérés secs s'il n'y avait pas eu de pluie pendant au moins trois jours consécutifs avant le suivi. Cette limite a permis de procéder à seulement deux mesures à J76 et J111, c'est-à-dire pendant les deux mois d'été. Les mesures ont été réalisées à trois niveaux de rangées sur chaque mur sur la façade sud. Le niveau bas correspond à la deuxième rangée de briques en partant du bas, le niveau milieu correspond à la huitième rangée, et le niveau haut à la treizième rangée.

Le coefficient rend compte de la capacité des murs à absorber l'eau. La mesure est réalisée avec une éponge spécifique préalablement humide de masse connue ( $m_i$ ). L'éponge est appliquée sur la surface du mur pendant un temps fixe ( $t$ ) de 60 secondes. La pression appliquée sur l'éponge est constante d'une mesure à l'autre grâce à la forme du réceptacle qui la contient. La masse après absorption ( $m_f$ ) est mesurée, puis le coefficient d'absorption ( $Wa$ ) est calculé selon l'équation 1 :

$$Wa \text{ (g/(cm}^2\text{).min)} = \frac{m_i - m_f}{23.76} * t. \quad (1)$$

Le coefficient de 23.76 est donné par le fabricant et est égal à la surface de l'éponge en contact avec le mur (cm<sup>2</sup>).

Globalement, les murs ont le même coefficient d'absorption capillaire moyen autour de 0,05 g.cm<sup>-2</sup>.min (Figure 6. 14). Le coefficient  $Wa$  semble être indépendant de la composition des murs et semble constant au cours du temps. Ces observations seront à confirmer aux prochaines sessions de suivi.

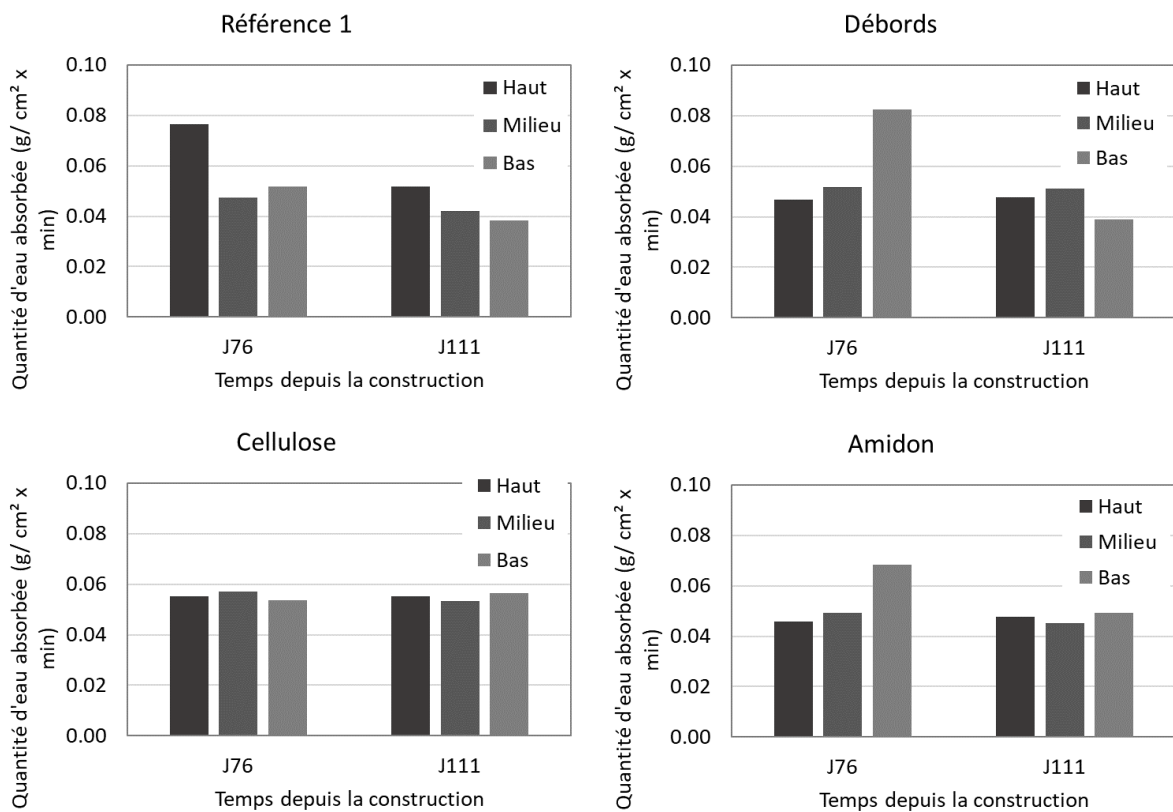


Figure 6. 14 : Coefficient de capillarité à l'eau des différents murs à deux moments du suivi

Néanmoins, en comparant avec la quantité d'eau présente dans la matière abrasée au cours du temps (Figure 6. 16), on observe que la surface des murs contenait peu d'eau sauf au jour 167 où le pourcentage d'eau était en moyenne supérieur à 10%. Les mesures seront donc à réaliser à plus courte échéance, et la limite de validité de la mesure sera à redéfinir.

### 6.2.3.2 Suivi de la résistance à l'abrasion

Le suivi de la résistance à l'abrasion des murs est réalisé en comparant les quantités de matière abrasées sur les murs avec un pinceau pour des surfaces données. Pour uniformiser les mesures, les échantillons récupérés ont été pesés après séchage à 60 °C et la quantité d'eau de surface a été calculée. Les mesures ont été réalisées à trois niveaux de rangées sur chaque mur sur la façade sud (Figure 6. 15). Le niveau bas correspond à la quatrième rangée de briques en partant du bas et le niveau milieu à la neuvième rangée. Le niveau haut correspond à la douzième rangée, sauf pour le mur à débords où il correspond à la onzième rangée.

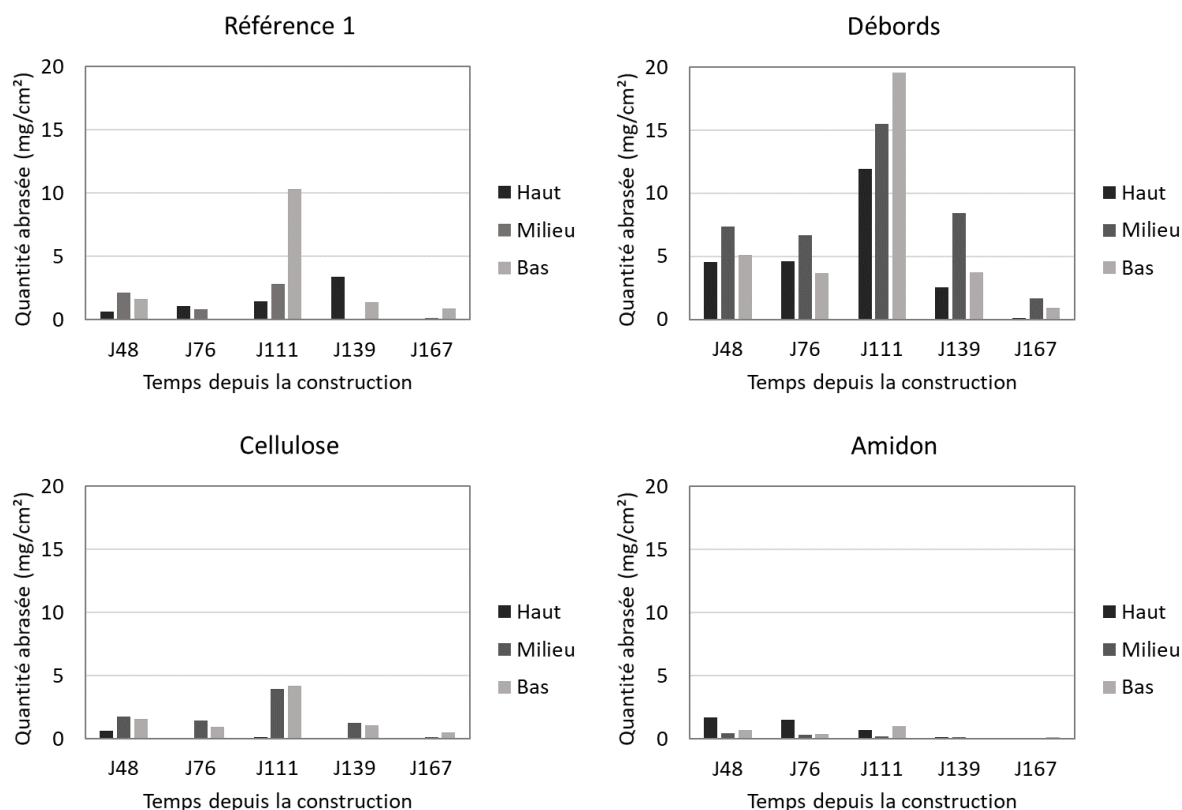


Figure 6. 15 : Quantité de matière abrasée sur les murs au cours du temps

En moyenne les quantités abrasées sont inférieures à 5 mg/cm<sup>2</sup> (Figure 6. 15). Le mur à débords est le plus sensible à l'abrasion avec à J11, une quantité abrasée de presque 20 mg/cm<sup>2</sup>. Ceci peut être expliqué par la forme du mur à débords qui est plus sensible à l'érosion comme l'ont montré les mesures à la partie 6.2.2. En revanche, les murs renforcés avec la cellulose et l'amidon de riz sont les moins sensibles à l'abrasion. Le plus remarquable est le mur contenant l'amidon de riz qui présente la résistance à l'abrasion la plus grande par rapport aux murs références et celluloses. Cette meilleure résistance à l'abrasion peut être expliquée par la capacité de l'amidon à coller les grains de la terre entre eux (Chapitre 4).

Pour finir, on peut noter que les murs ont eu une résistance à l'abrasion la plus faible à J111. En effet, la mesure a été réalisée en août à une période où les températures étaient les plus élevées. Ceci implique que la surface des murs était sèche, donc qu'il y avait moins d'eau en surface (Figure 6. 16) et la tenue mécanique était certainement moins bonne. Ainsi, cette sécheresse passagère a été favorable à l'effritement des murs. Au contraire, à J167, au mois d'octobre, en période orageuse et humide (Figure 6. 16), la résistance à l'abrasion a été maximale.

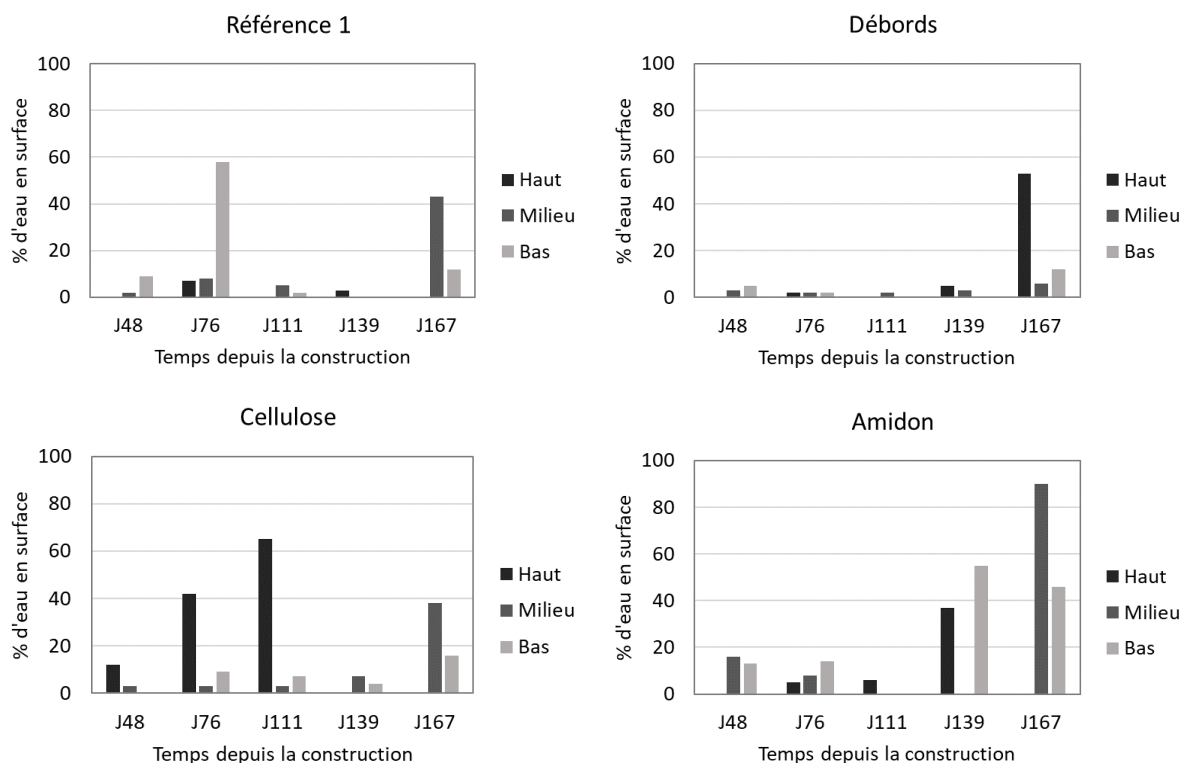


Figure 6.16 : Quantité d'eau en surface des murs au cours du temps

Pour conclure, la résistance à l'abrasion est un indicateur permettant de discriminer l'effet des biopolymères dans les murs. En effet, les biopolymères semblent efficaces pour améliorer la résistance à l'abrasion, notamment l'amidon de riz. Les prochaines mesures vérifieront que la cellulose et l'amidon de riz améliorent la résistance à l'abrasion des murs. De plus, au contraire des croyances collectives, les murs ont une meilleure durabilité en surface par temps humide et froid que par temps chaud et sec. Néanmoins, il faudra être vigilant à l'évolution des murs par temps de gel. En effet, le gel risque de provoquer l'augmentation du volume de l'eau dans les murs et de les fissurer.

## 6.2.4 Modifications internes

Au cours du temps, les murs peuvent subir des modifications internes. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'évolution de certaines propriétés par des analyses non destructives. La première analyse est la thermographie infrarouge qui renseigne sur la répartition de l'eau dans les murs. La seconde technique d'analyse est la perméabilité à l'air qui renseigne sur la quantité de vide dans le matériau. Enfin, la dernière technique utilisée est la mesure de la vitesse du son qui renseigne sur les défauts présents dans les murs.

### 6.2.4.1 Répartition de l'eau dans les murs par thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge permet de mesurer la température de surface d'un objet [187]. Dans le cas des murs en terre, la quantité d'eau interne est variable. Plus la quantité d'eau sera importante plus la température de surface des murs sera basse. La chaleur latente nécessaire pour l'évaporation, refroidit les surfaces. Ainsi, cette mesure de surface caractérise la quantité d'eau présente dans les murs. Pour cela, les mesures ont été réalisées avec une FLIR T650sc. Le système est composé d'une caméra infrarouge à thermographie (20° x15°/0.3 m de champ visuel, 1.1 mRad de résolution spatiale, 50 mK à 30 °C de sensibilité thermique, et de 7.5 à 13 µm de gamme spectrale), et d'un module d'analyse. La gamme de températures de mesure est comprise entre -40 °C à 120 °C pour une résolution thermique inférieure à 0.02 à 30 °C.

Les prises de vues ont été réalisées sur la totalité de la hauteur des murs, à quatre sessions de suivi. Les mesures montrent que la température est la plus froide sur la partie inférieure des murs (Figure 6. 17). Cette observation est valable pour les quatre sessions de suivi réalisées. Ainsi, on peut considérer que de l'eau est principalement située dans la partie inférieure des murs. Une nuance est à faire pour les murs à débords et cellulose. En effet, pour le mur à débords, le dessus des briques en quinconce sur la partie supérieure semble contenir de l'eau. Pour le mur cellulose, la quantité d'eau dans le mur semble être sur toute la hauteur, avec une concentration plus élevée en bas. Pour le mur à débords, la géométrie est responsable de l'eau présente en partie haute, ce qui montre l'importance d'avoir des faces lisses pour limiter le stockage de l'eau dans les murs. La plus grande quantité d'eau dans le mur cellulose, peut s'expliquer par la présence de la cellulose qui a la capacité d'absorber de l'eau et donc de ralentir le séchage du mur (Chapitre 5).



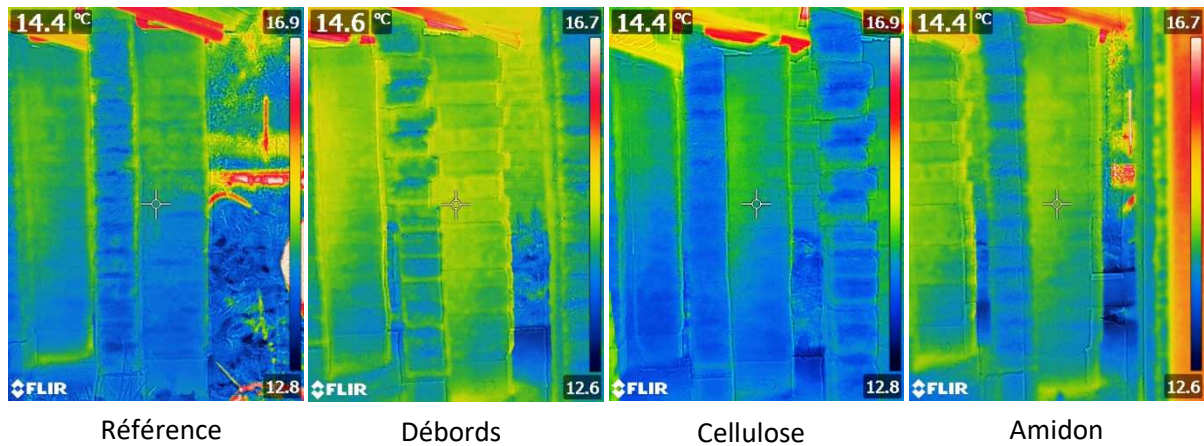


Figure 6. 17 : Images de thermographie infrarouge des murs à J139

#### 6.2.4.2 Évolution de la perméabilité à l'air au cours du temps

La mesure de perméabilité à l'air est un indicateur de la porosité du matériau. En effet, la présence de fractures ou la présence d'eau vont influencer la perméabilité du matériau. Cette technique est une mesure semi-interne. En effet, l'appareil mesure par contact la perméabilité de manière non destructive jusqu'à 21 mm de profondeur. L'appareil utilisé est un mini-perméamètre portable TinyPermII de NER. La gamme de perméabilité mesurable est comprise entre 10 mD et 10 D [187]. Le perméamètre fonctionne selon le principe d'une pompe inversée, en créant un vide partiel dans le matériau. Il délivre une valeur T obtenue par combinaison des réponses données par les capteurs de pression et de déplacement. La perméabilité K est ensuite calculée selon l'équation 2, fournie avec l'appareil :

$$T = -0.8206 * \log_{10}(K) + 12.8737, \text{ avec } K \text{ en } mD \quad (2)$$

Les mesures ont été réalisées à trois hauteurs sur la façade sud de chaque mur. Le niveau bas correspond à la deuxième rangée de briques en partant du bas, le niveau milieu correspond à la huitième rangée, et le niveau haut à la treizième rangée. Les valeurs données sur la Figure 6. 18 sont moyennées sauf celles à J111.

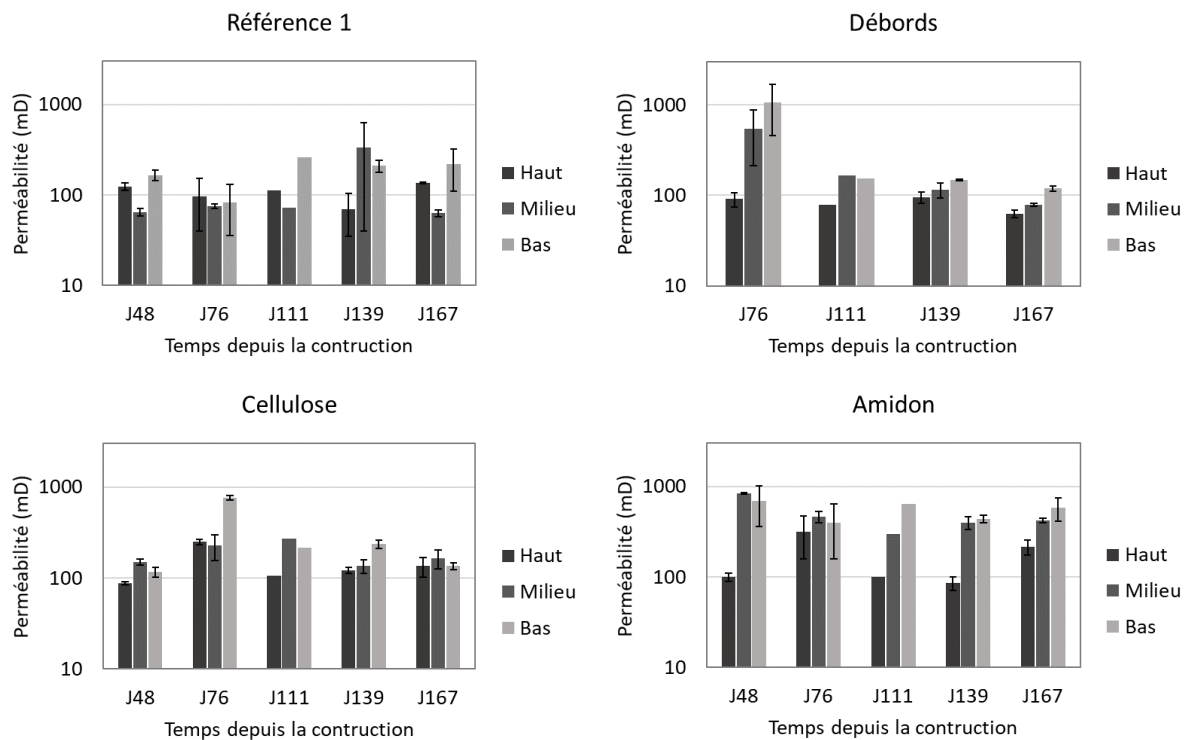


Figure 6. 18 : Évolution de la perméabilité à l'air des murs

Pour le mur référence, les valeurs de perméabilité sont en moyenne autour de 100 mD sur toute la hauteur du mur. Pour le mur à débords, la même observation peut être faite sauf pour les mesures à J76 qui donnent une valeur de perméabilité jusqu'à 1000 mD pour la moitié inférieure du mur. De plus, pour les mesures à J139 et J167, la perméabilité du mur a tendance à augmenter en descendant dans les rangées de briques. Ces observations peuvent être la conséquence de la géométrie du mur.

Le mur cellulose a, comme le mur référence, une perméabilité à l'air constante autour de 100 mD. La cellulose ne semble pas impacter la perméabilité du mur. En revanche, le mur contenant l'amidon de riz a une perméabilité à l'air comprise entre 100 mD pour le haut du mur et 1000 mD pour la moitié basse du mur. Dans ce cas, l'amidon semble augmenter la perméabilité du mur, montrant que le mur amidon possède plus de vides que les autres murs.

### 6.2.4.3 Évolution de la vitesse de propagation du son dans les murs

Pour évaluer la vitesse du son dans les murs, la technique classique de transmission d'impulsions ultrasonores a été utilisée. Elle consiste à mesurer le temps de parcours d'une impulsion élastique à travers le mur dont la longueur du trajet de l'onde est connue. Un instrument AU 2000 de Ginger CEBTP a été utilisé. Cette technique permet d'évaluer la présence d'hétérogénéités dans le matériau comme des vides ou des fissures.

Les mesures ont été réalisées à trois niveaux de rangées sur la façade sud de chaque mur (Figure 6. 19). Le niveau bas correspond à la deuxième rangée de briques en partant du bas, le niveau milieu correspond à la huitième rangée, et le niveau haut à la treizième rangée. Pour le mur référence la vitesse de propagation du son est en moyenne de 1500 m/s. On obtient le même résultat pour le mur à débords et le mur cellulose. En revanche, pour le mur amidon, la vitesse de propagation est en moyenne sur la hauteur de 1000 m/s. Ainsi, en présence d'amidon la vitesse diminue, ce qui veut dire que le matériau est moins homogène et présente des discontinuités internes.

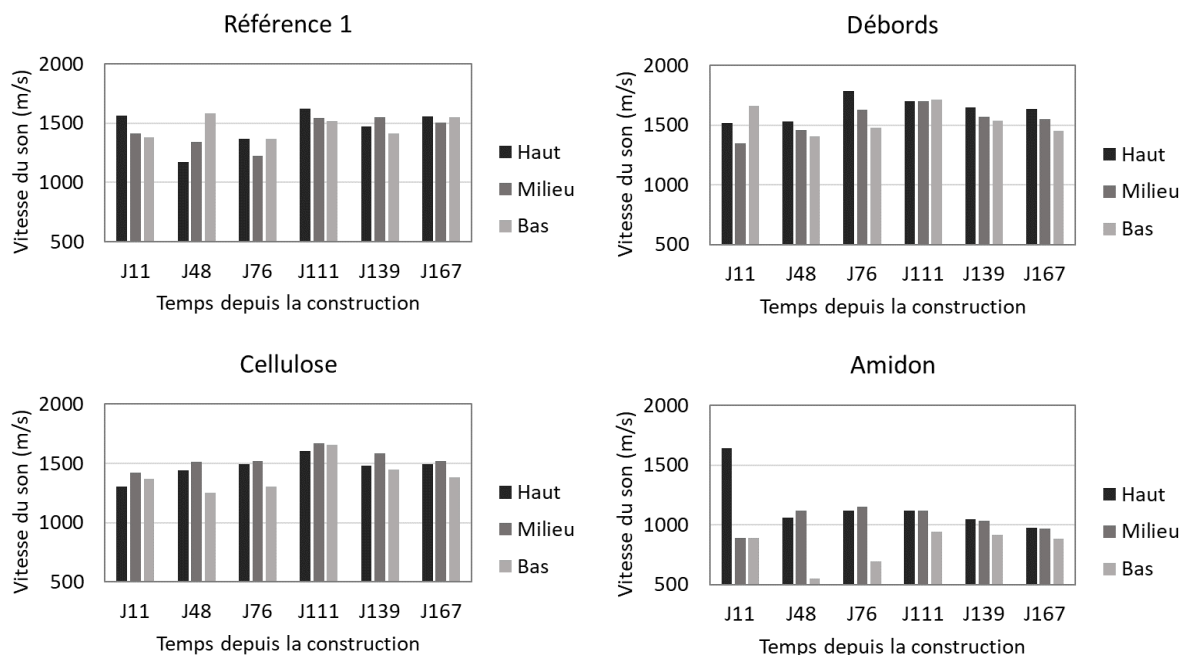


Figure 6. 19 : Évolution de la vitesse de propagation du son dans les murs

Ainsi, les mesures de perméabilité à l'air et de vitesse de propagation du son montrent que les murs référence, débords et cellulose ont une structure interne identique alors que le mur amidon semble posséder plus de discontinuités internes. Ces discontinuités doivent être dues à la présence de

fissures, et non pas à cause de la présence d'eau. En effet, la thermographie infrarouge (Figure 6. 17) et le pourcentage d'eau de surface à l'abrasion (Figure 6. 16) montrent que tous les murs ont une répartition de l'eau identique.

## 6.2.5 Conclusion partielle du suivi des murs

Cinq murs en terre ont été suivis depuis leur construction en mai 2021 jusqu'au mois d'octobre 2021. L'objectif du suivi est d'évaluer la durabilité des murs au cours du temps en fonction de leur géométrie et de leur composition. Pour cela, le suivi a été réalisé à quatre niveaux différents avec des méthodes d'analyse peu ou pas destructives. Le panel de mur est composé de deux murs référence, d'un mur à débords de composition identique aux murs références, d'un mur composé de fibres de cellulose et d'un mur composé d'amidon.

Le suivi visuel des murs a montré que les façades se dégradent principalement le long des couées d'eau arrivant du toit. Le mur à débords est le plus impacté par l'écoulement d'eau, visible par un arrondissement des arêtes des briques. D'un autre côté, le suivi dimensionnel montre que la largeur des murs, au-delà de la variabilité de la mesure, a tendance à se stabiliser au cours du temps, et que le mur amidon est celui ayant perdu le plus de matière. De l'autre côté, le suivi par scanner 3D du volume montre que le mur à débords a subi le plus de déformations aux arêtes, et que le mur amidon est plus déformé en comparaison avec le mur cellulose.

Les propriétés de surface montrent que les murs ont la même capacité d'absorption de l'eau mais que le mur amidon est le moins sensible à l'abrasion. Par comparaison, le mur cellulose a la même résistance que le mur référence, alors que celui à débords a une plus faible résistance à l'abrasion. Les propriétés internes montrent que le mur cellulose est plus humide que les autres murs, et que le mur amidon possède plus de discontinuités internes. Néanmoins, la propagation de la vitesse du son est constante au cours du temps pour tous les murs, indiquant que la structure interne des murs est stable indépendamment de leur composition. L'humidité plus importante du mur cellulose s'explique par la capacité de la cellulose à adsorber l'eau et à la maintenir dans le mur. Enfin, les mesures dimensionnelles montrent que le mur amidon s'altère plus vite que le mur référence montrant une forte sensibilité à l'eau de l'amidon. On peut suggérer que l'amidon et la cellulose donnent de la structure aux murs mais que l'amidon pour être plus durable nécessite une combinaison avec un autre polymère capable de limiter l'érosion.

## 6.3 Étude hygrothermique des trois natures de briques

Dans le but d'identifier l'apport en confort d'un mur composé en terre dans un bâtiment, une étude hygrothermique des briques a été menée au laboratoire dans le cadre du stage d'Alexis Gangloff. En effet, la terre, grâce aux argiles, a la capacité de réaliser des échanges de vapeur d'eau entre l'intérieur et l'extérieur d'un bâtiment. L'objectif de cette partie est de comparer et analyser le comportement hygroscopique des trois compositions, et d'identifier l'impact de la composition sur les propriétés hygrothermiques des briques.

### 6.3.1 Isothermes de sorption-désorption

L'isotherme de sorption-désorption de la terre, sans amendement de sable, été mesurée avec un analyseur de sorption de vapeur dynamique IGAsorp Hiden Isochema. L'analyse consiste à mesurer la quantité d'eau adsorbée par l'échantillon par paliers d'augmentation puis de diminution de l'humidité relative. L'analyse s'est déroulée à 20°C. Pour acquérir la courbe d'adsorption, la gamme d'humidité relative a été comprise entre 0 et 90% par pas de 10%, alors que pour la courbe de désorption, l'humidité relative a varié de 90 à 50% par paliers de 10%, puis de 50 à 0% par paliers de 5%. A chaque palier, l'équilibre a été considéré comme atteint si l'évolution de la masse de l'échantillon n'était pas modifiée de 0,0005% par minute.

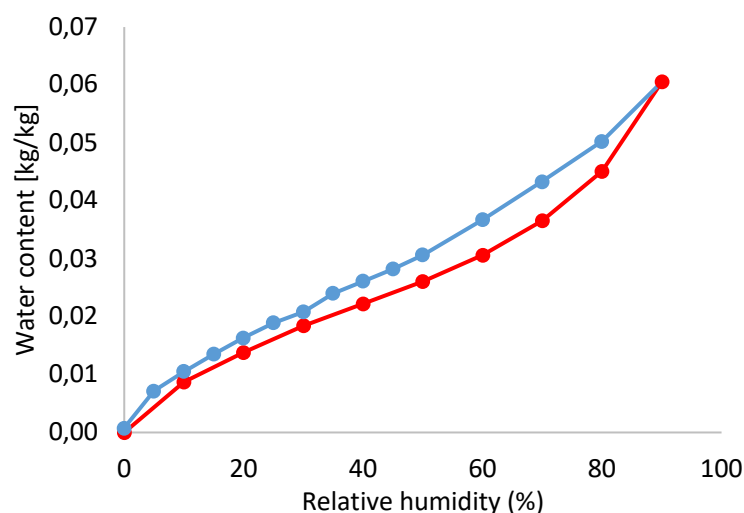


Figure 6. 20 : Isothermes de sorption-désorption de la terre à 20 °C

A l'étape de sorption, la plus forte variation d'eau se trouve entre 60 et 90% d'humidité relative. La valeur la plus élevée de la teneur en eau est de 0,061 kg/kg. A l'étape de désorption, la teneur en eau diminue linéairement entre 90 et 0% d'humidité relative. Entre la phase de sorption et celle de désorption, on peut observer une hystérésis. (Figure 6. 20)

### 6.3.2 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau des différents échantillons a été mesurée avec la méthode de la coupelle décrite dans la norme EN ISO 12572 [188]. Les échantillons ont en premier été stabilisés à 20°C et 50% d'humidité relative. Ils ont ensuite été placés et scellés dans des coupes en plastique transparent contenant soit du gel de silice comme dessiccantif selon la méthode de la coupelle sèche, soit une solution aqueuse saturée selon la méthode de la coupelle humide. La mesure par la méthode de la coupelle sèche renseigne sur la performance du matériau dans des conditions sèches, et inversement, la mesure par la méthode de la coupelle humide renseigne sur la performance du matériau dans des conditions humides.

Les surfaces libres supérieure et inférieure de l'échantillon étaient d'environ 7,1×3,9 cm<sup>2</sup> (A), pour une épaisseur moyenne de 2,7 cm (d). Une profondeur minimale de 15 mm de gel de silice ou solution saturée a été mise au fond de chaque coupelle, laissant un espace d'air d'environ 20 ± 5 mm entre le dessiccantif ou la solution saturée et l'échantillon. Les échantillons ont ensuite été placés dans une chambre climatique à température et humidité relative contrôlées. Les échantillons ont été pesés toutes les 24h afin d'évaluer le taux de transfert de la vapeur d'eau dans les conditions d'équilibre.

Le paramètre G a été calculé comme la moyenne des cinq dernières différences de masse consécutives. Ainsi, la perméabilité à la vapeur d'eau a été calculée selon l'équation 3 :

$$\delta = \frac{G*d}{\Delta P_v A'} \quad (3)$$

Avec  $\Delta P_v$  la différence de pression de la vapeur d'eau dans l'échantillon, telle que :

$$P_v = R H e^{23,5771 - \frac{4042,9}{\theta - 37,58}}, \quad (4)$$

$\theta$ , la température dans la chambre climatique.

Enfin, en considérant la perméabilité à la vapeur d'eau de l'air  $\delta_{air}$  égale à  $2,05 \times 10^{-10}$  kg x (m.s.Pa)<sup>-1</sup> pour une pression barométrique mesurée de 985 hPa à 23 °C à l'intérieur de l'appareil, le facteur de résistance à la vapeur d'eau  $\mu$  peut être calculé selon l'équation (5) :

$$\mu = \frac{\delta_{air}}{\delta} \quad (5)$$

Les résultats des mesures de perméabilité sont donnés dans le Tableau 6. 1. Les facteurs de résistance à la vapeur d'eau  $\mu$  sont compris entre 6,10 et 6,30 pour les mesures en coupelle humide, et varient entre 10,3 et 11,1 pour la mesure à la coupelle sèche. Pour les trois échantillons le facteur  $\mu$  en condition humide est inférieur à celui en condition sèche. De plus, l'échantillon cellulose a le même facteur  $\mu$  en conditions humides et sèches que l'échantillon référence. Malgré la différence de composition, les valeurs de  $\delta$  et  $\mu$  pour chaque échantillon sont très proches les unes des autres.

Échantillon	Condition	G .10 <sup>-9</sup> (kg.s <sup>-1</sup> )	d (m)	$\delta$ .10 <sup>-12</sup> (kg.(m.s.Pa) <sup>-1</sup> )	$\mu$ (/)
Référence	Sec	1.94	0.028	1.85	11.1
	Humide	3.03	0.029	3.37	6.10
Cellulose	Sec	2.65	0.028	1.84	11.1
	Humide	5.21	0.027	3.35	6.10
Amidon	Sec	1.91	0.026	1.99	10.3
	Humide	3.03	0.029	3.26	6.30

Tableau 6. 1 : Résultats des paramètres de perméabilité à la vapeur d'eau

### 6.3.3 Valeurs tampon de l'humidité (MBV)

La MBV indique la quantité d'humidité absorbée ou libérée par un matériau lorsqu'il est exposé à des variations répétées d'humidité relative entre deux niveaux donnés. La mesure de MBV a été réalisée selon le NORDTEST [189]. Le test consiste à faire varier les conditions climatiques pendant des cycles de 24h. Les premières 8h correspondent à une forte humidité relative (75% HR), suivie de 16h à faible humidité relative (33% HR°).

L'unité de la MBV est en  $\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \% \text{HR})^{-1}$ . La MBV est définie selon l'équation 6 :

$$MBV = \frac{\Delta m}{A \cdot (\Delta RH)}, \quad (6)$$

Avec,  $\Delta m$  la différence de masse entre l'adsorption et la désorption,  $A$  la surface d'échange, et  $\Delta RH$  la différence d'humidité relative.

Les mesures ont été réalisées dans une chambre climatique Memmert HPP 750 et les cycles ont été programmés avec le logiciel AtmoCONTROL. Les échantillons ont été stabilisés à 20°C et 50% HR, puis scellés sur toutes les faces sauf une. La surface d'échange était d'environ 14,0×9,5 cm<sup>2</sup>, et l'épaisseur des échantillons était d'environ 5,1 cm. Les échantillons ont été pesés deux fois par cycle : une première fois pendant la phase d'absorption, et une autre pendant la phase de désorption. Un minimum de trois cycles a été effectué.

Le Tableau 6. 2 donne les valeurs moyennes de MBV calculées en adsorption et désorption pour les échantillons. La MBV des échantillons varie entre 2,2 et 2,4  $\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \% \text{HR})^{-1}$ . La variation de MBV entre les trois compositions n'est pas considérée comme significative. Ainsi, d'après la classification NORDTEST [189], les échantillons ont une excellente MBV.

Échantillon	MBV <sub>moyenne</sub> $\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \% \text{HR})^{-1}$
Référence	2.4
Cellulose	2.4
Amidon	2.2

Tableau 6. 2 : Valeurs de MBV en phases d'adsorption et désorption et en moyenne pour chaque échantillon



### 6.3.4 Propriétés thermophysiques des briques

La conductivité thermique est le principal paramètre du transport de la chaleur dans un matériau et la capacité calorifique spécifique volumique est le principal paramètre du stockage de la chaleur. Ces deux paramètres ont été mesurés à l'aide de l'appareil commercial ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.).

La mesure est basée sur l'analyse de la réponse thermique du matériau aux impulsions du flux thermique. Le flux de chaleur est induit par un chauffage électrique utilisant une résistance chauffante ayant un contact thermique direct avec la surface de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées à 22 °C et à 50% d'humidité relative pour des échantillons de 300×200×100 mm<sup>3</sup> qui ont d'abord été polis avec du papier de verre pour rendre la surface aussi lisse que possible. Entre 4 et 10 mesures ont été effectuées pour chaque échantillon. Les propriétés thermiques des échantillons ont été calculées comme la moyenne de toutes les mesures avec un intervalle de confiance de 95%.

Les propriétés thermiques obtenues sont indiquées dans le Tableau 6. 3. Suivant l'intervalle de confiance, la conductivité thermique  $\lambda$  des échantillons est d'environ 0.8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Ainsi, la composition des briques n'influence pas la conductivité thermique de la terre. La même conclusion peut être donnée pour la capacité calorifique spécifique  $\rho C_p$ .

Échantillon	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\rho C_p \cdot 10^6$ (J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )
Référence	0.84 ± 0.07	1.14 ± 0.02
Cellulose	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Amidon	0.7 ± 0.1	1.15 ± 0.08

*Tableau 6. 3 : Propriétés thermophysiques des échantillons*

En conclusion, les mesures de comportement humide et de comportement thermique des briques issues des murs montrent que la composition n'a pas d'influence sur l'hygrothermie. Cette conclusion est à nuancer. En effet, la cellulose est possiblement en quantité trop faible pour avoir un impact sur le comportement hygrothermique des briques. De plus, le moisissement à la phase de séchage des briques contenant l'amidon a pu dégrader l'amidon et donc empêcher ce dernier d'avoir une influence hygrothermique sur les briques.

## 6.4 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce dernier chapitre était d'évaluer l'impact de la cellulose et de l'amidon sur la durabilité de murs en terre crue à l'échelle 1 :1 soumis aux conditions climatiques. Pour cela trois compositions de briques d'adobe ont été produites et cinq murs d'études ont été construits. Un suivi mensuel a été mis en place pour évaluer l'évolution des murs avec huit techniques différentes. En complément, les propriétés hygrothermiques des trois compositions de briques ont été évaluées dans le cadre d'un stage de master 1.

Le suivi des murs présenté est d'une durée de 5 mois mais aura une durée d'une à deux années. Les premiers résultats montrent que les façades se dégradent principalement le long des coulées d'eau arrivant du toit, notamment pour le mur à débords qui présente un arrondissement des arêtes des briques. D'autre part, le suivi dimensionnel montre que la largeur des murs a tendance à se stabiliser au cours du temps, même si le mur composé d'amidon est celui qui a perdu le plus de matière. Le suivi par scanner 3D montre que le mur à débords a subi le plus de modifications aux arêtes, et que le mur avec l'amidon est plus déformé que celui avec la cellulose. Les propriétés de surface montrent que les murs ont la même capacité d'absorption de l'eau mais que le mur amidon est le moins sensible à l'abrasion. Les propriétés internes montrent une répartition équivalente de l'eau dans les murs, principalement dans la partie inférieure, alors que le mur amidon possède plus de discontinuités internes que les autres murs. Pour finir, les mesures de comportement hygrothermiques des briques issues des murs montrent que la composition n'a pas d'influence.

La tendance est donc que le mur contenant l'amidon est le moins durable par rapport au mur référence. Néanmoins, cette affirmation est à nuancer. En effet, la cellulose est possiblement en quantité trop faible pour avoir un impact sur la durabilité des murs, ce qui explique que le mur cellulose donne des résultats similaires au mur référence. De plus, le moisissement à la phase de séchage des briques contenant l'amidon a pu dégrader l'amidon et donc fragiliser les briques. Il peut être suggérer que l'amidon soit combiné avec un polymère capable de limiter l'érosion de surface des murs en parallèle de sa capacité à maintenir la structure interne des murs. Enfin, la durabilité du mur cellulose pourra être comparée avec un mur contenant une quantité de cellulose optimale mécaniquement.

Pour conclure, le suivi mis en place permet d'évaluer la durabilité des murs soumis aux conditions climatiques. L'évolution du matériau terre crue à l'échelle 1 :1 possède une cinétique lente, le suivi doit donc être prolongé pour que des grandes conclusions sur la composition puissent être

posées. Ainsi, la méthodologie du suivi est validée et pourra être appliquée aussi pour le suivi d'autres murs dans le futur. Néanmoins, d'après la littérature et les bâtiments en terre crue encore présents sur terre, il peut être espéré que les murs références ou stabilisés subiront peu d'érosion au cours du temps. En effet, un suivi de 20 ans sur des murs en pisé a été réalisé [190] montrant qu'une composition non stabilisée et non enduite n'avait pas perdu plus de 1,6 % de son épaisseur. Ils prédisent que leurs murs auront une stabilité supérieure à 60 ans.



# Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la compréhension des mécanismes d'action de biopolymères issus des techniques vernaculaires dans des mortiers argileux pour proposer une solution optimisée de renforcement mécanique de la terre crue. Pour cela, le travail a été mené à différentes échelles afin d'évaluer le rôle des biopolymères dans le renforcement des matériaux en terre.

Dans un premier temps, une dizaine de biopolymères ont été discriminés en fonction de leur influence sur les propriétés mécaniques de briques en terre crue. Les essais de compression uniaxiale ont montré que la cellulose et l'amidon augmentent à la fois la résistance mécanique du matériau et limitent la déformation du matériau avant la rupture. Ces deux biopolymères sont des homopolymères du glucose et diffèrent par la conformation de la chaîne polymérique. Sous leurs formes natives, les amidons prennent la forme de granules alors que les celluloses sont des fibres.

Dans un deuxième temps, un essai de mesure du seuil d'écoulement a été développé. C'est un essai utilisable sur chantier, permettant une large gamme de mesures grâce à sa géométrie adaptable. La mesure du seuil d'écoulement est importante car elle permet de mesurer l'influence d'une solution sur un mélange frais et d'adapter aux besoins le procédé de construction ou la composition du matériau. Cette mesure sera également utile pour le développement de nouvelles méthodes constructives telles que l'impression 3D ou la terre coulée, qui nécessitent un contrôle précis en temps réel du seuil d'écoulement du matériau.

Dans un troisième temps, l'étude des mécanismes de renforcement mécanique par les amidons a été menée en simplifiant le système par l'utilisation d'amidons de différentes sources botaniques connues et de mortiers d'argiles naturelles. Le principal résultat est que les amidons renforcent particulièrement la kaolinite ainsi que l'illite, c'est-à-dire des argiles dont les surfaces minérales sont propices à la création de liaisons hydrogènes. De plus, ce renforcement semble être fonction du ratio amylose/amylopectine de l'amidon, on choisira parmi les cinq amidons testés l'amidon de riz et l'amidon de maïs cireux, tous deux contenant une majorité d'amylopectine. L'étude du comportement à l'état humide des mélanges montre que seulement 1% en masse d'amidon par rapport à l'argile soit nécessaire pour renforcer mécaniquement le mélange sec tout en conservant son comportement humide.

De plus, l'étude de la microstructure a permis de comprendre qu'un amidon comportant une quantité suffisante d'amylopectine tel que l'amidon de riz possède un effet de colle entre les agrégats

argileux et les grains de sable du système. L'effet de colle peut être expliqué par la présence d'un nouvel environnement chimique autour des argiles en présence d'amidon de riz montré par l'étude à l'échelle moléculaire. Cela suggère la présence de liaisons hydrogènes entre les argiles et l'amidon. Des analyses complémentaires telles que de la spectroscopie RAMAN permettraient d'évaluer la nature de ce nouvel environnement chimique et de mesurer l'éventuelle énergie de liaison.

En parallèle, l'étude des mécanismes du renforcement par les celluloses a été menée sur le même principe que celle menée sur les amidons. Le problème a été simplifié en utilisant des mortiers d'argiles naturelles et de sable, ainsi qu'en utilisant des celluloses de sources et de morphologies différentes et caractérisées. Les résultats montrent que les celluloses agissent différemment sur les trois types d'argiles. Le renforcement mécanique est plus important pour les argiles à structure TOT, en particulier la montmorillonite, et la morphologie des celluloses est le critère le plus important. Il semble que le renforcement mécanique optimum soit obtenu pour des celluloses dont la longueur de fibre est 100 fois plus grande que les dimensions des particules d'argile, et 10 fois plus grande que celle des grains de sable. Les résultats montrent aussi que les particules d'argile adhèrent aux plus longues celluloses, ce qui favorise la plasticité du mortier. Cette adhérence suggère la présence de liaisons physico-chimiques entre les celluloses et les argiles. Dans le même temps, l'enchevêtrement des celluloses dans les grains de sable augmente la contrainte maximale du mortier.

Les conclusions sur le rôle des celluloses pourront être approfondies en recherchant une quantité optimale de celluloses à ajouter, afin de limiter la quantité d'eau à apporter au mélange. Une recherche sur le facteur de taille entre les plus grands grains composants les mélanges et la longueur des celluloses, pourra être réalisée afin d'optimiser l'enchevêtrement celluloses/grains. Enfin, la mise en évidence de l'interaction entre les argiles de structure TOT et les celluloses sera à étudier pour comprendre le renforcement spécifique des mortiers montmorillonite et illite.

Pour finir, les approfondissements effectués sur les amidons et les celluloses ont mené à l'étude de la durabilité de murs stabilisés à l'échelle 1 :1. Les premiers résultats du suivi montrent que les façades se dégradent principalement le long des coulées d'eau arrivant de la toiture. D'autre part, le suivi dimensionnel montre que la largeur des murs a tendance à se stabiliser au cours du temps, même si le mur composé d'amidon est celui qui a perdu le plus de matière. Le suivi par scanner 3D montre que le mur à débords a subi le plus de modifications aux arêtes, et que le mur avec l'amidon est plus déformé que celui avec la cellulose. Les propriétés de surface montrent que les murs ont la même capacité d'absorption d'eau mais que le mur amidon est le moins sensible à l'abrasion. Les

propriétés internes montrent une répartition équivalente de l'eau dans les murs, principalement dans la partie inférieure, alors que le mur amidon possède plus de discontinuités internes que les autres murs. Pour finir, les mesures de comportement hygrothermiques des briques issues des murs montrent que la composition n'a pas d'influence.

La tendance est donc que le mur contenant l'amidon est le moins durable par rapport au mur référence. Néanmoins, cette affirmation est à nuancer. En effet, la cellulose est possiblement en quantité trop faible pour avoir un impact sur la durabilité des murs, ce qui explique que le mur cellulose donne des résultats similaires au mur référence. De plus, le moisissement à la phase de séchage des briques contenant l'amidon a pu dégrader l'amidon et donc fragiliser les briques. Nous pouvons suggérer que l'amidon soit combiné avec un polymère capable de limiter l'érosion de surface des murs en parallèle de sa capacité à maintenir la structure interne des murs. Enfin, la durabilité du mur cellulose pourra être comparée avec un mur contenant une quantité de cellulose optimale mécaniquement. La suite du suivi des murs permettra de vérifier ces hypothèses.

#### Perspectives

La compréhension des mécanismes de renforcement des mortiers argileux par les amidons et les celluloses suggère une utilisation synergique de ces biopolymères dans les matériaux en terre. En effet, les amidons renforcent principalement la kaolinite et l'illite alors que les celluloses ont une meilleure action sur la montmorillonite et l'illite. De manière générale une terre est constituée d'un mélange complexe d'argiles. Ainsi, l'utilisation synergique des amidons et des celluloses permettrait de renforcer un large panel de terre. Ce point fera l'objet d'un développement dans le cadre d'une valorisation de la recherche par un brevet.

Plusieurs points peuvent être explorés dans ce sens. L'effet de synergie sur plusieurs terres de composition connues pourra être validé et les ratios optimums de renforcement mécanique pourront être trouvés. La synergie pourra aussi être améliorée en fluidifiant la terre crue afin de mieux répartir les biopolymères, notamment les fibres de cellulose, dans la terre tout en réduisant la quantité d'eau utilisée. Enfin, cette solution de renforcement mécanique pourra être regardée sous le prisme d'une étude de marché en vue d'une utilisation commerciale. En effet, différentes sources d'amidon ou de cellulose pourront être évaluées pour valider leur utilisation. Pour finir, l'étude fondamentale des mécanismes de renforcement des amidons et de celluloses pourra être approfondie en s'intéressant aux forces ioniques en jeu dans les mélanges et de leur influence sur les propriétés finales.







# Bibliographie

1. (2021) Gand Paris Express -Société du Grand Paris. <https://www.societedugrandparis.fr/>. Accessed 3 Sep 2021
2. Loiret P-E (2021) Penser & construire avec les déblais de terre, ressource principale de nos villes. Le cas de Cycle Terre, première fabrique européenne de matériaux issue du recyclage des terres du Grand Paris. Cah la Rech Archit urbaine paysagère 0–16. <https://doi.org/10.4000/craup.7218>
3. CSTB Evaluation. <http://www.cstb.fr/fr/evaluation/>. Accessed 3 Sep 2021
4. Confédération de la construction en terre crue (2020) Guides de bonnes pratiques de la construction en terre crue
5. Vissac A, Bourges A, Gandreau D, et al (2017) Argiles & Biopolymères. Les stabilisants naturels pour la construction en terre
6. Anger R, Fontaine L (2013) Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale
7. Houben H, Guillaud H (2006) Traité de construction en terre
8. Jiménez Delgado MC, Guerrero IC (2007) The selection of soils for unstabilised earth building: A normative review. *Constr Build Mater* 21:237–251. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.08.006>
9. Hamard E, Cazacliu B, Razakamanantsoa A, Morel J-C (2016) Cob, a vernacular earth construction process in the context of modern sustainable building. *Build Environ* 106:103–119. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.06.009>
10. Vincelas T (2019) Caractérisation d'éco-matériaux terre-chanvre en prenant en compte la variabilité des ressources disponibles localement. Université Bretagne Sud
11. Bergaya F, Lagaly G (2013) General Introduction. In: *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd., pp 1–19
12. Brigatti MF, Galán E, Theng BKG (2013) Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science*. pp 21–81
13. Huggett JM (2015) Clay Minerals☆. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier, pp 358–365
14. Murray HH (2006) Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. In: *Clay Minerals*. pp 7–31
15. Anger R (2011) Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. INSA de Lyon
16. Gasnier H (2019) Construire en terres d'excavation, un enjeu pour la ville durable. Université Grenoble Alpes
17. (2021) ADEME. <https://www.ademe.fr/>. Accessed 19 Aug 2021
18. Bastin A, Verdeil É (2020) L'émergence d'une politique publique des terres en Ile-de-France . réflexions à partir du cas de Cycle terre. *Press des Ponts* 69–78
19. Aubert JE, Fabbri A, Morel JC, Maillard P (2013) An earth block with a compressive strength higher than 45 MPa! *Constr Build Mater* 47:366–369. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.068>
20. Morel JC, Pkla A, Walker P (2007) Compressive strength testing of compressed earth blocks. *Constr Build Mater* 21:303–309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.08.021>
21. Van Damme H, Houben H (2018) Earth concrete. Stabilization revisited. *Cem Concr Res* 114:90–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.035>
22. AFNOR (2001) XP P 13-901:2001-10 Blocs de terre comprimée pour murs et cloisons
23. Seco A, Ramírez F, Miqueleiz L, García B (2011) Stabilization of expansive soils for use in

- construction. *Appl Clay Sci* 51:348–352. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.027>
24. Walker P, Stace T (1997) Properties of some cement stabilised compressed earth blocks and mortars. *Mater Struct* 30:545–551. <https://doi.org/10.1007/BF02486398>
  25. Ouedraogo KAJ, Aubert JE, Tribout C, Escadeillas G (2020) Is stabilization of earth bricks using low cement or lime contents relevant? *Constr Build Mater* 236:117578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117578>
  26. Van Damme H, Houben H (2020) Reply to the discussion of the paper “Earth Concrete. Stabilization Revisited” by A.T.M. Marsh, A. Heath, P. Walker, B.V. Venkatarama Reddy, and G. Habert. *Cem Concr Res* 130:105992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105992>
  27. Marsh ATM, Heath A, Walker P, et al (2020) Discussion of “Earth concrete. Stabilization revisited.” *Cem Concr Res* 130:105991. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105991>
  28. Qureshi MU, Chang I, Al-Sadarani K (2017) Strength and durability characteristics of biopolymer-treated desert sand. *Geomech Eng* 12:785–801. <https://doi.org/10.12989/gae.2017.12.5.785>
  29. Muguda S, Booth SJ, Hughes PN, et al (2017) Mechanical properties of biopolymer-stabilised soil-based construction materials. *Géotechnique Lett* 7:309–314. <https://doi.org/10.1680/jgele.17.00081>
  30. Ardant D, Brumaud C, Habert G (2020) Influence of additives on poured earth strength development. *Mater Struct* 53:127. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01564-y>
  31. Millogo Y, Aubert J-E, Séré AD, et al (2016) Earth blocks stabilized by cow-dung. *Mater Struct* 49:4583–4594. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0808-6>
  32. Galán-Marín C, Rivera-Gómez C, Bradley F (2013) Ultrasonic, Molecular and Mechanical Testing Diagnostics in Natural Fibre Reinforced, Polymer-Stabilized Earth Blocks. *Int J Polym Sci* 2013:1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/130582>
  33. Achenza M, Fenu L (2007) On Earth Stabilization with Natural Polymers for Earth Masonry Construction. *Mater Struct* 39:21–27. <https://doi.org/10.1617/s11527-005-9000-0>
  34. Bouhicha M, Aouissi F, Kenai S (2005) Performance of composite soil reinforced with barley straw. *Cem Concr Compos* 27:617–621. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.013>
  35. Guihéneuf S (2020) Formulation et renforts de blocs en matériau terre pour une utilisation structurelle. INSA de Rennes
  36. Ouedraogo JKA (2019) Stabilisation de matériaux de construction durables et écologiques à base de terre crue par des liants organiques et/ou minéraux à faibles impacts environnementaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III
  37. Ouedraogo M, Dao K, Millogo Y, et al (2019) Physical, thermal and mechanical properties of adobes stabilized with fonio (*Digitaria exilis*) straw. *J Build Eng* 23:250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.02.005>
  38. ALHAIK G (2017) Influence de l’amidon sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et multiphysiques de formulations terre-paille. Université d’Artois
  39. Pei QQ, Wang XD, Zhao LY, et al (2020) A sticky rice paste preparation method for reinforcing earthen heritage sites. *J Cult Herit* 44:98–109. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.01.009>
  40. 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>
  41. Perrot A, Rangeard D, Menasria F, Guihéneuf S (2018) Strategies for optimizing the mechanical strengths of raw earth-based mortars. *Constr Build Mater* 167:496–504. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.055>
  42. Camões A, Eires R, Jalali S (2012) Old materials and techniques to improve the durability of earth buildings. *Ciav-Icomos* 2012 14
  43. Guihéneuf S, Rangeard D, Perrot A, et al (2020) Effect of bio-stabilizers on capillary absorption and water vapour transfer into raw earth. *Mater Struct Constr* 53:.

- <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01571-z>
44. Barbieri L, Andreola F, Lancellotti I, Taurino R (2013) Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Manag* 33:2307–2315. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.014>
  45. 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>
  46. Cuissinat C (2006) Etude des mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose native. École Nationale Supérieure des Mines de Paris
  47. Fujisawa S, Fujisawa S, Saito T, Isogai A (2018) All-Cellulose (Cellulose-Cellulose) Green Composites. In: *Advanced Green Composites*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp 111–133
  48. Gandini A, Belgacem MN (2002) La chimie des substances renouvelables. *Actual Chim* 6–14
  49. Taallah B (2014) Etude du comportement physico-mécanique du bloc de terre comprimée avec fibres. Université Mohamed Khider - Biskra
  50. Pizzi A, Eaton N (1985) The Structure of Cellulose by Conformational Analysis. 2. The Cellulose Polymer Chain. *J Macromol Sci Part A - Chem* 22:105–137. <https://doi.org/10.1080/00222338508063300>
  51. Zugenmaier P (2008) *Crystalline Cellulose and Derivatives*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
  52. Brown RM (2007) *Cellulose: Molecular and Structural Biology*. Springer Netherlands, Dordrecht
  53. Fan L, Gharpuray MM, Lee Y-H (1987) *Cellulose Hydrolysis*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
  54. Alpha cellulose - CAMEO. [http://cameo.mfa.org/wiki/Alpha\\_cellulose](http://cameo.mfa.org/wiki/Alpha_cellulose). Accessed 3 Sep 2021
  55. Kalia S, Kaith BS, Kaur I (2011) *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
  56. Tarchevsky IA, Marchenko GN (1991) *Cellulose: Biosynthesis and Structure*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
  57. Zobel HF (1988) Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke* 40:44–50. <https://doi.org/10.1002/star.19880400203>
  58. Tester RF, Karkalas J, Qi X (2004) Starch—composition, fine structure and architecture. *J Cereal Sci* 39:151–165. <https://doi.org/10.1016/J.JCS.2003.12.001>
  59. Sujka M, Jamroz J (2013) Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. *Food Hydrocoll* 31:413–419. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.027>
  60. Seguchi M, Higasa T, Tomohiko Mori (1994) Study of wheat starch structures by sonication treatment. *Cereal Chem* 71:636–639
  61. Pérez S, Bertoft E (2010) The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke* 62:389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
  62. Swinkels JJM (1985) Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch - Stärke* 37:1–5. <https://doi.org/10.1002/star.19850370102>
  63. Anger R, Fontaine L (2013) Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural et stabilisants naturels d'origine animale et végétale
  64. Watkins D, Nuruddin M, Hosur M, et al (2015) Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *J Mater Res Technol* 4:26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
  65. Thakur BR, Singh RK, Handa AK, Rao MA (1997) Chemistry and uses of pectin — A review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 37:47–73. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>
  66. Hecht H, Srebnik S (2016) Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. *Biomacromolecules* 17:2160–2167. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378>

67. Lazzari M, Chiantore O (1999) Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym Degrad Stab* 65:303–313. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00020-8)
68. Atamer Z, Post AE, Schubert T, et al (2017) Bovine  $\beta$ -casein: Isolation, properties and functionality. A review. *Int Dairy J* 66:115–125. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.11.010>
69. Chang I, Im J, Chung MK, Cho GC (2018) Bovine casein as a new soil strengthening binder from dairy wastes. *Constr Build Mater* 160:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.009>
70. Vaia B, Smiddy MA, Kelly AL, Huppertz T (2006) Solvent-Mediated Disruption of Bovine Casein Micelles at Alkaline pH. *J Agric Food Chem* 54:8288–8293. <https://doi.org/10.1021/jf061417c>
71. Sorgho B, Zerbo L, Keita I, et al (2014) Strength and creep behavior of geomaterials for building with tannin addition. *Mater Struct* 47:937–946. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0104-7>
72. Keita I, Sorgho B, Dembele C, et al (2014) Ageing of clay and clay–tannin geomaterials for building. *Constr Build Mater* 61:114–119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.005>
73. Banakinao S, Tiem S, Lolo K, et al (2016) Dataset of the use of tannin of néré (*parkia-biglobosa*) as a solution for the sustainability of the soil constructions in West Africa. *Data Br* 8:474–483. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.05.072>
74. Orsuwan A, Sothornvit R (2017) Development and characterization of banana flour film incorporated with montmorillonite and banana starch nanoparticles. *Carbohydr Polym* 174:235–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.085>
75. Liu H, Chaudhary D, Yusa SI, Tadó MO (2011) Glycerol/starch/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and <sup>1</sup>H NMR study. *Carbohydr Polym* 83:1591–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.018>
76. Mbey JA, Hoppe S, Thomas F (2012) Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydr Polym* 88:213–222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.091>
77. Mbey JA, Thomas F (2015) Components interactions controlling starch-kaolinite composite films properties. *Carbohydr Polym* 117:739–745. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.053>
78. Wang Q, Guo J, Xu D, et al (2015) Facile construction of cellulose/montmorillonite nanocomposite biobased plastics with flame retardant and gas barrier properties. *Cellulose* 22:3799–3810. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0758-0>
79. Long L-Y, Li F-F, Weng Y-X, Wang Y-Z (2019) Effects of Sodium Montmorillonite on the Preparation and Properties of Cellulose Aerogels. *Polymers (Basel)* 11:415. <https://doi.org/10.3390/polym11030415>
80. Simon S, Le Cerf D, Picton L, Muller G (2002) Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: A SEC-MALLS study of molar masses influence. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 203:77–86. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01069-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01069-X)
81. Alves L, Ferraz E, Gamelas JAF (2019) Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 272:101994. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101994>
82. Li J, Zhou M, Cheng G, et al (2019) Fabrication and characterization of starch-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and cellulose nanofibers. *Carbohydr Polym* 210:429–436. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.051>
83. Naijian F, Rudi H, Resalati H, Torshizi HJ (2019) Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers. *Appl Clay Sci* 182:105258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105258>
84. Tourtelot J, Bourgès A, Keita E (2021) Influence of Biopolymers on the Mechanical Behavior of Earth-Based Building Materials. *Recent Prog Mater* 03:1–1. <https://doi.org/10.21926/rpm.2103031>
85. Pacheco-Torgal F, Jalali S (2012) Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction. *Constr Build Mater* 29:512–519. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.054>

86. Paris S du G (2018) Rapport d'activité
87. Millogo Y, Aubert JE, Hamard E, Morel JC (2015) How properties of kenaf fibers from Burkina Faso contribute to the reinforcement of earth blocks. *Materials (Basel)* 8:2332–2345. <https://doi.org/10.3390/ma8052332>
88. González-López JR, Juárez-Alvarado CA, Ayub-Francis B, Mendoza-Rangel JM (2018) Compaction effect on the compressive strength and durability of stabilized earth blocks. *Constr Build Mater* 163:179–188. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.074>
89. Wu F, Li G, Li H-N, Jia J-Q (2013) Strength and stress–strain characteristics of traditional adobe block and masonry. *Mater Struct* 46:1449–1457. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9987-y>
90. Silveira D, Varum H, Costa A, et al (2012) Mechanical properties of adobe bricks in ancient constructions. *Constr Build Mater* 28:36–44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.046>
91. Hamard E, Cammas C, Lemercier B, et al (2019) Micromorphological description of vernacular cob process and comparison with rammed earth. *Front Archit Res*. <https://doi.org/10.1016/j.foar.2019.06.007>
92. Viswanath SM, Booth SJ, Hughes PN, et al (2017) Mechanical properties of biopolymer-stabilised soil-based construction materials. *Géotechnique Lett* 7:1–18. <https://doi.org/10.1680/jgele.17.00081>
93. Properties C (1999) Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 5–9
94. Janshekar H, Fiechter A (1983) Lignin: biosynthesis, application, and biodegradation. *Adv Biochem Eng Biotechnol* 27:119–178. <https://doi.org/10.1007/bfb0009107>
95. Ardizzone S, Dioguardi FS, Mussini T, et al (1999) Microcrystalline cellulose powders: Structure, surface features and water sorption capability. *Cellulose* 6:57–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1009204309120>
96. Jianan C, Shaoqiong Y, Jinyue R (1996) A Study on the Preparation, Structure, and Properties of Microcrystalline Cellulose. *J Macromol Sci Part A* 33:1851–1862. <https://doi.org/10.1080/10601329608011011>
97. McCarthy NA, Power O, Wijayanti HB, et al (2017) Effects of calcium chelating agents on the solubility of milk protein concentrate. *Int J Dairy Technol* 70:415–423. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12408>
98. Power OM, Fenelon MA, O'Mahony JA, McCarthy NA (2019) Dephosphorylation of caseins in milk protein concentrate alters their interactions with sodium hexametaphosphate. *Food Chem* 271:136–141. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.086>
99. Anema SG (2015) The effect of hexametaphosphate addition during milk powder manufacture on the properties of reconstituted skim milk. *Int Dairy J* 50:58–65. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2015.06.006>
100. (2018) ISO 17892-12:2018 - Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 12: Determination of liquid and plastic limits
101. Fatehi H, Abtahi SM, Hashemolhosseini H, Hejazi SM (2018) A novel study on using protein based biopolymers in soil strengthening. *Constr Build Mater* 167:813–821. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.028>
102. Alhaik G, Dubois V, Wirquin E, et al (2018) Evaluate the influence of starch on earth/hemp or flax straws mixtures properties in presence of superplasticizer. *Constr Build Mater* 186:762–772. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.209>
103. Mizuta K, Taguchi S, Sato S (2015) Soil aggregate formation and stability induced by starch and cellulose. *Soil Biol Biochem* 87:90–96. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.04.011>
104. NF EN ISO 17892-12:2018 Reconnaissance et essais géotechniques — Essais de laboratoire sur les sols — Partie 12 : Détermination des limites de liquidité et de plasticité
105. RESEDA (2017) Gisements et valorisations des coproduits des industries agroalimentaires. 121
106. Tourtelot J, Ghattassi I, Le Roy R, et al (2021) Yield stress measurement for earth-based building

- materials: the weighted plunger test. *Mater Struct* 54:6. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01588-4>
107. (2018) ISO 17892-7:2018 - Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 7 : unconfined compression test
  108. Ghezzehei TA, Or D (2001) Rheological Properties of Wet Soils and Clays under Steady and Oscillatory Stresses. *Soil Sci Soc Am J* 65:624–637. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.653624x>
  109. Estellé P, Lanos C, Ea L, et al (2012) High torque vane rheometer for concrete: Principle and validation from rheological measurements. *Appl Rheol* 22:1–7. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-22-12881>
  110. Coussot P (2005) *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials: Applications in Industry and Environment*. John Wiley & Sons
  111. De Larrard F, Ferraris CF, Sedran T (1996) Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. *Mater Struct Constr* 31:494–498. <https://doi.org/10.1007/bf02480474>
  112. Perrot A, Rangeard D, Levigneux A (2016) Linking rheological and geotechnical properties of kaolinite materials for earthen construction. *Mater Struct* 49:4647–4655. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0813-9>
  113. Perrot A, Rangeard D, Lecompte T (2018) Field-oriented tests to evaluate the workability of cob and adobe. *Mater Struct Constr* 51:1–10. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1181-4>
  114. Engmann J, Servais C, Burbidge AS (2005) Squeeze flow theory and applications to rheometry: A review. *J Nonnewton Fluid Mech* 132:1–27. <https://doi.org/10.1016/J.JNNFM.2005.08.007>
  115. Toutou Z, Roussel N, Lanos C (2005) The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cem Concr Res* 35:1891–1899. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.007>
  116. Meeten GH (2004) Effects of plate roughness in squeeze-flow rheometry. *J Nonnewton Fluid Mech* 124:51–60. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.07.003>
  117. Cardoso FA, John VM, Pileggi RG (2009) Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. *Cem Concr Res* 39:748–753. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.05.014>
  118. Cardoso FA, John VM, Pileggi RG, Banfill PFG (2014) Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry. *Cem Concr Res* 57:79–87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.009>
  119. Huang TA (2008) Utility of squeeze flow in the food industry. *AIP Conf Proc* 1027:1280–1282. <https://doi.org/10.1063/1.2964544>
  120. Estellé P, Lanos C, Mélinge Y, Servais C (2006) On the optimisation of a texture analyser in squeeze flow geometry. *Meas J Int Meas Confed* 39:771–777. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2006.02.004>
  121. Wang YC, Muthukumarappan K, Ak MM, Gunasekaran S (1998) A device for evaluating melt/flow characteristics of cheeses. *J Texture Stud* 29:43–55. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1998.tb00152.x>
  122. Roussel N, Lanos C (2003) Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. *Appl Rheol* 13:132–141. <https://doi.org/10.1515/arh-2003-0009>
  123. Roussel N, Lanos C (2004) Particle Fluid Separation in Shear Flow of Dense Suspensions: Experimental Measurements on Squeezed Clay Pastes. *Appl Rheol* 14:256–265. <https://doi.org/10.1515/arh-2004-0015>
  124. Perrot A, Rangeard D, Courteille E (2018) 3D printing of earth-based materials: Processing aspects. *Constr Build Mater* 172:670–676. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.017>
  125. C YJ, Picandet V, Rangeard D (2020) Gravity Driven Tests to Assess Mechanical Properties of Printable Cement-Based Materials at Fresh State. *Second RILEM Int Conf Concr Digit Fabr – Digit Concr 2020* 280–289. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_29)
  126. Ducoulombier N, Carneau P, Mesnil R, et al (2020) " The Slug Test ": Inline Assessment of Yield

- Stress for Extrusion-Based Additive Manufacturing. Second RILEM Int Conf Concr Digit Fabr – Digit Concr 2020 216–224. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_22)
127. Carrière SR, Jongmans D, Chambon G, et al (2018) Rheological properties of clayey soils originating from flow-like landslides. *Landslides* 15:1615–1630. <https://doi.org/10.1007/s10346-018-0972-6>
  128. Khaldoun A, Moller P, Fall A, et al (2009) Quick Clay and Landslides of Clayey Soils. *Phys Rev Lett* 103:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.188301>
  129. Coussot P, Meunier M (1996) Recognition, classification and mechanical description of debris flows. *Earth-Science Rev* 40:209–227. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00065-8)
  130. Fitton T, Seddon K (2012) Relating Atterberg limits to rheology. In: *Proceedings of the 15th International Seminar on Paste and Thickened Tailings*. pp 273–284
  131. Gutiérrez A (2006) Determination of Atterberg Limits: Uncertainty and Implications. *J Geotech Geoenvironmental Eng* 132:420–424. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2006\)132:3\(420\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:3(420))
  132. Day JH, Everett KR (1972) Classification of Organic Soils. *Arct Alp Res* 4:283. <https://doi.org/10.2307/1550232>
  133. Andrade FA, Al-Qureshi HA, Hotza D (2011) Measuring the plasticity of clays: A review. *Appl Clay Sci* 51:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.028>
  134. Roussel N (2007) The LCPC BOX: A cheap and simple technique for yield stress measurements of SCC. *Mater Struct Constr* 40:889–896. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9230-4>
  135. Roussel N, Stefani C, Leroy R (2005) From mini-cone test to Abrams cone test: Measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cem Concr Res* 35:817–822. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.032>
  136. Roussel N, Coussot P (2005) “Fifty-cent rheometer” for yield stress measurements: From slump to spreading flow. *J Rheol (N Y N Y)* 49:705–718. <https://doi.org/10.1122/1.1879041>
  137. Tan Z, Bernal SA, Provis JL (2017) Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. *Mater Struct* 50:1–12. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1103-x>
  138. AFNOR (2017) EN 413-2:2016 Masonry cement — Part 2: Test methods
  139. Khelifi H, Perrot A, Lecompte T, Ausias G (2013) Design of clay/cement mixtures for extruded building products. *Mater Struct Constr* 46:999–1010. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9949-4>
  140. Landrou G, Brumaud C, Winnefeld F, et al (2016) Lime as an anti-plasticizer for self-compacting clay concrete. *Materials (Basel)* 9:. <https://doi.org/10.3390/ma9050330>
  141. Landrou G, Brumaud C, Plötze ML, et al (2018) A fresh look at dense clay paste: Deflocculation and thixotropy mechanisms. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 539:252–260. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.029>
  142. Dubor A, Cabay E, Chronis A (2018) Energy Efficient Design for 3D Printed Earth Architecture. In: De Rycke K, Gengnagel C, Baverel O, et al (eds) *Humanizing Digital Reality: Design Modelling Symposium Paris 2017*. Springer Singapore, Singapore, pp 383–393
  143. Taher Ibrahim A (2019) 3D PRINTING CLAY FACADE WALLS Integrating Ventilation Systems Into Printing Process. Delft University of Technology
  144. Rael R, Fratello VS (2017) Clay bodies: Crafting the future with 3D printing. *Archit Des* 87:92–97. <https://doi.org/10.1002/ad.2243>
  145. Ma C, Zhao B, Long G, et al (2018) Quantitative study on strength development of earth-based construction prepared by organic clay and high-efficiency soil stabilizer. *Constr Build Mater* 174:520–528. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.119>
  146. Tiwari B, Ajmera B (2011) A new correlation relating the shear strength of reconstituted soil to the proportions of clay minerals and plasticity characteristics. *Appl Clay Sci* 53:48–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.021>



147. Luzu B, Duc M, Djerbi A, Gautron L (2020) High Performance Illitic Clay-Based Geopolymer: Influence of the Mechanochemical Activation Duration on the Strength Development. In: Bishnoi S (ed) *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Singapore, Singapore, pp 363–373
148. Bourgès A, Vergès-Belmin V (2011) Application of fresh mortar tests to poultices used for the desalination of historical masonry. *Mater Struct* 44:1233–1240.  
<https://doi.org/10.1617/s11527-010-9695-4>
149. Lootens D, Jousset P, Martinie L, et al (2009) Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cem Concr Res* 39:401–408.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>
150. Uhlherr PHT, Guo J, Fang T, Tiu C (2002) Static measurement of yield stress using a cylindrical penetrometer. *Korea-Australia Rhology J* 14:17–23
151. Boujlel J, Coussot P (2012) Measuring yield stress: a new, practical, and precise technique derived from detailed penetrometry analysis. *Rheol Acta* 51:867–882.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-012-0643-9>
152. Beris AN, Tsamopoulos JA, Armstrong RC, Brown RA (1985) Creeping motion of a sphere through a Bingham plastic. *J Fluid Mech* 158:219–244.  
<https://doi.org/10.1017/S0022112085002622>
153. Mitsoulis E (1998) Effect of rheological properties on the drag coefficient for creeping motion around a sphere falling in a tightly-fitting tube. *J Nonnewton Fluid Mech* 74:263–283.  
[https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00059-1)
154. Dekking FM, Kraaikamp C, Lopuhaä HP, Meester LE (2005) *A Modern Introduction to Probability and Statistics*. Springer London, London
155. Morel JC, Charef R, Hamard E, et al (2021) Earth as construction material in the circular economy context: practitioner perspectives on barriers to overcome. *Philos Trans B*.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rstb.2020.0182>
156. Alhaik G, Ferreira M, Dubois V, et al (2017) Enhance the rheological and mechanical properties of clayey materials by adding starches. *Constr Build Mater* 139:602–610.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.130>
157. Chen C (2016) A mineralogical approach to use the non-qualified fine aggregates in asphalt concrete pavement. Université Paris-Est
158. Holtzapffel T (1985) *Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination*. Université des Sciences et Techniques de Lille 1
159. Tiennot M, Mertz J-D, Bourgès A, et al (2020) Ethyl Silicate for Unbaked Earth Tablets Conservation: Evaluation of the Physico-mechanical Aspects. *Stud Conserv* 65:285–295.  
<https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1715057>
160. Madejová J, Gates WP, Petit S (2017) IR Spectra of Clay Minerals
161. Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K (2002) Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem* 50:3912–3918.  
<https://doi.org/10.1021/jf011652p>
162. Wang L, Wu D, Yuan P, et al (2002) 1H MAS NMR spectra of kaolinite/formamide intercalation compound. *Chinese Sci Bull* 47:504–508. <https://doi.org/10.1360/02tb9116>
163. Larsen FH, Blennow A, Engelsen SB (2008) Starch granule hydration-A MAS NMR investigation. *Food Biophys* 3:25–32. <https://doi.org/10.1007/s11483-007-9045-4>
164. Chryssikos GD (2017) *Modern Infrared and Raman Instrumentation and Sampling Methods*, 1st ed. Elsevier Ltd.
165. Klopogge JT (2017) *Raman and Infrared Spectroscopies of Intercalated Kaolinite Groups Minerals*, 1st ed. Elsevier Ltd.
166. Balan E, Klopogge JT (2017) *Theoretical Aspects of Infrared and Raman Spectroscopies*, 1st ed. Elsevier Ltd.

167. Parisi F, Asprone D, Fenu L, Prota A (2015) Experimental characterization of Italian composite adobe bricks reinforced with straw fibers. *Compos Struct* 122:300–307. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.060>
168. Laborel-Préneron A, Aubert JE, Magniont C, et al (2017) Effect of Plant Aggregates On Mechanical Properties Of earth bricks. *J Mater Civ Eng* 29:1–12. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002096](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002096)
169. Serrano S, Barreneche C, Cabeza LF (2016) Use of by-products as additives in adobe bricks: Mechanical properties characterisation. *Constr Build Mater* 108:105–111. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.044>
170. Fu T, Moon RJ, Zavattieri P, et al (2017) Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. In: *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. Elsevier, pp 455–482
171. Merli R, Preziosi M, Acampora A, et al (2020) Recycled fibers in reinforced concrete: A systematic literature review. *J Clean Prod* 248:119207. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119207>
172. Toledo Filho RD, Ghavami K, Sanjuán MA, England GL (2005) Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. *Cem Concr Compos* 27:537–546. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.005>
173. Nguyen TT, Picandet V, Carre P, et al (2010) Effect of compaction on mechanical and thermal properties of hemp concrete. *Eur J Environ Civ Eng* 14:545–560. <https://doi.org/10.3166/ejece.14.545-560>
174. Sellami A, Merzoud M, Amziane S (2013) Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers. *Constr Build Mater* 47:1117–1124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.073>
175. Gottlieb IM, Wakeham H, Virgin HM (1958) Compressional and Absorptive Behavior of Bulk Fiber Systems. *Text Res J* 28:41–46. <https://doi.org/10.1177/004051755802800105>
176. Martinie L, Rossi P, Roussel N (2010) Rheology of fiber reinforced cementitious materials: classification and prediction. *Cem Concr Res* 40:226–234. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.032>
177. Sultangaliyeva F, Carré H, La Borderie C, et al (2020) Influence of flexible fibers on the yield stress of fresh cement pastes and mortars. *Cem Concr Res* 138:106221. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106221>
178. Tourtelot J, d’Espinose de Lacaillerie JB, Mertz J-D, et al Reinforcement mechanisms of clay building materials by starch. Not Submitt yet
179. Khelifa MR, Leklou N, Bellal T, et al (2018) Is alfa a vegetal fiber suitable for making green reinforced structure concrete? *Eur J Environ Civ Eng* 22:686–706. <https://doi.org/10.1080/19648189.2016.1217792>
180. Çomak B, Bideci A, Salli Bideci Ö (2018) Effects of hemp fibers on characteristics of cement based mortar. *Constr Build Mater* 169:794–799. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.029>
181. Page J, Sonebi M, Amziane S (2017) Design and multi-physical properties of a new hybrid hemp-flax composite material. *Constr Build Mater* 139:502–512. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.037>
182. Haba B, Agoudjil B, Boudenne A, Benzarti K (2017) Hygric properties and thermal conductivity of a new insulation material for building based on date palm concrete. *Constr Build Mater* 154:963–971. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.025>
183. Belhadj B, Bederina M, Makhloufi Z, et al (2016) Contribution to the development of a sand concrete lightened by the addition of barley straws. *Constr Build Mater* 113:513–522. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.067>
184. Ballesteros JEM, Mármol G, Filomeno R, et al (2019) Synergic effect of fiber and matrix treatments for vegetable fiber reinforced cement of improved performance. *Constr Build*

- Mater 205:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.007>
185. Equipex Sense City - Université Gustave Eiffel. <https://cosys.univ-gustave-eiffel.fr/faits-marquants/moyens-experimentaux/sense-city>. Accessed 20 Nov 2021
  186. Relevés climatiques - Météo France. <https://meteofrance.com/climat/relevés/france/ile-de-france/paris-montsouris>. Accessed 20 Nov 2021
  187. (2016) SCIENCE AND ART: A FUTURE FOR STONE. In: Proceedings of the 13th International congress on the deterioration and conservation of stone
  188. ISO (2016) ISO 12572:2016 - Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment — Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau — Méthode de la coupelle
  189. Rode C, Peuhkuri R, Time B, et al Moisture Buffer Value of Building Materials. In: Heat-Air-Moisture Transport: Measurements on Building Materials. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, pp 33-33–12
  190. Bui QB, Morel JC, 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>



# Résumé

Construire en terre crue nécessite le contrôle des propriétés mécaniques du matériau terre. Il est essentiel d'étudier la stabilisation et la consolidation du matériau terre afin de préserver le patrimoine et développer des matériaux de construction à faible empreinte carbone. Dans une perspective de réduction de l'empreinte environnementale, le renforcement par additifs bio-sourcés du matériau terre a été préféré à celui par un liant minéral. Cette technique de renforcement est issue des recettes traditionnelles utilisées à travers le monde. L'objectif de cette thèse est la compréhension des mécanismes d'action des biopolymères, issus des additifs bio-sourcés, dans le matériau terre. Cette étude adopte une démarche multi-échelle, allant de l'observation des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique d'une terre commerciale stabilisée, jusqu'à l'étude des effets de deux biopolymères aux échelles méso-micro- et moléculaire sur des argiles pures. Dans un premier temps, deux biopolymères parmi dix ont été sélectionnés après incorporation dans une terre commerciale en fonction de leur effet sur la résistance à la compression et le module élastique des briques stabilisées. Afin d'appréhender au mieux le comportement de ces biopolymères dans les mortiers argileux, un essai de mesure du seuil d'écoulement utilisable sur site a été développé. Ensuite, deux études menées en parallèle ont montré que les biopolymères sélectionnés possèdent des capacités de renforcement en fonction de la nature de l'argile présente, notamment la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Enfin, à l'échelle macroscopique, cinq murs en terre utilisant les biopolymères sélectionnés ont été construits pour suivre leur évolution dans le temps en fonction des conditions climatiques. Le renforcement assuré par les biopolymères étudiés permet de généraliser la stabilisation de la terre crue et d'améliorer la durabilité des ouvrages en terre renforcée.

# Abstract

Building with raw earth requires the control of the mechanical properties of the earth material. It is essential to study the stabilization and consolidation of the earth material to preserve the heritage and develop building materials with a low carbon footprint. From an environmental footprint reduction perspective, the reinforcement of the earth material by bio-sourced additives has been preferred to a mineral binder. This reinforcement technique is derived from traditional recipes used throughout the world. This thesis aims to understand the mechanisms of action of biopolymers derived from bio-sourced additives in the earth material. This study adopts a multi-scale approach: from measuring mechanical properties of a stabilized commercial clay at the macroscopic scale to studying the effects of two biopolymers on pure clays at the meso-micro and molecular scales. In a first step, two biopolymers among ten were selected after incorporation in a commercial earth based on their effect on the compressive strength and the elastic modulus of stabilized bricks. In order to better understand the behavior of these biopolymers in clay mortars, a test of measurement of the yield stress that can be used on-site was developed. Then, two studies carried out in parallel showed that the selected biopolymers have capacities of reinforcement according to the nature of the clay present, including kaolinite, illite, montmorillonite. Finally, on the macroscopic scale, five earth walls using the selected biopolymers were built to track their evolution over time according to climatic conditions. The reinforcement effect of the biopolymers studied can broaden the stabilization of the raw earth and improve the durability of the reinforced clay-based structures.