



**HAL**  
open science

# Nanomatériaux aluminosilicatés hybrides pour l'inertage des déchets organiques

Estelle Puel

► **To cite this version:**

Estelle Puel. Nanomatériaux aluminosilicatés hybrides pour l'inertage des déchets organiques. Chimie inorganique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF068 . tel-04474810

**HAL Id: tel-04474810**

**<https://theses.hal.science/tel-04474810>**

Submitted on 23 Feb 2024

**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.

# Nanomatériaux aluminosilicatés hybrides pour l'inertage des déchets organiques

*Hybrid aluminosilicate nanomaterials for the stabilization of  
organic wastes.*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux intrusmentation et  
biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie  
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS),  
sous la direction de **Antoine THILL**, Directeur de recherche  
le co-encadrement de **Fabienne TESTARD**, Directrice de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 25 octobre 2023, par

**Estelle PUEL**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE</b> Professeur, Université Paris Sciences & Lettres (ESPCI)	Président
<b>Jocelyne BRENDELE</b> Professeure des universités, Université de Haute-Alsace (IS2M)	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Sandrine GAUFFINET</b> Professeure des universités, Université de Bourgogne (ICB)	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Mohend CHAUCHE</b> Directeur de recherche, Université Paris-Saclay (ENS)	Examineur
<b>Fabien FRIZON</b> Directeur de recherche, Université de Montpellier (CEA Marcoule)	Examineur

**Titre :** Nanomatériaux aluminosilicatés hybrides pour l'inertage des déchets organiques

**Mots clés :** Imogolite hybride, Émulsions, Hexadecane, Pâte de ciment, Encapsulation, Hydrates cimentaires

La composition de certains effluents radioactifs organiques liquides, principalement issus de l'industrie nucléaire, médicale et de la défense, empêche l'utilisation des filières classiques pour leur retraitement et élimination. En particulier, l'étape d'incinération est impossible en présence d'halogénures, de métaux lourds ou d'émetteurs  $\alpha/\beta/\gamma$  en raison de risques de corrosion et de rejets qui pourraient dépasser les seuils réglementaires. Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches menées pour proposer des solutions de gestion de ce type de déchets organiques liquides. L'immobilisation des effluents dans une matrice solide est l'une des voies étudiées. Parmi les matrices proposées, la matrice cimentaire, employée pour le conditionnement des déchets de faible ou moyenne activité présente une résistance aux rayonnements ionisants, une facilité de mise en œuvre et ses propriétés sont largement répertoriées dans la littérature. Des études antérieures ont montré que l'immobilisation des liquides organiques dans une matrice cimentaire est possible grâce à des mécanismes de physisorption. Mais, ce piégeage qui correspond à une immobilisation sans création de liaisons covalentes peut induire des risques de lixiviation du déchet et une diminution de la résistance mécanique des ciments. Des phénomènes de séparation de phase et de retard de l'hydratation du ciment sont également rapportés. Pour améliorer les caractéristiques du matériau final, une voie proposée consiste en l'ajout de sorbants possédant une capacité de rétention des liquides et améliorant ainsi le confinement des huiles. Une deuxième approche consiste en une immobilisation physique de l'huile sous forme de gouttelettes au sein d'une matrice géopolymère par création d'une émulsion entre le déchet et la solution d'activation puis consolidation par le processus de géopolymérisation. Dans ce projet, nous avons étudié le conditionnement d'une huile modèle, l'hexadecane,

dans une matrice de ciment Portland dont les performances de durabilité sont mieux établies que celle du géopolymère. Un minéral argileux, l'imogolite hybride, a été utilisé pour jouer le rôle d'additif. Ce nanotube Janus d'aluminosilicate a une surface interne hydrophobe (groupes Si-CH<sub>3</sub>) et une surface externe de type gibbsite hydrophile, compatible avec les phases hydratées du ciment. Nous avons tout d'abord étudié l'interaction entre les imogolites hybrides et l'huile modèle. Nous montrons que les nanotubes stabilisent rapidement l'interface eau/huile et qu'ils forment un réseau percolant d'huile dans la phase continue aqueuse. Cette phase évolue et renforce la stabilité de l'émulsion dans le temps par diffusion de l'huile confinée dans les nanotubes et par l'agrégation des nanotubes à l'interface eau/huile. Les émulsions, bien que viscoélastiques, restent cependant trop fragiles pour supporter les contraintes de la fabrication d'une pâte de ciment. Ainsi nous avons étudié par un processus de mouillage, l'influence du taux d'incorporation de l'huile sur la stabilité de la matrice cimentaire et la distribution spatiale de l'huile dans le matériau en utilisant la tomographie X. La répartition est aléatoire et semble être gouvernée par la viscosité de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que sa porosité à l'état durci. L'imogolite ne permet pas d'augmenter le taux d'incorporation maximum de l'huile qui reste de l'ordre de 20 %<sub>v/v</sub>. Une étude multi-techniques montre que l'imogolite hybride induit un retard de l'hydratation du ciment Portland et de son constituant principal, le C<sub>3</sub>S. Celui-ci est lié à la déstabilisation de l'imogolite en milieu cimentaire, conduisant au relâchement d'ions aluminates en solution, et à la précipitation de C-A-S-H, possiblement méthylés, dans les premiers stades de l'hydratation. Il reste à étudier si les imogolites permettent d'améliorer le confinement de l'huile et les propriétés mécaniques de la matrice dans cette stratégie de conditionnement.

**Title :** Hybrid aluminosilicate nanomaterials for the stabilization of organic wastes

**Keywords :** Hybrid Imogolite, Emulsion, Hexadecane, Cement paste, Encapsulation, Cement hydrates

**Abstract :** Some of the organic liquid radioactive effluents, mainly from the nuclear, medical and defense industries, have a composition that prevents conventional reprocessing and disposal. Especially, the incineration step is impossible in the presence of halides, heavy metals or  $\alpha/\beta/\gamma$  emitters due to corrosion risks and emissions that could go over regulatory thresholds. This thesis is a part of a research project aimed at finding solutions for the management for these type of organic liquid wastes. Immobilizing effluents in a solid matrix is one of the approaches studied. Among proposed matrices, the cementitious matrix, used for conditioning of low- and medium-level waste, provides resistance to ionizing radiation, simplicity of processing and is widely listed in the literature for its properties. Previous studies have shown that organic liquids can be immobilized in a cementitious matrix by physisorption mechanisms. However, this retention, which corresponds to immobilization without covalent bonding, can lead to leaching of the waste and a reduction in the mechanical strength of cements. Phase separation and delayed cement hydration have also been reported. To improve the final material's characteristics, one proposed approach is to introduce sorbents with liquid-retention properties to enhance oil immobilization. A second approach consists in physical immobilization of the oil in droplet shape in a geopolymer matrix by creating an emulsion between the waste and the activating solution, then consolidating it through the geopolymerization route. In this project, we studied the conditioning of a model oil, hexadecane, in a Portland cement matrix whose durability performance is better established than that of the geopolymer.

A clay mineral, hybrid imogolite, was used as an additive. This aluminosilicate Janus nanotube has a hydrophobic inner surface (Si-CH<sub>3</sub> groups) and a hydrophilic gibbsite-type outer surface, compatible with the hydrated phases of cement. First, we have studied the interaction between hybrid imogolites and model oil. We have shown that the nanotubes rapidly stabilize the water/oil interface and create a percolating network of oil in the continuous aqueous phase. This phase evolves and reinforces the emulsion's stability over time by diffusion of the oil confined inside the nanotubes and by aggregation of the nanotubes at the water/oil interface. Emulsions, despite being viscoelastic, are still too delicate to withstand the stresses of cement paste manufacturing. Thus, we have studied through a wetting process, the influence of the oil incorporation rate on the stability of the cementitious matrix and the spatial distribution of the oil in the material using X-ray tomography. The distribution is random and appears to be governed by the cement paste's viscosity in the fresh state, as well as its porosity in the hardened state. Imogolite doesn't increase the maximum oil incorporation rate, which is around 20 %<sub>v/v</sub>. A multi-technique analysis shows that hybrid imogolite causes a delay in the hydration of Portland cement and its main constituent, C<sub>3</sub>S. This is linked with the destabilization of imogolite in the cementitious environment, leading to the release of aluminate ions into solution, and the precipitation of potentially methylated C-A-S-H in the early stages of hydration. It now remains to be investigated if the use of imogolites can improve oil containment and the mechanical properties of the matrix in this conditioning strategy.



# Remerciements

Ce projet de recherche a été mené au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), plus précisément au Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS - SACLAY) ainsi qu'au laboratoire de Formulation et Caractérisation des Matériaux Minéraux (LFCM - Marcoule). Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers l'ensemble du personnel de ces deux laboratoires pour leur accueil chaleureux, leur enthousiasme et les ressources qu'ils ont mises à ma disposition pour mener à bien ce travail scientifique. Je souhaite remercier le programme de recherche FOCUSDEM pour avoir soutenu financièrement cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des responsables FOCUSDEM des diverses directions du CEA et aux intervenants qui ont contribué au suivi et à l'accompagnement du sujet à travers des discussions riches en réflexion.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers **Mme Gauffinet Sandrine** et **Mme Brendle Jocelyne** qui ont consacré leur temps à examiner minutieusement ce travail en tant que rapporteuses. Merci à vous d'avoir accepté ce rôle, merci pour vos remarques constructives, vos compliments et votre soutien. Merci également à **M. D'Espinose de Lacaillerie Jean-Baptiste**, **M. Chaouche Mohend** et **M. Frizon Fabien** qui ont accepté d'examiner ce travail. Je vous remercie pour nos échanges et les conseils que vous m'avez donnés concernant le manuscrit et les résultats.

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères envers **Antoine Thill**, qui a dirigé ce travail pendant trois années et toute l'équipe encadrante composée de **Fabienne Testard**, **Céline Cau Dit Coumes** et **Arnaud Poulesquen**. Votre soutien, votre présence, vos connaissances et vos disponibilités quotidiens ont été d'une valeur inestimable. J'ai énormément appris à vos côtés et je ne vous remercierai jamais assez pour vos précieux conseils et toutes les discussions scientifiques qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je tiens également à vous remercier pour avoir partagé avec moi vos passions pour les imogolites la matière molle et le ciment. Une mention particulière à toi Céline, en débutant cette thèse, le monde du ciment m'était inconnu, mais grâce à nos échanges, à ta patience et à ton savoir, j'ai beaucoup appris à tes côtés. Je suis reconnaissante d'avoir pu progresser à tes côtés. Merci pour ta disponibilité, tes conseils avisés et surtout ta gentillesse, un immense merci pour tout. J'espère que de nombreux autres étudiants auront la chance que j'ai eue de collaborer avec vous tous et de bénéficier de votre rigueur scientifique (et de votre sympathie et bonne humeur).

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers de nombreuses personnes qui ont grandement contribué à la réalisation de cette thèse par diverses collaborations. Cette thèse n'aurait pas été la même sans leur aide technique et sans les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier Pierre Picot pour le temps précieux qu'il m'a accordé au cours de ces trois années, que ce soit pour les expériences ou les échanges scientifiques. Sa disponibilité et ses réponses à toutes mes questions ont été inestimables. Tu feras un excellent directeur de recherche.

Je remercie particulièrement l'équipe du LSDRM (Saclay), notamment Thibault Charpentier, Mélanie Moskura et Arthur Listwan, pour leur implication dans les études concernant la RMN du solide des ciments. Leur soutien

et les discussions scientifiques autour des résultats ont été très essentiels. Merci également pour votre joie de vivre et votre folie, qui rendent les journées beaucoup plus belles.

Je tiens à adresser un énorme remerciement à l'équipe du CEREGE, notamment à Perrine Chaurand, Vladimir Vidal et Daniel Borschneck de m'avoir formé au traitement des analyses de microtomographie-X, en présentiel et en distanciel.

Un immense merci également à Adel Mesbah de l'IRCE Lyon qui a réalisé la quantification Rietveld des diffractogrammes des échantillons cimentaires. La cristallographie dépasse mes compétences, et je vous suis très reconnaissante pour votre précieuse contribution.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Sophie Le Caër et Jorge Vieira pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré pour m'initier à la physique de l'irradiation. Merci également pour les nombreuses discussions constructives que nous avons eues. Un remerciement spécial pour Sophie, qui, trois jours avant la soutenance, a réussi à enlever mon stress en partageant des conseils et des mots réconfortants.

Je remercie aussi tout particulièrement Pascal Antonucci pour son aide et son accompagnement lors des caractérisations des échantillons cimentaires. J'ai certainement usé et abusé de ta gentillesse et de ton temps mais sache que tu as joué un rôle essentiel à la bonne réalisation de ces travaux de thèse.

Un grand merci à Thomas Piallat pour son aide dans les expériences d'ICP-AES. Je remercie également Antoine Leydier de m'avoir enseigné la technique d'extraction Soxhlet des échantillons cimentaires, et à David Rudloff pour son accompagnement dans les caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB) de ces mêmes échantillons. Merci à Charles Rivron pour les expériences BET.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements à Céline Delobel, une secrétaire extraordinairement efficace, probablement à 50 % humaine et 50 % extra-terrestre et à Elodie Collard. Vous avez été d'une efficacité incroyable tout au long de ces travaux. Les tâches administratives constituent une part importante de la vie quotidienne des doctorants, et votre disponibilité contribue à simplifier ces procédures.

Merci à toutes celles et ceux qui ont rendu ce travail possible.

Un immense merci à l'ensemble des anciens et nouveaux doctorants : Marion C, Laura, Thibaut, Fadwa, Vagisha, Joseph, Lucie, Malaurie, Sarah, Aashini, Maxime, Hugo, Valentin. Un grand merci aux post-doc : Marin, Rémi, Manon, Dorra et Charaf.

Un grand merci à tous les permanents, Corinne, Luc, David, Patrick, Frédéric, Mark, Florent, Marie, Pierre-Baptiste, Stéphanie, Christophe et Emeline. Sans oublier, ceux avec qui j'ai passé le plus de temps : Serge, Jean-Philippe, Stéphane, Valerie et Olivier. Ne changez jamais, vous êtes extraordinaires.

Et bien sûr, un remerciement spécial au thésarium du 546, Marion S, Yanis, Karol, Jade, Marie-Claire, Clémentine, Florent. Merci d'avoir été là, merci pour votre bonne humeur, merci pour vos blagues passables et nos nombreuses discussions non scientifiques sans queue ni tête. Si je le pouvais, je referai le même bureau avec la même touche quotidienne de psychologie positive ! Vous avez fait de ma thèse une expérience unique.

Pour finir, merci à mes amis et ma belle-famille pour leur soutien constant et précieux tout au long de ces trois années. Un grand merci à ma famille, même si vous avez sûrement perdu le fil de ma thèse, vous m'avez toujours encouragé dans mes études. Un remerciement spécial à toi, Maximilien, merci d'avoir été présent tel que tu es, pour ton soutien et toutes les merveilleuses expériences qu'ils nous restent à partager.

# Table des matières générales

<b>Introduction générale .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 : État de l'art .....</b>	<b>21</b>
<b>I. Les déchets de l'industrie nucléaire .....</b>	<b>25</b>
1. Classification des déchets et filières de gestion .....	25
2. Les déchets liquides organiques radioactifs (LOR) .....	25
<b>II. Les procédés de traitement des déchets organiques liquides .....</b>	<b>26</b>
1. L'incinération .....	26
2. Les procédés de traitement alternatifs .....	27
3. Avantages et inconvénient des traitements .....	28
<b>III. Les procédés de conditionnement des déchets organiques liquides .....</b>	<b>28</b>
1. Matrices de conditionnement des déchets nucléaires .....	28
a. Ciment .....	29
b. Géopolymère .....	30
c. Bilan des différentes matrices de conditionnement .....	31
2. Procédés d'immobilisation des déchets .....	31
a. Immobilisation par voie directe .....	31
b. Immobilisation par voie d'émulsification .....	32
c. Immobilisation par imprégnation .....	32
d. Avantages et inconvénients des techniques d'immobilisation .....	35
<b>IV. Problématique de la thèse .....</b>	<b>35</b>
<b>V. Description des imogolites .....</b>	<b>37</b>
1. Les imogolites naturelles et synthétiques (OH) .....	37
2. Modification des imogolites .....	38
3. L'imogolite méthylée : un nanotube aluminosilicaté Janus interne-externe .....	39
a. Dimensions de l'imogolite hybride .....	39
b. Structure des imogolites hybrides .....	39
c. La cavité interne de l'imogolite hybride .....	41
<b>VI. Les émulsions de Pickering .....</b>	<b>44</b>
1. Généralités .....	44
2. La stabilité des émulsions .....	45
a. Organisation des particules .....	45
b. Coalescence .....	46
c. Mûrissement d'Oswald .....	47
<b>VII. Le ciment Portland .....</b>	<b>47</b>



1.	Mécanismes en jeu lors de l'hydratation des phases anhydres du ciment Portland .....	48
a.	Hydratation du ciment : le rapport massique eau/ciment (E/C) .....	48
b.	Dissolution et précipitation des phases anhydres.....	49
c.	Chaleur de réaction du ciment Portland.....	52
2.	Produits d'hydratation du ciment Portland .....	53
a.	Les C-S-H (Silicate de calcium hydraté).....	53
b.	La Portlandite .....	59
c.	Les aluminates de calcium hydratés.....	60
d.	Produits de solubilité des hydrates .....	64
	<b>VIII. Microstructure poreuse de la pâte de ciment hydratée .....</b>	<b>64</b>
1.	La porosité capillaire et intra-hydrates .....	64
2.	Le modèle de Powers.....	65
3.	Valeurs de porosité dans la pâte de ciment Portland hydratée .....	67
	<b>IX. Incorporation de liquides organiques dans des matrices de ciment Portland : teneur maximale d'incorporation LOR par différentes voies d'immobilisation .....</b>	<b>68</b>
	<b>CHAPITRE 2 : Émulsions de Pickering stabilisées par des nanotubes Janus intérieur/extérieur : couche interfaciale solide évolutive déclenchée par l'huile.....</b>	<b>73</b>
	<b>I. Introduction .....</b>	<b>77</b>
	<b>II. Matériels et méthodes.....</b>	<b>77</b>
1.	Matériels .....	77
2.	Techniques de caractérisation .....	78
a.	Diffusion des rayons X aux petits angles .....	78
b.	Spectroscopie infrarouge .....	78
c.	Viscosimétrie.....	78
d.	Microscopie confocale à balayage laser .....	80
e.	Tensiomètre à goutte .....	80
f.	Rhéologie .....	81
3.	Synthèse des imogolites hybride .....	81
4.	Caractérisations des imogolites hybride .....	82
a.	Structure tubulaire de l'imogolite hybride utilisée .....	82
b.	Détermination de la longueur des imogolites hybride par une mesure de viscosimétrie .....	84
5.	Préparation des émulsions de Pickering stabilisées par des imogolites hybride.....	85
	<b>III. Émulsions stabilisées par les imogolites hybrides : formulation, caractérisation et dispersion de l'hexadecane.....</b>	<b>86</b>
1.	Paramètres d'émulsification .....	86
2.	Caractérisation des émulsions .....	87

3.	Dispersion de l'hexadecane au sein des émulsions .....	87
a.	Teneur volumique maximale d'hexadecane dispersé dans l'émulsion.....	87
b.	Compacité maximale des gouttes au sein de l'émulsion .....	88
c.	Dispersion de l'hexadecane en fonction de la concentration en imogolite hybride .....	89
<b>IV.</b>	<b>Comportement des imogolites hybride au sein de l'émulsion.....</b>	<b>91</b>
1.	Organisation des imogolites hybride au sein de l'émulsion .....	91
2.	Organisation des imogolites hybride à l'interface eau-huile.....	92
3.	Vieillessement des émulsions formulées avec les imogolites hybrides .....	95
<b>V.</b>	<b>Stabilité des émulsions.....</b>	<b>97</b>
1.	Quel est le mécanisme de coalescence ? .....	98
a.	Détermination des paramètres pour déterminer le processus de coalescence.....	98
b.	Mécanisme de coalescence des émulsions stabilisées avec les imogolites hybrides .....	100
2.	Propagation de l'huile à travers les imogolites hybrides .....	101
a.	Évolution de la couche interfaciale solide .....	101
b.	Propriétés fluidiques de propagation de l'huile d'une goutte à une autre à travers un nanotube d'imogolite hybride .....	102
<b>VI.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>103</b>
<b>CHAPITRE 3 : Influence de l'imogolite hybride sur l'hydratation du ciment Portland ou de sa phase principale, le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S).....</b>		<b>105</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>109</b>
<b>II.</b>	<b>Matériaux choisis et méthodes de préparation des pâtes cimentaires .....</b>	<b>109</b>
1.	Le ciment Portland CEM I et le silicate tricalcique C <sub>3</sub> S.....	109
2.	Les imogolites hybrides.....	110
3.	Méthode de préparation des pâtes cimentaires .....	110
<b>III.</b>	<b>Techniques de caractérisation des pâtes cimentaires .....</b>	<b>111</b>
1.	Suivi de l'hydratation .....	111
2.	Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie.....	112
a.	Arrêt d'hydratation des échantillons cimentaires .....	112
b.	Diffusion de rayons-X aux petits angles.....	112
c.	Diffraction des rayons x.....	113
d.	Analyse thermogravimétrique .....	113
e.	Microscopie électronique à balayage.....	114
f.	Résonance magnétique nucléaire à l'état solide .....	114
g.	Analyse de la solution interstitielle .....	117
h.	Récapitulatif des techniques de caractérisations.....	118

<b>IV. Influence de l'imogolite hybride sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland et de son constituant principale, le silicate tricalcique .....</b>	<b>119</b>
1. Stabilité des imogolites hybride à pH élevé .....	119
2. Ciment Portland CEM I.....	120
3. Silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S).....	122
<b>V. Évolution de la minéralogie de la fraction solide de la pâte de C<sub>3</sub>S comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride .....</b>	<b>125</b>
1. Microscopie électronique à balayage sur des systèmes cimentaires au cours de l'hydratation.....	125
2. Diffraction des rayons X .....	127
3. Analyse thermogravimétrique .....	129
a. Des matières premières.....	129
b. Du mélange des matières premières.....	131
c. Analyse thermogravimétrie des pâtes de C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> d'imogolite hybride au cours de l'hydratation .....	131
d. Quantification des phases par l'étude des pertes de masse des thermogrammes .....	133
4. Résonance magnétique nucléaire.....	135
a. Spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al et <sup>29</sup> Si des poudres de C <sub>3</sub> S et d'imogolite hybride .....	135
b. Spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al des pâtes de C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> imogolite hybride .....	136
c. Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si pâtes cimentaires hydratées C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> imogolite hybride.....	140
5. Récapitulatif des phases hydratées identifiées.....	144
<b>VI. Évolution de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation.....</b>	<b>144</b>
<b>VII. Discussion sur le mécanisme à l'origine du retard d'hydratation .....</b>	<b>148</b>

## **CHAPITRE 4 : Incorporation d'hexadecane dans des matrices cimentaires de type Portland CEM I .....**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>155</b>
<b>II. Matériels et méthodes.....</b>	<b>156</b>
1. Matériels de préparation des pâtes de ciment.....	156
2. Protocoles de préparation des pâtes cimentaires incorporant l'huile par différents procédés .	157
a. Ajout d'une pâte de ciment à l'émulsion : Méthode 1 .....	157
b. Procédé de mouillage : Méthode 2 .....	158
c. Procédé d'émulsification de l'huile : Méthode 3.....	158
d. Ajout de la poudre cimentaire à l'émulsion : Méthode 4 .....	158
3. Caractérisations .....	159
a. Tensiomètre à goutte .....	159
b. Mouillage par dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc de ciment hydraté.....	160

---

c.	Microtomographie par rayons X.....	161
d.	Microscopie électronique à balayage.....	165
<b>III.</b>	<b>Mouillabilité du ciment Portland CEM I anhydre et hydraté .....</b>	<b>166</b>
1.	Dépôt de gouttes liquides sur des pastilles de ciment anhydre.....	166
2.	Dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc cimentaire hydraté.....	168
<b>IV.</b>	<b>Incorporation de l'hexadecane dans une matrice cimentaire de type Portland CEM I.....</b>	<b>170</b>
1.	Commentaires sur la teneur maximale d'hexadecane encapsulée dans l'imogolite hybride ...	170
2.	Observation de la cinétique d'incorporation de l'hexadecane dans la pâte de ciment.....	171
3.	Incorporation de l'hexadecane par différentes méthodes dans une pâte de ciment Portland CEM I.....	172
4.	Quantification macroscopique de l'incorporation .....	175
a.	Diagramme de phase.....	175
b.	Morphologie des gouttes d'huile émulsionnées (Méthode 1) .....	177
5.	Étude par microtomographie X de la dispersion de l'hexadecane au sein de la matrice cimentaire.....	179
a.	Traitement et reconstruction des échantillons analysés .....	179
b.	Distribution en taille, volume et densité des objets dans les échantillons .....	181
c.	Bilan de la dispersion de l'hexadecane dans les matrices cimentaires.....	186
d.	Détermination du volume en prenant en compte tout le bloc cimentaire.....	187
<b>V.</b>	<b>Discussion et conclusions .....</b>	<b>187</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>195</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>201</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>219</b>
	<b>Publications et congrès.....</b>	<b>243</b>



---

# Glossaire

## Les termes du milieu nucléaire

**Centraco** : Usine d'incinération et de fusion de déchets radioactifs.

**Colis de déchets** : Déchets radioactifs conditionnés et emballés.

**Conditionnement** : Maintien de matières radioactives à l'intérieur d'un espace déterminé grâce à un ensemble de dispositifs (ou barrières) visant à empêcher leur dispersion au-delà de cet espace. Les opérations de conditionnement permettent d'obtenir un ensemble de déchets adapté à la manutention, au transport, au stockage et/ou à l'élimination. Le conditionnement comprend la transformation des déchets en déchets solides, l'enfermement des déchets dans des conteneurs et, si nécessaire, la mise en place d'un suremballage.

**Critères** : Conditions sur lesquelles une décision ou un jugement peut être fondé. Ils peuvent être qualitatifs ou quantitatifs et doivent résulter de principes et de normes établis. Dans la gestion des déchets radioactifs, les critères et les exigences sont fixés par un organisme de réglementation.

**Déchet sans filière** : Un déchet actuellement sans filière de gestion (aussi qualifié de déchet sans filière d'élimination) est défini comme étant un déchet qui n'entre dans aucune des filières d'élimination existantes ou en projet, dans l'état des connaissances du moment, en raison notamment de ses caractéristiques physiques ou chimiques particulières.

**Immobilisation** : Conversion d'un déchet en une autre forme de déchet par solidification, enrobage ou encapsulation. Disposition empêchant le mouvement du déchet dans le contenant, le rendant non dispersable physiquement.

**Matrice de conditionnement** : Matériau solide utilisé pour immobiliser ou confiner les déchets radioactifs. Le bitume, le ciment, divers polymères et le verre sont des exemples de matrices.

**Radionucléide** : Isotope radioactif d'un élément.

**Rayonnement** : Énergie qui se déplace sous forme particulaire ( $\alpha, \beta$ ) ou électromagnétique ( $\gamma$ , rayon X, UV).

**Solvants organiques** : Catégorie de composés organiques liquides. Dans le cadre du conditionnement des déchets organiques liquides, la nature du solvant est très souvent précisée pour distinguer le type de composé, comme par exemple : les huiles, les liquides d'extraction ou les liquides de scintillation.

**Stockage (provisoire)** : Placement de déchets dans une installation nucléaire où l'isolement, la protection de l'environnement et le contrôle humain sont assurés dans l'intention de récupérer les déchets pour les traiter et/ou les éliminer à un moment ultérieur.

## Les termes du milieu cimentier

**Additif** : Constituant secondaire incorporé à faible dose dans le ciment pour en modifier l'une des propriétés.

**Capillarité** : Diffusion d'un liquide au sein d'un environnement aux canaux fins. La capillarité résulte

---

d'une différence de tension superficielle entre le matériau et le liquide.

**Carbonatation** : Réaction chimique entre un ciment et le  $\text{CO}_2$  conduisant à la formation de  $\text{CaCO}_3$ .

**Clinker** : Calcination et broyage d'un mélange d'argile et de calcaire, respectivement à hauteur de 20 et 80 %<sub>m</sub> contenant quatre oxydes majeures : l'oxyde calcium, l'alumine, dioxyde de silicium, l'oxyde de fer.

**Eau gâchage** : Eau incorporée au liant hydraulique afin d'amorcer les réactions d'hydratation.

**Gâchée** : quantité de ciment frais obtenue en une seule opération de malaxage.

**Hydratation** : Réactions chimiques entre le liant hydraulique et l'eau de gâchage permettant la précipitation de phases hydratées cimentaires. L'hydratation amène aux phénomènes de prise et de raidissement du matériau cimentaire.

**Hydrate** : Composé formé au cours du processus d'hydratation.

**Liant hydraulique** : Poudre cimentaire finement broyée, qui par réaction chimique avec l'eau, forme une pâte cimentaire qui prend masse et durcie.

**Pâte cimentaire** : Mélange dans des proportions définies d'eau de gâchage et de poudre de ciment.

**Portland** : Nom générique désignant un ciment hydraulique majoritairement utilisé dans l'industrie et contenant au moins 50%<sub>m</sub> de clinker.

**Portland CEM I** : Mélange de clinker à hauteur de 95 %<sub>m</sub> et de 5 %<sub>m</sub> sulfate de calcium.

**Pouzzolanique (matériau)** : En présence d'eau et de calcium, le matériau développe par hydratation des hydrates liants de nature à ceux du clinker (C-S-H)

**Prise** : Cette étape apparaît pendant l'hydratation de la pâte cimentaire. Elle résulte du raidissement des phases hydratées qui confèrent au matériau une résistance mécanique.

**Prise du ciment** : Ensemble de réactions chimiques issus de l'hydratation de la pâte de ciment permettant le passage du matériau à l'état liquide à l'état solide.

**Rapport E/C** : Grandeur massique exprimant le rapport entre la masse d'eau et la masse de ciment. Ce rapport influence les propriétés (mécanique, porosité) du ciment à l'état durci.

**Ressuage** : Phénomène d'exsudation de l'eau de gâchage avant le début de prise.

**Solution interstitielle** : Eau d'une pâte de ciment contenue dans la porosité et composée de plusieurs espèces ioniques.

## Abréviations

**AIEA** : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

**C<sub>3</sub>S** : Silicate tricalcique,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ou  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_5$

**CEM I** : Ciment Portland de type CEM I, composé de clinker (environ 95 %<sub>m</sub>) et de sulfate de calcium (5 %<sub>m</sub>)

**Imo-CH<sub>3</sub>** : imogolite méthylée (hybride)

**LOR** : Liquide organique radioactif

---

# Introduction générale

Les déchets issus de l'industrie nucléaire sont constitués de matériaux inertes utilisés dans le fonctionnement des installations, ou de matériaux devenus radioactifs à l'issue de leur utilisation.<sup>1</sup> Ils nécessitent la mise en place d'une filière de traitement pour éviter tout contact d'espèces radioactives avec l'Homme ou l'environnement. Parmi ces déchets, on retrouve des liquides organiques (tels que l'huile de pompe, les solvants d'extraction, etc.) qui sont traités selon la filière d'élimination opérationnelle.<sup>2</sup> Cette filière consiste en l'incinération des solvants liquides organiques radioactif (LOR), elle est utilisée seulement si les propriétés physico-chimiques des déchets sont conformes aux exigences de la filière d'élimination définies par les sites d'exploitation. Cependant, parmi les déchets LOR contaminés, certains composés sont incompatibles avec le processus de référence en raison de la présence de métaux lourds, d'espèces halogénés ou de l'activité  $\alpha/\beta/\gamma$  d'une minorité des déchets LOR qui pourraient induire des phénomènes de corrosion au sein de l'incinérateur et dont les rejets dans l'atmosphère pourraient dépasser les seuils réglementaires.<sup>3</sup> Ceci a pour conséquence, l'accumulation des déchets LOR non incinérables dans des lieux de stockage en attendant la mise en place d'une filière adéquate. Fin 2012, le rapport du groupe de travail « Déchets actuellement sans filière de gestion » qui s'appuie sur l'inventaire national des matières et déchets radioactifs a comptabilisé 280 m<sup>3</sup> de solvants liquides organiques radioactifs (LOR) considérés comme déchet sans filière d'élimination.<sup>4</sup> Il est donc nécessaire d'explorer de nouvelles voie de conditionnement pour ce type de déchet. Récemment, Cantarel et *al.* et Reeb et *al.* ont montré la possibilité de conditionnement des huiles minérales et végétales dans une matrice de conditionnement de géopolymère.<sup>5,6</sup> L'huile est immobilisée en deux étapes sous la forme de gouttelettes au sein d'une matrice géopolymère. Une émulsion est d'abord formulée entre le déchet (LOR) et la solution d'activation aqueuse, puis la suspension est consolidée par le processus de géopolymérisation.<sup>7</sup> Cette étude leur a permis de montrer que les huiles peuvent être incorporées à hauteur de 70 %<sub>v/v</sub> dans une matrice de géopolymère tout en conservant un réseau monolithique solide (Figure 1).<sup>6,8</sup> Toutefois, le vieillissement des matrices géopolymères sous rayonnement est encore peu connu. Leur validation comme potentiel matrice de conditionnement nécessite des études complémentaires.

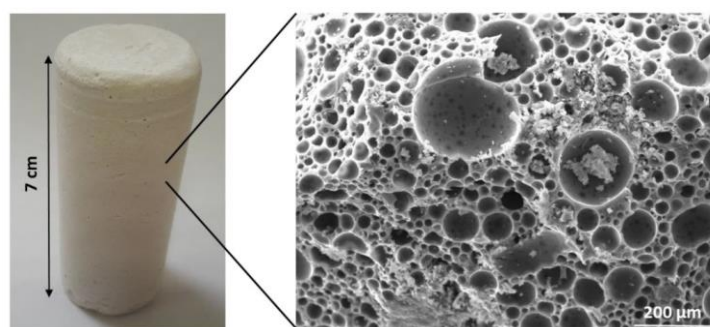


Figure 1 : Monolithe et image SEM d'une émulsion de géopolymère contenant 70 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane (modèle de déchet LOR). Figure extraite de Barneoud-Chapelier et *al.*<sup>8</sup>

---



Parmi les matrices de conditionnement possible, les matrices cimentaires sont utilisées depuis plus de 50 ans pour immobiliser des déchets radioactifs, c'est une technologie mature.<sup>9-15</sup> Les matrices cimentaires sont des matériaux résistants aux rayonnements ionisants, stables thermiquement, et dont les propriétés sont largement répertoriées dans la littérature.<sup>16</sup> Cette technologie est déjà utilisée pour conditionner :

- les déchets solides, de nature organique ou inorganique qui font l'objet d'un blocage physique et mécanique entre les grains de ciment (Figure 2 a et b) ;
- les déchets liquides de nature aqueuse qui sont mélangés avec la poudre cimentaire.

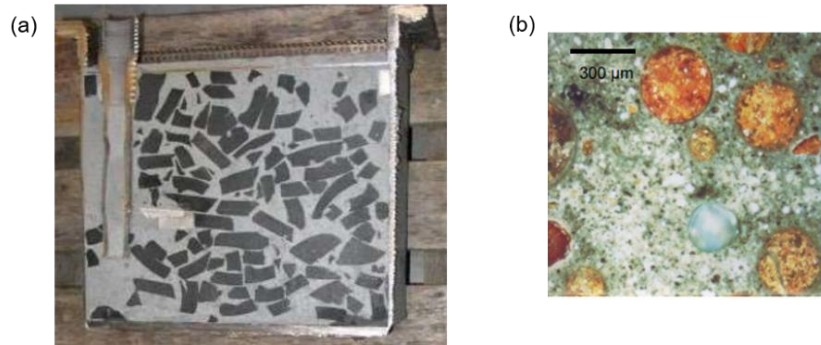


Figure 2 : Immobilisation (a) de graphite et (b) d'une résine échangeuse d'ion dans une matrice cimentaire. Les images sont extraites d'une formation INSTN intitulée « Nuclear waste management ».<sup>17</sup>

Les déchets LOR peuvent aussi être incorporés à hauteur de 12 %<sub>v/v</sub> directement par mélange dans la matrice de conditionnement grâce à des mécanismes de physisorption.<sup>18</sup> Ce piégeage correspond à une immobilisation du solvant organique sans création de liaisons covalentes. Cette absence de liaison entre la matrice cimentaire et les composés LOR est aujourd'hui un point de blocage pour l'Andra et les instances réglementaires.<sup>19</sup> Ils sont donc difficilement immobilisables dans des matrices cimentaires en raison de la non miscibilité des deux composés qui induit des risques élevés de lixiviation (relargage du déchet). De plus, les études sur l'incorporation des déchets LOR dans une matrice de ciment ont montré des effets de retard d'hydratation, de difficulté de prise et de durcissement ou encore de diminution de la résistance mécanique des ciments.<sup>12,13,20-27</sup> Pour améliorer les caractéristiques du matériau final, deux procédés d'immobilisation ont été proposés en utilisant soit un procédé d'émulsification ou soit un procédé basé sur une imprégnation préalable du déchet sur un substrat solide immobilisable dans les ciments.

Pour le premier procédé, Greenhalgh a étudié l'incorporation d'un mélange de solvant LOR dans une matrice cimentaire selon une technique de pré-émulsification.<sup>28</sup> Cette étude a permis de montrer que la teneur maximale d'incorporation d'huile au sein d'une matrice cimentaire est de 20 %<sub>v/v</sub>. Cependant, l'ajout de 30 %<sub>m</sub> d'additifs (huile de coupe soluble à l'eau Union 76 n°10) à la formulation est nécessaire pour obtenir une émulsion stable, ce qui impacte les propriétés mécaniques de la matrice de cimentaire. Dans le deuxième procédé basé sur une technique d'imprégnation, un sorbant possédant une capacité de rétention des liquides et améliorant ainsi le confinement des huiles est ajouté dans la matrice de ciment. Parmi eux, nous pouvons citer par exemple le polymère Nochar® ou encore les minéraux argileux.<sup>29,30</sup> Le Nochar® est un matériau organique utilisé pour stabiliser les composés LOR (Figure 3). Cependant, sa stabilité sur le long terme est complexe en raison de la décomposition de la matière

organique sous irradiation.



Figure 3 : Huile LOR nommée 75 (haute viscosité) dans le Nochar® selon un rapport huile : polymère de 1:1 en masse. Figure extraite de Vaudey et al.<sup>29</sup>

Le minéral argileux (vermiculite, montmorillonite) lorsqu'il est associé au ciment offrent plusieurs avantages tels que l'optimisation et la modulation des propriétés globales du matériau.<sup>31</sup> Leurs propriétés de gonflement et de faibles perméabilité permettent la rétention des déchets au sein du matériau par adsorption, diminuant les risques de lixiviation. Leurs propriétés physico-chimiques (minéralogie, surface spécifique) permettent un contrôle des propriétés rhéologiques de la matrice de conditionnement.<sup>32-34</sup> Notons aussi que pour le stockage des déchets LOR, les argiles n'apportent pas de risques supplémentaires majeurs liés à la radiolyse du matériau.

Aucunes des solutions explorées jusqu'à présent n'ont permis de lever les verrous associés à l'immobilisation de LOR dans une matrice cimentaire ou géopolymère. L'immobilisation des déchets LOR dans une matrice solide est toujours au stade de la recherche fondamentale pour comprendre les mécanismes mis en jeu. C'est ce qui justifie cette étude.

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche FOCUS Assainissement/démantèlement piloté par le CEA qui se décompose en 6 axes :

- Traitement et conditionnement des effluents et déchets
- Travail en milieu hostile
- Méthodes et outils de gestion pour l'assainissement/démantèlement
- Caractérisation des déchets
- Évaluation de l'état initial

Mes travaux de thèse sont inclus dans le premier axe du projet FOCUS. L'objectif principal de cette étude porte sur la compréhension des mécanismes d'incorporation d'un liquide organique dans une matrice cimentaire (Portland CEM I) à l'aide d'un nanomatériau aluminosilicaté hybride. Il s'agit de l'imogolite hybride (méthylée) qui forme un nanotube à caractère Janus hydrophobe-hydrophile interne-externe. Les propriétés hydrophobes internes du nanotube permettent d'incorporer les huiles (Si-CH<sub>3</sub>). Les propriétés hydrophiles externes du nanotube, similaire à la gibbsite, permettent de disperser le matériau en phase aqueuse. Cette dualité confère à l'imogolite hybride la capacité de disperser des huiles en phase aqueuse via la formation d'émulsion huile dans eau.<sup>35</sup> L'imogolite hybride présente donc une double compatibilité avec l'huile et avec la matrice cimentaire. Nous savons également grâce aux travaux de thèse de Pignié que ce matériau présente une bonne résistance vis-à-vis de rayonnements ionisants.<sup>36</sup> Il s'agit d'un matériau de choix pour incorporer de l'huile dans une matrice

---

cimentaire.

Afin de mieux appréhender la problématique et présenter l'articulation des travaux réalisés, le premier chapitre qui suit rassemble les principaux acquis nécessaires à la compréhension des travaux présentés dans ce mémoire :

- généralités sur les déchets nucléaires LOR : classification et typologies, traitement existants pour ces déchets, procédés de conditionnement et des matrices de matériaux mises en œuvre
- description du nanomatériau aluminosilicaté : l'imogolite hybride méthylée ;
- généralités sur le ciment Portland de type CEM I : processus d'hydratation, produits hydratés formés et microstructure d'une pâte de ciment durcie ;
- données de la littérature sur l'incorporation de déchet LOR dans une matrice de conditionnement à base de ciment Portland.

Le second chapitre décrit l'étude de l'influence des nanotubes aluminosilicatés hybrides, les imogolites, sur la dispersion d'une huile modèle, l'hexadecane au sein d'une émulsion. L'hexadecane est représentative des huiles utilisées dans le milieu du nucléaire, elle est composée de chaînes aliphatiques longues et linéaires.

Aucuns travaux portant sur l'étude des mécanismes de dispersion huile dans eau n'ont été publiés avec l'imogolite hybride. La première partie porte sur l'optimisation des paramètres de formulation d'une émulsion stabilisée par les imogolites hybrides en faisant varier les concentrations en nanomatériaux, les vitesses et temps de mélange. La deuxième partie décrit le mécanisme à l'origine de la dispersion et de la stabilisation de l'hexadecane au sein de l'émulsion via des caractérisations multiples (des mesures de tension interfaciales et de rhéologie, SAXS) (Puel *et al*).<sup>37</sup>

L'objectif du chapitre trois est de mettre en évidence les interactions physico-chimiques entre l'imogolite hybride et deux matrices cimentaires préparées à partir de ciment Portland CEM I ou de son constituant anhydre principal, le silicate tricalcique  $C_3S$ . Il convient de noter que l'imogolite hybride est synthétisée en solution acide tandis que le ciment est associé à un environnement alcalin, il est donc pertinent d'étudier les conséquences de ces conditions sur le devenir du nanotube. Des pâtes de ciment incorporant des imogolites ont été formulées dans le but d'étudier leurs influences sur la cinétique d'hydratation du ciment mais aussi sur la précipitation des produits d'hydratation. Pour cela les fractions solides cimentaires ont été caractérisées au cours de l'hydratation à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermogravimétrique et la résonance magnétique nucléaire. Ces techniques permettent d'analyser l'environnement chimique du matériau afin de distinguer des modifications dans la précipitation des produits d'hydratation. Les fractions liquides présentes dans la pâte de ciment ont également été caractérisées par ICP-AES. Les mesures expérimentales ont été comparées à des prédictions thermodynamiques.

Dans un quatrième et dernier chapitre nous avons étudié l'influence de la méthode d'incorporation de l'hexadecane dans une matrice de ciment Portland. Plusieurs méthodes ont été testées (mélange, émulsion, mouillage) avec comme objectif d'obtenir un taux d'incorporation de l'huile d'au moins 20 %<sub>v/v</sub>. La mouillabilité du ciment a été étudiée avec différents fluides, puis différents procédés d'incorporation

---

ont été analysés afin d'identifier ceux qui permettraient d'incorporer et stabiliser 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadécane dans la matrice. Selon les travaux de Nikitin et *al.* la teneur de 20 %<sub>v/v</sub> est optimale pour maximiser la teneur volumique d'huile dans un colis d'enrobage afin de limiter le volume des déchets solidifiés et pour éviter une diminution de la résistance mécanique de la matrice en dessous d'une limite spécifique imposée par les centres de stockage.<sup>38,39</sup> Deux procédés ont été identifiés et plus largement étudiés. Les limites d'incorporation de l'huile ont été déterminées à l'aide d'un diagramme ternaire en modulant les paramètres de formulation tels que la teneur volumique en hexadécane et la teneur massique en imogolite hybride au sein de la matrice cimentaire.

Enfin, la dispersion de l'hexadécane au sein d'une matrice cimentaire a été caractérisée sachant que les systèmes cimentaires sélectionnés sont issus du procédé permettant d'obtenir le seuil maximal d'incorporation de l'huile, mais un taux d'incorporation d'hexadécane intermédiaire a été retenu afin de faciliter les études. Pour cela, les systèmes cimentaires choisis ont été caractérisés à l'aide de la microtomographie X permettant la reconstruction en 3D des échantillons.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et ouvre sur des perspectives issues des résultats obtenus.



---

# CHAPITRE 1 : État de l'art

Dans ce chapitre consacré à l'état de l'art, nous présenterons brièvement les caractéristiques des déchets liquides organiques radioactifs (LOR), telles que leur classification et leur typologie. Les procédés de traitement existants pour ces déchets seront abordés, ainsi que les procédés de conditionnement et les matrices de matériaux mises en œuvre. L'examen de la littérature permettra d'exposer la problématique de la thèse qui est de trouver des solutions de conditionnement à ces déchets (solvants organiques liquides) sans filière de gestion. Pour répondre à l'objectif, nous avons sélectionné comme matériaux d'intérêt un sorbant, que nous avons choisi dans la famille des argiles, l'imogolite hybride et une matrice de conditionnement de nature cimentaire. Dans la suite de ce chapitre, nous continuerons par décrire les imogolites naturelles et synthétiques (imogolite dite de type « OH » et imogolite hybride dite de type « CH<sub>3</sub> »). Puis, nous détaillerons certaines caractéristiques des imogolites hybrides en particulier leurs propriétés d'hydrophilicité externe et d'hydrophobicité interne qui permettent d'encapsuler des composés organiques et de stabiliser des émulsions huile dans eau. Les émulsions de Pickering seront présentées brièvement. Nous poursuivrons par une description du ciment Portland (un type particulier de matrice cimentaire), son processus d'hydratation, les produits formés ainsi que la microstructure d'une pâte de ciment durcie. L'objectif est de comprendre les interactions possibles entre les imogolites et le ciment. Enfin dans une dernière partie, nous présenterons un bilan non exhaustif de la littérature sur l'incorporation des LOR dans des matrices de conditionnement à base de ciment Portland. En particulier, nous nous intéressons aux teneurs de solvant organique maximales incorporées dans la matrice solide et au procédé de mise en œuvre.

<b>CHAPITRE 1 : État de l'art .....</b>	<b>21</b>
<b>I. Les déchets de l'industrie nucléaire .....</b>	<b>25</b>
1. Classification des déchets et filières de gestion .....	25
2. Les déchets liquides organiques radioactifs (LOR) .....	25
<b>II. Les procédés de traitement des déchets organiques liquides .....</b>	<b>26</b>
1. L'incinération .....	26
2. Les procédés de traitement alternatifs .....	27
3. Avantages et inconvénient des traitements .....	28
<b>III. Les procédés de conditionnement des déchets organiques liquides .....</b>	<b>28</b>
1. Matrices de conditionnement des déchets nucléaires .....	28
a. Ciment .....	29
b. Géopolymère .....	30
c. Bilan des différentes matrices de conditionnement .....	31
2. Procédés d'immobilisation des déchets .....	31
a. Immobilisation par voie directe .....	31
b. Immobilisation par voie d'émulsification .....	32
c. Immobilisation par imprégnation .....	32
i. Nochar® .....	33
ii. Minéraux argileux .....	33
d. Avantages et inconvénients des techniques d'immobilisation .....	35
<b>IV. Problématique de la thèse .....</b>	<b>35</b>
<b>V. Description des imogolites .....</b>	<b>37</b>
1. Les imogolites naturelles et synthétiques (OH) .....	37
2. Modification des imogolites .....	38
3. L'imogolite méthylée : un nanotube aluminosilicaté Janus interne-externe .....	39
a. Dimensions de l'imogolite hybride .....	39
b. Structure des imogolites hybrides .....	39
c. La cavité interne de l'imogolite hybride .....	41
i. Encapsulation de molécules organiques .....	41
ii. Calcul du volume de la cavité interne de l'imogolite hybride .....	43
iii. Stabilisation des émulsions .....	43
<b>VI. Les émulsions de Pickering .....</b>	<b>44</b>
1. Généralités .....	44
2. La stabilité des émulsions .....	45
a. Organisation des particules .....	45
b. Coalescence .....	46
c. Mûrissement d'Oswald .....	47
<b>VII. Le ciment Portland .....</b>	<b>47</b>

---

1.	Mécanismes en jeu lors de l'hydratation des phases anhydres du ciment Portland .....	48
a.	Hydratation du ciment : le rapport massique eau/ciment (E/C) .....	48
b.	Dissolution et précipitation des phases anhydres.....	49
i.	Silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S) et bicalcique (C <sub>2</sub> S) .....	49
ii.	L'aluminate tricalcique (C <sub>3</sub> A) et de l'alumino-ferrite tétracalcique (C <sub>4</sub> AF) .....	50
iii.	Schéma simplifié de l'hydratation du ciment Portland CEM I.....	52
c.	Chaleur de réaction du ciment Portland.....	52
2.	Produits d'hydratation du ciment Portland .....	53
a.	Les C-S-H (Silicate de calcium hydraté).....	53
i.	La stœchiométrie et les variétés de C-S-H en fonction de la concentration en calcium .	53
ii.	Le modèle cristallographique de C-S-H.....	55
iii.	Une structure en feuillet : l'apport de la RMN <sup>29</sup> Si .....	57
iv.	La structure des C-S-H en présence d'aluminium : précipitation des C-A-S-H .....	58
b.	La Portlandite .....	59
c.	Les aluminates de calcium hydratés.....	60
i.	Les phases AFt.....	60
ii.	Les phases AFm.....	61
iii.	Hydrogrenat : katoite.....	63
d.	Produits de solubilité des hydrates .....	64
	<b>VIII. Microstructure poreuse de la pâte de ciment hydratée .....</b>	<b>64</b>
1.	La porosité capillaire et intra-hydrates .....	64
2.	Le modèle de Powers.....	65
3.	Valeurs de porosité dans la pâte de ciment Portland hydratée .....	67
	<b>IX. Incorporation de liquides organiques dans des matrices de ciment Portland : teneur maximale d'incorporation LOR par différentes voies d'immobilisation .....</b>	<b>68</b>





# I. Les déchets de l'industrie nucléaire

## 1. Classification des déchets et filières de gestion

La classification des déchets radioactifs, quel que soit leur nature et leur état physique, prend en compte leur niveau d'activité et leur durée de vie (Tableau 1).<sup>40</sup> Le niveau d'activité est lié à la quantité de radionucléides présents au sein du déchet.<sup>40</sup> La durée de vie est liée au temps durant lequel l'activité des radionucléides au sein du déchet subsistera.<sup>40,41</sup> Le devenir de ces déchets (traitement et conditionnement) dépend de leur catégorie d'appartenance.<sup>40</sup> A noter toutefois, que la classification et la filière de gestion des déchets reportées dans le Tableau 1 ne prend pas en compte la composition chimique des déchets. Par conséquent, il est parfois nécessaire de sélectionner une filière de gestion différente de celle initialement envisagée pour le déchet. Le mode de gestion est régi par le Code de l'environnement (Article L541-1 à L542-14) et les procédures de gestion et de prise en charge sont décrites par l'Andra.<sup>19,42</sup>

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs en fonction du niveau d'activité et de la durée de vie. Les filières de gestion associées à chaque classification sont incluses. Le tableau est tiré d'un document de l'Andra.<sup>40</sup>

Période radioactive des radionucléides dans les déchets (P)	Niveau d'activité des déchets (A)	Vie très courte (VTC)	Vie courte (VC)	Vie longue (VL)
		$P < 100$ jours	$P \leq 31$ ans	$P > 31$ ans
Très faible activité (TFA) $A < 100 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	Faible activité (FA) $100 < A \leq 1 \text{ Mo de Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	Gestion par décroissance radioactive	Stockage de surface (regroupement, entreposage, stockage - Centre de l'Aube et de la Manche)	
			Stockage de surface (Centre de l'Aube et de la Manche)	Stockage à faible profondeur (en étude)
Moyenne activité (MA) $1 \text{ Mo} < A \leq 1 \text{ Md Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	Haute activité (HA) $A > 1 \text{ Md Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	Non applicable	Stockage géologique profond (Cigéo en étude)	

## 2. Les déchets liquides organiques radioactifs (LOR)

Les déchets liquides organiques radioactifs (LOR) sont générés pendant les différentes étapes nécessaires au fonctionnement des centrales ou bien lors de leur démantèlement. Il peut s'agir de déchets technologiques tels que les liquides de scintillation, des solvants (polaires/apolaire, aromatiques, chlorés...) ou des déchets organiques d'exploitation tels que les huiles de pompe, de

moteur, les fluides hydrauliques, les lubrifiants, les dégraissants etc. Il existe donc une importante diversité en terme de nature chimique et physique (viscosité) d'autant plus que ce sont des déchets entreposés qui subissent la radiolyse et qui sont sujet à des modifications.

Les déchets LOR peuvent suivre différentes étapes de gestion :<sup>18,43,44</sup>

- des traitements par des processus de décontamination ou d'incinération dans le but de réduire le volume. Ces procédés sont présentés dans la partie suivante II ;
- suivis d'un conditionnement dans une matrice d'immobilisation, présenté dans la partie III.

La stratégie de gestion doit être adaptée aux caractéristiques des déchets pour assurer une solution fiable et pérenne respectant le cadre réglementaire (lois, règlements, capacités industrielles, ressources techniques, système de transport et financier) imposé par chaque pays.<sup>45</sup>

## II. Les procédés de traitement des déchets organiques liquides

La gestion des déchets LOR se divise en deux processus qui sont dépendants de leur nature chimique (volatilité, inflammabilité, l'instabilité chimique et toxicité) :<sup>18</sup>

- incinération ;
- décontamination par des procédés alternatifs (filtration, centrifugation, hydrolyse alcaline, oxydation par voie humide, extraction liquide-liquide, distillation, etc.) avant d'être incinérés et/ou immobilisés dans une matrice de conditionnement.

Les techniques d'incinération des composés et leur décontamination sont considérées comme des procédés de traitement des déchets LOR. Ils sont présentés dans la suite du manuscrit.

### 1. L'incinération

L'incinération est le procédé de traitement majoritairement appliqué aux déchets LOR. Celle-ci permet de réduire les volumes de déchet puisque le liquide est réduit en gaz et en cendres.<sup>46</sup> Les gaz produits passent à travers un filtre pour piéger les éléments radioactifs et les cendres qui contiennent les radionucléides sont conditionnées à l'état solide. C'est une solution conventionnelle, mais qui peut être limitée en fonction de la nature des solvants contaminés à traiter.<sup>3</sup> Par exemple, pour une incinération dans l'usine Centraco (Cyclife EDF, France), des critères d'acceptation sont imposés : les activités ne doivent pas dépasser une dose de 40 000 Bq·g<sup>-1</sup> pour les émetteurs β/γ et 370 Bq·g<sup>-1</sup> pour les émetteurs α.<sup>3</sup> La présence d'halogénures pose aussi un problème en raison de leurs propriétés de corrosion et de la possible formation d'espèces indésirables comme les phosgènes. Enfin, il ne doit être rejeté aucune substance pouvant porter atteinte à l'environnement et aux populations. Les rejets dans l'atmosphère des gaz contenant des émetteurs (de rayonnement) et des métaux lourds doivent être en deçà de seuils d'admissibilité.<sup>47</sup> La dose efficace annuelle perçue par le public est au maximum de 1 mSv·an<sup>-1</sup>, à titre d'exemple, les rejets radiologiques de l'usine Centraco dans l'environnement sont inférieurs aux limites autorisées (0,01 % de la limite annuelle prévue).<sup>48,49</sup>

Lorsque cette solution n'est pas possible, d'autres procédés de traitement alternatifs correspondant à

---

la décontamination des déchets sont envisagés.

## 2. Les procédés de traitement alternatifs

Plusieurs procédés de traitement alternatifs à l'incinération ont été répertoriés et décrits dans le rapport de l'AIEA portant sur le traitement et le conditionnement des déchets radioactifs de nature organique liquide.<sup>18</sup> Nous pouvons ainsi citer la filtration et la centrifugation qui permettent d'éliminer des matériaux solides radioactifs ou la séparation de phases qui permet d'obtenir un solvant propre mais cette dernière technologie est coûteuse pour ce type de déchet organique. Les déchets aqueux peuvent être rejetés dans l'environnement si leur radioactivité est redevenue comparable à la radioactivité naturelle ou si elle a été éliminée par traitement. En revanche, les déchets radioactifs organiques nécessitent des mesures de gestion tenant compte de leur radioactivité et de leur nature chimique qui peuvent avoir des effets néfastes sur la santé et l'environnement. Le risque associé à une mauvaise gestion des déchets organiques peut donc être élevé.

D'autres procédés au stade de développement à l'échelle laboratoire ou pilote sont également mentionnés. Il s'agit par exemple de l'hydrolyse alcaline, de l'oxydation en voie humide, du traitement par torche à plasma.<sup>16,50,51</sup> Cependant, la plupart de ces traitements ne remplissent pas le cahier des charges des procédés de traitement de déchets radioactifs (défini par l'ANDRA). Nous pouvons par exemple relever de faibles performances en matière de rendement, une incompatibilité avec les espèces les plus indésirables responsables de corrosion, mais également une production de déchets secondaires devant être traités et conditionnés par la suite. La variabilité de composition des déchets, incluant parfois plus de 50 espèces différentes, est une limitation forte pour l'utilisation de certaines de ces technologies.<sup>18</sup>

### 3. Avantages et inconvénient des traitements

Les principales techniques de traitement des déchets citées précédemment, sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des procédés de traitement des déchets LOR, tirés des rapports de l'AIEA. <sup>18,45,46</sup>

Techniques	Avantages	Inconvénients
<b>Hydrolyse alcaline</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Destruction de la plupart des composés si cumulé avec une hydrolyse acide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Possible corrosion par l'acide</li> <li>□ Production de déchets secondaires à immobiliser</li> <li>□ Non développé pour le traitement des solvants (extraction)</li> </ul>
<b>Torche à plasma</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Destruction de la matière organique</li> <li>□ Pas de production d'espèces indésirables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Températures de travail élevées</li> <li>□ Indisponible à l'échelle industrielle</li> </ul>
<b>Oxydation en voie humide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Procédé simple</li> <li>□ Destruction de la plupart des composés</li> <li>□ Températures de travail basses</li> <li>□ Utilisation pour d'autres types de déchets (liquide inorganique, aqueux)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Utilisation d'agent chimique réactif</li> <li>□ Production de déchets secondaires à immobiliser</li> </ul>
<b>Séparation de phase</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Élimine l'eau et décontamine les déchets</li> <li>□ Production d'un solvant propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Application non universelle</li> <li>□ Technologie coûteuse pour ces déchets</li> </ul>
<b>Incinération</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Décomposition de la nature organique des déchets</li> <li>□ Réduction des volumes</li> <li>□ Utilisation simple</li> <li>□ Utilisation pour d'autres types de déchets (liquides inorganiques, aqueux)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Températures de travail élevées</li> <li>□ Production de déchets secondaires à immobiliser</li> <li>□ Traitement des gaz dégagés</li> <li>□ Contrôle des rejets (émetteurs, métaux lourds)</li> <li>□ Non adaptée pour les espèces indésirables (halogénures)</li> </ul>

## III. Les procédés de conditionnement des déchets organiques liquides

### 1. Matrices de conditionnement des déchets nucléaires

Les déchets qu'ils soient sous forme solide ou liquide, doivent être contenus dans une matrice de conditionnement. La matrice doit constituer un matériau monolithique stable après sa prise en masse

---

(durcissement) pour être capable de résister aux conditions de manipulation, de transport et de stockage. Elle doit aussi répondre à différents critères de performance en empêchant la libération des radionucléides pendant le stockage ultérieur du colis. La matrice de conditionnement doit conserver ses propriétés physico-chimiques (mécanique, stabilité rayonnement, stabilité chimique et thermique) dans le temps.<sup>16,46</sup> Ces caractéristiques sont à adapter en fonction de la nature et des propriétés physiques des déchets.

Le ciment représente la matrice la plus couramment utilisée pour conditionner les déchets LOR; mais de nouveaux matériaux apparaissent, comme les géopolymères. Les caractéristiques des matrices sont présentées dans la section suivante.

### a. Ciment

L'utilisation des matrices cimentaires est une technologie mature, employée depuis plus de 50 ans pour immobiliser des espèces radioactives selon la technique de solidification/stabilisation (S/S), aussi appelée immobilisation par voie directe. Les matrices cimentaires offrent de nombreux avantages telles qu'une disponibilité des matières premières, une bonne résistance mécanique et sous rayonnement puisque, aux doses représentatives de celles intégrées par les colis cimentés pendant leur durée de vie, le principal effet de l'irradiation est la radiolyse de l'eau présente dans le matériau.<sup>52-55</sup> Nous pouvons aussi souligner que la mise en œuvre d'une pâte cimentaire se fait à température ambiante et à l'air. Le pH alcalin de la solution interstitielle permet de précipiter un grand nombre de radionucléides. De plus, le ciment est étudié depuis de nombreuses années tant sur le plan mécanique que sur celui de la durabilité, offrant une expertise pour son utilisation en tant que matrice d'enrobage.<sup>52,56-65</sup>

Plus généralement, les matrices cimentaires sont utilisées par immobilisation par voie directe pour piéger des déchets solides et liquides (aqueux ou inorganiques).<sup>9-15</sup> Elles peuvent aussi immobiliser des déchets organiques, comme décrits dans les revues de Paria et *al.* et Karamalidis et *al.*<sup>9,66</sup> Cependant, la faisabilité du processus d'encapsulation des déchets organiques dans une matrice cimentaire n'a pas encore été validée et soulève de nombreuses questions en raison de la non miscibilité des composés (ciment / déchet organique). Par ailleurs, les études de Cullinane et *al.* et Vipulanandan et *al.* ont montré que l'ajout de composés organiques (huile, graisse, phénol) modifie les propriétés d'une matrice à base de ciment Portland.<sup>10,67</sup> Les résistances mécaniques sont diminuées et le processus d'hydratation du ciment est perturbé. Ces perturbations impactent la prise du ciment et peuvent entraîner des modifications structurales.<sup>11,12,68</sup> Trussel et *al.* ont aussi pointé un manque de cohésion (liaisons covalentes) entre le composé et la matrice solide. L'immobilisation du déchet organique dépend du piégeage physique dans la matrice avec un risque de relargage.<sup>68</sup>

En outre, il n'y a pas à ce jour de solution démontrée pour piéger efficacement des liquides dans des matrices cimentaires en répondant aux exigences d'une matrice de conditionnement. Cela reste un sujet d'étude pour comprendre les points de blocage. Une des solutions proposées pour diminuer l'effet d'incompatibilité chimique entre les ciments et les solvants organiques consiste à utiliser des sorbants pour l'imprégnation des déchets liquides.<sup>69</sup> Parmi ces matériaux, on retrouve par exemple des minéraux argileux ou des polymères.<sup>18</sup>

## b. Géopolymère

Les matériaux géopolymères découverts dans les années 70, aussi appelés polymères inorganiques, sont des liants aluminosilicatés tridimensionnels amorphes.<sup>70-73</sup> Ils sont synthétisés par dissolution, polycondensation et précipitation d'un aluminosilicate dans une solution d'activation alcaline (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>).<sup>74,75</sup> Le géopolymère possède une structure poreuse, dont les pores occupent 30 à 50 % du volume. Les pores sont de tailles polydisperses et appartiennent à la classification de mésopores (2 nm < diamètre < 50 nm) et macropores (diamètre > 50 nm) selon l'IUPAC.<sup>76</sup> Cette structure poreuse permet une incorporation et immobilisation de grandes fractions volumiques de solvant jusqu'à 70 %<sub>oviv</sub>.<sup>8,44,77,78</sup>

Le conditionnement des déchets LOR (huiles) dans une matrice de géopolymère passe par des procédés d'émulsification.<sup>79,80</sup> Pour cela, une émulsion est d'abord réalisée entre le solvant et la solution alcaline (ou la pâte de géopolymère), puis l'émulsion est mélangée à l'aluminosilicate choisi. Le matériau final est formé du géopolymère piégeant le solvant dispersé sous forme de gouttes.<sup>7</sup> À titre d'exemple, la dispersion de l'hexadecane dans un géopolymère a été étudiée.<sup>8,79,81</sup> Les auteurs ont réussi à incorporer 70 % en volume de cet alcane dans le géopolymère, tout en conservant un réseau poreux hiérarchique.<sup>8</sup>

Les géopolymères sont donc de très bons candidats pour immobiliser des déchets LOR.<sup>7</sup> Ils bénéficient de plusieurs avantages tels que :

- l'alcalinité de la suspension de préparation qui permet la dispersion du solvant organique grâce à une diminution de la tension de surface permettant de former des gouttes de l'ordre de 20 à 50 µm de diamètre, contrairement à l'eau ;<sup>81</sup>
- le contrôle de leur viscosité, il est donc possible d'avoir un rapport de viscosité élevée entre l'huile et le matériau, qui permet de piéger de forte teneur en déchet ;
- l'influence des LOR sur les propriétés des géopolymères est plus faible qu'avec les matrices cimentaires : il n'y a pas de retard de prise ou d'effets indésirables sur les propriétés de structure du matériau ;<sup>81-83</sup>
- la bonne résistance chimique, thermique, mécanique à la compression.<sup>84</sup>

À la vue de la compatibilité avec les solvants organiques, les géopolymères peuvent être considérés comme un matériau de conditionnement pour répondre à la problématique de l'immobilisation de déchets LOR.<sup>85</sup> Les géopolymères pourraient ainsi être une réponse au besoin de nouveau matériau de stockage pour les déchets qui ne peuvent pas être immobilisés dans les matrices de conditionnement utilisées et validées par l'Andra pour le stockage (ciment). Cependant, ces matériaux ont un principal inconvénient. Les matrices géopolymères destinées au conditionnement ou à la décontamination d'effluents organiques liquides sont encore en cours d'étude en France.<sup>8,44,81,86,87</sup> Le géopolymère est donc un « nouveau » matériau dont la durabilité reste à mieux caractériser. De plus il s'agit d'une matrice amorphe métastable. Or pour le conditionnement, il est nécessaire d'avoir une vision à long terme sur la stabilité du matériau et l'absence de relargage des éléments immobilisés.

Plusieurs travaux sur l'utilisation des géopolymères pour le conditionnement de déchets nucléaires ont été réalisés. Ces travaux donnent plus de précisions quant aux caractéristiques des géopolymères et

des déchets LOR. Nous pouvons citer par exemple, les thèses de Cantarel et Reeb et le projet ECCLOR (dEContamination et destruCtion de Liquides Organiques Radioactifs), dont le dernier décrit un procédé de décontamination des effluents par percolation au travers d'une colonne d'adsorbant fonctionnalisé et l'étude de leur compatibilité avec les procédés existants.<sup>5,44,88</sup>

### c. Bilan des différentes matrices de conditionnement

Dans cette partie, les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation des deux matrices de conditionnement présentées précédemment pour la gestion des déchets LOR sont regroupés dans le Tableau 3. Pour toutes les matrices, la matière LOR n'est pas détruite ou transformée.

Tableau 3 : Recensement de trois matrices de conditionnements.

Types de matrice	Avantages	Inconvénients
<b>Ciment</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Simple de mise en œuvre</li> <li><input type="checkbox"/> Utilisation pour d'autres types de déchets (solide, liquide inorganique)</li> <li><input type="checkbox"/> Stabilité thermique, chimique, sous rayonnement</li> <li><input type="checkbox"/> Documentation importante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Risque de diminution des propriétés mécaniques</li> <li><input type="checkbox"/> Retard d'hydratation</li> <li><input type="checkbox"/> Risque de lixiviation</li> <li><input type="checkbox"/> Teneurs d'incorporation volumique du déchet limité</li> </ul>
<b>Géopolymère</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Matériau alcalin : dispersion de solvant organique</li> <li><input type="checkbox"/> Incorporation jusqu'à 70 % en volume de liquides organiques</li> <li><input type="checkbox"/> Pas de retard de prise du matériau</li> <li><input type="checkbox"/> Pas de dégradation des propriétés (mécaniques, chimiques, thermique)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Risque de lixiviation</li> <li><input type="checkbox"/> Manque de documentation sur la durabilité en tant que matrice de conditionnement</li> </ul>

Le Tableau 3 met en évidence qu'aucune matrice de conditionnement n'est le matériau idéal. Ainsi il est encore nécessaire d'étudier de nouvelles solutions. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons sélectionné les ciments comme matrice de conditionnement en raison de l'importante documentation recensée.<sup>52,56-65</sup>

## 2. Procédés d'immobilisation des déchets

Les déchets peuvent être immobilisés selon plusieurs procédés : immobilisation par voie directe, par émulsification et par imprégnation sur des sorbants dans les matrices cimentaires. C'est le sujet de cette partie.

### a. Immobilisation par voie directe

L'immobilisation par voie directe représente une des principales voies de conditionnement pour un déchet traité (incinéré, décontaminé) ou non. Cette voie vise à introduire et mélanger le déchet avec un liant dans le but de le stabiliser.



---

Dans une matrice cimentaire, l'immobilisation par voie directe, aussi nommée solidification/stabilisation est obtenue par mélange d'une poudre de ciment avec l'eau et le déchet afin d'obtenir un matériau solide. La solidification concerne l'étape d'encapsulation des déchets dans une matrice solide et durable.<sup>89</sup> La stabilisation fait référence aux techniques qui permettent de réduire le potentiel danger des déchets en diminuant leur solubilité au sein et à l'extérieur du matériau. L'immobilisation est particulièrement utilisée pour le conditionnement de déchets solides, mais aussi pour le conditionnement des déchets liquides lorsqu'ils sont mélangés et stabilisés avec des additifs.<sup>45</sup>

### b. Immobilisation par voie d'émulsification

L'immobilisation par émulsification des déchets LOR est basée sur le mélange entre une émulsion contenant l'effluent liquide et le ciment.<sup>18</sup> Le déchet liquide est dispersé dans une solution contenant un émulsifiant et l'eau afin de former une émulsion huile dans l'eau. L'émulsion est ensuite ajoutée au ciment anhydre, puis mélangée jusqu'à homogénéisation des composés. Pour finir, un durcisseur à base de silicate est ajouté et l'agitation se poursuit afin d'assurer une dispersion uniforme de ceux-ci. En fonction de la composition du durcisseur, l'effet peut prendre entre 4 et 28 jours. Le colis est donc stocké quelques jours pour que le produit durcisse suffisamment avant d'être transporté vers le site de stockage.<sup>18</sup>

L'émulsification des LOR permet de créer des gouttelettes du déchet et d'augmenter les quantités incorporées dans les matrices cimentaires. Cependant, l'intégrité structurale (mécanique) du conditionnement peut être altérée par la composition du déchet émulsifiée par modification des temps de prise et des mécanismes de durcissement. Il est donc nécessaire d'effectuer des essais mécaniques sur des échantillons de contrôle.<sup>18</sup>

### c. Immobilisation par imprégnation

L'immobilisation des déchets LOR à l'aide de matériaux sorbants capture et convertit les déchets liquides en une forme variant d'un liquide visqueux à un solide gélifié.<sup>18</sup> Les principaux sorbants utilisés dans le domaine de la gestion des LOR, sont les polymères organiques, et principalement le Nochar®, ainsi que les minéraux argileux.<sup>16,18,29,90-93</sup> Le rôle du sorbant dans la stabilisation des déchets LOR est multiple. Le premier objectif est de pouvoir augmenter la charge de déchets au sein de la matrice. Le second est de préserver et améliorer les propriétés mécaniques, structurales et de lixiviation du matériau final. En outre, les nouvelles propriétés obtenues seront comparables ou supérieures aux formulations classiques sans additifs.

Le processus d'imprégnation présente l'avantage de cibler plusieurs types de radionucléides, ceci est particulièrement intéressant dans le cas des déchets LOR qui comportent plusieurs composés. C'est une technologie simple à mettre en œuvre qui permet d'atteindre des teneurs d'incorporation élevées de déchet (jusqu'à 50 %<sub>v/v</sub>). En revanche, le volume final de déchet augmente.<sup>18</sup> A titre d'exemple, il peut atteindre 111 % d'augmentation pour une dispersion de 47 % en volume de liquide organique dans des fibres naturelles mais aussi près de 286 % pour la dispersion de 26 %<sub>v/v</sub> de liquide organique à l'aide d'un minéral argileux (vermiculite).<sup>18</sup>

---

i. Nochar®

Les matériaux Nochar® sont composés d'un mélange de plusieurs polymères haute technologie, dont la formulation dépend de la nature des effluents à immobiliser : organiques ou aqueux. Ces polymères absorbent les liquides et les solidifient. Le mécanisme réactionnel résulte d'une absorption des liquides dans le polymère poreux par des forces capillaires. Le liquide se retrouve ainsi piégé dans la structure, celui-ci réagit avec le polymère pour générer des phénomènes de réticulation entre les composés organiques. La réticulation permet la formation de liaisons covalentes carbone-carbone rendant le déchet (initialement liquide) sous la forme d'un composé solide et stable.<sup>94</sup> Les réactions à l'origine de ce changement d'état sont rapides : de l'ordre de quelques minutes pour l'absorption, à 1 à 2 jours pour la solidification. Le matériau polymère contenant le déchet est immobilisé dans une matrice de conditionnement, préférentiellement cimentaire. Le Nochar® permet une absorption de matière organiques avec des rapports solvant organique/polymère pouvant aller jusqu'à 2:1 en masse.

La solidification des déchets par l'utilisation de ces polymères permet d'entrevoir leur conditionnement dans des matériaux liants. Cette voie a été mise en œuvre par le CEA, Areva, EDF et CENTRACO, où l'incorporation de déchets LOR dans un polymère Nochar® hydrophobe pour solidifier les composés organiques a été étudiée.<sup>94</sup> L'étude a ainsi pu mettre en évidence l'immobilisation d'une large gamme d'effluents, qu'ils soient purs ou composés de plusieurs espèces. Les travaux sont en accord avec des recherches issues d'autres équipes.<sup>29,95,96</sup> En outre, l'association du Nochar® avec les solvants organiques permet de proposer une solution d'immobilisation répondant aux exigences liées au transport et au conditionnement.<sup>29,96-98</sup> Cependant, quatre inconvénients majeurs peuvent être relevés :

- l'augmentation du volume de déchet par rapport au volume initial (5 à 10% en volume dans le polymère) ;<sup>99</sup>
- le rapport massique liquide/polymère à adopter en fonction de la composition chimique des composés à immobiliser ;
- le polymère étant un composé organique, la stabilité à long terme reste en cours d'étude, notamment vis-à-vis des rayonnements ionisants issus des déchets ;

ii. Minéraux argileux

Les argiles sont des composants omniprésents dans les sols, les sédiments et les roches. De façon simplifiée, les argiles sont des silicates d'aluminium hydratés formées par l'altération chimique de roches silicatées. Cette formation naturelle fait de l'argile un matériau abondant et peu cher.<sup>100-102</sup> Elles sont formées de couches de tétraèdres de silicium et d'octaèdre d'aluminium liés entre eux par des ponts oxygènes et hydroxydes.<sup>31</sup> Plusieurs familles de matériaux argileux existent, et les principales sont : la kaolinite, la montmorillonite et l'illite.<sup>31</sup>

La structure des argiles, caractérisée par des feuillets, offre deux principaux avantages pour leur utilisation : une porosité élevée et une susceptibilité au gonflement. En effet, ces propriétés font de l'argile un matériau à la fois (i) sorbant pour les déchets liquides, (ii) stabilisant pour ces mêmes déchets par des processus d'émulsification et (iii) barrière à la lixiviation des radionucléides.<sup>31-33,103-110</sup> Les minéraux argileux sont largement employés dans l'élimination des métaux lourds et des radionucléides issus des déchets liquides en raison de l'échange des cations présents dans les compositions de l'argile

---

et du déchet.<sup>108</sup>

La littérature mentionne plusieurs travaux associant le ciment Portland et les argiles.<sup>30,82,111-113</sup> Parmi eux, la bentonite (un mélange composé principalement de montmorillonite) est couramment utilisée dans le traitement des déchets radioactifs immobilisés dans des matrices cimentaires.<sup>30,92,93</sup> Le caractère absorbant de la bentonite est avantageux dans le cadre de la décontamination des déchets organiques liquides. Par exemple, dans les travaux de Cuccia et *al.*, la sorption d'huile contaminée au cobalt par la bentonite permet d'obtenir une huile décontaminée pouvant servir à d'autres applications industrielles.<sup>82</sup> La proportion de récupération d'huile décontaminée par rapport à la masse initiale de déchet est de 92 %. Parmi d'autres exemples, la vermiculite est également un bon candidat. Sa composition chimique contient de l'aluminium, du fer, du silicium et du magnésium, des éléments également contenus dans le ciment Portland CEM I.<sup>111</sup> Rojas-Ramirez et *al.* ont étudié l'impact de la vermiculite sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment Portland.<sup>111</sup> Ils indiquent que la modification des propriétés rhéologiques du ciment en présence de la vermiculite est intrinsèquement liée aux propriétés physiques des particules d'argile. Au fur et à mesure que la charge massique en vermiculite augmente, la viscosité et l'élasticité de la pâte cimentaire augmentent. Ainsi, il est possible d'incorporer les déchets LOR par maintien dans une pâte visqueuse. Ce résultat s'explique par une surface spécifique plus élevée pour les argiles que pour le ciment Portland. De ce fait, les propriétés rhéologiques du matériau final sont dominées par les interactions interparticulaires d'argile et sont comparables ou supérieures aux formulations classiques sans additifs.<sup>111,114</sup>

En résumé, la famille des minéraux argileux est variée. Chaque matériau argileux introduit dans une pâte de ciment aura des avantages et des inconvénients en fonction de ses caractéristiques : minéralogie, structure, distributions granulométriques, surface spécifique, mais aussi par la formulation de la pâte de ciment : proportion des constituants, rapport massique eau/additif et eau/ciment.<sup>34,114,115</sup> L'absorption par des argiles semblent être une solution prometteuse pour la stabilité à long terme de ces systèmes et pour augmenter la teneur volumique d'incorporation des déchets organiques, bien qu'elle n'ait pas encore été totalement étudiée.<sup>69,116</sup> Un minéral argileux semble être un bon compromis puisqu'il n'apporte pas de risques majeurs liés à la radiolyse des déchets et il améliore les propriétés globales de la matrice cimentaire.

#### d. Avantages et inconvénients des techniques d'immobilisation

Les avantages et les inconvénients des différentes techniques d'immobilisation sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients de l'immobilisation par voie directe et par l'utilisation d'additif.

Techniques	Avantages	Inconvénients
<b>Immobilisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Simple</li> <li>□ Utilisation pour d'autres types de déchets (solide, liquide inorganique)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Matière non détruite ou transformée</li> <li>□ Risque de lixiviation</li> </ul>
<b>Émulsification</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Incorporation de déchets LOR dans les matrices cimentaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Limites basses pour la teneur en liquides émulsifiés dans les matrices cimentaires</li> <li>□ Instable sous rayonnement (si utilisation de tensioactif organique radiolysable)</li> </ul>
<b>Absorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Simple</li> <li>□ Facile d'utilisation</li> <li>□ Solidifie et immobilise les liquides</li> <li>□ Utilisation pour d'autres types de déchets (liquide aqueux)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Matière non détruite</li> <li>□ Faibles propriétés mécaniques</li> <li>□ Augmentation du volume des déchets</li> </ul>
<b>Dont absorption dans le Nochar®</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Passage du déchet à l'état liquide vers un état solide</li> <li>□ Compatible avec des solvants purs ou des mélanges de solvants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Ajout de matière organique aux déchets</li> <li>□ Matière non détruite</li> <li>□ Instable sous rayonnement : production de dihydrogène</li> </ul>
<b>Dont absorption dans des minéraux argileux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Matière inorganique, minérale</li> <li>□ Structure poreuse et gonflante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Matière non détruite</li> <li>□ Nécessité de beaucoup de matière pour absorber les liquides</li> </ul>

## IV. Problématique de la thèse

Aujourd'hui encore, l'immobilisation des déchets LOR dans une matrice solide est au stade de la recherche et du développement à l'échelle laboratoire ou pilote. Plus particulièrement, l'identification des problèmes et les études associées n'ont pas encore permis de lever les verrous associés à l'immobilisation de solvant LOR dans une matrice solide. De nombreux défis sont à relever, dont le principal est l'immobilisation des espèces. Ainsi plusieurs questions se posent :

- **Quel type de matrice de conditionnement utiliser ?**

- **Quels procédés d'immobilisation utiliser pour incorporer les déchets LOR dans une matrice de conditionnement ?**
- **Quel additif utiliser pour améliorer l'immobilisation de ces déchets ? Un additif argileux ? organique ?**
- **Comment palier le piégeage physique sans liaisons covalentes des LOR dans les matrices solides ?**

Pour répondre à l'objectif de trouver des voies innovantes pour immobiliser les solvants, nous proposons d'étudier le conditionnement de l'hexadecane dans une matrice cimentaire associée à une argile tubulaire, l'imogolite hybride (CH<sub>3</sub>). L'étude de la bibliographie met en évidence qu'aucune matrice de conditionnement n'est le matériau idéal. Le choix dépend de la stratégie d'immobilisation. Ainsi, nous choisissons le ciment Portland CEM I car son utilisation est répandue mondialement en raison de la robustesse de ses propriétés mécaniques, de sa résistance aux rayonnements ionisants, de la facilité de sa mise en œuvre et des connaissances nombreuses et solides sur la chimie des ciments.<sup>16</sup> Nous étudierons l'immobilisation de l'hexadecane à travers une voie d'émulsification et une voie directe dans la matrice cimentaire. Pour améliorer les teneurs d'incorporation du solvant organique dans la matrice cimentaire, l'imogolite hybride a été choisie. Il s'agit d'un minéral argileux tubulaire combinant des propriétés hydrophiles/hydrophobes qui sont susceptibles d'améliorer la compatibilité entre le ciment Portland CEM I et l'hexadecane. De plus, l'imogolite hybride est résistante aux rayonnements ionisants (plusieurs GGy), ce qui en fait un choix intéressant pour le conditionnement des déchets LOR. Cette approche novatrice permettra d'apporter des réponses concernant son potentiel pour des applications de conditionnement de type de déchets (LOR). Les études de la littérature ont montré le potentiel des imogolites hybrides pour la sorption des liquides et pour leur stabilisation par des processus d'émulsification.<sup>32,33,105-109</sup>

Dans la prochaine partie, nous présenterons les imogolites naturelles et synthétiques, et notamment l'imogolite hybride et ses caractéristiques hydrophobes compatibles avec des solvants organiques (encapsulation ou émulsification). Néanmoins, il est important de noter que les additifs minéraux ne sont pas toujours inertes par rapports aux ciments. Par exemple, les argiles riches en kaolinite favorisent une diminution de la taille des pores du ciment et une accélération de leur hydratation.<sup>117-119</sup> Aussi, les composés riches en aluminium comme la gibbsite et l'alumine montrent des effets sur l'hydratation du ciment Portland CEM I :

- un blocage temporaire de l'hydratation du ciment ;<sup>120</sup>
- une accélération du durcissement du ciment.<sup>121</sup>

Il est donc essentiel de connaître la chimie des ciments, le processus d'hydratation, les produits formés ainsi que la microstructure d'une pâte de ciment durcie pour mieux aborder l'étude de l'influence des imogolites hybrides sur les propriétés de la matrice cimentaire. Ces caractéristiques seront présentées plus loin dans le manuscrit, à partir de la page 47.

## V. Description des imogolites

### 1. Les imogolites naturelles et synthétiques (OH)

L'imogolite naturelle a été identifiée pour la première fois en 1962 par N. Yoshinaga et S. Aomine dans les sols volcaniques au Japon.<sup>122</sup> Il s'agit d'une argile minérale qui se forme par altération des roches volcaniques et qui est souvent associée à d'autres minéraux tels que la gibbsite et les phyllosilicates.<sup>122</sup> L'imogolite est un aluminosilicate dont la formule chimique établie par Cradwick et *al.* est  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$ .<sup>123</sup> Ces minéraux argileux se caractérisent par leurs structures en feuillet (Figure 4), résultant de l'empilement de tétraèdres de silicate et d'octaèdres d'aluminium.<sup>124</sup> Par rapport aux autres aluminosilicates, l'imogolite présente un rapport molaire  $\text{Si}/\text{Al} = 0,5$ .<sup>125</sup> Cette particularité est due à l'environnement spécifique des tétraèdres de silicate.<sup>123</sup>

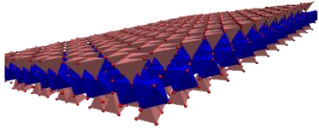
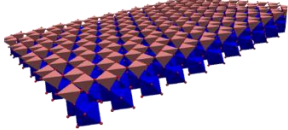
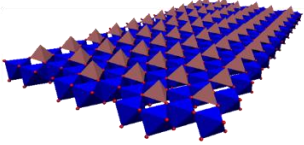
Empilement	2:1 TOT	1:1 TO	0,5:1 TO
Description	1 couche d'octaèdres liée à 2 couches de tétraèdres	Superposition entre 1 couche d'octaèdres et de tétraèdres	Tétraèdre isolés sur une couche octaédrique
			
Exemple	Pyrophyllite $\text{Si}/\text{Al} = 2$	Kaolinite $\text{Si}/\text{Al} = 1$	Imogolite $\text{Si}/\text{Al} = 0,5$

Figure 4 : Empilement et représentation de différents minéraux argileux.

Les imogolites naturelles ont été identifiées par Wada et *al.* comme des structures tubulaires présentant des diamètres interne et externe d'environ 0,8 nm et 2,0 nm respectivement.<sup>126</sup> Elles se composent d'une couche di-octaédrique d'aluminium (similaire à la gibbsite) et d'une couche tétraédrique de silicium liée par trois liaisons  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ . La couche d'aluminium présente des lacunes sur lesquelles les tétraèdres de silicium s'attachent. Dans cette disposition, la 4<sup>ème</sup> liaison du tétraèdre libre ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) pointe vers l'intérieur du nanotube après la courbure du matériau, (Figure 5). Cette courbure résulte de la différence de taille entre les lacunes de la couche octaédrique (2,9 Å) et le tétraèdre (2,6 Å) qui génère une contrainte asymétrique sur le feuillet induisant la courbure. Les surfaces interne et externe de l'imogolite sont ainsi recouvertes de groupements hydroxyles qui présentent un caractère hydrophile. La configuration particulière des atomes d'aluminium et de silicium isolés est connue sous le nom de structure locale de type imogolite (*Imogolite-like Local Structure ImoLS*).

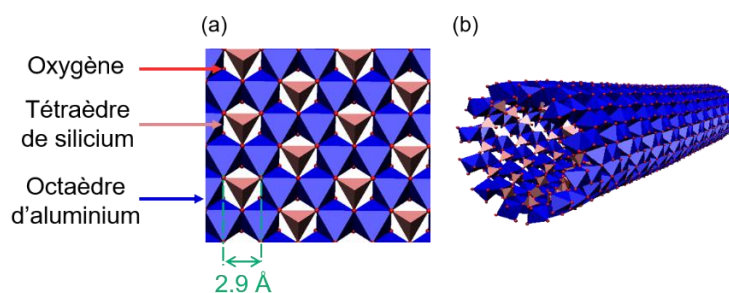
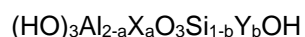


Figure 5 : Structure de l'imogolite (a) structure plane hypothétique et (b) structure tubulaire induite par la contraction de la surface accueillant les tétraèdres de silicium  $\text{SiO}_3\text{-OH}$ . Les images sont extraites de la thèse de Pignié et des articles de Picot *et al.* et Thill *et al.*<sup>36,127,128</sup>

Farmer *et al.* ont développé une méthode de synthèse de ces nanotubes dont les caractéristiques sont très proches de celles du matériau naturel : les diamètres interne et externe sont respectivement d'environ 1,2 nm et 2,4 nm.<sup>129</sup> Les nanotubes d'imogolite, qu'elles soient naturelles ou synthétiques (Imogolites OH), présentent une distribution monodisperse en diamètres, tandis que leur longueur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Les imogolites OH sont généralement préférées pour les études scientifiques en raison de la complexité du processus de purification de l'imogolite naturelle qui consiste entre autre à les séparer des composés organiques, des autres oxydes et aluminosilicates.<sup>130,131</sup>

## 2. Modification des imogolites

Il est possible d'envisager de nombreuses modifications d'une structure ImoLS. Par exemple, Alvarez-Ramirez *et al.* ont exploré théoriquement les substitutions possible à la fois dans la couche octaédrique et dans la couche tétraédrique avec une formule générique donnée par :<sup>132</sup>



Avec X pouvant être du gallium ; de l'indium ou du fer et Y pouvant être du germanium, de l'arsenic, du titane ou encore de l'étain. Les éléments X et Y remplacent partiellement ou totalement les atomes d'aluminium ou de silicium, respectivement.<sup>132</sup> Wada *et al.* montrent qu'il est possible de substituer de façon partielle ou complète le Si par du Ge.<sup>133</sup> Ces substitutions modifient par conséquent les caractéristiques du matériau. Les nouvelles imogolites obtenues sont structurellement identiques à l'imogolite OH, de même, elles conservent leur caractère externe-interne hydrophile en raison des groupements hydroxyle. Cependant elles diffèrent par un diamètre plus large.<sup>133</sup> Des substitutions partielles notamment par du fer dans la couche octaédrique semblent aussi possibles. Il semble toutefois que le seuil maximum de substitution isomorphe soit très bas ( $\leq 4\%$ ).<sup>134</sup> Enfin, plusieurs auteurs dont Bottero *et al.* ont également réussi à modifier la surface interne de l'imogolite.<sup>135,136</sup> Ils ont notamment synthétisé une imogolite modifiée dont la surface interne est totalement recouverte de groupements méthyle.<sup>136</sup> Dans la littérature, elle est appelée imogolite hybride ou imogolite méthylée (Imogolite  $\text{CH}_3$ ). Elles ont pour formule chimique :  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$ .

### 3. L'imogolite méthylée : un nanotube aluminosilicaté Janus interne-externe

#### a. Dimensions de l'imogolite hybride

Des mesures DRX montrent que la fonctionnalisation par des groupements Si-CH<sub>3</sub> change les dimensions de l'imogolite CH<sub>3</sub> (Figure 6). Les diamètres interne et externe sont d'environ 1,8 nm et 3,1 nm, contre 1,2 et 2,4 nm pour l'imogolite OH.<sup>136,137</sup>

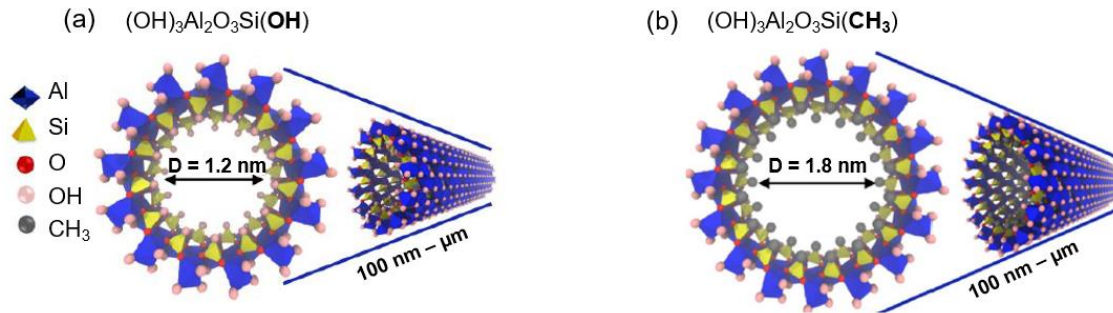


Figure 6 : Structure de l'imogolite (a) OH et (b) CH<sub>3</sub> (hybride). La figure est tirée de Liao et al.<sup>137</sup>

L'origine de ces différences de dimensions résulte de deux phénomènes. Tout d'abord un effet stérique des groupements méthyle internes intervient. Les rayons atomiques du carbone et de l'oxygène sont respectivement de 70 pm et de 60 pm. Ainsi les groupements méthyle sont plus encombrants que les groupements hydroxyle. De plus, l'électronégativité du groupe fonctionnel -CH<sub>3</sub> affecte la longueur des liaisons Si-O dans le tétraèdre.<sup>138,139</sup> Cette fonctionnalisation influence donc la relaxation des atomes, de même que l'absence d'un réseau de liaison hydrogène interne qui pourrait être à l'origine de la différence de courbure du nanotube.

#### b. Structure des imogolites hybrides

La morphologie des nanotubes est mise en évidence sur la Figure 7 par des images de microscopie électronique en transmission et par des analyses RMN-MAS <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al. Les images confirment la formation de structure tubulaire. Nous pouvons observer premièrement des nanotubes d'imogolite formant des fibres d'une centaine de nanomètre de longueur et, secondement des structures facettées (indiquées par des flèches noires) qui correspondent à des hydroxydes d'aluminium formés pendant la synthèse.<sup>140</sup>

Le spectre <sup>29</sup>Si montre un seul et unique pic à -42,6 ppm.<sup>136</sup> Celui-ci est caractéristique d'atomes de silicium en site tétraédrique liés à un atome de carbone et à trois autres atomes d'aluminium par des ponts oxygène.<sup>141,142</sup> Cette analyse est la preuve que tous les groupes Si-OH internes ont été remplacés par des groupes Si-CH<sub>3</sub>.<sup>136</sup> Le spectre RMN <sup>27</sup>Al met en évidence des atomes d'aluminium en coordinence 6 par un unique déplacement chimique à 5,9 ppm.<sup>136</sup> Ce spectre est similaire à celui de l'imogolite OH, ce qui signifie que la surface externe n'est pas affectée par la modification de la surface interne des nanotubes.<sup>136</sup>



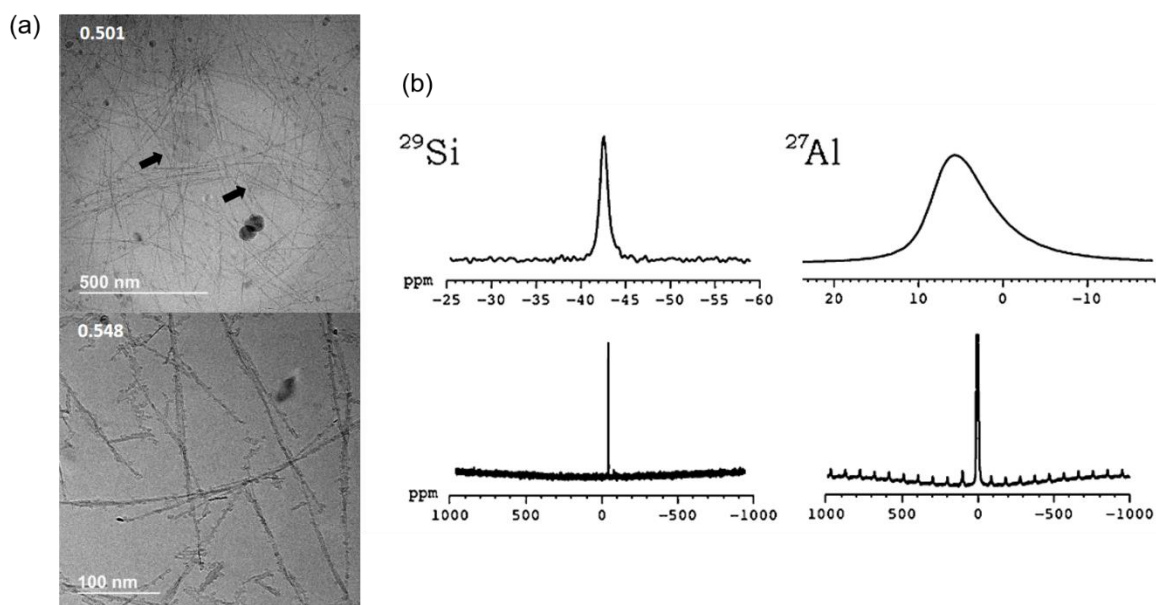


Figure 7 : (a) Imagerie de cryo-TEM d'imogolite hybride. Les flèches noires mettent en évidence les hydroxydes d'aluminium. Les images sont tirées des travaux de Picot et al.<sup>127</sup> (b) Spectres RMN-MAS à l'état solide des imogolites hybrides. Les spectres du haut sont des agrandissements des spectres du bas. La figure est extraite de Bottero et al.<sup>136</sup>

La présence de groupes méthyle liés à des atomes de silicium est également confirmée en IR (Figure 8). La région entre 4000–2800  $\text{cm}^{-1}$  est associée aux élongations des groupes hydroxyle et méthyle.<sup>136</sup> Les pics à 2970 et 2910  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux élongations asymétriques et symétrique des liaisons C–H connectées aux groupements Si–CH<sub>3</sub>.<sup>136,140</sup> De plus, le pic à 780  $\text{cm}^{-1}$  se réfère à l'élongation de la liaison Si–C et celui à 1270  $\text{cm}^{-1}$  est associé à la déformation des groupes méthyle.<sup>140</sup> Les autres bandes dans la région entre 1400 et 400  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent la structure de l'imogolite hybride. Le doublet localisé à 950/910  $\text{cm}^{-1}$  est associé à un mode d'étirement (élongation) de la liaison Si–O–Al caractéristiques de la structure tubulaire.<sup>125,143</sup>

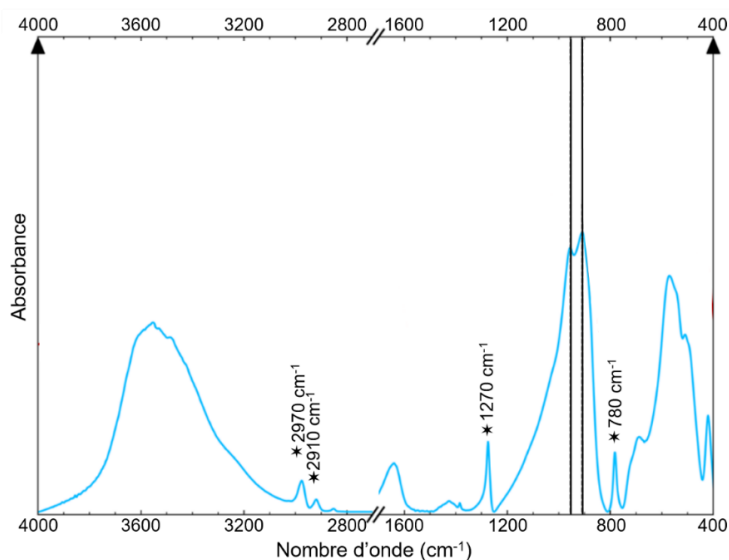


Figure 8 : Spectre IR de l'imogolite hybride. La figure est extraite de la thèse de Picot.<sup>125</sup>

### c. La cavité interne de l'imogolite hybride

L'analyse des diagrammes de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) couplée à un modèle de cylindres creux a mis en évidence une densité électronique (DE) de la cavité de l'imogolite hybride comprise entre 0 et  $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ . Cette valeur, inférieure à la DE de l'eau ( $0,33 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ) indique que la cavité n'est pas pleine d'eau dans tout son volume interne. À titre d'exemple, la DEI de la cavité hydrophile de l'imogolite OH est de  $0,33 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .<sup>144</sup>

La cavité de l'imogolite  $\text{CH}_3$  n'étant pas remplie de solvant, elle dispose potentiellement d'un volume accessible pour encapsuler de petites molécules. Cette possibilité a été étudiée par Amara *et al.*, Picot *et al.* et Nasi *et al.*<sup>35,105,144</sup> Les résultats sont présentés dans la suite du manuscrit.

#### i. Encapsulation de molécules organiques

La fonctionnalisation de la surface interne par des groupements méthyle permet d'envisager l'encapsulation de molécules organiques à l'intérieur des nanotubes dispersés dans l'eau. Amara *et al.* ont exploré cette caractéristique en piégeant un alcool (3-bromo-propan-1-ol *i.e* BRP) au sein de l'imogolite. La Figure 9 présente les courbes de diffusion de solutions d'imogolite méthylée auxquelles un volume croissant de BRP a été ajouté. La position du premier minimum des oscillations est liée à la DEI (un décalage vers les grands vecteurs de diffusion  $Q$  est associé à une augmentation de la DEI, *i.e* un remplissage de la cavité). Les auteurs ont démontré que l'imogolite hybride encapsule le BRP et à travers les mesures de DEI, ils ont pu calculer les quantités d'alcool piégées.

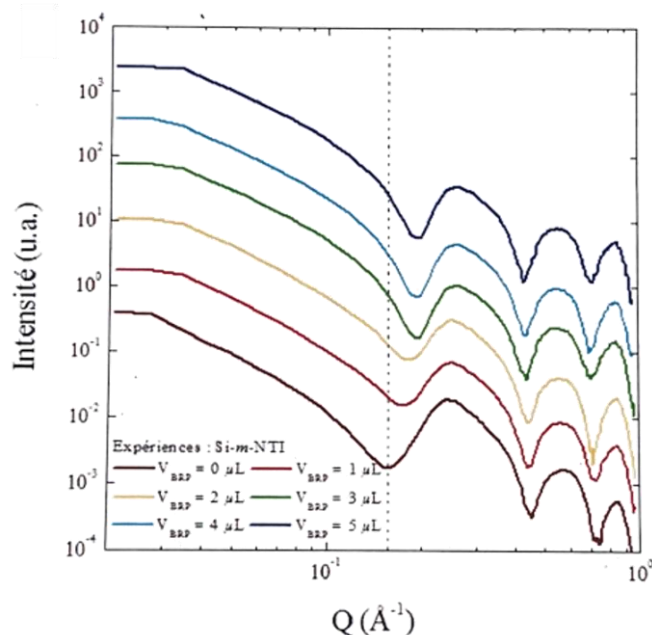


Figure 9 : Diagrammes de diffusion de RX aux petits angles suspensions aqueuses d'imogolites hybrides après l'ajout de BRP (volumes indiqués sur le graphique). Les courbes expérimentales sont décalées verticalement. La ligne en pointillés est l'indication du 1<sup>er</sup> minium d'intensité pour la courbe de référence (imogolite sans BRP). La figure est extraite de Amara *et al.*<sup>144</sup>

D'autres molécules telles que le Rouge de Nil (NR) ont été étudiées.<sup>125,145</sup> Il s'agit d'un colorant hydrophobe solvatochromique, ce qui signifie que ses propriétés optiques changent en fonction de la

polarité de son environnement. L'encapsulation du Rouge de Nil dans la cavité de l'imogolite a été mise en évidence par une technique d'extraction liquide-liquide. Pour cela, une phase organique de dodécane contenant le colorant a été mise en contact avec une phase aqueuse contenant ou non les imogolites (OH et CH<sub>3</sub>). Les résultats sont reportés sur la Figure 10. À l'instant t = 0, le dodécane apparaît jaune (environnement apolaire) avec un pic d'absorption maximal situé à 491 nm (Figure 10 b). Après plusieurs jours d'agitation, aucun transfert n'a été observé dans les phases organiques en contact avec l'eau ou avec une suspension d'imogolite OH hydrophile. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas d'adsorption significative du colorant sur la surface extérieure de l'imogolite. En revanche, la suspension d'imogolite hybride s'est colorée en rose et la phase organique est devenue incolore. Ce résultat prouve que le Rouge de Nil a été transféré par extraction liquide-liquide de la phase organique vers la suspension aqueuse d'imogolite hybride. Des mesures SAXS confirment que ce transfert s'accompagne d'une augmentation de la DEI ce qui prouve que le NR est encapsulé dans la cavité interne des nanotubes.<sup>125</sup>

En somme, la fonctionnalisation de la surface interne du nanotube par des groupements méthyle permet d'acquérir une double affinité hydrophile/hydrophobe avec une surface externe hydrophile (Al–OH–Al) et une surface interne hydrophobe (Si–CH<sub>3</sub>). Les imogolites hybrides offrent ainsi la possibilité de stabiliser et d'encapsuler des molécules organiques au sein de leur cavité tout en restant dispersables en solution aqueuse. Dans le prochain paragraphe, nous calculons la quantité maximale de composés liquides pouvant être piégés dans la cavité de l'imogolite hybride.

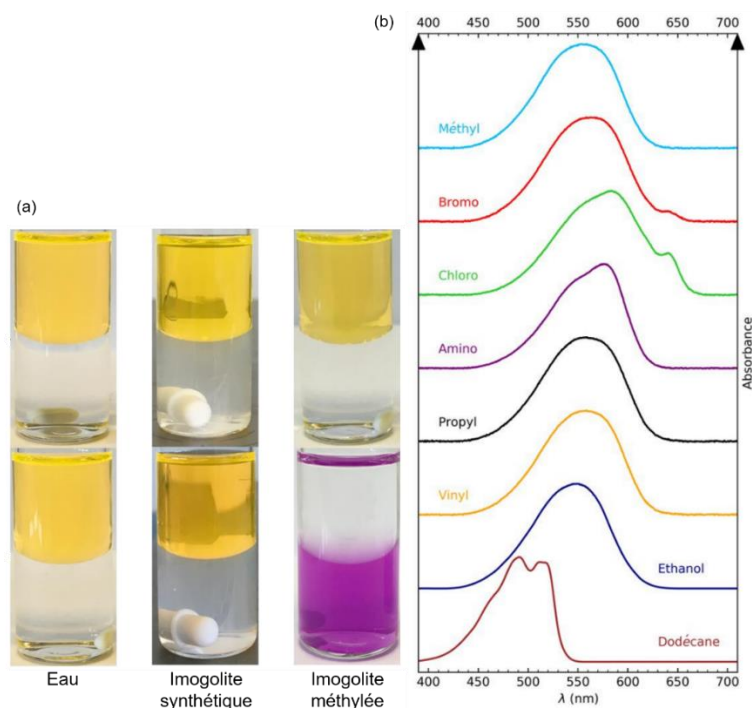


Figure 10 : (a) Extraction liquide-liquide du Rouge de Nil d'une phase organique de dodécane vers une phase aqueuse. (b) Spectres d'absorption du Rouge de Nil dans des nanotubes d'imogolites fonctionnalisés. Le spectre du colorant dans le dodécane est aussi donné. Les figures sont tirées de la thèse de Picot.<sup>125</sup>

## ii. Calcul du volume de la cavité interne de l'imogolite hybride

Comme énoncé précédemment, les imogolites hybrides sont utilisées pour stabiliser des composés organiques au sein de leurs cavités et par leurs bords hydrophobes. Dans le cadre de la thèse, nous souhaitons encapsuler des huiles, telle que l'hexadécane. Or, quelle quantité d'huile peut être encapsulée dans un nanotube d'imogolite hybride ? Si l'on considère un rayon interne de nanotube de 0,93 nanomètre et une hauteur (longueur) moyenne de 290 nm, déterminée par des mesures de viscosimétrie (Chapitre 2, page 84), le volume d'un nanotube par unité de longueur est donné par l'équation (Éq. 1) :

$$\text{Soit : Masse imogolite} = \frac{\text{Motif par unité} \times L_{\text{imogolite}} \times M_{\text{imogolite}}}{\delta_{\text{imogolite}} \times N_a}$$

$$\text{Soit Volume}_{\text{imogolite hybride}} = \pi \times r_{\text{imogolite}}^2 \times h_{\text{imogolite}}$$

avec « motif par unité », le nombre de motif d'imogolite hybride par anneau (Figure 11) égal à 16.<sup>125</sup>

$M_{\text{imogolite}}$ , la masse molaire d'un motif d'imogolite hybride  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3) = 196,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\delta_{\text{imogolite}}$ , la demi-période de l'imogolite hybride dans la longueur :  $\delta = 4,36 \text{ \AA}$

$$\text{Alors : Volume}_{\text{imogolite hybride}} \text{ par unité de masse} = \frac{\pi \times r_{\text{imogolite}}^2 \times \delta_{\text{imogolite}} \times N_a}{\text{Motif par unité} \times M_{\text{imogolite}}} \quad \text{Éq. 1}$$

$$\text{Volume}_{\text{imogolite hybride}} \text{ par unité de masse} = 227 \text{ \mu L} \cdot \text{g}^{-1}$$

Le volume maximal de liquide pouvant être encapsulé dans une imogolite hybride est de  $227 \text{ \mu L}\cdot\text{g}^{-1}$ .

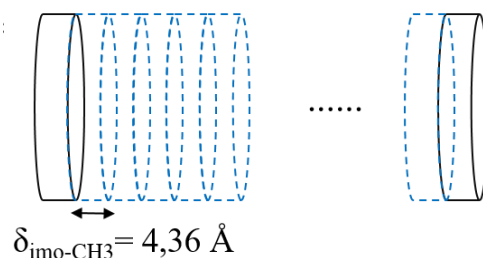


Figure 11 : Les cylindres en pointillé représentent des anneaux d'imogolite hybride. La figure est adaptée de la thèse de Picot.<sup>125</sup>

La cavité des imogolites hybrides ne piège pas beaucoup de liquide, cependant avec la double caractéristiques hydrophile/hydrophobe, elles peuvent stabiliser des émulsions de l'ordre de 10 à 20 %<sub>ovv</sub> de liquide.<sup>146,147</sup> Dans la dernière partie, on s'intéresse donc à la stabilisation par Pickering des huiles dans les imogolites hybrides.

## iii. Stabilisation des émulsions

Nous venons de présenter plusieurs travaux qui montrent que plusieurs molécules (alcools, des solvants et des colorants) ont été introduites avec succès à l'intérieur de la cavité hydrophobe de l'imogolite hybride (Imo-CH<sub>3</sub>). Ainsi, lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'huile, les nanotubes Imo-CH<sub>3</sub> se remplissent d'huile.<sup>35,105,145,148</sup> Ces interactions avec les phases hydrophobes ont motivé des expériences pour leur utilisation dans la stabilisation d'émulsion. La capacité de ces nanotubes Janus interne/externe à stabiliser une émulsion a été explorée de manière limitée pour la première fois par Picot

et *al.* (Figure 12)<sup>35</sup> Cependant, le mécanisme de stabilisation n'a pas été clairement établi. Nous n'avons pas connaissance de travaux supplémentaires sur cette stabilisation. C'est le sujet du chapitre 2.

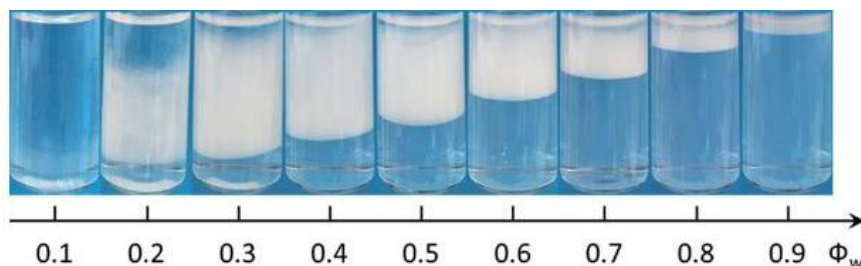


Figure 12 : Émulsions entre les imogolites méthylées et l'hexadecane. Les photos sont capturées une semaine après l'agitation. Image tirée de Picot et *al.*<sup>35</sup>

Pour appréhender les résultats du chapitre 2, les définitions et les caractéristiques principales des émulsions de Pickering sont présentés.

## VI. Les émulsions de Pickering

### 1. Généralités

La formation d'une émulsion consiste à disperser deux milieux non miscibles, par exemple de l'huile dans une phase aqueuse pour atteindre un état métastable. Ce procédé de dispersion de l'huile dans l'eau est limité par la valeur élevée de la tension interfaciale entre les deux phases ( $\sim 52 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ).<sup>149</sup> L'énergie libre de formation des gouttes est dominée par la tension interfaciale  $\gamma$ , liée à la création d'interface de surface  $A$  :  $\gamma\Delta A$  (avec  $\Delta A$ , la différence entre les interfaces non miscibles). La formation des gouttes requiert une énergie élevée dépendante du gradient de pression de Laplace ( $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ ). Il existe donc différentes stratégies pour formuler les émulsions et les stabiliser cinétiquement. L'utilisation de tensioactifs ou de polymères permet d'abaisser la tension interfaciale pour disperser de l'huile dans une phase aqueuse.<sup>150,151</sup> L'ajout de polymères permet d'augmenter les répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes pour former une barrière d'énergie à la coalescence. Enfin, les propriétés rhéologiques globales de la phase continue peuvent être modifiées en changeant par exemple, la concentration de l'émulsifiant.<sup>152–156</sup> Parmi les différentes stratégies, une autre voie de formulation qui permet de stabiliser les émulsions est basée sur l'adsorption de particules à l'interface eau-huile : par cette méthode, des émulsions dites de Pickering sont obtenues.<sup>157–159</sup> La particularité de ces systèmes, par rapport aux émulsions standards, réside dans le fait qu'ils ne nécessitent pas l'utilisation de tensioactifs pour maintenir leur métastabilité. Cela fait des émulsions de Pickering un système attractif pour différentes applications, où les tensioactifs auraient des effets indésirables tels que : une toxicité potentielle, des effets irritants, des modifications de propriété du matériau et un mauvais impact environnemental lorsque des composés polluants sont utilisés.<sup>160–162</sup>

## 2. La stabilité des émulsions

La stabilité des émulsions de Pickering provient de l'adsorption des particules solides aux interfaces eau-huile des gouttes, qui créent un film dense de particules adsorbées pratiquement irréversible.<sup>157,163</sup> C'est le mouillage partiel par l'eau et l'huile des particules qui induit une forte adsorption des particules à l'interface. Cette adsorption sous forme d'énergie  $\Delta_{ads}$  a été étudiée par Chevalier et al.<sup>157</sup> est décrite par (Éq.2):

$$\Delta_{ads} = -\pi \times R^2 \times \gamma_{h-e} \times (1 + \cos(\theta)) \text{ pour } \theta > 90^\circ \quad \text{Éq.2}$$

Avec,  $R$ , le rayon de la goutte,  $\gamma$  la tension interfaciale et  $\theta$ , l'angle de contact entre les deux milieux.

L'adsorption est plus forte pour un angle de contact à l'interface supérieur à  $90^\circ$  car cela correspond au maximum de stabilité des émulsions selon Binks et al.<sup>163</sup> Ainsi, dans ces conditions à l'interface eau-huile ( $\gamma = 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), Chevalier et al. ont montré que l'énergie d'adsorption des nanoparticules solides et sphériques est supérieure à l'énergie thermique  $kT$  ( $4000kT$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Par conséquent, l'adsorption des nanoparticules à l'interface est quasiment irréversible.<sup>157,164,165</sup> Ceci conduit à une métastabilité durable des émulsions et à des propriétés intéressantes telles que la coalescence arrêtée où la taille moyenne des gouttes émulsifiées est essentiellement contrôlée par la concentration initiale de nanoparticules.<sup>166,167</sup> Ainsi, la stabilité est largement influencée par le choix des particules stabilisantes. Leurs caractéristiques : nature chimique, structure cristalline, taille, forme, organisation à l'interface, concentration, mouillabilité, jouent un rôle sur le maintien de l'équilibre entre les phases non miscibles

### a. Organisation des particules

Il existe deux arrangements principaux des particules autour de l'interface eau-huile :

- l'interface est partiellement recouverte de particules ;
- l'interface est totalement recouverte de particules.

Ces arrangements sont quantifiés par le taux de couverture qui définit également la compacité des particules à l'interface. L'adsorption partielle des particules présente la particularité de laisser une interface non recouverte. Ainsi, les gouttes sont susceptibles de flocculer. Il s'agit d'un phénomène qui se produit lorsque les gouttes dispersées dans une phase continue commencent à se regrouper et à former des agrégats ou des amas sans présenter de rupture du film stabilisant l'interface. Les gouttes perdent leur dispersion homogène dans la phase continue mais conservent leur individualité. La floculation peut entraîner une diminution de la stabilité et de l'homogénéité de l'émulsion.

L'adsorption totale des particules à l'interface conduit à une meilleure stabilité et à une homogénéité au sein de l'émulsion. En effet, les particules sont positionnées autour de l'interface sous la forme d'une mono ou multi-couche mais aussi sous la forme de pont entre les particules.<sup>168-171</sup>

Ainsi, la stabilité des émulsions de Pickering dépend de l'organisation des particules à l'interface. Celles-ci peuvent former une dispersion macroscopiquement homogène ou alors un mélange hétérogène. Ce dernier cas est caractérisé par un déphasage de l'émulsion induit par des mécanismes de coalescence ou de mûrissement d'Oswald.

## b. Coalescence

Pawar *et al.* ont montré que le mécanisme de coalescence est lié à la concentration massique des particules dans l'émulsion.<sup>167,172</sup> En effet, si cette concentration est suffisamment importante pour atteindre le taux de couverture de surface critique autour de la goutte, alors la coalescence est bloquée. En revanche, pour des concentrations plus faibles que la concentration critique, la coalescence des gouttes peut se produire. Le mécanisme de coalescence des émulsions est un phénomène qui repose sur la rupture du film de la phase continue séparant deux gouttes. Cette rupture entraîne la création d'un canal dans le film liquide, qui lorsqu'il atteint une taille critique ( $r$ ) (Figure 13), devient instable et croît jusqu'à la fusion des deux gouttes pour former une seule goutte dont la forme se relaxe pour atteindre un taux de couverture critique de nanoparticules à l'interface (Figure 14 a).<sup>170</sup> Il s'agit de la coalescence limitée.

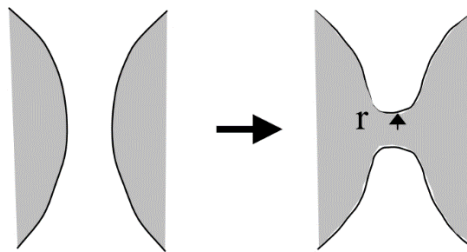


Figure 13 : Processus de coalescence par la formation d'un canal de diffusion du liquide. La figure est extraite de la thèse de Arditty.<sup>173</sup>

Il existe un autre type de coalescence qui est la coalescence arrêtée. Après la coalescence des gouttes, celles-ci migrent à l'interface et adoptent un comportement solide qui empêche la relaxation des gouttes vers une forme sphérique (Figure 14 b et c). Les particules s'adsorbent et s'organisent aux interfaces des gouttes pour stabiliser et former des ponts de particules conduisant à la déformation des gouttes.<sup>174</sup>

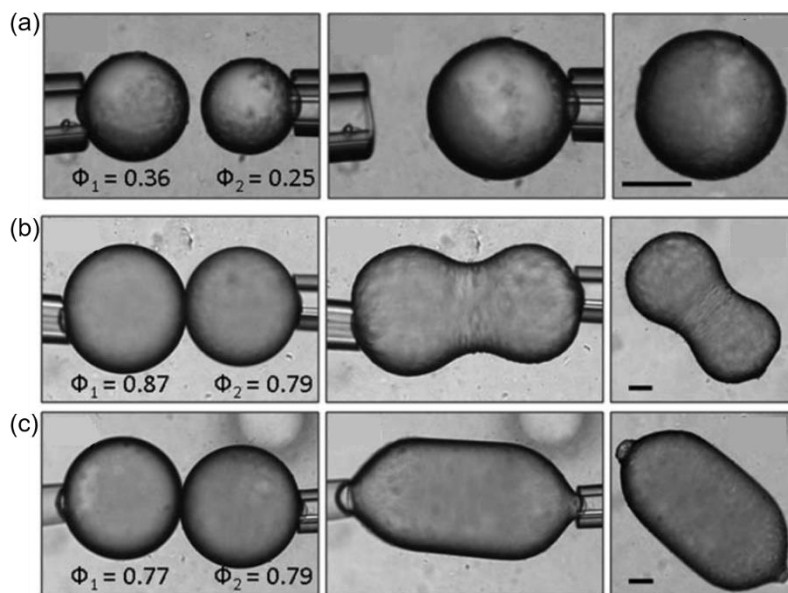


Figure 14 : Coalescence (a) totale et (b,c) arrêtée des gouttes d'émulsion de Pickering (hexadecane/particule de silice (1,5  $\mu\text{m}$  de diamètre). La barre d'échelle est de 50  $\mu\text{m}$ . La figure est extraite de Pawar *et al.*<sup>167</sup>

### c. Mûrissement d'Oswald

Le mûrissement d'Oswald est un phénomène qui entraîne la destabilisation des émulsions de façon irréversible. En raison de la différence de pression de Laplace entre des gouttelettes de diamètres différents, il se produit une migration des molécules constituant les plus petites gouttes à travers la phase continue, en direction de la goutte de plus grande taille. La pression de Laplace est donnée par l'équation 3 :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2 \times \gamma}{R} \quad \text{Éq.3}$$

où  $\Delta P$  est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte (Pa),  $\gamma$  la tension superficielle (en N.m-1),  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbures principaux de la goutte (en m) et  $R$  le rayon moyen.

Une grande différence de pression signifie que les gouttes vont tendre vers une forme sphérique pour minimiser les énergies de surface. Pour une pression plus grande à l'intérieur des petites gouttes, elles auront tendance à disparaître au profit des grosses gouttes. Ce phénomène dépend de la solubilité des molécules constituant les gouttes dans la phase continue.

Selon les travaux de Binks et *al.* les phénomènes de mûrissement d'Ostwald, tout comme les phénomènes de coalescence et de floculation, sont dépendants de la concentration en particule dans la phase continue.<sup>175</sup> Par rapport aux émulsions standards, les émulsions de Pickering sont des systèmes dispersés qui présentent une grande métastabilité des gouttes grâce à l'utilisation de particules stabilisantes à l'interface entre les deux milieux non miscibles. La formulation d'émulsions de Pickering est donc intéressante dans le cadre de ces travaux pour former des matériaux composites compatibles avec des matrices cimentaires.

Nous avons décrit le matériau argileux utilisé pour répondre à la problématique de la thèse, maintenant, il reste à décrire la matrice de conditionnement utilisée pour immobiliser l'hexadécane. Nous nous intéressons au ciment Portland, son processus d'hydratation, les produits formés ainsi que la microstructure d'une pâte de ciment Portland durcie.

## VII. Le ciment Portland

Le ciment est défini comme un liant hydraulique, ce qui signifie qu'il durcit après gâchage avec l'eau.<sup>176</sup> Le mélange entre l'eau et le ciment (pâte de ciment), fait prise après un temps minimal et se solidifie dans le temps en mettant en jeu des réactions d'hydratation. Après durcissement, il conserve sa résistance sous eau.

Le ciment est constitué d'une large variété d'oxydes (Tableau 5) et il n'est pas rare que les formules chimiques apparaissent complexes à mesure que le nombre de constituant augmente. Pour simplifier le nom des phases, les cimentiers ont mis en place une notation basée sur l'initiale de l'élément oxydé. Les notations reprises dans le manuscrit sont les suivantes :



Tableau 5 : Notations cimentaires des oxydes.

Phase	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Notation	C	S	A	F	H	$\bar{C}$	$\bar{S}$

Ainsi, une phase de silicate tricalcique, de composition : 3 CaO.SiO<sub>2</sub> s'écrira : C<sub>3</sub>S.

Le ciment Portland est principalement constitué de clinker.<sup>177</sup> Il s'agit d'un mélange d'argile et de calcaire chauffé à 1450°C puis broyé après une trempe.<sup>178</sup> Quatre composés anhydres entrent dans la composition du clinker : des phases de silicates de calcium et des phases d'aluminates de calcium. Elles sont répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Phases anhydres présentes dans le clinker du ciment Portland.

Nom	Formule chimique	Nomenclature	Proportion dans le ciment (% <sub>m</sub> ) <sup>179</sup>
Silicate tricalcique	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> (3 CaO·SiO <sub>2</sub> )	C <sub>3</sub> S	50 à 65%
Silicate dicalcique	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2 CaO·SiO <sub>2</sub> )	C <sub>2</sub> S	15 à 30%
Aluminate tricalcique	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (3 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C <sub>3</sub> A	5 à 15%
Alumino-ferrite tétracalcique	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C <sub>4</sub> AF	5 à 10 %

Du sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) est ajouté au clinker (environ 3 à 5 %<sub>m</sub>) afin de ralentir la cinétique d'hydratation des aluminates de calcium et d'améliorer l'ouvrabilité du matériau à l'état frais.<sup>59,180</sup> Cette composition est associée au ciment Portland de type CEM I selon la norme NF EN 197-1.<sup>176</sup> Il s'emploie en particulier pour la fabrication du béton armé et précontraint.<sup>177</sup>

Dans le cadre de la thèse, le ciment Portland CEM I et sa phase principale, le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) seront utilisés.

## 1. Mécanismes en jeu lors de l'hydratation des phases anhydres du ciment Portland

### a. Hydratation du ciment : le rapport massique eau/ciment (E/C)

Une pâte cimentaire est préparée par mélange de la poudre anhydre de ciment à de l'eau. Un paramètre de formulation important est le rapport E/C de la masse d'eau à celle du ciment. Il influence nombre de propriétés à l'état frais (rhéologie, stabilité...) comme à l'état durci (porosité, résistance mécanique, perméabilité avec des effets antagonistes), de sorte qu'il doit faire l'objet d'un compromis (Tableau 7).

Tableau 7 : Influence du rapport E/C sur les propriétés d'une pâte de ciment

Propriété	Effet d'une augmentation de E/C
<b>État frais</b>	
Fluidité	Augmentation
Stabilité	Risque de ségrégation/ressuage
Temps de prise	Augmentation
<b>État durci</b>	
Porosité	Augmentation
Résistance mécanique	Diminution
Retrait d'autodessiccation	Diminution
Perméabilité	Augmentation
Résistance à la lixiviation	Diminution

Le mélange entre l'eau et le ciment sera considéré comme optimisé s'il possède les caractéristiques suivantes :

- une teneur en eau suffisante pour hydrater le ciment sans présenter d'eau exsudée en surface (ressuage) qui pourrait induire un excès de porosité voire une séparation de phase durant la prise qui serait dommageable pour les propriétés mécaniques et la durabilité du ciment ;
- une fluidité pour permettre l'écoulement de la pâte cimentaire ;
- une homogénéité de composition ;
- un temps de prise plus long que le procédé de formulation (mélange des constituants, mise en forme).

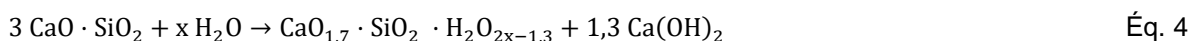
#### b. Dissolution et précipitation des phases anhydres

Le mélange de la poudre de ciment avec l'eau induit des réactions de dissolution des phases anhydres et de précipitation des phases hydratées qui sont à l'origine de la cohésion du matériau cimentaire.<sup>179</sup> Nous décrivons dans la suite ces réactions pour les quatre phases constitutives du clinker.

##### i. Silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) et bicalcique (C<sub>2</sub>S)

Le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S, 3 CaO.SiO<sub>2</sub>) possède sept polymorphes (trois phases tricliniques, trois phases monocliniques et une phase rhomboédrique). Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S, 2 CaO.SiO<sub>2</sub>) en possède cinq.<sup>181</sup> Le C<sub>3</sub>S, composé majoritaire dans le ciment anhydre, et le C<sub>2</sub>S sont des constituants essentiels puisqu'ils forment en présence d'eau les principaux produits d'hydratation du ciment. Leur hydratation produit deux hydrates : un silicate de calcium hydraté (CaO)<sub>m</sub>.SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>, noté C-S-H dans la notation cimentaire et dont la stœchiométrie est variable, ainsi que l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> (Portlandite) et noté CH. L'hydratation du C<sub>2</sub>S n'est pas détaillée car elle conduit aux mêmes hydrates que celle du C<sub>3</sub>S mais avec une cinétique (quand les deux phases coexistent) et une stœchiométrie différente.<sup>177,181</sup>

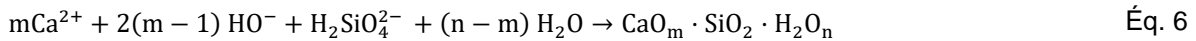
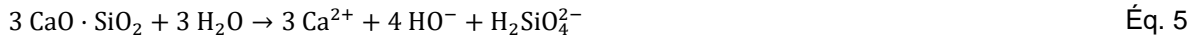
L'équation bilan 4 décrit la réaction d'hydratation du C<sub>3</sub>S avec la formation de C-S-H et de portlandite.



Le produit de solubilité (log K) est de 73,87 pour le C<sub>3</sub>S et le C<sub>2</sub>S à 25°C.<sup>182,183</sup>

Et de -17,37 pour le C<sub>2</sub>S :  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}_{1,7} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{2x-1,3} + 0,3 \text{Ca(OH)}_2$

L'équation 5 résulte de la dissolution des grains de C<sub>3</sub>S dès le gâchage avec l'eau. Elle permet le passage en solution des ions hydroxyde (HO<sup>-</sup>), calcium (Ca<sup>2+</sup>) et silicate (H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). La solution aqueuse devient rapidement sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté qui précipite (Éq. 6).



Au cours des premiers instants d'hydratation, les phases C-S-H précipitent.<sup>177</sup> En se dissolvant, le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) libère plus d'ions calcium et hydroxyde que le C-S-H n'en consomme. Par conséquent, la solution interstitielle continue à s'enrichir en calcium et devient sursaturée par rapport à la Portlandite qui précipite (Éq. 7) :<sup>59</sup>



Les mécanismes de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates se poursuivent ensuite de façon simultanée au cours de la réaction.<sup>184</sup> La Figure 15 présente les étapes de dissolution et de précipitation d'un silicate calcique (C<sub>3</sub>S ou C<sub>2</sub>S).

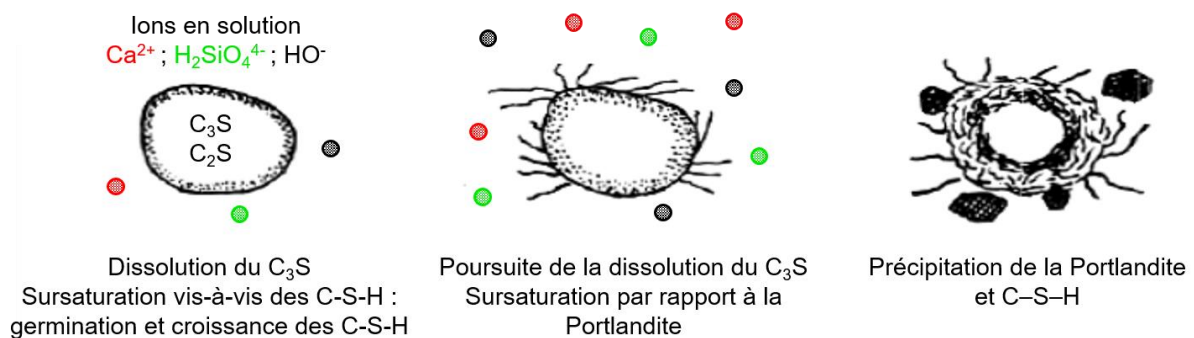
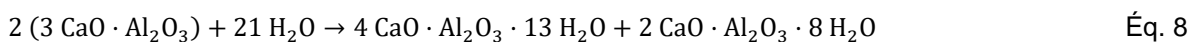


Figure 15 : Dissolution et précipitation d'un grain de C<sub>3</sub>S. La figure est tirée et adaptée de la thèse de Davidenko.<sup>185</sup> La dissolution du grain entraîne la libération des ions. Dès les premiers instants d'hydratation, la solution est sursaturée par rapport aux C-S-H il y a nucléation des C-S-H à la surface du grain. La dissolution se poursuit jusqu'à que saturation de la solution par rapport à la portlandite qui précipite.

## ii. L'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A) et de l'alumino-ferrite tétracalcique (C<sub>4</sub>AF)

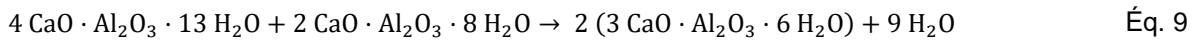
Le C<sub>3</sub>A (3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) existe sous forme cubique ou orthorhombique et le C<sub>4</sub>AF (4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous forme orthorhombique. L'hydratation du silicate tricalcique (C<sub>3</sub>A) mène à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium et de phases à base hexagonale thermodynamiquement d'aluminates de calcium hydratés instables (Éq. 8) : l'aluminate tétracalcique hydraté (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) et l'aluminate dicalcique hydraté (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>).



Notation cimentière du  $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  : C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>

Notation cimentière du  $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  : C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>

Les phases instables sont par la suite dissoutes pour former une phase cubique stable (Éq. 9), l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ ). Il s'agit de la phase finale vers laquelle la dissolution et la précipitation du  $C_3A$  doit tendre en l'absence de constituant supplémentaire.



La Figure 16 présente les étapes de dissolution et de précipitation de l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ).

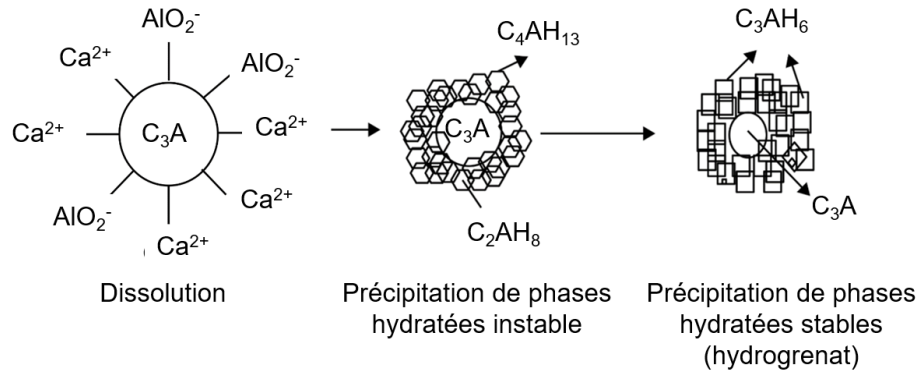
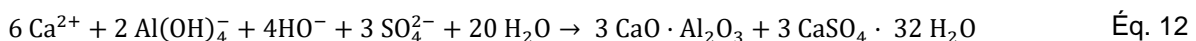
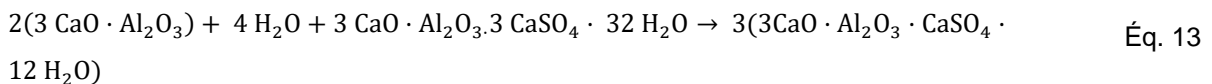


Figure 16 : Dissolution et précipitation d'un grain de  $C_3A$ . La figure est adaptée de Zhao et al.<sup>186</sup>

L'aluminate tricalcique présente une réactivité supérieure à celles des silicates de calcium qui engendre un raidissement rapide du matériau. L'ajout de sulfate de calcium (gypse, anhydrite) à la formulation initiale du ciment permet de temporiser ce phénomène de prise rapide en influençant la nature des produits d'hydratation issus des réactions de dissolution des phases aluminate.<sup>177</sup> La dissolution du silicate tricalcique ( $C_3A$ ) en présence de sulfate de calcium (Éq. 10 et 11) entraîne la précipitation de l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) (Éq. 12), autour des grains anhydres pour réguler la prise.<sup>184</sup>



La précipitation de l'ettringite prend fin quand la concentration en sulfate dans la solution interstitielle diminue par épuisement du sulfate de calcium. La diminution de la concentration en sulfates rend les phases d'ettringite instables, ce qui les conduit à se dissoudre au profit d'une nouvelle phase hydratée moins riche en sulfates : le monosulfoaluminate de calcium ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) (Éq. 13).



L'alumino-ferrite tétracalcique  $C_4AF$ , quant à lui, est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule  $C_2(A_xF_{1-x})$  pour  $x$  compris entre 0 et 0,7 ( $A$  : aluminium et  $F$  : fer). Son mécanisme d'hydratation est analogue à celui du  $C_3A$ , mais les réactions sont plus lentes. En présence d'eau, il forme les hydrates  $C_2(A,F)H_8$  et  $C_4(A,F)H_{13}$  (avec  $(A,F) = (A_x,F_{1-x})$ ) qui évoluent en une phase thermodynamiquement stable  $C_3(A,F)H_6$ . En présence de sulfate de calcium, il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite et au monosulfoaluminate.

## iii. Schéma simplifié de l'hydratation du ciment Portland CEM I

Le passage d'un ciment Portland CEM I anhydre (clinker, sulfate de calcium et filler) à une pâte hydratée en terme de composition des phases est présenté de façon simplifiée sur la Figure 17.

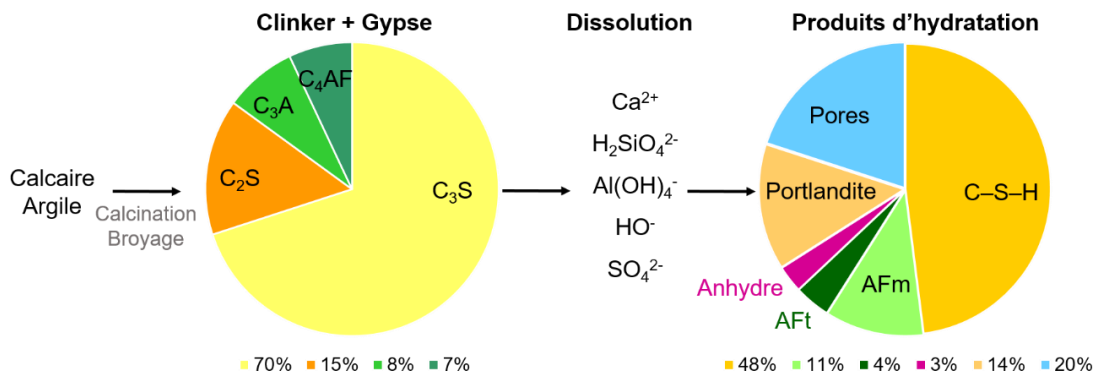


Figure 17 : Le ciment Portland CEM I, du cru au ciment hydraté. Les teneurs en phases anhydres sont des exemples ; en fonction de la composition du ciment elles peuvent être supérieures ou inférieures et influencer la proportion des phases hydratées. Figure adaptée de la thèse de De Noifontaine et du MOOC « Cement chemistry ». <sup>179,181</sup>

## c. Chaleur de réaction du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland dégage de la chaleur au jeune âge du fait des réactions exothermiques de dissolution des espèces anhydres ; la contribution de la précipitation des phases hydratées est faible. <sup>59,187</sup>

La chaleur dégagée par l'hydratation à 20°C est d'environ 517 J·g<sup>-1</sup> et 262 J·g<sup>-1</sup> pour le C<sub>3</sub>S et du C<sub>2</sub>S respectivement. <sup>188,189</sup> Pour le C<sub>3</sub>A, elle est de 1144 J·g<sup>-1</sup> contre 725 J·g<sup>-1</sup> pour le C<sub>4</sub>AF. <sup>188,190</sup> Les flux de chaleur et la chaleur cumulée produits par l'hydratation sont étudiés par microcalorimétrie isotherme. Cette technique renseigne sur le déroulement de l'hydratation et permet de comparer les cinétiques d'hydratation de différents ciments. La Figure 18 montre la courbe d'évolution du flux de chaleur pour une pâte de ciment Portland. <sup>191</sup>

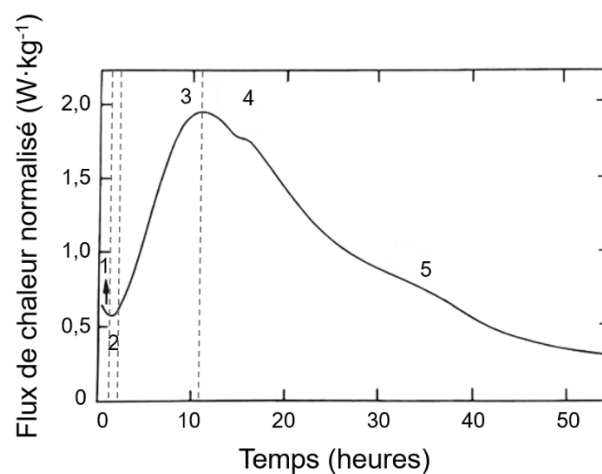


Figure 18 : Mesure par microcalorimétrie isotherme à 20°C du flux chaleur produit par une pâte de ciment Portland (E/C : 0,5), d'après Pratt et Ghose. <sup>191</sup>

Nous pouvons identifier cinq pics :

- 1 : mouillage des grains, dissolution initiale des phases anhydres et germination des premiers hydrates (C-S-H) ;<sup>59</sup>

Le flux de chaleur diminue, indiquant un ralentissement des réactions. Cet effet résulte de l'élévation des concentrations en calcium et hydroxyde de l'eau de gâchage accompagnant la dissolution des phases cimentaires.<sup>184</sup>

- 2 : période d'inertie thermique pendant laquelle les réactions précédentes de dissolution et de précipitation se poursuivent lentement, le dégagement de chaleur est faible ;<sup>177</sup>
- 3 : période d'accélération caractérisée par une augmentation du flux de chaleur du fait de la précipitation des hydrates (C-S-H et Portlandite), principalement par réaction du silicate tricalcique ;<sup>177,191</sup>

Durant cette période, la vitesse de précipitation des phases hydratées est supérieure à celle de la dissolution.

- 4 : épaulement vers 16 heures est associé à une dissolution renouvelée du C3A et à la précipitation d'ettringite ;<sup>59</sup>

La décélération de l'hydratation a commencé, les hydrates déjà formés continuent de croître et de remplir la porosité du ciment, ainsi la densité de la pâte cimentaire augmente et le matériau se solidifie.

- 5 : second épaulement plus large vers 35 heures, associé à l'hydratation de la phase ferrite et/ou à la conversion des phases AFt en phase AFm.<sup>59</sup>

Les réactions se poursuivent pendant plusieurs mois, tant que de l'eau est disponible, mais avec des vitesses fortement diminuées. Elles conduisent à un durcissement progressif du matériau.<sup>190</sup>

## 2. Produits d'hydratation du ciment Portland

### a. Les C-S-H (Silicate de calcium hydraté)

Une phase C-S-H est une phase hydratée nanocristalline qui se forme au fur et à mesure de l'hydratation.<sup>192,193</sup> Elle est le constituant majoritaire dans une pâte de ciment Portland hydratée, et est responsable de la cohésion du matériau.

#### i. La stœchiométrie et les variétés de C-S-H en fonction de la concentration en calcium

La stœchiométrie du C-S-H, définie par les rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , dépend de plusieurs facteurs, tels que la température et la concentration en calcium et silicium en solution.<sup>193</sup> Plus la concentration en calcium est importante (ou plus celle du silicium est faible), plus le rapport Ca/Si des C-S-H est élevé (Figure 19).

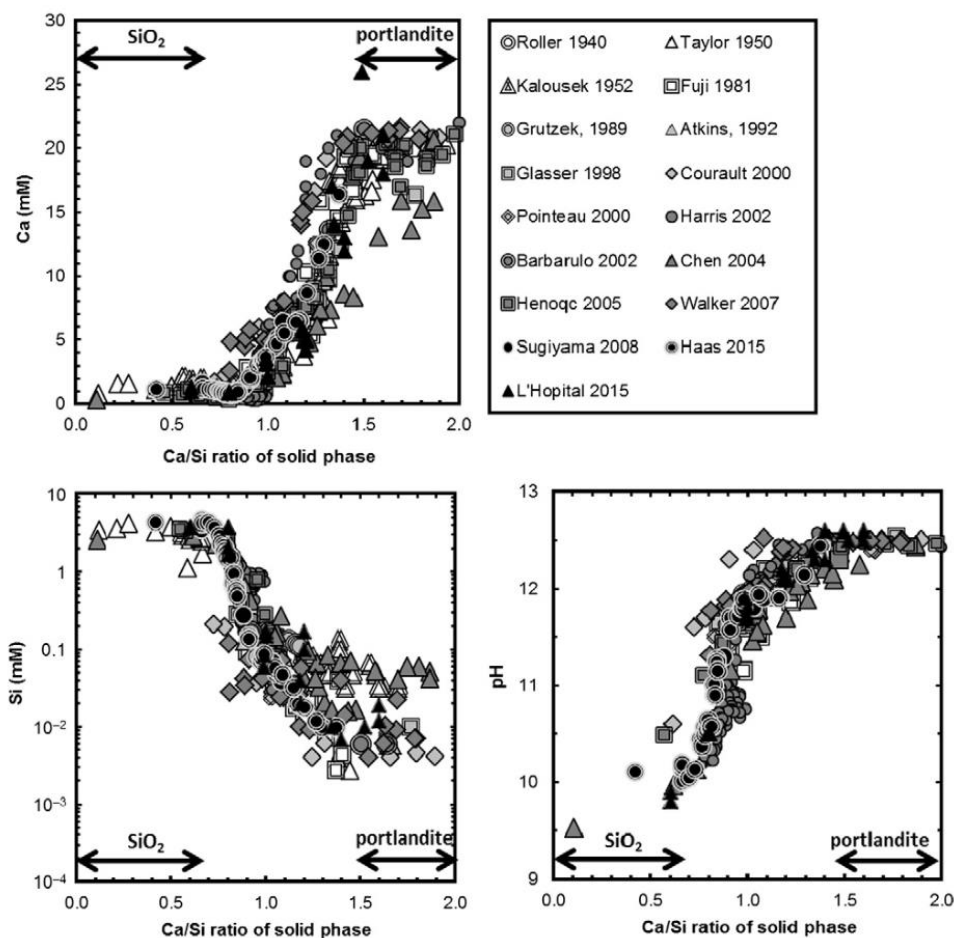


Figure 19 : Évolution du rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  des C-S-H en fonction de la concentration en calcium et en silicium. Figure extraite de Lothenbach et al.<sup>193</sup>

D'après Steinour et al. et Taylor et al. ce rapport stœchiométrique reste toutefois compris entre 0,6 et 1,7, ces bornes étant respectivement imposées par la solubilité de la silice amorphe et de la portlandite.<sup>194,195</sup> Ces variations importantes du rapport Ca/Si peuvent être décrites, d'une part, par l'existence de trois variétés de C-S-H qui ont une solubilité propre ( $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_6(\text{HSi}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ ) (Figure 20) imposée par les solubilités de la Portlandite et de la silice amorphe et, d'autre part, par l'adsorption ou la désorption de calcium et de silicium sur la surface de ces C-S-H.<sup>196,197</sup> Les conditions pour obtenir les phases C-S-H:  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les suivantes :

- C-S-H  $\alpha$  est formée pour un rapport C/S compris entre 0,4 et 0,7, et une concentration en calcium de  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- C-S-H  $\beta$  :  $0,7 \leq \text{C/S} \leq 1,5$  et  $2 \leq [\text{CaO}] \leq 22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- C-S-H  $\gamma$  :  $\text{C/S} \geq 1,5$  et  $[\text{CaO}] = 22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (fixé par la solubilité de la Portlandite qui est de 22 mM).

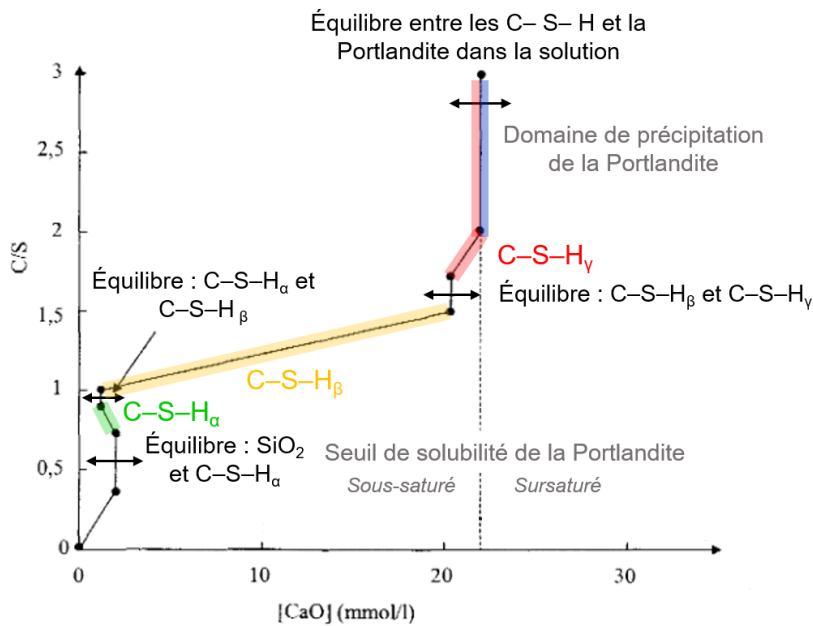


Figure 20 : Domaine d'existence des phases C-S-H ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre et de C/S. La figure est tirée et adaptée de la thèse de Viallis.<sup>198</sup>

## ii. Le modèle cristallographique de C-S-H

Afin de déterminer la structure des C-S-H, des recherches ont été entreprises pour trouver des analogies avec des minéraux silicatés naturels. Deux modèles ont d'abord été proposés, le premier par Taylor avec la tobermorite ( $\text{Ca}/\text{Si} = 0,83$ ) et le second par Jennings avec la jennite ( $\text{Ca}/\text{Si} = 1,5$ ), pour rendre compte de C-S-H de rapport C/S respectivement faible et élevé.<sup>195,199</sup> Des représentations de ces structures tirées de la bibliographie sont présentées sur la Figure 21.

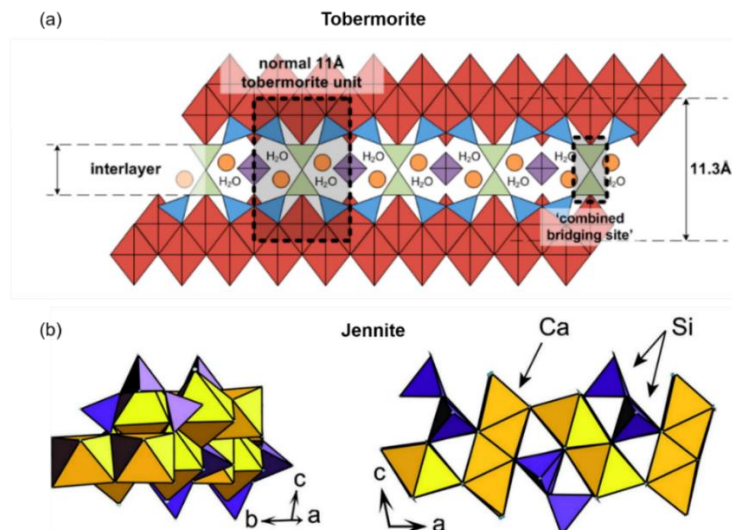


Figure 21 : (a) Structure de la tobermorite avec une distance interfeuille de 11,3 Å. Les tétraèdres de silicates non pontant et pontant dans la chaîne sont représentés par des triangles bleus et verts, respectivement, le calcium dans la couche, les cations alcalins qui équilibrent la charge et les cations de  $\text{Ca}^{2+}$  sont représentés par des diamants rouges, des cercles oranges et des carrés violets, respectivement. (b) Les molécules d'eau sont omises pour la clarté. Figures extraites respectivement de Myers et al. et Grangeon et al.<sup>200,201</sup>



Nonat et *al.* ont ensuite montré qu'il est possible de rendre compte de la variation de stœchiométrie des C-S-H avec un modèle de structure uniquement basé sur la modification de la polymérisation des chaînes de silicium de la tobermorite, et l'insertion d'ions calcium dans l'espace interfoliaire.<sup>202</sup> C'est ce modèle que nous décrivons dans la suite.

La tobermorite (Figure 21 - a) est un matériau organisé en feuillets. Elle se compose de chaînes infinies de tétraèdres de silicium et reliées entre elles par des atomes de calcium heptavalents (coordination 7) formant un plan pseudo-octaédrique. Cette structure, de type T-O-T par référence aux argiles, est séparée par un espace interfoliaire pouvant contenir des cations et des molécules d'eau. On distingue deux types de tétraèdres de silicates, pontants et non-pontants, assemblés selon une structure dite "dreierketten", qui consiste en un enchaînement de deux tétraèdres non-pontants et d'un tétraèdre pontant.<sup>59,203</sup> Ce même motif est retrouvé dans les minéraux silicatés naturels : la tobermorite et la jennite.<sup>192,195,204-208</sup> Chaque tétraèdre non-pontant partage deux atomes d'oxygène avec les atomes de silicium voisins, et deux autres atomes d'oxygène avec un calcium du plan (Figure 22). Les tétraèdres pontants possèdent en revanche un atome d'oxygène non partagé. Le groupement silanol Si-OH ainsi formé est ionisé à pH élevé, la charge négative étant compensée des cations (calcium principalement) présents dans l'espace interfoliaire.

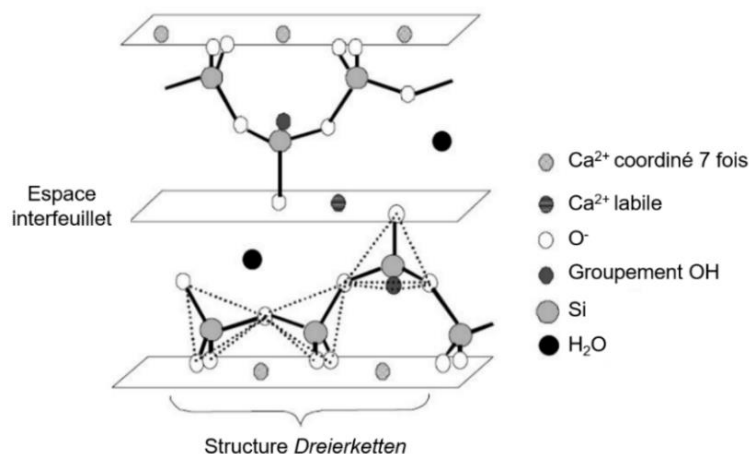


Figure 22 : Structure Dreierketten des chaînes de silicates dans la tobermorite. La figure est extraite de la thèse de Acher.<sup>209</sup>

Dans le cas du C-S-H, l'augmentation du rapport Ca/Si entre 0,66 et 1,0 peut être expliquée par une incorporation d'ions calcium dans l'espace interfoliaire qui seraient liés aux groupements Si-O<sup>-</sup> des tétraèdres pontants. Cette gamme de rapports Ca/Si serait à rapprocher aux C-S-H  $\alpha$  de la Figure 20. L'augmentation du rapport Ca/Si entre 1,0 et 1,5 (C-S-H  $\beta$  de la Figure 20) se ferait ensuite par dépolymérisation de la chaîne silicatée des C-S-H, et création de lacunes par soustraction des tétraèdres pontants (Figure 23). L'augmentation du rapport Ca/Si au-delà de 1,5 serait possible par inclusion d'ions calcium supplémentaires dans l'interfeuillet.

Ce modèle a depuis été conforté par les observations de Garbev et *al.*, Renaudin et *al.* et Richardson ainsi que les modélisations de Grangeon et *al.*<sup>192,201,210-212</sup>

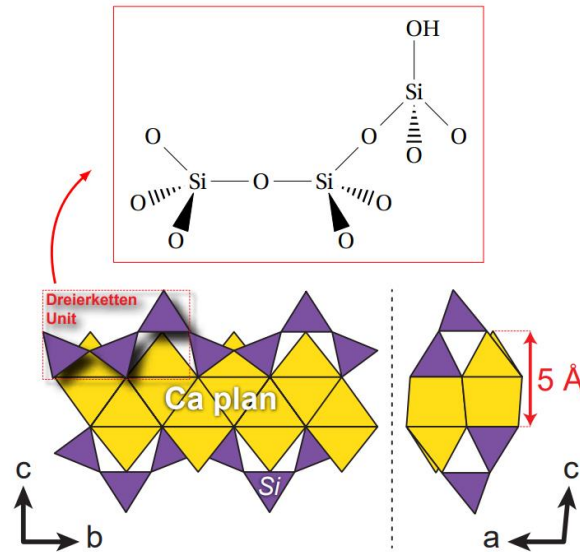


Figure 23 : Représentations de la structure des C-S-H selon le modèle de type tobermorite et du motif dreierketten, encadré en rouge. Les espaces inter-feuillets ne sont pas représentés pour faciliter la lecture. La figure est extraite de la thèse de Roosz.<sup>213</sup>

Des expériences complémentaires ont été réalisées pour caractériser la structure locale des C-S-H et la connectivité des silicates. La technique de prédilection pour étudier l'ordre local est la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) associée au noyau de silicium ( $^{29}\text{Si}$ ).

### iii. Une structure en feuillet : l'apport de la RMN $^{29}\text{Si}$

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  est une méthode de choix pour sonder la connectivité des silicates dans la structure du C-S-H. Elle se caractérise en effet par la séparation très nette des diverses contributions dues aux différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicates (Figure 24). Si l'on considère la structure analogue de la tobermorite, alors dans les C-S-H, le silicium est coordonné à quatre atomes d'oxygène par une liaison Si-O forte.<sup>59,193,195,202,214,215</sup> Cette liaison permet de former un tétraèdre de silicate qui constitue une unité à part entière dans la structure des chaînes silicatées. Les unités silicatées sont représentées par le symbole  $Q_n$ , où Q représente un tétraèdre de silicate et n son degré de connectivité, c'est-à-dire le nombre d'autres unités Q liées au tétraèdre  $\text{SiO}_4$  considéré. Ainsi  $Q_0$  représente l'anion orthosilicate monomère  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $Q_1$  un tétraèdre en bout de chaîne,  $Q_2$  un groupement interne à une chaîne ;  $Q_3$  et  $Q_4$ , des tétraèdres liés respectivement, par trois et quatre autres tétraèdres au moyen d'oxygène pontant entre deux siliciums.

Dans le cas du C-S-H, quatre types de connectivité sont mis en évidence (Figure 24).

- $Q^1$  : silicate de bout de chaîne ;
- $Q^2_{\text{pairing}}$  : silicate non pontant dans une chaîne ;
- $Q^2_{\text{bridging}}$  : silicate pontant (jonction de deux  $Q_2$ ) dans une chaîne ;
- $Q_3$  : silicate pontant lié à un autre silicate pontant en vis-à-vis dans l'interfeuillet.

En spectroscopie RMN du silicium dans le ciment, les sites Q sont caractérisés par une coordination tétraédrique du silicium, où quatre atomes d'oxygène entourent un atome de silicium. De plus, il existe également des sites T, qui se réfèrent à une coordination trigonale du silicium où trois atomes d'oxygène

entourent un atome de silicium, la quatrième liaison pouvant être une liaison carbone ( $\text{Si-CH}_3$ , par exemple).

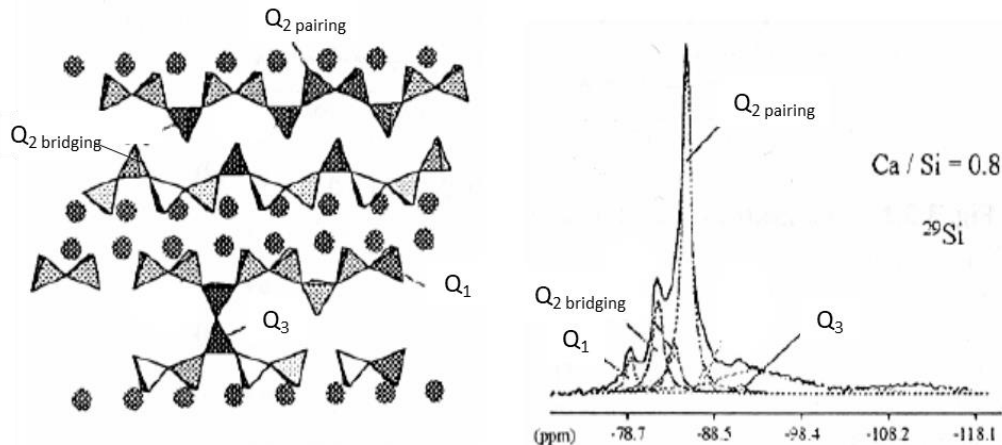


Figure 24 : (a) Localisation des tétraèdres de silicates dans la structure des C-S-H et (b) spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  correspondant. La figure est tirée de la thèse de Klur.<sup>204</sup>

#### iv. La structure des C-S-H en présence d'aluminium : précipitation des C-A-S-H

Dès 1957, G.I. Kalousek a montré que les ions aluminate peuvent entrer dans la structure de la tobermorite qui, comme nous l'avons vu, est un modèle pour la structure du C-S-H.<sup>216</sup> Il fait l'hypothèse d'une substitution silicates/aluminates. Par la suite, en 1967, Copeland et *al.* ont observé qu'un mélange de C-S-H avec des phases AFm peut conduire à la disparition de ces dernières et à l'insertion d'aluminium dans la structure des C-S-H.<sup>217</sup>

Il est maintenant bien établi que l'aluminium dans le ciment hydraté peuvent remplacer en partie les silicium des C-S-H pour donner un produit que l'on note « C-A-S-H ». <sup>57,218-221</sup> Cette substitution partielle des  $\text{Si}^{4+}$  des phases C-S-H avec des  $\text{Al}^{3+}$  se fait préférentiellement en site pontant (Figure 25). Une fraction de l'aluminium peut également être présente en coordinence 5 ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) et 6 ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ).<sup>221</sup> L'aluminium en site pentaédrique est présent dans l'espace interfoliaire, probablement en remplacement des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).<sup>218,222</sup> Plusieurs hypothèses ont été avancées sur la localisation de l'aluminium en site octaédrique :

- l'aluminium pourrait se placer dans l'espace interfeuillet, ce qui permettrait d'expliquer l'augmentation de la distance interfeuillet avec la fraction d' $\text{Al}(\text{VI})$ ,<sup>223,224</sup>
- l'aluminium pourrait précipiter à la surface des particules de C-A-S-H sous la forme d'une phase dite TAH pour « Third aluminate hydrate » composée d'hydroxyde d'aluminium ou d'aluminate de calcium hydraté. <sup>218,220,223</sup> Des études portées par Renaudin et *al.* et de récents travaux de simulation atomistique (Yang et *al.*) proposent une localisation de l'aluminium (VI) directement sur les sites pontants de la chaîne silicatée de C-A-S-H<sup>212,222</sup>

Renaudin et *al.* ont montré que la fraction d' $\text{Al}(\text{IV})$  incorporée en site pontant des chaînes de silicate est majoritaire à faible rapport  $\text{Ca}/\text{Si}$ .<sup>212</sup> Les fractions d' $\text{Al}(\text{V})$  et d' $\text{Al}(\text{VI})$  augmentent avec le rapport  $\text{Ca}/\text{Si}$ .<sup>212</sup> Par ailleurs, la quantité d'aluminium incorporée dans la phase C-S-H dépend du pH de la solution interstitielle et de ses concentrations en calcium, silicate et aluminate. Elle augmente avec la concentration en aluminate dissous et donc avec le pH de la solution interstitielle. Néanmoins de fortes

concentrations en aluminates conduisent à la précipitation de nouvelles phases de sorte que le rapport Al/Si dans les C-A-S-H n'excède pas 0,15 et cela, quel que soit le rapport C/S. Ces phases peuvent être :

- La katoite  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ;
- La strätlingite  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ;
- L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ;
- Des phases AFm (OH-AFm,  $\text{CO}_3$ -AFm).

La structure des C-A-S-H représentée sur la Figure 25. Les tétraèdres de silicate ne sont plus exclusivement voisins entre eux. Lorsqu'un tétraèdre silicaté est voisin avec un autre silicate et un aluminate, il peut prendre la configuration  $\text{Q}_{2\text{pairing}}$  (1  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) ou  $\text{Q}_{2\text{bridging}}$  (1  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) en fonction de la position (non pontant ou pontant) du silicate initial. Enfin, l'environnement  $\text{Q}_3$  (1  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) correspond à un tétraèdre de silicate voisin avec un aluminate et deux autres silicates. Cette modification de l'environnement chimique des noyaux de Si directement voisins avec des aluminates ( $\text{Q}_n$  (1  $\text{Al}^{\text{IV}}$ )) modifie les déplacements chimiques de 3 à 5 ppm. Dans le cas de l'imogolite, la notation est différente :  $\text{Q}_3$  (3 Al) en raison de l'environnement du silicate  $(\text{HO})\text{-Si-(O-Al)}_3$ .

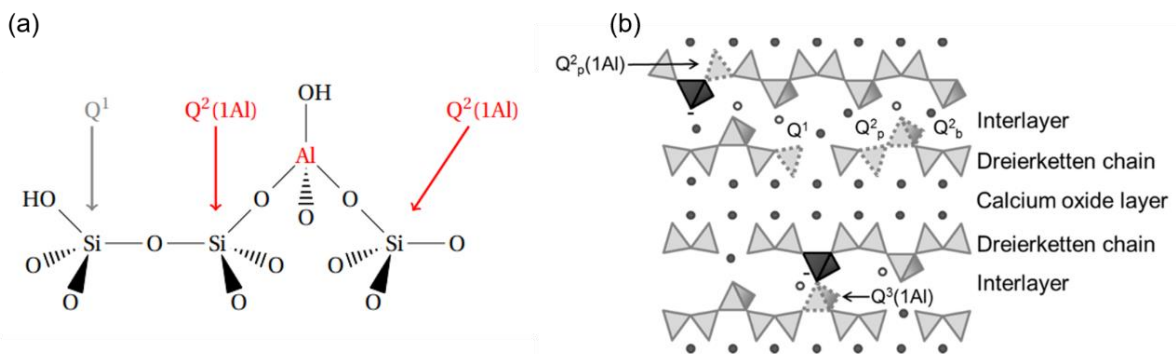


Figure 25 : (a) Al sur un site pontant de Si et (b) Représentation de la structure des C-A-S-H : rond gris et vide : ion calcium et ion alcalin dans la couche intermédiaire ; tétraèdres gris clair et gris foncé: silicate et aluminate. Les figures sont tirées des thèses de Roosz et L'Hôpital.<sup>213,225</sup>

## b. La Portlandite

La Portlandite est une phase hydratée minérale cristalline qui se forme lors de l'hydratation des silicates de calcium par précipitation des ions calcium et hydroxyde lorsque les concentrations sont supérieures au produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium. La solubilité de la Portlandite dans l'eau pure est d'environ  $22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  ( $1,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).<sup>177,226</sup> C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Par son équilibre de solubilité, elle maintient le pH élevé de la solution interstitielle.

La diffraction des rayons-X montre que la structure de la Portlandite est ordonnée et cristallisée.<sup>227,228</sup> Elle résulte d'un empilement de feuillets constitués par des plans d'ions calcium en environnement octaédrique assuré par 3 ions hydroxyde de part et d'autre du plan (Figure 26 - a). À l'échelle de la microstructure, des micro- ou nanocristaux sont formés avec une morphologie facettée hexagonale (Figure 26 - b).

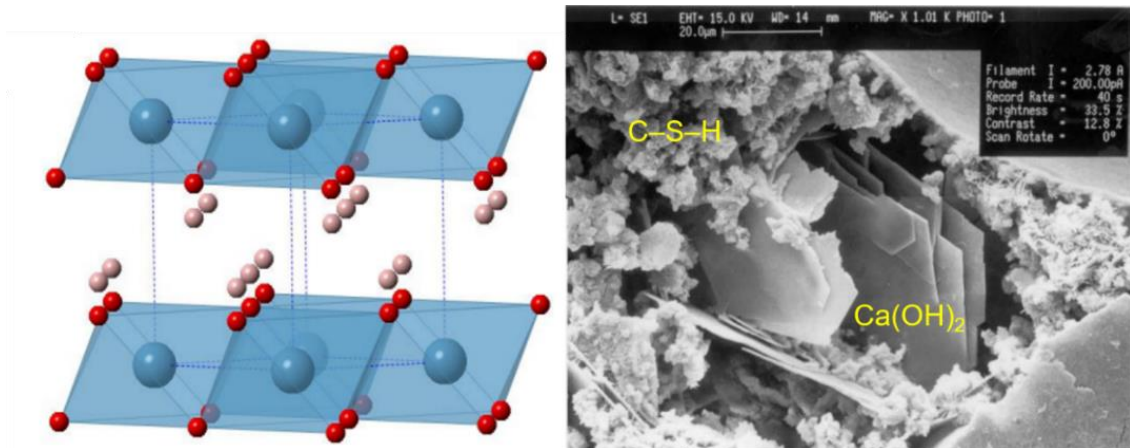


Figure 26 : (a) Structure de la Portlandite. L'oxygène, l'hydrogène et le calcium sont représentés en rouge, rose et bleu, respectivement. La figure est tirée de Subramani et al.<sup>229</sup> (b) Image MEB d'une pâte de ciment hydratée montrant la présence de Portlandite et de C-S-H. L'image est extraite de la thèse de Moudilou<sup>230</sup>.

La proportion de Portlandite précipitée dans une pâte de ciment est de l'ordre de 14 à 25 %<sub>m</sub>.<sup>213</sup> Elle contribue à la résistance mécanique de la matrice cimentaire.<sup>213</sup> La Portlandite est sensible à la carbonatation, formant une phase de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> en présence de CO<sub>2</sub>.

### c. Les aluminates de calcium hydratés

Les principaux aluminates de calcium hydratés observés dans une pâte de ciment hydratée appartiennent à trois familles de minéraux.

#### i. Les phases AFt

Les phases AFt (pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - trisubstitués), ont pour formule générale [Ca<sub>3</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O]X<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, où X désigne un anion monovalent ou un demi-anion divalent, dont le principal représentant est l'ettringite (X = ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Leur principal représentant est l'ettringite (X = ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).<sup>56,231,232</sup> Celle-ci est facilement reconnaissable par sa structure aciculaire à base hexagonale (en forme d'aiguille). Sur le plan cristallographique, les atomes de calcium sont coordonnés par huit atomes d'oxygène, provenant à parts égales des molécules d'eau et des groupements hydroxyle. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène des groupements hydroxyle. Ces octaèdres s'empilent par les arêtes le long de l'axe c avec trois polyèdres de calcium pour former des colonnes de formule empirique [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O]<sup>3+</sup> (Figure 27). Les canaux entre les colonnes contiennent trois ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et deux molécules d'eau. Les sulfates adoptent deux orientation possibles « up - down » le long de l'axe c de façon ordonnée.

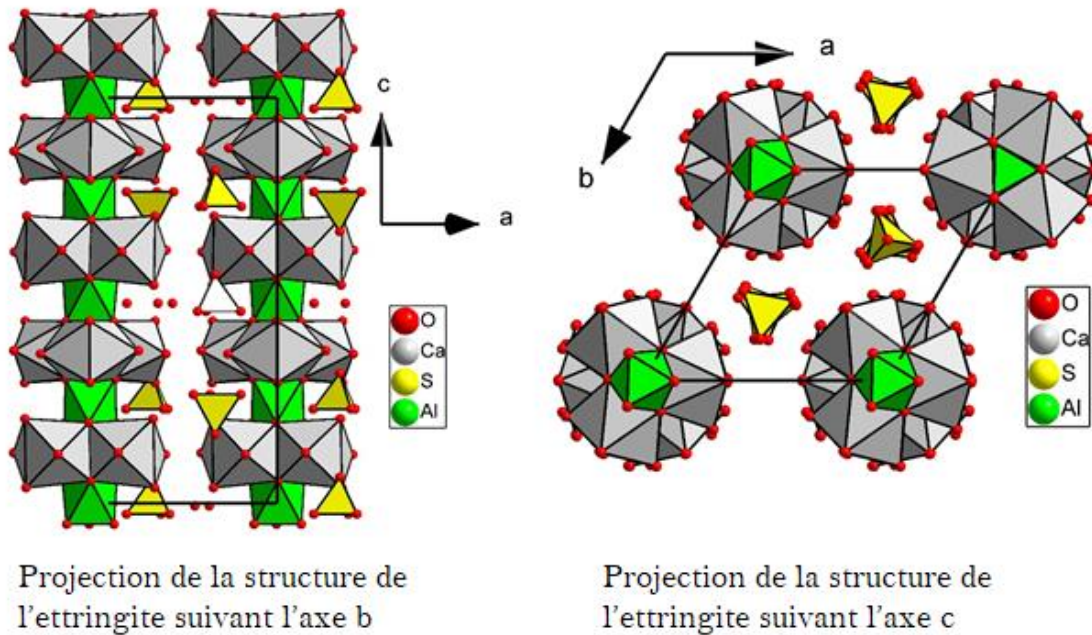


Figure 27 : Structure cristallographique de l'ettringite représentée à l'aide du logiciel VESTA.

## ii. Les phases AFm

Les phases AFm (pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - monosubstitués) ont pour formule générale  $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]\text{X}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  où X est un anion monovalent ( $\text{OH}^-$ , ...) ou un demi-anion divalent ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ...).<sup>56,233,234</sup> Elles font partie de la famille des hydroxydes doubles lamellaires, et plus précisément de la famille des hydrocalumites.<sup>179</sup> Les principales phases AFm rencontrées dans les pâtes de ciment Portland hydratées sont le monosulfoaluminat ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ ), le monocarboaluminat ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$ ) et l'hémicarboaluminat de calcium hydraté ( $\text{X} = \frac{1}{2} \text{OH}^-$ ,  $\frac{1}{4} \text{CO}_3^{2-}$ ) ainsi que la strätlingite ( $\text{X} = [\text{AlSi}(\text{O}_8\text{H}_8) \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}]^-$ ) (Figure 28). Ces phases se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base.

La structure des phases AFm est formée d'un feuillet composé d'une couche d'ions octaédriques métalliques  $\text{M}(\text{OH})_6$ , où l'ion peut être divalent (noté  $\text{M}^{2+}$ ) ou trivalent (noté  $\text{M}^{3+}$ ) et d'un inter-feuillet accueillant des anions échangeables vis-à-vis de la structure. Elle est dérivée de celle de la portlandite avec remplacement d'un atome de  $\text{Ca}^{2+}$  sur trois par un cation  $\text{Al}^{3+}$  de façon ordonnée pour former des feuillets chargés positivement  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ . Les atomes d'aluminium sont en coordinence octaédrique avec des atomes d'oxygène issus des groupements hydroxyle. Les atomes de calcium sont en coordinence 7, avec six oxygènes provenant des groupements  $\text{HO}^-$  et le septième oxygène appartenant aux molécules d'eau de l'espace interfeuillet. Compte tenu des rayons ioniques des cations formant le feuillet ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,675 \text{ \AA}$ ), celui-ci est légèrement distordu, avec un décalage des atomes de calcium de  $\pm 0,5 \text{ \AA}$  environ par rapport au plan défini par les atomes d'aluminium.<sup>235</sup>

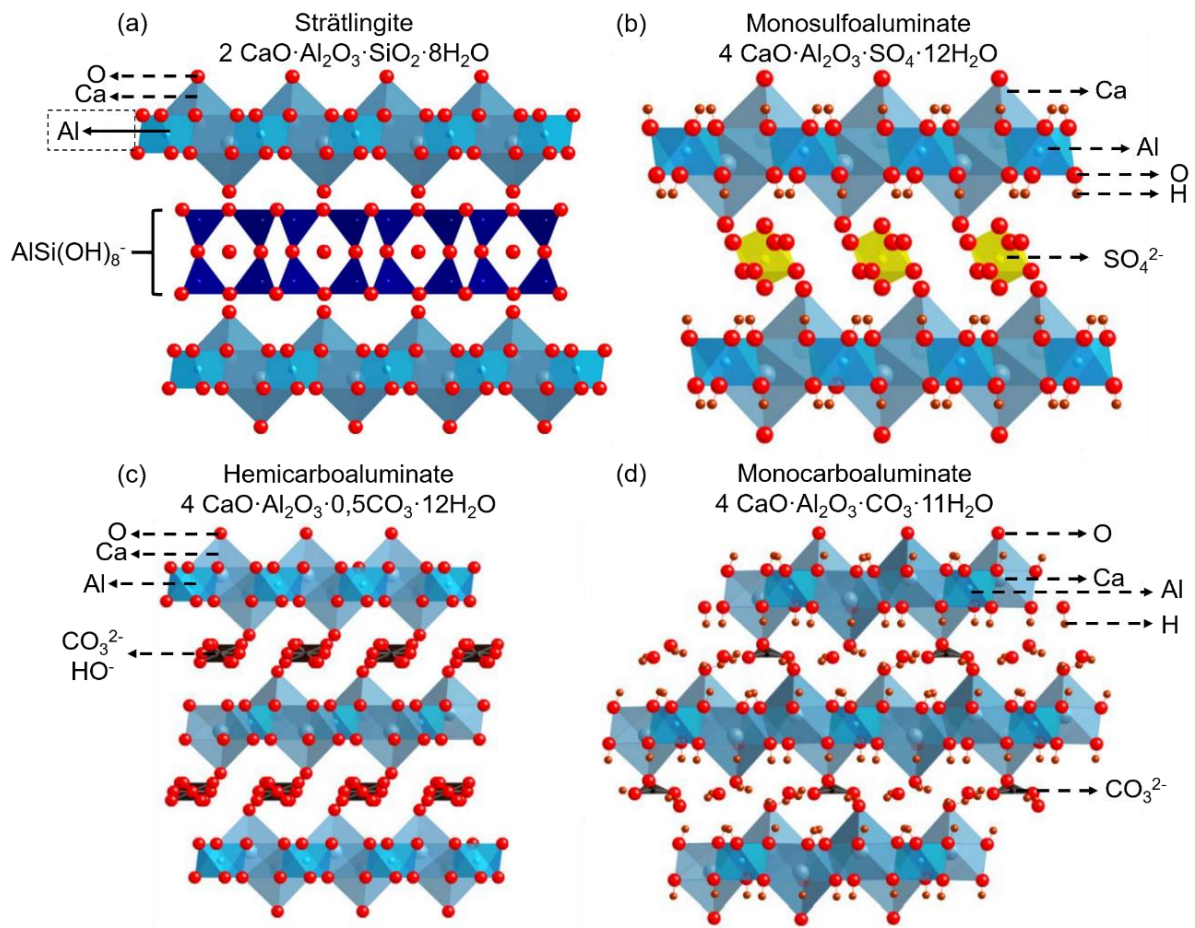


Figure 28 : Structure des phases AFm de type Strätlingite (a), d'un monosulfoaluminate (b), d'un hémicarboaluminate (c) et d'un monocarboaluminate (d). Les figures sont tirées d'un MOOC sur la chimie des ciments.<sup>179</sup>

La composition, la stabilité thermodynamique et le devenir des principales phases AFm dans le ciment Portland ont été étudiées par Matschei et *al.*<sup>233</sup> La Figure 29 récapitule les phases thermodynamiquement stables en fonction de la composition de la pâte de ciment. Les ions sulfate sont apportés par le régulateur de prise. Les ions carbonate peuvent provenir d'un filler calcaire, d'impuretés présentes dans le clinker ou d'une carbonatation de la solution interstitielle basique au contact de l'air. Lorsque la concentration en carbonate augmente, l'hémicarboaluminate précipite d'abord, puis cette phase est déstabilisée au profit du monocarboaluminate comme cela a été démontré par Damidot et *al.*<sup>236</sup>

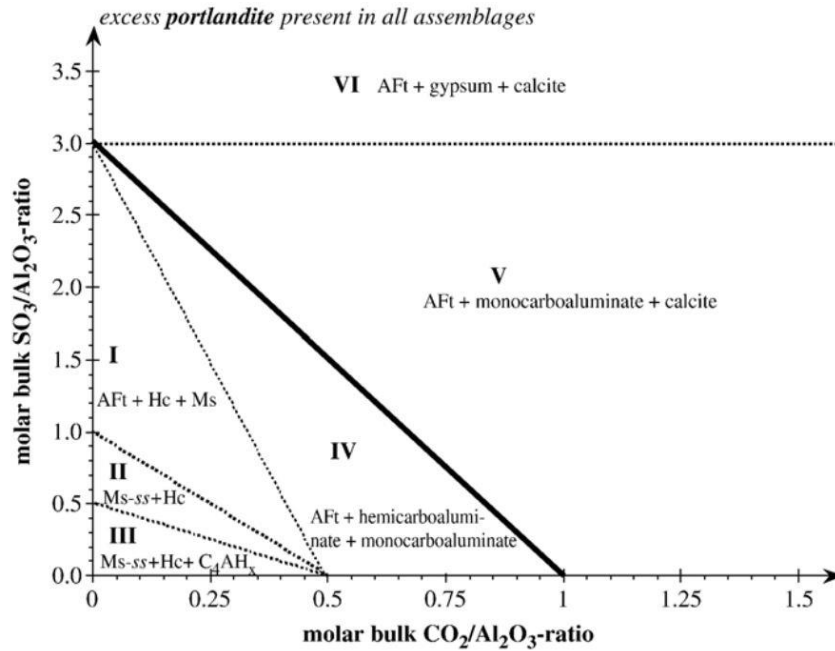


Figure 29 : Assemblages minéralogiques stables au sein du système  $\{CaO, Al_2O_3, SO_3, CO_2, H_2O\}$  à 25°C (AFt = ettringite, Ms = monosulfoaluminate de calcium hydraté, ss : solution solide). La figure est extraite de Matschei et al.<sup>233</sup>

Les phases AFm possèdent une structure flexible, avec la possibilité de substitution d'anions dans l'interfeuille, mais également de cations (tels que  $Fe^{3+}$ ) en remplacement de l'aluminium dans le feuillet. Il existe donc une grande variété de phases AFm dont l'existence dans les pâtes de ciment dépend des composition.<sup>233</sup>

### iii. Hydrogrenat : katoïte

La présence des hydrogrenats de formule générale  $[Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}]$  est plus rare dans les pâtes de ciment durcies, mais néanmoins rapportée en l'absence de calcite dans le ciment.<sup>237</sup> Ils forment une solution solide entre 4 pôles ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  ;  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$  ;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  et  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ). La série  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  /  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  est appelée hydrogrossulaire. Plus précisément, les dénominations katoïte et hibschite sont utilisées selon que le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est inférieur ou supérieur à 1.5.<sup>238</sup> La structure cristalline, cubique, est proche de celle du grenat ( $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ) (Figure 30), les tétraèdres de  $SiO_4$  étant, en première approximation, remplacés par des tétraèdre d'(OH)<sub>4</sub>.<sup>239,240</sup>

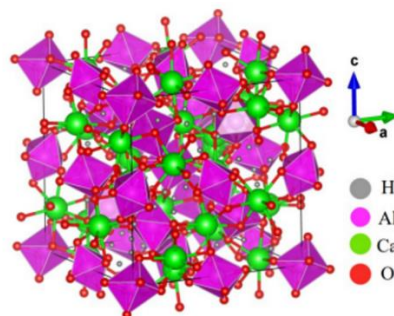


Figure 30 : Structure de la katoïte. La figure est tirée de la thèse de Mériot.<sup>241</sup>



### d. Produits de solubilité des hydrates

Les produits de solubilité des principaux hydrates sont recensés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Produits de solubilité des principaux hydrates formés dans des pâtes de ciment à 1 bar et 25°C.  
Les données du tableau sont extraites de Lothenbach et al.<sup>242</sup>

Minéral	Log Ks	Réactions de dissolution
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> Hydrogrenat	-20,50	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-25,25	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
C <sub>4</sub> AŠH <sub>12</sub> Monosulfoaluminate de calcium	-29,23	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Ettringite	-44,9	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Portlandite	-5,2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
C <sub>4</sub> AC <sub>0,5</sub> H <sub>12</sub> Hemicarboaluminate	-29,13	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0,5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 7\text{H}_2\text{O}$
C <sub>4</sub> ACH <sub>11</sub> Monocarboaluminate	-31,47	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> Stratlingite	-19,70	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

## VIII. Microstructure poreuse de la pâte de ciment hydratée

### 1. La porosité capillaire et intra-hydrates

Les réactions chimiques d'hydratation qui ont été décrites précédemment conduisent à la prise et au durcissement de la pâte de ciment. Dans le milieu ionique que représente la solution interstitielle, les grains de ciment encore anhydres s'agglomèrent sous l'effet de forces attractives des premières secondes qui suivent le gâchage, formant ainsi un matériau de type « solide » encore très peu résistant.<sup>243</sup> Celui-ci se consolide au cours de l'hydratation par suite de la formation d'hydrates, d'abord aux points de contact entre les grains, puis tout autour des grains. L'espace libre entre les grains, initialement occupé par l'eau, est ainsi comblé progressivement et la porosité diminue (Figure 31).<sup>177</sup> Le réseau poreux des matériaux cimentaires est ainsi un système multi – échelle évolutif. Plusieurs tailles de pores peuvent être observées :<sup>76</sup>

- Les bulles d'air entraîné (de l'ordre du millimètre)
- La porosité capillaire (de l'ordre du micromètre)
- La porosité intrinsèque des hydrates (de l'ordre du nanomètre)

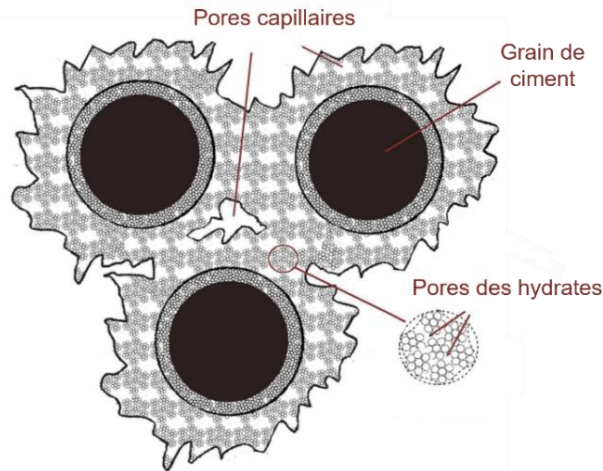


Figure 31 : Représentation schématique des pores dans une pâte de ciment. La figure est extraite et adaptée de la thèse de Nguyen.<sup>226</sup>

Les pores capillaires sont les traces des espaces inter-granulaire de la pâte qui étaient initialement remplis d'eau durant les étapes de gâchage et d'hydratation.<sup>177</sup> La porosité capillaire résulte des caractéristiques granulaires du ciment anhydre et des produits d'hydratation.<sup>244</sup> En effet, si les particules fines ou ultra-fines sont ajoutées, elles pourront combler les espaces inter-granulaire et donc réduire la porosité.<sup>177</sup> Elle dépend aussi de l'avancement de l'hydratation dans les pâtes cimentaires et de la teneur en eau (E/C).

La porosité intra-hydrates est formée par l'adsorption de l'eau de gâchage à la surface ou dans les feuillets des C-S-H. Deux types de pores peuvent être identifiés : les pores situés dans la couche interne du feuillet, dont la taille est très faible (quelques Å) et les pores situés entre les feuillets et dont la taille est de l'ordre du nanomètre (micro et mésoporosité).<sup>76</sup> Les localisations possibles des pores dans les C-S-H ont été étudiées par plusieurs auteurs dont Powers et Brownyard, Feldman et Sereda, et Jennings et sont illustrées sur la Figure 32.<sup>60,245,246</sup>

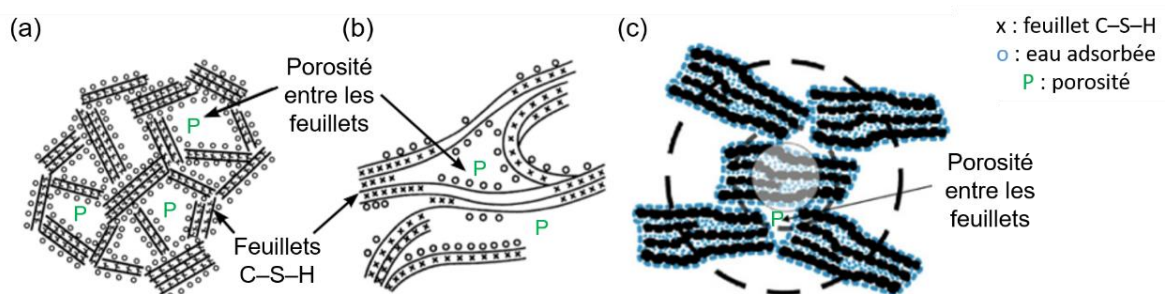


Figure 32 : Différentes porosité dans les C-S-H selon les modèles de (a) Powers and Brownyard, (b) Feldman and Sereda and, (c) Jennings. La figure est adaptée de la thèse de Muller.<sup>247</sup>

## 2. Le modèle de Powers

Le volume molaire des phases hydratées d'un ciment Portland est environ 2,2 fois supérieur à celui des phases anhydres selon le modèle de Powers.<sup>248</sup> En conséquence, le volume occupé par le solide augmente au cours de l'hydratation, ce qui permet de diminuer la porosité capillaire. Cependant, le

volume molaire des phases hydratées reste inférieur à celui des phases anhydres et du volume d'eau nécessaire pour les former : ( $\text{Volume}_{\text{hydrates}} < \Sigma(\text{Volume}_{\text{anhydre}} + \text{Volume}_{\text{eau}})^{248}$ ). Pour une mole de C-S-H, il y a quatre moles d'eau.<sup>249</sup> L'hydratation s'accompagne donc d'une réduction de volume, mise en évidence par Le Chatelier, et dénommée contraction Le Chatelier.<sup>250</sup> La prise du matériau s'opposant à cette contraction, il y a création d'espaces : vides poreux et diphasique (solide / liquide), le système devient triphasique (solide / liquide / gaz). Ainsi, quel que soit l'avancement de l'hydratation, une porosité résiduelle sera toujours présente dans le matériau.<sup>177</sup>

La Figure 33 représente l'évolution des fractions volumiques des anhydres, des hydrates, de l'eau et des pores au cours de l'hydratation dans les ciments Portland CEM I tel que décrit par le modèle de Powers et Brownard.<sup>248</sup> Ce modèle tient compte de l'arrêt d'hydratation d'une pâte de ciment lorsque l'eau des capillaires (l'espace poreux initialement rempli d'eau) est consommée ou que tout le ciment est hydraté.<sup>244</sup> L'eau des capillaires et le ciment réagissent au cours de l'hydratation pour précipiter des hydrates. Ainsi, lors de l'hydratation ; les volumes des matières premières diminuent et ceux des phases hydratées et des pores augmentent.

Une hydratation complète est théoriquement considérée pour un rapport eau/ciment (E/C) égal à 0,42. Lorsque la quantité d'eau est inférieure à ce rapport, la porosité liée à la contraction de Le Chatelier et à la dessiccation de la pâte est toujours présente, mais le ciment ne peut pas s'hydrater complètement (Figure 33). En revanche, pour des rapports E/C supérieurs à 0,42, la pâte de ciment présente une porosité résultant à la fois de l'autodesiccation (consommation d'eau par les réactions d'hydratation) et de l'élimination de l'eau par séchage contenue dans les pores capillaires (Figure 33). À la fin de l'hydratation, une porosité plus importante subsiste donc en raison des pores capillaires.

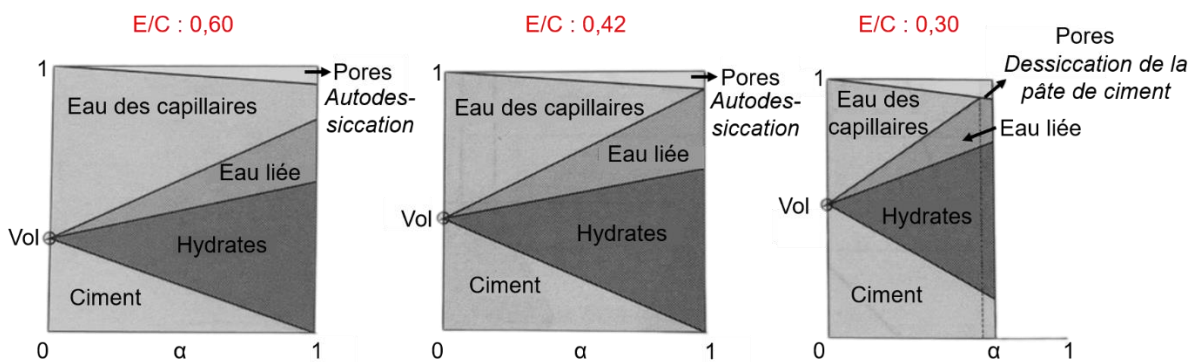


Figure 33 : Évolution des quantités de produits au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I (E/C : 0,42). À noter toutefois que de la porosité est aussi présente dans la phase hydratée. La figure est extraite du livre de Olliver et Torrenti (Chapitre 3).<sup>177</sup>

La teneur en eau a aussi une influence sur le diamètre des pores. La Figure 34 met en évidence une augmentation de porosité cumulée et connectée lorsque le rapport E/C augmente. Cette observation peut être corrélée avec l'augmentation de la taille des pores. En effet, plus la pâte contient l'eau, plus il y a d'espace à combler entre les grains et plus la porosité augmente.<sup>177</sup>

De plus, pour un rapport E/C inférieur à 0,5, la Figure 34 ne révèle plus de porosité capillaire (supérieure à 100 nm) pour les pâtes cimentaires, ce qui semble contredire le modèle de Powers qui montre que la porosité capillaire n'existe plus à hydratation complète que pour les rapports e/c inférieurs à 0,42. Cette

contradiction apparente s'explique par le fait qu'à E/C 0,5, la porosité capillaire est toujours présente, mais non connectée. Elle ne peut donc plus être mesurée par porosimétrie mercure (qui nécessite l'intrusion du mercure dans le réseau poreux).<sup>248</sup>

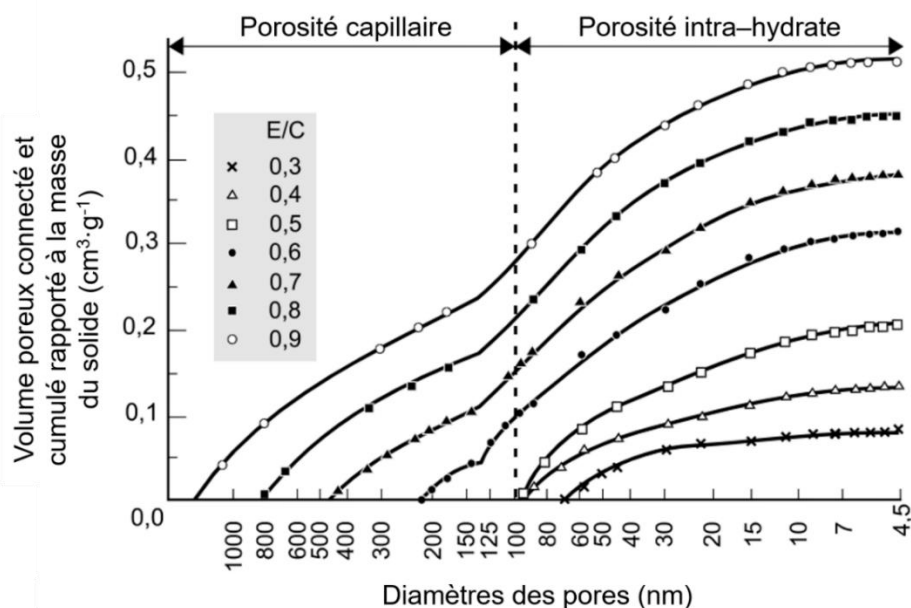


Figure 34 : Évolution de la distribution en taille du volume poreux cumulé des pores en fonction du rapport E/C dans des pâtes de ciment Portland hydratées durant 28 jours (mesures par porosimétrie mercure). La figure est tirée du chapitre 3 du livre de Ollivier et al.<sup>251</sup>

### 3. Valeurs de porosité dans la pâte de ciment Portland hydratée

L'existence de plusieurs types de porosité dans un matériau cimentaire rend sa détermination compliquée. Plusieurs auteurs ont déterminé la porosité d'une pâte de ciment en utilisant diverses techniques telles que la porosimétrie par intrusion de mercure, l'adsorption / désorption d'azote, la pycnométrie à l'hélium, la saturation en eau (absorption d'eau par le volume de la pâte de ciment).<sup>252-256</sup> Les résultats obtenus sur des ciments Portland et un silicate tricalcique sont récapitulés dans le Tableau 9. Il apparaît que les volumes poreux totaux varient en fonction de la méthode utilisée. Ceci est lié à la résolution spatiale intrinsèque à chaque technique. Par exemple, les mesures de porosité à l'hélium, dont le rayon atomique (128 pm) est faible par rapport à celui du mercure (150 pm), permet d'accéder à des tailles de pores plus petites que celles obtenues avec les mesures au mercure. Dans les résultats présentés dans le Tableau 9, même si plusieurs paramètres diffèrent comme les temps d'hydratation ou le rapport E/C, il est possible de comparer les mesures de porosité. En effet, l'étude de Chen et al. a montré que la durée de l'hydratation peut être négligée quand elle excède plusieurs semaines.<sup>257</sup> Les changements les plus importants de la porosité ouverte (jusqu'à 8 % en volume) dans les pâtes de ciment Portland se produisent jusqu'au septième jour d'hydratation, au-delà, les variations s'atténuent. Cela résulte d'une réduction de la quantité de pores capillaires en faveur de mésopores et micropores causée par la précipitation des phases hydratées qui comblent la porosité.<sup>251</sup> Cette même étude met également en évidence une augmentation de la porosité totale, à hauteur de 5 % en volume de pores supplémentaires quand le rapport E/C augmente de 0,35 à 0,45 (28 jours d'hydratation).<sup>257</sup>

Ainsi, les différents résultats permettent d'estimer que le volume poreux d'une pâte de ciment Portland hydratée de rapport E/C égal à 0,4 est de l'ordre de 20 % en volume.

Tableau 9 : Mesure de la porosité ouverte dans des pâtes de ciment Portland hydratées.

Auteurs	Pâte ciment	E/C	Hydratation	Mesure porosité (% <sub>vol</sub> )
Tracz et al. <sup>252</sup>	CEM I 42,5	0,4	90 jours – sous air	Mercuré : 20,5 Hélium : 27,6 Saturation en eau : 36,5
	CEM I 42,5	0,4	2 ans – sous air	Mercuré : 17,9 Hélium : 25,6 Saturation en eau : 28,6
Krus et al. <sup>253</sup>	Portland Type non précisé	0,35	120 jours – sous eau	Mercuré : 15 Hélium : 14 Saturation en eau : 36
	Portland Type non précisé	0,45	120 jours – sous eau	Mercuré : 24 Hélium : 22 Saturation en eau : 44
Odler et al. <sup>254</sup>	Portland Type non précisé	0,4	2 ans – sous air	Mercuré : 14,9 Di-azote : 12,3
	C <sub>3</sub> S	0,45	2 ans – sous air	Mercuré : 19,7 Di-azote : 17,0

## IX. Incorporation de liquides organiques dans des matrices de ciment Portland : teneur maximale d'incorporation LOR par différentes voies d'immobilisation

L'objectif principal de cette partie est de recenser les travaux impliquant le conditionnement des liquides organiques dans des matrices cimentaires en fonction des données accessibles dans la littérature. Le Tableau 10 établit une comparaison entre les taux d'incorporation maximum relevés par différents auteurs au sein des matrices cimentaires en fonction des méthodes d'incorporation et de la nature des additifs. Le conditionnement des déchets LOR dans une matrice cimentaire peut être réalisé selon trois procédés qui sont : (i) l'incorporation par voie directe (un mélange des constituants), (ii) l'incorporation par émulsification du déchet avec la solution de gâchage, et (iii) l'enrobage d'un matériau absorbant de nature organique, minérale ou autre, préalablement imprégné avec le LOR.

Le Tableau 10 met en évidence que l'incorporation de composés LOR est de l'ordre de 10 à 12 %<sub>v/v</sub> pour une incorporation directe et sans additif, contre 15 %<sub>v/v</sub> avec ajout de stabilisant d'origine minérale.

14,18,258

Les procédés d'imprégnation associés à des minéraux argileux permettent une encapsulation autour

de 20 %<sub>v/v</sub>, tandis que ceux associés à un minéral naturel non argileux atteignent une teneur d'incorporation proche de 39 %<sub>v/v</sub> dans la matrice cimentaire.<sup>18,258</sup> De plus, les imprégnations réalisées avec trois additifs (argile, oxyde et plastifiant) permettent l'absorption de 15 et 30 %<sub>v/v</sub> de solvant organique dans la matrice de conditionnement.<sup>259</sup> Ces imprégnations sont obtenues respectivement avec l'utilisation de l'oxyde silicium et magnésium. Ces deux oxydes ont des capacités d'absorption élevées de l'ordre de 4,0 g·g<sup>-1</sup> pour MgO et 12,5 g·g<sup>-1</sup> pour SiO<sub>2</sub>.<sup>259</sup> Cependant lors du gâchage du ciment, l'oxyde de magnésium réagit avec l'eau pour s'hydrater en Mg(OH)<sub>2</sub>, ce qui provoque une augmentation de volume de 118 % du solide. Cela peut entraîner une expansion significative de la matrice cimentaire. Lorsque des matériaux naturels sont utilisés, comme la sciure de bois, <sup>18,258</sup> l'incorporation augmente jusqu'à 56 %<sub>v/v</sub>. Pour des matériaux synthétiques comme le polypropylène, le taux d'imprégnation est de 44 %<sub>v/v</sub>.<sup>18,258</sup> L'incorporation de solvant organique par des méthodes d'imprégnation permet d'atteindre des taux d'absorption important. Néanmoins, il est nécessaire de souligner que plus la charge volumique en composé organique augmente, plus les performances (résistance mécanique, hydratation du ciment, résistance à la lixiviation) de la matrice cimentaire diminuent. Il faut donc trouver un compromis entre la charge totale en solvant organique et les propriétés physico-chimiques de la matrice cimentaire pour assurer la fonction de matrice de conditionnement.

Pour les procédés d'émulsification du déchet OL, les taux d'incorporation sont plus rapprochés. Ils vont de 10 à 25 %<sub>v/v</sub> en fonction des additifs et des paramètres de formulation choisis par les auteurs. Les études de Manohar et *al.* indiquent un taux d'imprégnation maximal de 20 %<sub>v/v</sub> d'huile dans une matrice cimentaire hydratée (E/C de 0,55) lorsque l'huile de lubrification est émulsifiée dans une solution alcaline de NaOH en présence de particules de fumée de silice (0,5 à 2 %<sub>m</sub>).<sup>260</sup> Les travaux de Zhang et *al.* apportent le même taux d'incorporation dans la matrice cimentaire, avec des composés différents (déchet OL, additifs et paramètres de formulation).<sup>39</sup> En effet, le déchet simulé qui est un mélange entre du phosphate de tributyle (TBP), du kérosène, est émulsifié dans une solution aqueuse contenant des ions simulant la présence de radionucléides (SrCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, CsCl et CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O) et un émulsifiant. L'émulsion est ensuite mélangée au ciment selon un rapport E/C de 0,36. Enfin les travaux de Nikitin et *al.* étudient l'émulsification d'un déchet simulé de type solvant organique.<sup>38</sup> Il est composé de solutions aqueuses de <sup>137</sup>CsNO<sub>3</sub> ou de <sup>90</sup>SrCl<sub>2</sub> émulsionnées avec un tensioactif (Triton X-100) dans une solution TPB/dodécane. Le déchet simulé est ensuite imprégné sur une poudre de graphite et mélangé à une pâte de ciment Portland contenant de la bentonite. L'incorporation totale du composé organique est de 20 %<sub>v/v</sub> lorsque que la bentonite est constituée d'au moins 90 %<sub>m</sub> de montmorillonite. Pour une bentonite contenant entre 65 et 85 %<sub>m</sub> de montmorillonite, le taux d'incorporation est de 25 %<sub>v/v</sub>. Hormis la teneur en montmorillonite présente dans la bentonite, les deux échantillons diffèrent par leur rapport E/C. Il est de 0,40 dans l'échantillon incorporant 25%<sub>v/v</sub> du déchet, contre 0,35 pour l'autre. Ces résultats suggèrent que la présence d'additif absorbant aide à l'imprégnation des déchets OL, mais que des charges plus importantes en additif ne sont pas synonymes d'une plus grande incorporation de solvant. De plus, une augmentation du rapport massique eau/ciment va en faveur d'une plus grande fraction volumique de déchet incorporé.

Parmi les auteurs cités dans le Tableau 10, deux auteurs ont comparé l'incorporation de deux déchets LOR différents selon les mêmes procédés opératoires. Nikitin et *al.* ont montré que la teneur maximale

---

incorporée d'un mélange TBP/Dodécane dans une matrice cimentaire peut atteindre 20 %<sub>v/v</sub> contre 25 %<sub>v/v</sub> lorsqu'il est additionné un solvant d'extraction (DBPA).<sup>38</sup> Le solvant apporte donc une plus grande fraction incorporée, cependant, la lixiviation des radionucléides est plus lente avec le déchet TBP/dodécane seul qu'avec le DBPA. Ce qui pourrait être lié à la différence de viscosité entre les deux solvants. Li et *al.* ont montré pour deux incorporations équivalentes à 10 %<sub>v/v</sub>, que l'ajout de sols contaminés par les hydrocarbures (un diesel ou une huile moteur) augmentent la chaleur libérée par l'hydratation et accélèrent la précipitation des phases cimentaires.<sup>261</sup> En outre, ils ont aussi montré que la matrice cimentaire est plus poreuse en présence d'huile ce qui réduit sa densité et permet une diffusion plus rapide de l'eau dans la pâte de ciment. Les auteurs ont aussi évalué les résistances à la compression et à la flexion de la matrice cimentaire incorporant les déchets LOR.<sup>261</sup> Ils ont montré que les résistances mécaniques sont similaires pour les matrices contenant le diesel ou l'huile moteur. L'incorporation du déchet a deux effets antagonistes :

- d'une part, les particules de sol contaminé par l'huile constituent des sites de nucléation pour la précipitation des hydrates, ce qui explique l'accélération observée expérimentalement ;
- d'autre part, l'augmentation de la quantité de déchet dans la matrice cimentaire provoque un effet de dilution du liant qui, s'il est trop important, provoque une baisse de résistance.

Tableau 10 : Taux d'incorporation maximal de solvant organique dans des matrices cimentaires en fonction de la méthode d'incorporation et des additifs ajoutés.

Auteurs	Matrice cimentaire	Huile/Solvant	Voie d'immobilisation	Taux incorporé dans la matrice	Additifs
		Non précisé	Voie directe	12 % <sub>v/v</sub>	/
		TBP/Dodécane	Émulsification	20 % <sub>v/v</sub>	Émulsifiant 30% <sub>m</sub> (huile de coupe Union 76 n°10)
AIEA <sup>18</sup>	Portland	Huile de turbine et huile de pompe	Imprégnation	15,6 % <sub>v/v</sub>	Absorbant solide argile
(dont Lin et Greenhalgh) <sup>28,258</sup>		Huile de turbine et huile de pompe	Imprégnation	21,8 % <sub>v/v</sub>	Absorbant solide vermiculite (Mica)
		Huile de turbine et huile de pompe	Imprégnation	56 % <sub>v/v</sub>	Absorbant solide fibre naturelle (sciure de bois coton)
		Huile de turbine et huile de pompe	Imprégnation	38,8 % <sub>v/v</sub>	Absorbant solide terre de diatomée
		Huile de turbine et huile de pompe	Imprégnation	44 % <sub>v/v</sub>	Absorbant solide fibre synthétique (polypropylène)
		TBP/Dodécane (isotopes Sr et Cs)	Émulsification	20 % <sub>v/v</sub>	Matériau poreux carbone (graphite) Tensioactif Triton X-100 Bentonite 3 ou 6% <sub>m</sub> ( <i>montmorillonite</i> > 90 % <sub>m</sub> )
Nikitin <sup>38</sup>	Portland M-500	TBP/Dodécane Acide dibutylphtalate DBPA (isotopes Sr et Cs)	Émulsification	25 % <sub>v/v</sub>	Matériau poreux carbone (graphite) Tensioactif Triton X-100 Bentonite 5% <sub>m</sub> (65 % <sub>m</sub> < <i>montmorillonite</i> < 85 % <sub>m</sub> )
Zhang <sup>39</sup>	Portland	TBP/kérosène (isotopes Sr, Cs et Co)	Émulsification	20 % <sub>v/v</sub>	Émulsifiant MR-1 < 2% <sub>v/v</sub> Chaux Zéolite 12 % <sub>m</sub>
Eskander <sup>14</sup>	Portland CEM I	Liquide de scintillation modèle	Voie directe	15 % <sub>v/v</sub>	Argile naturelle 3% <sub>m</sub>



SUITE : Taux d'incorporation maximal de solvant organique dans des matrices cimentaires en fonction de la méthode d'incorporation et des additifs ajoutés.

Auteurs	Matrice cimentaire	Huile/solvant	Voie d'immobilisation	Taux incorporé dans la matrice	Additifs
Li <sup>261</sup>	Mortier (Portland CEM I et sable)	Sol composé de SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : mime la pollution par le solvant			
		Diesel commercial	Voie directe	10 % <sub>ov/v</sub>	/
		Huile moteur 15W40	Voie directe	10 % <sub>ov/v</sub>	/
Skipper <sup>262</sup>	Portland CEM I	Parachlorophenol	Voie directe	20 % <sub>m</sub>	/
Manohar <sup>260</sup>	Portland	Huile lubrification (rayonnement α et β)	Émulsification (Solution NaOH)	20 % <sub>ov/v</sub>	Fumée silice
Almabrok <sup>89</sup>	Portland	Huile minérale 10W	Imprégnation	12 % <sub>ov/v</sub>	Super plastifiant Kaolinite
Bayoumi <sup>32</sup>	Portland	Liquide scintillation usé	Voie directe	15 % <sub>m</sub>	Argile naturelle 3 % <sub>m</sub>
Volkova <sup>259</sup>	Portland	Huile sous vide VM-4 usée	Imprégnation	30 % <sub>ov/v</sub>	Oxyde de magnésium Super plastifiant S-3 0,3% <sub>m</sub> Bentonite 5% <sub>m</sub>
		Huile sous vide VM-4 usée	Imprégnation	15 % <sub>ov/v</sub>	SiO <sub>2</sub> Super plastifiant S-3 0,3% <sub>m</sub> Bentonite 5% <sub>m</sub>

## **CHAPITRE 2 : Émulsions de Pickering stabilisées par des nanotubes Janus intérieur/extérieur : couche interfaciale solide évolutive déclenchée par l'huile**

Ce chapitre décrit l'étude d'émulsions stabilisées par des imogolites hybride (Imo-CH<sub>3</sub>). La formulation des émulsions et le mécanisme de stabilisation sont étudiés en utilisant des huiles modèles (hexadécane ou dodécane) dispersées dans des suspensions aqueuses d'imogolites hybride. Le choix des alcanes se justifie par leur nature inerte chimiquement (longues chaînes aliphatiques sans groupes fonctionnels chimiques réactifs). L'étude des émulsions huile dans eau stabilisées par les imogolites hybrides a pour objectif de les incorporer dans une pâte cimentaire (Chapitre 4). Il est donc nécessaire de comprendre le mécanisme de stabilisation.

## CHAPITRE 2 : Émulsions de Pickering stabilisées par des nanotubes Janus intérieur/extérieur : couche interfaciale solide évolutive déclenchée par l'huile..... 73

<b>I. Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>II. Matériels et méthodes.....</b>	<b>77</b>
1. Matériels .....	77
2. Techniques de caractérisation .....	78
a. Diffusion des rayons X aux petits angles .....	78
b. Spectroscopie infrarouge .....	78
c. Viscosimétrie .....	78
d. Microscopie confocale à balayage laser .....	80
e. Tensiomètre à goutte .....	80
f. Rhéologie .....	81
3. Synthèse des imogolites hybrides.....	81
4. Caractérisations des imogolites hybride .....	82
a. Structure tubulaire de l'imogolite hybride utilisée .....	82
b. Détermination de la longueur des imogolites hybride par une mesure de viscosimétrie .....	84
5. Préparation des émulsions de Pickering stabilisées par des imogolites hybride.....	85
<b>III. Émulsions stabilisées par les imogolites hybrides : formulation, caractérisation et dispersion de l'hexadecane.....</b>	<b>86</b>
1. Paramètres d'émulsification .....	86
2. Caractérisation des émulsions .....	87
3. Dispersion de l'hexadecane au sein des émulsions .....	87
a. Teneur volumique maximale d'hexadecane dispersé dans l'émulsion.....	87
b. Compacité maximale des gouttes au sein de l'émulsion .....	88
c. Dispersion de l'hexadecane en fonction de la concentration en imogolite hybride .....	89
i. Domaines de métastabilité de l'hexadecane .....	90
ii. Orientation des nanotubes d'imogolite hybride autour de la goutte d'huile.....	91
<b>IV. Comportement des imogolites hybride au sein de l'émulsion.....</b>	<b>91</b>
1. Organisation des imogolites hybride au sein de l'émulsion .....	91
2. Organisation des imogolites hybride à l'interface eau-huile.....	92
3. Vieillessement des émulsions formulées avec les imogolites hybrides .....	95
<b>V. Stabilité des émulsions.....</b>	<b>97</b>
1. Quel est le mécanisme de coalescence ? .....	98
a. Détermination des paramètres pour déterminer le processus de coalescence.....	98
i. Détermination des termes de l'énergie d'adhésion des imogolites à l'interface eau-huile $\Delta E_a$ .....	99
ii. Détermination des termes de la variation de surface lors de la coalescence $\Delta S$ .....	99
iii. Détermination des termes du facteur $\alpha$ : rassemblement des termes N, $\Delta E_a$ et $\Delta S$ ...	99
b. Mécanisme de coalescence des émulsions stabilisées avec les imogolites hybrides .....	100

2. Propagation de l'huile à travers les imogolites hybrides .....	101
a. Évolution de la couche interfaciale solide .....	101
b. Propriétés fluidiques de propagation de l'huile d'une goutte à une autre à travers un nanotube d'imogolite hybride .....	102
<b>VI. Conclusions.....</b>	<b>103</b>



## I. Introduction

Dans le domaine des émulsions de Pickering, un large éventail de nanomatériaux (particules solides, particules organiques (polymères ou auto-assemblées), hybride ou de type Janus interne-externe) a été exploré et les mécanismes expliquant la métastabilité des émulsions ont été examinés.<sup>103,106,154,156,263–280</sup> Parmi ces matériaux, les minéraux argileux ont été utilisés pour préparer des émulsions huile dans eau comme alternative écologique aux émulsions préparées avec des tensioactifs.<sup>35,146,147,158,164</sup> Dans cette famille de matériau, les imogolites hybrides peuvent stabiliser des émulsions.<sup>146,147</sup> En effet, ces matériaux nanotubulaires peuvent encapsuler des molécules amphiphiles et hydrophobes au sein de leur cavité interne (alcools, solvants et colorants).<sup>35,105,145,148</sup> Cette caractéristique leur confère des propriétés d'adsorption à l'interface eau-huile permettant de les utiliser pour stabiliser des émulsions. Picot et *al.* ont ainsi été les premiers à obtenir des émulsions de type Pickering stabilisées par des imogolites Janus intérieur/extérieur.<sup>35</sup> Cependant, le mécanisme de stabilisation n'a pas été clairement établi. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le mécanisme de formation des émulsions de Pickering stabilisées par les imogolites hybrides dans le but d'immobiliser ces mêmes émulsions dans une matrice cimentaire.

La première partie de ce chapitre présente l'optimisation des paramètres de formulation des émulsions et leur caractérisation. La deuxième partie détaille le rôle de l'imogolite hybride sur la stabilisation des émulsions par une étude de l'organisation des imogolites hybride aux interfaces des gouttes eau-huile et au sein des émulsions à différents temps de vieillissement (0, 1 et 168 heures). La dernière partie présente l'étude de la stabilité de ces émulsions, dans laquelle nous décrivons un mécanisme de coalescence différent de celui proposé classiquement pour les émulsions de Pickering.

Il est important de noter que l'un des principaux objectifs de la thèse est d'incorporer les émulsions dans une pâte cimentaire. L'utilisation de l'eau milli-Q (pH ~ 5,5) pour la formulation des émulsions ne représente ainsi pas les conditions d'eau interstitielle du ciment (pH ~ 12,5). Le devenir de l'émulsion dans une solution basique n'est pas étudié.

## II. Matériels et méthodes

### 1. Matériels

Le tri-sec-butoxyde d'aluminium (97 %), l'acide chlorhydrique (37 %), le triméthoxyméthylsilane (95 %), l'hexadécane (99 %) et le dodécane ( $\geq 99$  %) de chez Sigma Aldrich® ont été utilisés tels quels. De l'eau Milli-Q à 18 M $\Omega$ ·cm a été utilisée pour la synthèse des imogolites hybride et la préparation des émulsions.

## 2. Techniques de caractérisation

### a. Diffusion des rayons X aux petits angles

Les données de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS) sont acquises sur un instrument XEUSS 2.0 (XENOCs) au laboratoire SWAXS (LIONS, CEA). Les rayons X sont produits par une source monochromatique micro focale en cuivre ( $\lambda = 1,5429 \text{ \AA}$ ) et collimatés avec une technologie de fente sans diffusion. Les rayons X diffusés sont collectés sur un détecteur Pilatus 1M (Dectris). Les échantillons sont introduits dans des capillaires en borosilicate de 1,5 mm (Hilgenberg) puis scellés. L'intensité obtenue sur le détecteur 2D est regroupée radialement puis normalisée par la mesure du faisceau direct à l'aide du logiciel pySAXS.<sup>281,282</sup> L'intensité diffusée  $I(q)$  est représentée en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion  $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ , où  $2\theta$  est l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde. Les intensités de diffusion sont enregistrées à température ambiante et sous vide primaire. Le temps d'acquisition est de 1800 secondes. La distance entre l'échantillon et le détecteur est calibré avec du béhénate d'argent. Les analyses SAXS et WAXS sont réalisées en mode haute résolution (0,5 mm) et en mode haut flux (0,8 mm), respectivement. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 19,2 cm pour les grands angles WAXS ( $q_{\min} : 8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $q_{\max} : 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) et 250 cm pour les petits angles SAXS ( $q_{\min} : 3,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  et  $q_{\max} : 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ). La gamme de  $q$  mesurée est ainsi de  $3,8 \times 10^{-3}$  à  $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ .

### b. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge moyen, dont l'intervalle de nombre d'onde est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , est utilisée pour caractériser l'imogolite hybride. Elle permet d'associer les vibrations des liaisons entre atomes (élongation, déformation) typiquement Si-O-Al, des différents groupements structurant le nanotube (hydroxyles, méthyles). Le spectromètre infrarouge utilisé est un Bruker Tensor 27 FTIR (Spectroscopie IR à transformée de Fourier) contrôlé par le logiciel OPUS (version 7.5). Ce logiciel permet de traiter les spectres FTIR en soustrayant la contribution du bromure de potassium utilisé comme composé de référence. La ligne de base des spectres FTIR est corrigée en prenant en compte la présence de l'eau de vapeur et de  $\text{CO}_2$ .

La mesure est effectuée sur une pastille préparée en broyant 1 mg de poudre d'imogolite hybride avec 100 mg de KBr. Les poudres sont ensuite pressées dans un module de presse de 1,2 cm de diamètre avec une pression de 10 tonnes pendant 1 minutes. La pastille obtenue est analysée en effectuant 200 scans avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### c. Viscosimétrie

Les mesures de viscosité sont réalisées avec un microviscosimètre Anton Paar Lovis 2000. De l'eau et une suspension d'imogolite sont introduites à tour de rôle dans un capillaire de 1,59 mm de diamètre contenant une bille d'acier de 1,5 mm de diamètre ( $\rho_{\text{bille}} = 7,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). L'expérience consiste à mesurer la viscosité du fluide en fonction du temps nécessaire pour que la bille traverse le capillaire incliné d'un angle  $\theta$ . La mesure a été effectuée plusieurs fois pour un même fluide sur une plage angulaire de 50 à

80° avec des incréments de 5°. Cette technique peut être utilisée pour déterminer la longueur moyenne des imogolites hybride.

Selon la loi de Stokes, une force de frottement s'exerce sur un objet solide sphérique lorsque celui-ci se déplace dans un fluide sous l'action de la gravité. Cette force est proportionnelle : à la viscosité du fluide, à la vitesse et au diamètre de l'objet. De nombreuses mesures ont été réalisées sur des suspensions d'imogolite ayant une forme de type bâtonnet. Ainsi, en faisant quelques hypothèses, il est possible de déterminer la longueur des nanotubes.<sup>283–285</sup> Pour cela, il est nécessaire de connaître la viscosité des suspensions aqueuses et le diamètre des nanotubes. Ce dernier a été déterminé précisément par des mesures SAXS. L'équation d'Einstein (Éq.14 et 15), permet d'obtenir la viscosité intrinsèque des particules  $\eta_i$  à partir des viscosités de la suspension d'imogolite  $\eta$  et du solvant  $\eta_s$ . L'équation 2 s'applique pour des particules rigides, non chargées et n'interagissant pas entre elles dans un régime dilué où la fraction volumique des particules (Éq.16) est largement inférieure à 1 ( $\Phi_v \ll 1$ ).

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \eta_r = 1 + \eta_i \Phi_v \quad \text{Éq.14}$$

$$\text{Avec } \eta_i = \lim_{\Phi_v \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\Phi_v} \quad \text{Éq.15}$$

$$\text{Avec } \Phi_v = \frac{\pi \times r_{\text{ext-imo}}^2 \times [\text{imo}] \times \delta_{\text{imo}} \times N_a}{\text{Motif}_{\text{imo}} \times M_{\text{imo}}} \quad \text{Éq.16}$$

Où,  $r_{\text{ext-imo}}$  est le rayon externe du nanotube,  $[\text{imo}]$  est la concentration massique,  $\delta_{\text{imo}}$  est la demi période de l'imogolite hybride suivant l'axe,  $\text{Motif}_{\text{imo}}$  est le nombre de répétition d'unité dans le nanotube et  $M_{\text{imo}}$  est la masse molaire.

À une température de 25°C, l'eau et la suspension des imogolites hybrides présentent des viscosités moyennes ( $\eta$ ) de 0,857 mPa.s et 2,725 mPa.s respectivement. Le rapport entre ces deux valeurs nous permet de calculer la viscosité relative,  $\eta_r$ , de la suspension d'imogolite, qui s'élève à 3,181 mPa.s.

À partir de cette viscosité relative et de la fraction volumique,  $\Phi_v$  (=0,42 %), il est possible de déterminer la viscosité intrinsèque,  $\eta_i$ , de l'échantillon, laquelle est égale à 520 mPa.s.

La viscosité intrinsèque  $\eta_i$  des imogolites hybrides peut être corrélée avec le facteur de forme  $f$  des nanotubes selon l'équation d'Onsager (Éq.17). Le facteur de forme est calculé en utilisant la fonction Solver dans Microsoft Excel, laquelle établit la différence entre le rapport d'aspect et la viscosité intrinsèque comme étant une valeur absolue égale à 0.

$$\eta_i = \frac{4 f^2}{15 \ln(f)} \quad \text{Éq.17}$$

La combinaison des équations d'Einstein et de Onsager permet de déterminer la longueur moyenne des nanotubes à partir du facteur de forme  $f$  selon les équations 18 et 19 :

$$\eta = \eta_s \left[ 1 + \frac{4 f^2}{15 \ln(f)} \times \Phi_v \right] \quad \text{Éq.18}$$

$$L_{\text{imo}} = f \times r_{\text{ext-imo}} \times 2 \quad \text{Éq.19}$$



#### d. Microscopie confocale à balayage laser

Les images de fluorescence sont obtenues avec un microscope confocal à balayage laser Olympus IX81 équipé d'une tête confocale Fluoview-1000 fonctionnant au grossissement  $\times 40$ . Les observations sont réalisées avec des longueurs d'onde d'excitation de 488 nm (Ar) et 543 nm (HeNe(G)). Pour les expériences confocales, les émulsions sont préparées avec un colorant, le rouge du Nil (NR), dispersé dans l'huile. Les propriétés optiques de ce colorant (solvatochromique) dépendent de la constante diélectrique du milieu dans lequel il est dispersé. Dans l'hexadécane, le NR a un maximum d'émission de fluorescence à 530 nm, pour une excitation à 480 nm (Figure 35). Lorsque le NR est encapsulé dans des nanotubes d'Imo-CH<sub>3</sub>, son émission de fluorescence est à 620 nm pour une excitation à 543 nm (Figure 35). Ce déplacement solvatochromique permet de caractériser les phases eau et huile à l'intérieur de l'émulsion avec un seul colorant. Les observations sont réalisées à température ambiante en plaçant une goutte de l'émulsion dans une cuvette en quartz Hellma à fond amovible de 1,3 mm de profondeur.

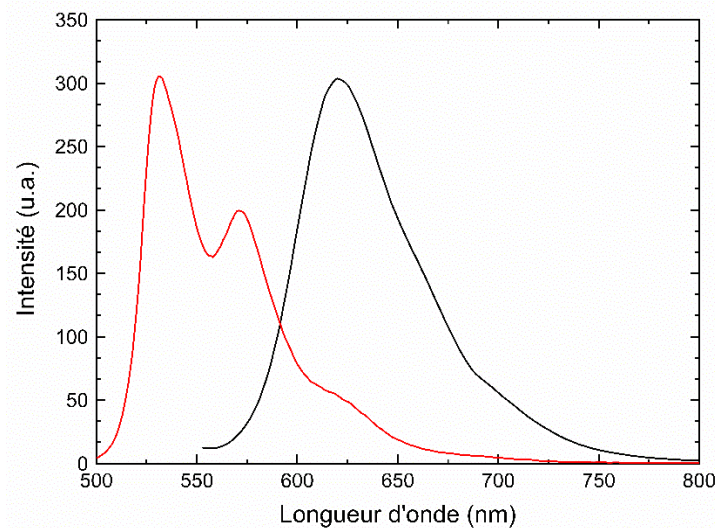


Figure 35 : Spectre d'émission de fluorescence du Rouge du Nil dispersé dans l'hexadécane (rouge) et dans la suspension aqueuse d'imogolite hybride (noire).

#### e. Tensiomètre à goutte

L'observation des gouttes et les mesures de tension interfaciale sont effectuées à l'aide d'un tensiomètre à goutte (DSA 25, KRUSS GmbH, Allemagne) piloté par le logiciel Advance Surface. L'appareil est équipé d'un système automatisé de dépôt de gouttes relié à une seringue et une aiguille, d'un support PA4020, d'une source LED monochromatique fonctionnant à 470 nm et d'une caméra permettant d'enregistrer 2300 images par seconde. Par l'observation des gouttes via les images envoyées par la caméra, le logiciel Advance permet la détection automatique des contours des gouttes en utilisant l'équation de Young-Laplace (Éq.20) :

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Éq.20}$$

Avec  $P_1$  et  $P_2$ , les pressions de l'huile et de l'eau à l'interface ( $Pa$ ),  $\gamma$  la tension de surface des rayons de courbures  $R_1$  et  $R_2$  selon deux directions orthogonales par rapport à la surface ( $mJ \cdot m^{-2}$ ).<sup>286</sup>

Les mesures de tension interfaciales sont réalisées en utilisant la technique de la goutte pendante. Au préalable, le dodécane est versé dans une cellule de verre optique. Pour ces expériences, le dodécane est préféré à l'hexadécane afin d'éviter la cristallisation de l'hexadécane à une température inférieure à 18°C. Une aiguille en acier de 1,5 mm de diamètre est utilisée pour former des gouttes de 30  $\mu$ l de suspension aqueuse d'imogolite hybride (0,6 %<sub>m</sub>) directement dans une phase environnante du dodécane. Les gouttes sont contractées par aspiration à une vitesse de 2,5  $\mu$ L·s<sup>-1</sup> après des temps d'équilibre entre les composés de 5, 30 et 300 secondes.

#### f. Rhéologie

La rhéologie est utilisée dans ce travail pour évaluer les réponses élastiques (module de stockage ( $G'$ )) et visqueuses (module de perte ( $G''$ )) des émulsions. Lorsque  $G'$  est supérieur à  $G''$  alors le comportement du matériau est viscoélastique, c'est à-dire qu'il peut se déformer et revenir à son état initial. À l'inverse si  $G''$  est supérieur à  $G'$  alors le comportement est visqueux, en se déformant, l'état du matériau est irréversiblement modifié. C'est un liquide viscoélastique de Maxwell.<sup>287-289</sup>

Les mesures rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar MCR 302 selon une géométrie plan/plan (diamètre de 40 mm). Les mesures sont réalisées à une température constante de 25°C. La première mesure est un balayage temporel qui permettait de relaxer les contraintes de l'émulsion. Le balayage est exécuté pendant 60 secondes avec une contrainte de 0,05 % et une fréquence angulaire de 10 rad·s<sup>-1</sup>. Ensuite, un balayage en fréquence est exécuté avec une déformation de 0,05 % et une gamme de fréquence angulaire de 100 à 0,1 rad·s<sup>-1</sup>, suivi d'un balayage en déformation final à 1 rad·s<sup>-1</sup> de 0,01 à 100 %.

Les émulsions (40/60 %<sub>v/v</sub> eau/hexadécane à 2,5 %<sub>m</sub> d'Imo-CH<sub>3</sub>) sont préparées en les agitant (3 min à 25 000 tr·min<sup>-1</sup>) avec un Ultra-Turrax (IKA). Pour la mesure, les émulsions sont déposées délicatement dans le rhéomètre à l'aide d'une pipette. Trois émulsions sont étudiées, l'une est caractérisée directement après préparation, tandis que les deux autres sont vieillies à température ambiante dans un contenant fermé.

### 3. Synthèse des imogolites hybrides

Les imogolites hybrides (OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>) (Imo-CH<sub>3</sub>), présentées sur la Figure 36, sont synthétisées selon un protocole inspiré des travaux de Picot et al. et Bottero et al.<sup>127,136</sup> Pour cela, le tri-sec-butoxyde d'aluminium est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique avec un rapport molaire HCl/Al de 0,5. Le triméthoxyméthylsilane est ensuite ajouté à cette solution sous forte agitation jusqu'à ce qu'un rapport molaire Si/Al de 0,6 soit atteint. La solution est maintenue sous agitation pendant 1 heure à température ambiante puis elle est placée dans une étuve à 90°C pendant 5 jours. Après refroidissement, la solution est dialysée à l'eau milli-Q avec une membrane de 6–8 kD jusqu'à ce que l'eau de dialyse atteigne une conductivité de 10  $\mu$ S·cm<sup>-1</sup>. La suspension aqueuse finale apparaît légèrement trouble en raison d'impuretés de type hydroxyde d'aluminium. Elle est biréfringente entre polariseurs croisés, ce qui

indique la présence de nanotubes anisotropes. La concentration de la suspension dialysée et utilisée dans ces travaux est de  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  soit  $0,6 \text{ \%}_m$ . Elle est déterminée par une mesure de la masse sèche de l'échantillon (reproduit 3 fois) après séchage dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ .

La suspension est utilisée directement telle que après synthèse et dialyse ou diluée avec de l'eau MilliQ, pour l'étude des gammes de concentrations de  $0,5$  à  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour obtenir des concentrations supérieures, la suspension est séchée afin d'obtenir une poudre qui peut être redispersée dans l'eau. L'étape de séchage est obtenue avec un sécheur par atomisation Buchi b290. Les paramètres de séchage sont les suivants : température de  $170^\circ\text{C}$ , aspiration de  $100 \text{ \%}$ , pompe de  $30 \text{ \%}$  et débit de gaz de  $473 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Il a été vérifié par SAXS et FTIR que la poudre séchée permet d'obtenir des suspensions dont les caractéristiques sont similaires à celles de la suspension obtenue après synthèse et dialyse.

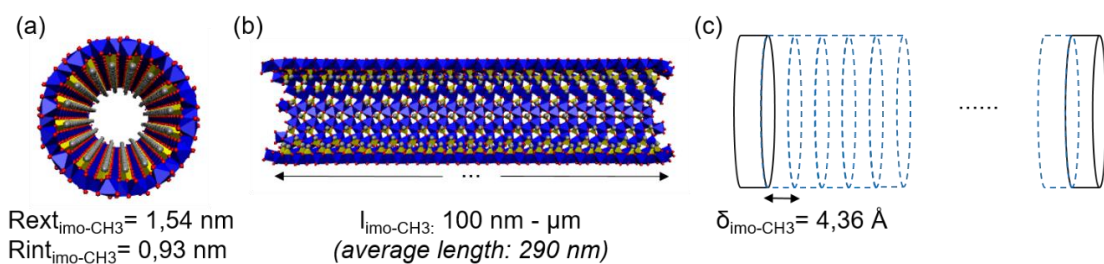


Figure 36 : Représentation schématique de l'imogolite (a) vue de face et (b) vue de profil. Sphères en rouge, bleu, jaune et gris, représentant respectivement les atomes d'oxygène, d'aluminium, de silicium et de carbone. Les hydrogènes ne sont pas illustrés sur les schémas. La figure (c) est une représentation simplifiée de la structure de l'imogolite composée de plusieurs motifs, chacun d'entre eux étant constitué de 16 motifs de l'imogolite hybride  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$ . Les figures sont adaptées de plusieurs travaux.<sup>36,125,137</sup>

## 4. Caractérisations des imogolites hybride

### a. Structure tubulaire de l'imogolite hybride utilisée

Les suspensions d'imogolite hybride sont caractérisées par FTIR et SAXS.

Le spectre FTIR de l'imogolite hybride (Figure 37 a) présente les bandes caractéristiques suivantes :

- le doublet à  $960/910 \text{ cm}^{-1}$  (étirement Si–O–Al), preuve de sa structure tubulaire ;<sup>35,125,137,145</sup>
- les bandes d'adsorption à  $685/575/545 \text{ cm}^{-1}$  (Al–O) ;  $500 \text{ cm}^{-1}$  (flexion O–Si–O) et  $400 \text{ cm}^{-1}$  (flexion O–Al–O) ;<sup>140,290</sup>
- une large bande autour de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  est associée aux groupes hydroxyles (OH) ;
- les pics à  $2980/2925 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'étirement asymétrique et symétrique du groupe  $\text{CH}_3$  ;
- les deux pics à  $1275$  (flexion Si– $\text{CH}_3$ ) et  $780 \text{ cm}^{-1}$  (bascule méthyle et Si–C) confirment la présence de groupes méthyles associés aux nanotubes.<sup>290–292</sup>

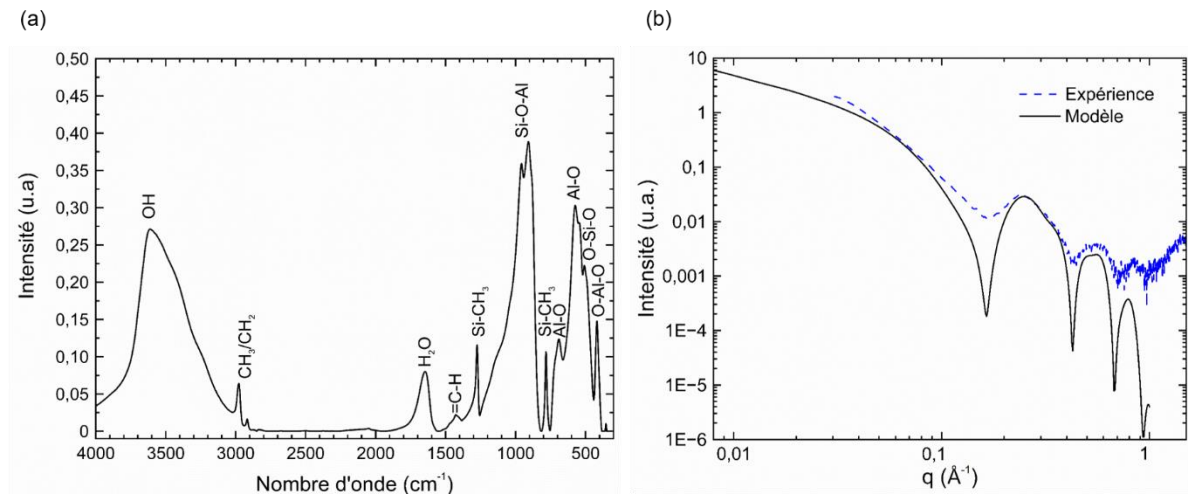


Figure 37 : (a) Spectre FTIR de l'Imo-CH<sub>3</sub> et (b) Diagramme de diffusion SAXS de l'Imo-CH<sub>3</sub> dans l'eau (6 g·L<sup>-1</sup>).

Le diagramme de diffusion de la suspension d'imogolite hybride (6 g·L<sup>-1</sup>) est présenté sur la Figure 37 (b). La forme de la courbe est caractéristique d'un cylindre creux. La position du premier minimum d'intensité renseigne sur la densité électronique interne du nanotube (DEI) et sur le rayon de l'imogolite. La forme de la première oscillation renseigne sur l'état d'organisation des tubes et leurs interactions : isolé (oscillation régulière), agrégé (oscillation déformée) et sur la taille et le nombre de tubes par fagot.<sup>125</sup> Les caractéristiques des imogolites tels que le rayon, l'épaisseur de la paroi et la densité électronique interne des nanotubes peuvent être extraits de l'ajustement du diagramme de diffusion SAXS en considérant un modèle de cylindre creux dans l'eau.<sup>125,293</sup> Cet ajustement tel que présenté sur la Figure 37 b (courbe noire) conduit à un rayon interne  $r_{\text{imo-int}}$  de 0,93 nm monodisperse, une épaisseur de paroi de 0,6 nm monodisperse et une densité électronique interne de 0,11 e·Å<sup>-3</sup>. La densité électronique de l'eau liquide étant de 0,33 e·Å<sup>-3</sup>, on peut conclure que les imogolites (cavité hydrophobe) ne sont pas remplies de liquide. Cette modélisation permet de suivre l'encapsulation de molécules peu solubles dans l'eau au sein de la cavité en suivant la variation de la position du 1<sup>er</sup> minimum (*i.e* modification de la densité électronique de la cavité) (Figure 38).<sup>144</sup>

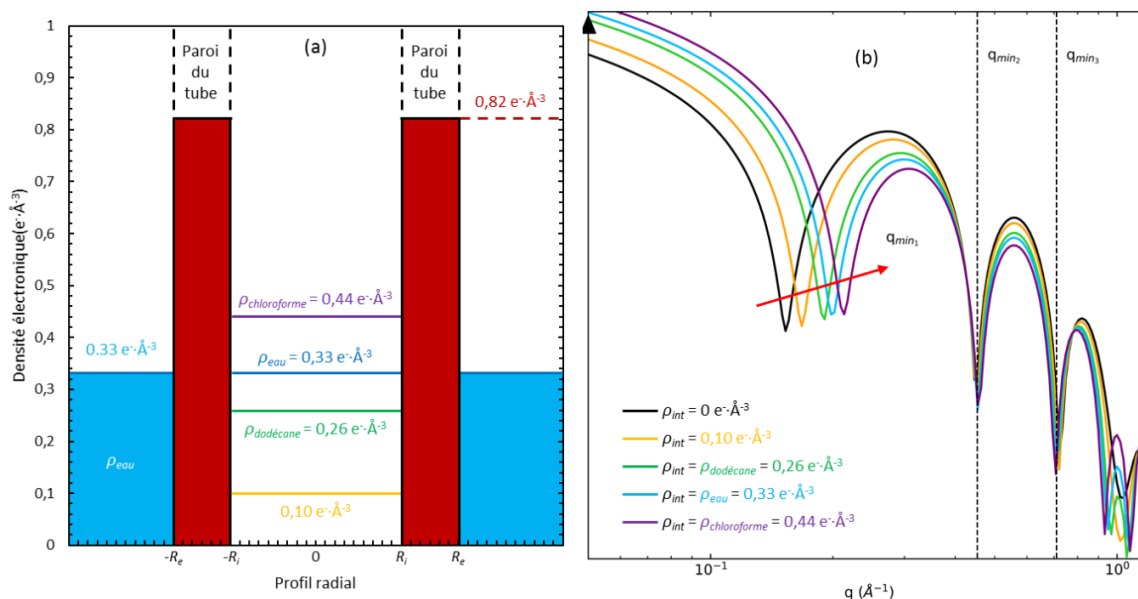


Figure 38 : (a) Profil radial de la DEI d'un nanotube creux dans l'eau. Les paramètres du tube sont les suivants :  $R_i = 9 \text{ \AA}$  ;  $R_e = 15 \text{ \AA}$  ;  $DE_{tube} = 0,82 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Les droites horizontales représentent les DEI mesurées pour l'imogolite hybride (jaune) et pour trois solvants : chloroforme (violet), eau (bleu) et dodécane (vert). (b) Courbes de diffusion dans le cas d'un nanotube creux rempli. Les droites en pointillé mettent en évidence la position fixe du deuxième et troisième minimum d'intensité. La figure est extraite de la thèse de Picot.<sup>125</sup>

Les informations sur les imogolites hybrides obtenues à partir des caractérisations SAXS et FTIR et des travaux de thèse de Picot sont recensées dans le Tableau 11.<sup>125</sup>

Tableau 11 : Informations sur les imogolites hybrides.

Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	196
Nombre de motif $\delta$	16
Rayon externe ( $m$ ): $r_{imo-ext}$	$1,54 \times 10^{-9}$
Rayon interne ( $m$ ): $r_{imo-int}$	$0,93 \times 10^{-9}$
Concentration massique de l'imogolite ( $g \cdot L^{-1}$ )	6
Longueur d'un demi motif $\delta$ ( $m$ )	$4,36 \times 10^{-10}$
Masse d'un motif $\delta$ cylindre d'imogolite ( $g$ )	$3,46 \times 10^{-18}$
Masse imogolite par unité de longueur: $m_{imo}^{unit}$ ( $g \cdot m^{-1}$ )	$1,2 \times 10^{-11}$

### b. Détermination de la longueur des imogolites hybride par une mesure de viscosimétrie

La longueur du nanotube peut être déterminée à l'aide de différentes mesures telles que le TEM (microscopie électronique en transmission) ou l'AFM (microscopie à force atomique). Ces deux méthodes permettent d'obtenir le profil de la distribution en longueur des tubes et d'en calculer une longueur moyenne. Cependant, la préparation des échantillons et les analyses sont longues. Il est néanmoins possible d'obtenir la longueur moyenne des nanotubes par viscosimétrie. Elle permet une

estimation rapide de la longueur moyenne des nanotubes.<sup>291</sup> Ces trois méthodes donnent des résultats identiques.<sup>125</sup>

Les mesures de viscosité de l'eau et de la suspension aqueuse des imogolites hybride sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Mesures de viscosité de la suspension d'imogolites hybride.

Angles (°)	Viscosité (mPa·s)	
	eau	imogolite hybride
50°	0,867	2,786
55°	0,865	2,756
60°	0,863	2,735
65°	0,860	2,718
70°	0,856	2,705
75°	0,849	2,698
80°	0,836	2,677

La longueur moyenne des nanotubes calculée à partir des données dans les Tableaux 11 et 12 et des équations 18 et 19 est présentée dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Paramètres calculés à partir des tableaux 11 et 12 pour déterminer la longueur moyenne des nanotubes Imo-CH<sub>3</sub> à partir des mesures de viscosité (25°C).

Viscosité moyenne (mPa·s)		Viscosité relative	Viscosité intrinsèque	Facteur de forme (f)	Longueur moyenne Imo-CH <sub>3</sub> (nm)
Eau	Imo-CH <sub>3</sub>				
0,857	2,725	3,181	520,6	94	<b>290</b>

À partir du facteur de forme ( $\frac{L}{2 \times r_{\text{imo-ext}}}$ ) est égal à 94, la longueur moyenne ( $L_{\text{imo}}$ ) est de 290 nm.

## 5. Préparation des émulsions de Pickering stabilisées par des imogolites hybride

Les émulsions sont préparées en mélangeant une suspension aqueuse d'Imo-CH<sub>3</sub> et de l'hexadécane dans des piluliers en verre de 5 ml agitées par Ultra-Turrax modèle T10 (IKA). Après l'émulsification, les piluliers sont fermés et scellés avec du parafilm®.

Pour l'étude des émulsions et leurs caractérisations, les conditions de mélange déterminée en amont sont fixes : 3 min à 25 000 tr·min<sup>-1</sup> pour un volume total de 5 ml. Pour des concentrations d'imogolite hybride supérieures à 0,6 %<sub>m</sub>, les suspensions aqueuses d'imogolite sont préparées à partir de poudres séchées par pulvérisation.

### III. Émulsions stabilisées par les imogolites hybrides : formulation, caractérisation et dispersion de l'hexadécane

#### 1. Paramètres d'émulsification

L'influence du temps et de la puissance de mélange est étudiée en utilisant un mélange huile-eau de 40 %<sub>v/v</sub> d'huile et de 0,6 %<sub>m</sub> (concentration initiale obtenue après la synthèse) d'Imo-CH<sub>3</sub> dans la phase aqueuse.

Dans un premier temps, les paramètres de formulation sont optimisés : 60%<sub>v/v</sub> d'une suspension aqueuse d'Imo-CH<sub>3</sub> (à 0,6 %<sub>m</sub>) est mélangée avec 40 %<sub>v/v</sub> d'hexadécane pour tester l'énergie nécessaire à l'émulsification totale de l'huile (Figure 39 a). Ces tests initiaux sur les conditions de mélange révèlent qu'une vitesse d'agitation minimale de 20 000 tr·min<sup>-1</sup> est nécessaire pour stabiliser les émulsions au-delà de 24 heures. En dessous de cette vitesse, on observe une émulsification incomplète, où les phases huile et eau ne sont pas dispersées. Lorsque l'énergie de mélange est appropriée et que l'imogolite hybride est présente en excès, une émulsification complète est obtenue quel que soit le temps de mélange (Figure 39 b). Ainsi, pour ces conditions, le temps de mélange n'est pas un paramètre clé.

Nous avons choisi pour la formulation des émulsions un temps de mélange de 3 minutes à 25 000 tr·min<sup>-1</sup> avec l'Ultra-Turrax.

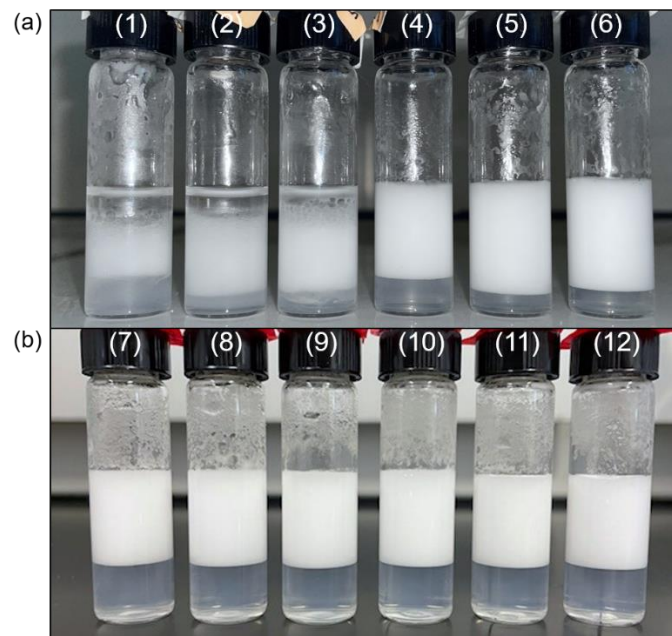


Figure 39 : Photographie de six émulsions contenant 60/40 %<sub>v/v</sub> eau/hexadécane avec 0,6 %<sub>m</sub> d'Imo-CH<sub>3</sub> après 24 heures de repos (conditions statiques). Agitation des émulsions (a) pendant 3 minutes à (1) 5 000, (2) 10 000, (3) 15 000, (4) 20 000, (5) 25 000 et (6) 30 000 tr·min<sup>-1</sup> respectivement et (b) à 25 000 tr·min<sup>-1</sup> pendant (7) 30 secondes ; (8) 1; (9) 2; (10) 3; (11) 4 et (12) 5 minutes.

## 2. Caractérisation des émulsions

Les émulsions sont caractérisées par microscopie confocale à balayage laser après 24 heures de repos à l'aide du Rouge du Nil (NR). Les résultats présentés sur la Figure 40 montrent la formation d'une émulsion directe (H/E). Les gouttes sont colorées selon l'émission de fluorescence caractéristique du colorant dans un solvant non polaire et aprotique, elles sont donc constituées d'huile (hexadecane) (Figure 40 c). Les gouttes sont entourées d'une phase aqueuse caractérisée par la signature de fluorescence typique du NR encapsulé dans l'Imo-CH<sub>3</sub> (Figure 40 b). Sur cette figure, la couleur rouge n'est pas limitée à l'interface huile-eau mais elle s'étend dans la phase continue. La phase aqueuse contient donc des imogolites en suspension et en excès. Ce point sera discuté en détail ultérieurement (§V.2.a, page 101). Les gouttes sphériques et polydisperses ont un diamètre compris entre 5 et 70 µm, dont le diamètre moyen est de 25 µm. Celui-ci a été déterminé par une analyse d'images sur plus de 1000 gouttes.

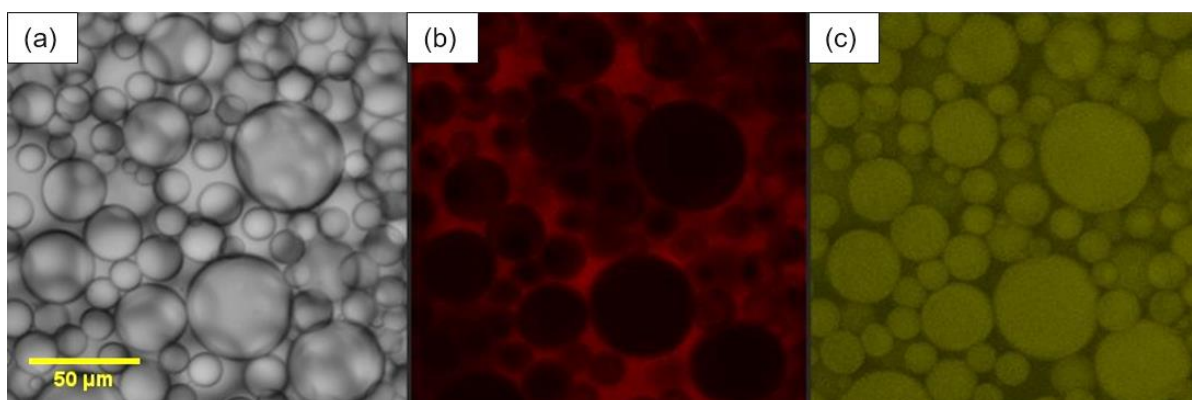


Figure 40 : Observation d'une émulsion obtenue en mélangeant (3 min à 25 000 tr·min<sup>-1</sup>) 60 %<sub>v/v</sub> d'une suspension d'eau à 0,6 %<sub>m</sub> d'Imo-CH<sub>3</sub> et 40 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane. (a) Observation directe en lumière transmise. Micrographies confocales de la (b) suspension aqueuse de l'Imo-CH<sub>3</sub> (avec excitation à 543 nm et émission à 620 nm) et (c) huile (hexadecane) (avec excitation à 488 nm et émission à 530 nm).

## 3. Dispersion de l'hexadecane au sein des émulsions

Maintenant que nous savons que l'émulsion est de nature directe, nous nous demandons :

- Comment sont dispersées les gouttes d'huile au sein de l'émulsion ?

Pour répondre à cette question, nous allons étudier la fraction volumique maximale d'hexadecane avec laquelle il est possible de former une émulsion stable en utilisant une suspension d'Imo-CH<sub>3</sub> à 0,6 %<sub>m</sub>. Dans un second temps, à l'aide la littérature, nous proposons un état de dispersion et de répartition théorique des gouttes au sein de l'émulsion.

### a. Teneur volumique maximale d'hexadecane dispersé dans l'émulsion

Des émulsions (Figure 41) sont préparées en ajoutant 0,6 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride à la phase aqueuse et en faisant varier le volume d'hexadecane de 10 à 80 %<sub>v/v</sub>. La Figure 41 montre une émulsification totale de l'huile jusqu'à 60 %<sub>v/v</sub> (après 24 heures de repos). Les gouttes émulsifiées, moins denses,



crément vers le haut du flacon. Ces gouttes forment rapidement après agitation (environ dix minutes), un volume d'émulsion métastable. Aucune évolution visible de ce volume d'émulsion n'a été observée dans des conditions statiques après plusieurs mois de vieillissement.

En outre, sur la Figure 41, il est possible de relever les hauteurs relatives de la phase émulsion qui permettent de calculer  $\Phi_e$ , la fraction volumique de l'émulsion, en fonction de  $\Phi_h$  la fraction volumique initiale de l'huile. Il est également possible de calculer la fraction volumique d'huile dans la phase d'émulsion notée  $\Phi_h^e$  (égale à  $\frac{\Phi_{huile}}{\Phi_{émulsion}}$ ). Ce rapport traduit la répartition des gouttes par des considérations de la compacité au sein de l'émulsion.

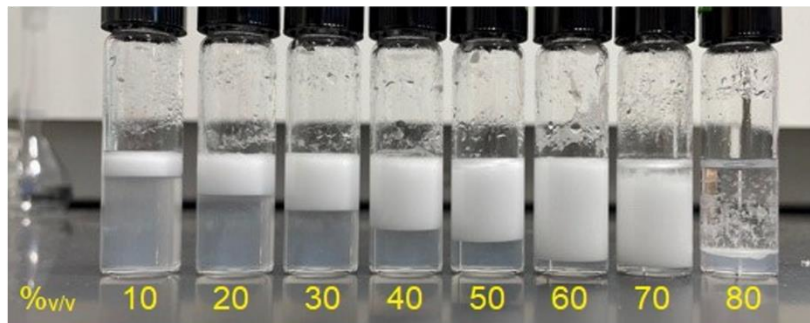


Figure 41 : Photographie des émulsions contenant une suspension aqueuse d'imogolite hybride (0,6 %<sub>m</sub>) et des fractions volumique d'hexadecane de 10 à 80 %<sub>v/v</sub>.

### b. Compacité maximale des gouttes au sein de l'émulsion

Après le crémage de l'émulsion, le rapport  $\frac{\Phi_{huile}}{\Phi_{émulsion}}$  atteint une compacité maximale expérimentale noté  $\Phi_j$ .

D'après la Figure 42, la relation entre  $\Phi_e$  et  $\Phi_h$  est une droite décrite par l'équation  $\Phi_e = \frac{1}{\Phi_j} \Phi_h = 1,56 \Phi_h$ . La valeur de  $\Phi_j$  trouvée est égale à 0,64, celle-ci est proche de la limite théorique de compacité attendue pour la répartition aléatoire de sphères dures monodisperses déterminé par Torquato et *al.*<sup>294-297</sup> Ce phénomène est plus connu sous le concept de fraction volumique associé au « Random close packing » (RCP) tel que décrit par Bernal et *al.* et Berryman.<sup>298,299</sup> Mason et *al.* trouvent également cette même valeur en réalisant des mesures de la pression osmotique ou du module de cisaillement des émulsions monodisperses.<sup>300</sup> Ce résultat est comparé à la limite de tassement mesurée par microscopie confocale par Clusel et *al.* pour une émulsion polydisperse.<sup>301</sup> Les auteurs ont trouvé une valeur de  $\Phi_j$  de 0,66. Les gouttes d'huile dans l'émulsion sont donc stabilisées et crément jusqu'à ce qu'elles atteignent une organisation de compacité maximale. Ainsi, pour des fractions volumiques d'hexadecane supérieures à  $\Phi_j$  ( $\Phi_{huile \max} = \Phi_j$ ), l'émulsification totale de l'huile est donc impossible, comme l'indique la ligne en pointillé de la Figure 42. En effet, visuellement sur la Figure 41, l'émulsion formée avec 70 %<sub>v/v</sub> d'huile est déstabilisée et est en équilibre avec un excès d'huile car il n'y a pas assez de phase continue pour disperser aléatoirement l'ensemble de l'huile sous forme de goutte. Enfin, pour un ajout de 80 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane, il n'a pas été possible de former une émulsion. Il est intéressant de noter que l'imogolite hybride ne permet pas d'obtenir une émulsion inverse, eau dans huile, comme parfois observé dans les émulsions de Pickering.<sup>158</sup>

Nous pouvons donc conclure que les gouttes d'huile se comportent comme des sphères dures et que leur dispersion est à leur limite de tassement aléatoire dans les émulsions.

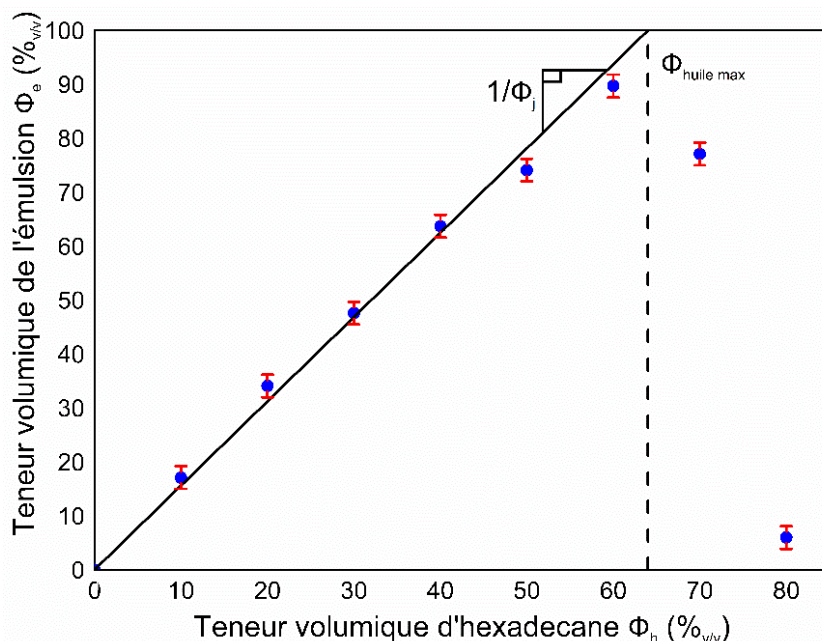


Figure 42 : Teneur de l'émulsion (%v/v) en fonction de la teneur initiale en huile (%v/v) pour un volume total constant. La ligne en pointillé correspond au tassement maximal après crémage de l'émulsion. La pente de la ligne droite représente l'inverse du tassement maximal de l'émulsion ( $\Phi_i = 0,64$ ), ce qui est proche de la limite théorique du tassement aléatoire maximal.<sup>294-297</sup>

Néanmoins, il est intéressant de relever sur la Figure 41, une légère turbidité de la phase aqueuse dans les piluliers. Cette turbidité provient de la présence des Imo-CH<sub>3</sub> et d'impuretés de type gibbsite (issues de la synthèse) dans la phase aqueuse. Cette turbidité diminue au fur et à mesure que la fraction volumique d'huile augmente, ce qui résulte du transfert des nanotubes d'imogolite de la phase aqueuse vers la phase émulsion. On peut donc conclure qu'à faible fraction volumique d'huile, les nanotubes d'Imo-CH<sub>3</sub> sont en excès par rapport à la quantité nécessaire pour stabiliser l'émulsion. Cette information amène une question :

- Quelle est l'influence de la concentration des imogolites hybride sur la formulation des émulsions ?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la stabilité des émulsions en faisant varier la teneur volumique de l'hexadecane et la teneur massique des Imo-CH<sub>3</sub>.

### c. Dispersion de l'hexadecane en fonction de la concentration en imogolite hybride

La stabilité des émulsions est étudiée en ajustant le volume d'hexadecane entre 0 et 80 %v/v, et la concentration d'Imo-CH<sub>3</sub> dans la phase aqueuse entre 0 et 2 %m. La dispersion de l'hexadecane, partielle ou totale, dans l'émulsion est observée après 24 heures de repos dans des conditions statiques.

## i. Domaines de métastabilité de l'hexadécane

La Figure 43 présente le diagramme des domaines de métastabilité de l'huile incorporée dans l'émulsion (totale ou partielle).

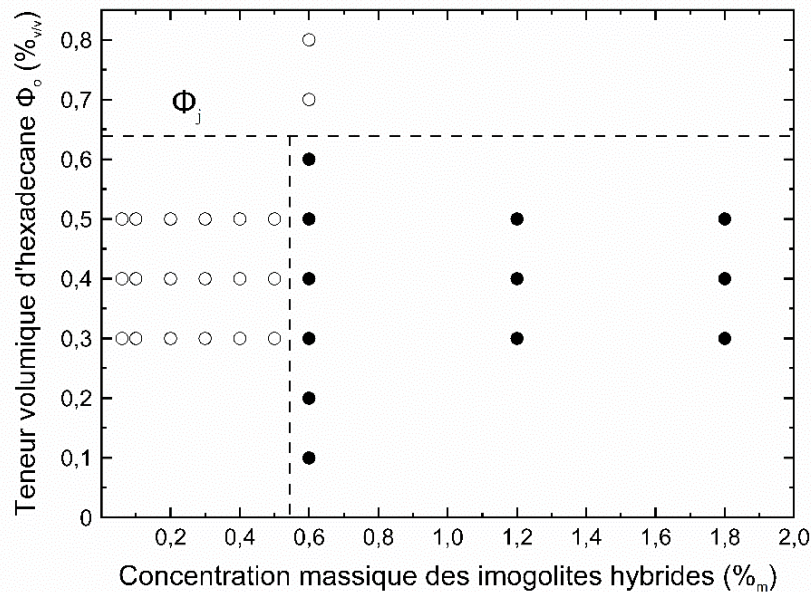


Figure 43 : Diagramme de métastabilité des émulsions stabilisées par Imo-CH<sub>3</sub>. Les cercles noirs correspondent aux échantillons sans excès d'huile et les cercles blancs aux échantillons non émulsifiés ou en équilibre avec une couche d'huile en excès. La ligne horizontale en pointillé correspond à  $\Phi_j = 0,64$ , la limite maximale de compacité des gouttes dans l'émulsion.

Comme nous l'avons démontré précédemment, l'émulsification complète de l'huile n'est pas possible pour une teneur volumique d'huile supérieure à la limite de tassement  $\Phi_j$  de 0,64. Au-delà de cette valeur, il n'y a pas assez de phase continue disponible pour l'émulsification de l'huile et la formation d'une émulsion inverse est impossible. La seule possibilité pour dépasser cette limite est de considérer des déformations de gouttes comme celles observées dans certaines émulsions HIPE (High Internal Phase Emulsion) de Pickering.<sup>302</sup> Cependant, ce phénomène n'a pas été observé ici par microscopie confocale. En effet, toutes les gouttes observées ont conservé une forme sphérique (Figure 40).

Pour les émulsions préparées avec des fractions volumiques initiales d'huile de 30, 40 ou 50 %<sub>v/v</sub>, un seuil de concentration d'imogolite compris entre 0,5 et 0,6 %<sub>m</sub> a été observé. En dessous de ce seuil, une couche d'huile excédentaire a toujours été observée après 24 heures au repos, et au-dessus de ce seuil, l'huile est toujours stabilisée dans des émulsions. La concentration seuil des imogolites hybride entre 0,5 et 0,6 %<sub>m</sub> correspond à un taux de couverture de la surface des gouttes d'huile, pour lequel le processus de coalescence est bloqué. Si la concentration est réduite, la stabilisation apportée par l'adsorption des nanotubes n'est pas suffisante pour empêcher la coalescence des gouttes. Par conséquent, l'huile est rejetée et l'émulsion est déstabilisée. Cette concentration minimale dépend de l'aire interfaciale huile-eau. Dans le cas des objets anisotropes comme l'imogolite hybride, la concentration massique minimale de nanotubes pour couvrir entièrement l'interface huile-eau des gouttes dépend fortement de leur orientation à l'interface huile-eau. Nous pouvons considérer deux

orientations extrêmes : perpendiculaire et parallèle. Dans le prochain paragraphe, le taux de couverture pour ces deux orientations est déterminé.

ii. Orientation des nanotubes d'imogolite hybride autour de la goutte d'huile

Les taux de couverture en masse des imogolites hybride par unité de surface ( $\tau_m$ ) pour des orientations perpendiculaire ou parallèle des nanotubes à l'interface de la goutte sont décrits par les équations 21 et 22 respectivement:

$$\tau_{m\text{-perpendiculaire}} = \frac{m_{\text{imo}}^{\text{unit}} \times l_{\text{imo}}}{\pi \times r_{\text{imoext}}^2} \sim 0,47 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{Éq.21}$$

$$\tau_{m\text{-parallèle}} = \frac{m_{\text{imo}}^{\text{unit}}}{2 \times r_{\text{imo-ext}}} \sim 3,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{Éq.22}$$

où  $m_{\text{imo}}^{\text{unit}}$  ( $= 1,2 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$ ) est la masse par unité de longueur des imogolites hybride,  $L_{\text{imo}}$  (290 nm) la longueur moyenne et  $r_{\text{imo-ext}}$  (1,54 nm) le rayon externe du nanotube.

Le rapport de concentration minimal entre une organisation perpendiculaire et parallèle du nanotube, donné par le rapport entre  $\tau_{m\text{-perpendiculaire}}$  et  $\tau_{m\text{-parallèle}}$  est proportionnel au facteur de forme ( $\frac{2}{\pi} \times f$ ). Ce rapport indique qu'il y'a un facteur environ égal à ~119 entre les deux cas extrêmes d'organisation à l'interface eau-huile. Cependant, ces informations ne permettent pas d'identifier leur orientation aux interfaces. Pour la déterminer, il est essentiel d'étudier en premier lieu le comportement des nanotubes d'imogolites hybride au sein de l'émulsion ainsi qu'aux interfaces. Dans la prochaine partie, nous allons nous intéresser au processus de stabilisation des émulsions par les imogolites hybrides.

## IV. Comportement des imogolites hybride au sein de l'émulsion

### 1. Organisation des imogolites hybride au sein de l'émulsion

Les émulsions et les phases initiales en équilibre (suspension Imo-CH<sub>3</sub> et hexadecane) sont analysées par SAXS. Les contributions de l'eau et de l'hexadécane sont identifiées par les pics larges centrés à 1,98 Å<sup>-1</sup> et 1,39 Å<sup>-1</sup> sur le diagramme de diffusion de l'émulsion (WAXS) (Figure 44, croix rouges). Cette partie du diagramme est sensible à la fraction volumique de l'eau et de l'hexadecane dans l'émulsion. Le signal de diffusion dans cette région peut être reproduit par une somme pondérée (Équation 23) des diagrammes de diffusion de l'huile (orange) et de la suspension d'imogolite (bleu).

$$I_{\text{émulsion}} = a I_{\text{imo susp}} + b I_{\text{Hexadecane}} \quad \text{Éq.23}$$

où  $I$  est l'intensité diffusée et  $a$  et  $b$ , les coefficients des fractions volumiques trouvés à 0,48 et 0,55, respectivement pour la suspension d'imogolite et l'huile.

Les valeurs déterminées sont légèrement différentes de celles obtenues par les expériences de crémage (Figure 42). Elles peuvent s'expliquer par la manipulation de l'émulsion lorsqu'elle est transférée dans le capillaire, ce qui peut induire un crémage différent.

En outre, l'intensité résultante de cette somme,  $I_{\text{émulsion}}$ , reproduit également le diagramme SAXS de l'émulsion sur une large gamme de vecteur de diffusion, en particulier jusqu'à  $q$  égal à  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  y compris dans la région caractéristique de la signature de l'imogolite. En revanche, en dessous de  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , une différence de diffusion a été observé, le signal de l'émulsion est supérieur à celui résultant de la somme des 2 contributions, ce qui indique une agrégation des nanotubes. Il s'agit d'une signature claire de l'affinité entre les nanotubes et l'hexadécane qui favorise la formation de structures plus grandes tels que des agrégats d'imogolite hybride.

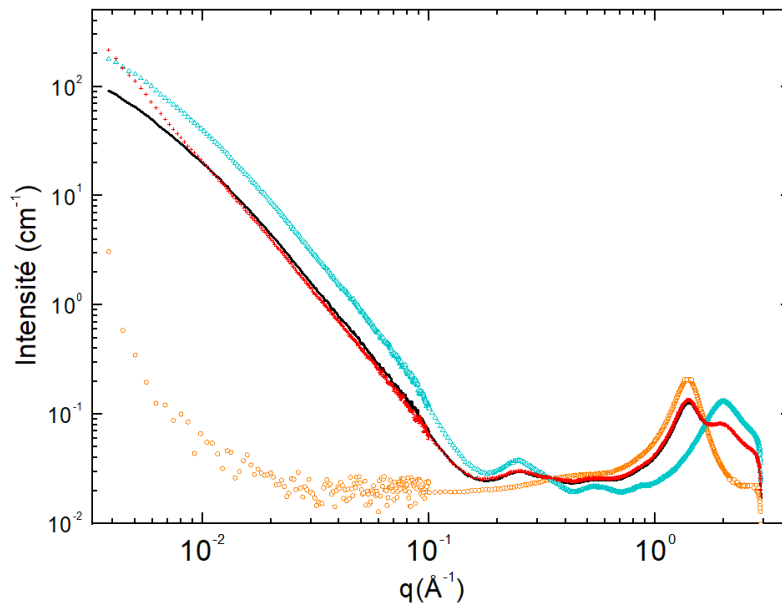


Figure 44 : Diagrammes SAXS/WAXS d'une suspension aqueuse d'imogolite hybride (triangles bleus), de l'hexadécane (cercles oranges) et de l'émulsion (croix rouges) et reconstruction du diagramme SAXS/WAXS de l'émulsion par une somme de la diffusion des composants initiaux (noire). L'émulsion est préparée avec une suspension de 50 %<sub>v/v</sub> d'imogolites à 0,6 %<sub>m</sub> et 50 %<sub>v/v</sub> d'hexadécane.

## 2. Organisation des imogolites hybride à l'interface eau-huile

Pour approfondir la compréhension du comportement de l'imogolite hybride dans l'émulsion. L'interface eau-huile a été étudiée à l'échelle macroscopique en utilisant la technique de la goutte pendante (injection et retrait). La Figure 45 montre l'aspiration des gouttes après différents temps de contact.

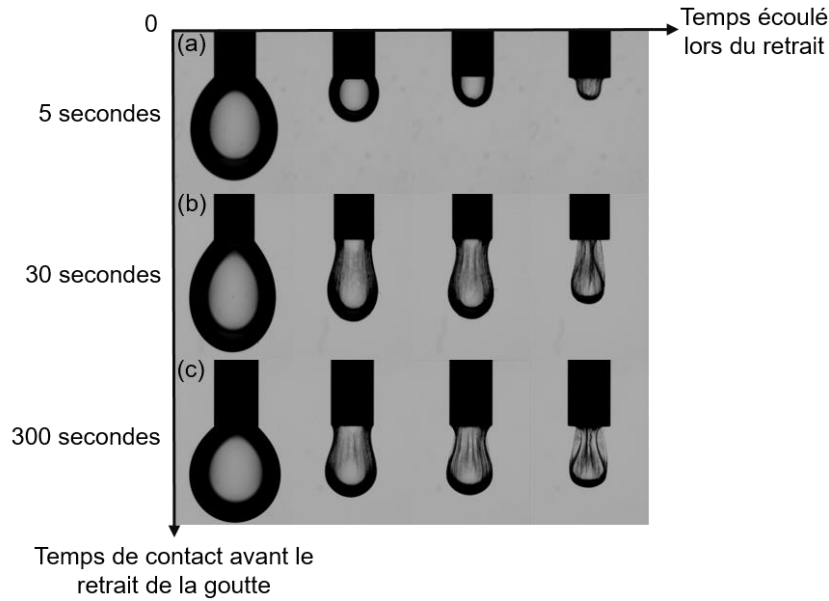


Figure 45 : Gouttes de suspension d'imogolite hybride injectées dans du dodécane. Retrait à  $2,5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  après trois temps de contact ( $t_0$ ) : (a)  $t_0=5$  secondes, (b)  $t_0=30$  secondes et (c)  $t_0=300$  secondes.

La stabilisation des gouttes se produit très rapidement par l'adsorption des imogolites hybride à l'interface eau/huile. La contraction des gouttes révèle le passage d'un état liquide à un état solide à l'interface entre les deux environnements (aqueux et organique). Cette transition liquide/solide à l'interface lors du retrait de la goutte met donc en évidence l'existence d'un film ridé formé par les imogolites à l'interface. De plus, la formation du film solide dépend du temps d'équilibre de la goutte dans le dodécane. Le temps d'apparition du film est d'autant plus court que la goutte est restée longtemps en équilibre avant le retrait. Il s'épaissit ou devient plus résistant avec le temps d'équilibre de l'interface entre les 2 milieux.

Ce type d'évolution a déjà été observé pour des gouttes d'eau en équilibre dans du pétrole brut ou des émulsions stabilisées par des asphaltènes ou des particules colloïdales.<sup>303-306</sup> Ces évolutions ont été interprétées par la formation d'un gel réticulé à l'interface huile-eau.<sup>303-306</sup> Par exemple, Yeung et al. observent ce même type de phénomène où la couche adsorbée se transforme en une interface flexible (Figure 46) mais seulement dans certaines conditions où la concentration en stabilisant est comprise entre 0,001 et 1 %<sub>m</sub>.<sup>306</sup> Pour des concentrations supérieures à 1 %, la goutte se décompose en plusieurs microgouttelettes. Les auteurs ont nommé ce phénomène « bourgeonnement ».<sup>306</sup>

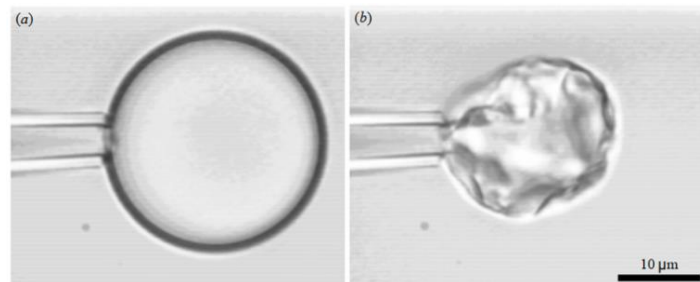


Figure 46 : Goutte d'émulsion avec une phase d'huile environnante qui contient 0,1 % de bitume. L'interface résulte de l'adsorption des tensioactifs naturels du pétrole brut. (a) formation et (b) aspiration.

La figure est tirée de Yeung et al.<sup>306</sup>

Les effets de contraction avec une transition liquide/solide à l'interface sont également caractéristiques de gels d'émulsion de Pickering attractives et de capsules élastiques dégonflées adsorbées à l'interface huile-eau.<sup>307,308</sup>

Les observations macroscopiques de transition liquide/solide à l'interface eau/huile peuvent être complétées par des mesures de tension interfaciale sur des gouttes de suspension d'imogolites en équilibre dans le dodécane avant la phase de contraction (Figure 47). Les dynamiques de tension interfaciale observées sur des périodes de temps étendues indiquent que l'approche de l'équilibre d'adsorption n'est pas un processus rapide. La première observation est une variation continue de la tension interfaciale avec le temps. La tension interfaciale diminue d'abord en quelques minutes de 46 à 34 mN·m<sup>-1</sup>, puis le rythme ralenti pour atteindre un plateau après plusieurs heures de contact entre les gouttes (Figure 47). Ce comportement est caractéristique d'une adsorption de particules à l'interface, partagé en deux étapes :

- une première étape d'adsorption par un processus de diffusion : l'adsorption initiale des imogolites est induite par des interactions hydrophobes entre l'huile et la cavité hydrophobe des nanotubes ;<sup>309</sup>
- une seconde étape, où le film de particules se réorganise ou se relaxe (avec une réorientation des particules ou la formation d'un gel ou d'une interface épaisse).<sup>309</sup>

La couche d'adsorption initiale des imogolites fournit une base pour une adsorption et une agrégation ultérieures. Les imogolites diffusant vers cette couche rencontrent un environnement différent de leur environnement aqueux. Cela induit, l'agrégation de chaîne d'imogolites au fur et à mesure du temps de contact entre les deux environnements non miscibles, ce qui renforce la couche adsorbée et conduit à une phase de gel condensée.<sup>309</sup>

En outre, l'évolution de la tension interfaciale avec le temps a été décrite pour des émulsions stabilisées par des protéines et des asphaltènes. Dans le cas des protéines, décrit par Beverung et *al.*, la variation de tension interfaciale a été expliquée par la formation d'un film viscoélastique.<sup>309</sup> La réorganisation intervient car l'huile est apolaire aux interfaces du matériau stabilisant, ce qui rend ce dernier mobile. Ainsi il s'adsorbe progressivement aux interfaces. Dans le cas des asphaltènes, l'évolution de la tension interfaciale dans le domaine de fort taux de couverture surfacique a été expliquée par un régime contrôlé par une barrière d'adsorption.<sup>310</sup>

Ces expériences montrent que les imogolites hybrides s'adsorbent rapidement à l'interface puis se réorganisent dans un deuxième temps pour former des agrégats, en accord avec les observations SAXS aux petits angles.

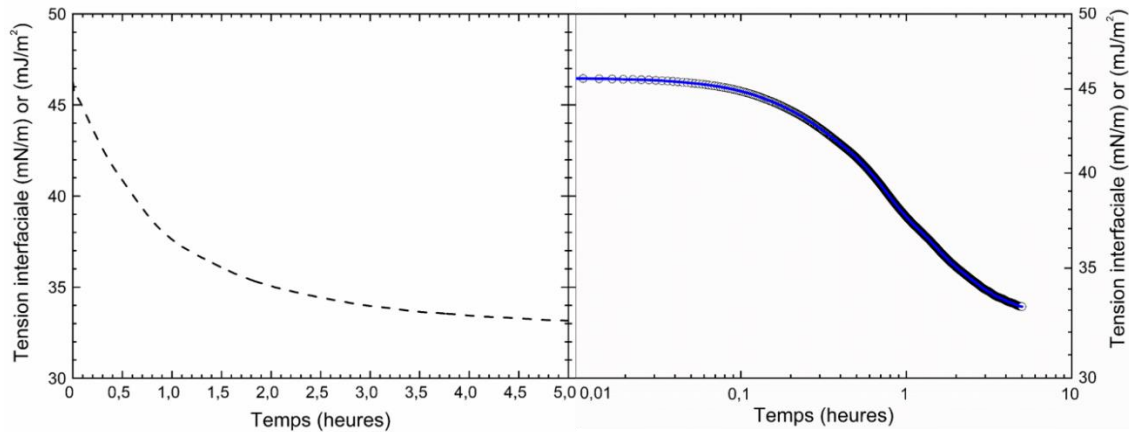


Figure 47 : Mesure de la tension interfaciale statique entre une goutte d'une suspension aqueuse d'imo-  
 $CH_3$  et du dodecane en échelle linéaire (gauche) et semi-logarithmique (droite). La courbe est ajustée  
par une décroissance exponentielle  $\gamma(t) = \gamma_{eq} + (\gamma_0 - \gamma_{eq}) \exp(-t/\tau)$  avec  $\tau$  égal à 3550 s, défini comme le temps de  
réorganisation de la surface tel que décrit par Serrien et al. pour l'adsorption de protéines, et par Jeribi et  
al. pour l'adsorption d'asphaltènes à une interface huile-eau.<sup>311,312</sup>

### 3. Vieillessement des émulsions formulées avec les imogolites hybrides

Pour mieux comprendre l'influence de l'organisation des imogolites à l'interface sur la stabilisation des émulsions, la réponse mécanique des émulsions a été testée immédiatement après leur préparation et après des temps de vieillissement de 1 heure et 168 heures (une semaine). Des mesures de rhéologie permettent de déterminer les réponses élastiques (module de stockage ( $G'$ )) et visqueuses (module de perte ( $G''$ )), des émulsions pendant un balayage en déformation. Les résultats sont présentés sur la Figure 48. Les deux modules sont constants à faible déformation (Figure 48 a) ce qui reflète un comportement viscoélastique linéaire pour les 3 émulsions étudiées. Le module de stockage ( $G'$ ) est plus élevé que le module de perte ( $G''$ ) jusqu'à une déformation critique où  $G' = G''$  qui correspond au point où l'émulsion commence à s'écouler. Nous pouvons également remarquer que l'étendue du domaine viscoélastique linéaire est significativement plus élevée pour les émulsions matures. Nous pouvons donc conclure à un renforcement du matériau au cours du temps. Ceci est conforté par l'augmentation du module d'élasticité ( $G'$ ) avec le temps de vieillissement de l'émulsion. Par exemple, pour une déformation de 0,01 %,  $G'$  est égal à 46 Pa, 192 Pa et 374 Pa pour les émulsions dont la durée de vieillissement est respectivement à  $t = 0$  heure,  $t = 1$  heure et  $t = 168$  heures. Ces résultats sont cohérents avec l'existence d'un film solide à l'interface eau/huile qui évolue dans le temps au sein de l'émulsion. Ce film est composé d'imogolites hybride qui se réorganisent par diffusion dans la phase aqueuse pour former un réseau percolant à l'interface.<sup>313-324</sup> Le vieillissement d'émulsions stabilisée par des minéraux argileux, tels que la laponite, l'hallowite ou la montmorillonite a été expliqué par la formation de gel ou d'un réseau percolant à l'interface, mais le mécanisme est différent de celui observé dans le cas de l'imogolite hybride. Les imogolites hybrides possèdent une cavité hydrophobe dans laquelle l'huile peut se propager en formant un front de percolation entre les imogolites dont les extrémités deviennent collantes.<sup>106,156,313,325-328</sup> Le réseau d'imogolite est consolidé au fil du temps par



des enchevêtrements et l'agrégation des nanotubes. Ainsi la couche solide à l'interface des gouttes évolue et s'étend jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine rigidité. Lorsque les émulsions sont exposées à de faibles déformations, les modules viscoélastiques sont importants, empêchant un écoulement spontané.

Une limite d'élasticité ( $\tau$ ) peut être définie pour chaque temps de vieillissement par le point d'intersection entre  $G'$  et  $G''$  identifié sur la Figure 48 (a). Ce point est transposé (croix vertes) sur la courbe de la contrainte seuil de cisaillement en fonction de la déformation présentée sur la Figure 48 (b) qui permet d'obtenir les contraintes d'écoulement. Les valeurs de contrainte d'écoulement sont égales à  $\tau = 0,15$  Pa ; 4,2 Pa et 12 Pa pour des émulsions analysées après la préparation à  $t = 0$  heure,  $t = 1$  heure et  $t = 168$  heures, respectivement.

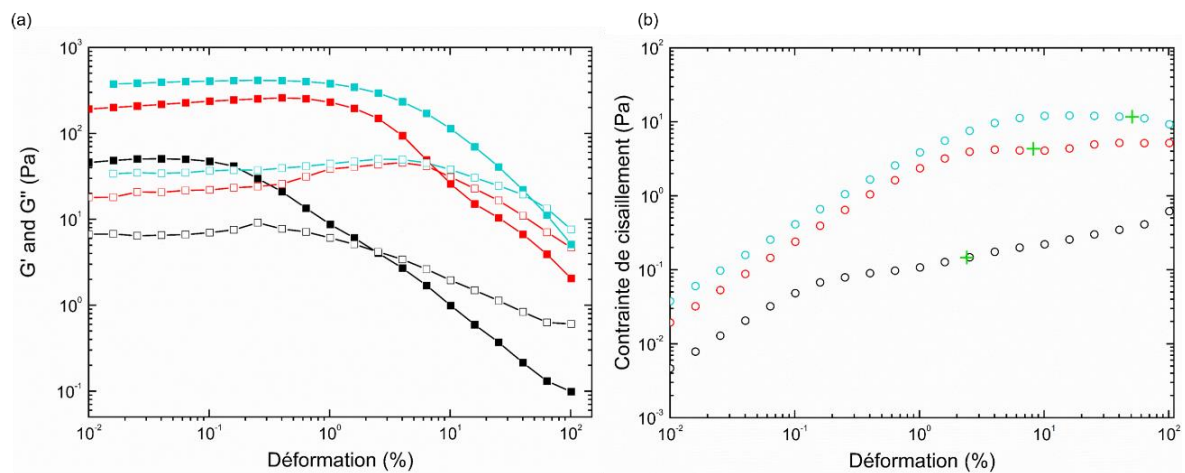


Figure 48 : Balayage en déformation d'une émulsion. (a) Les carrés pleins et vides indiquent respectivement  $G'$  et  $G''$ . (b) Les cercles montrent l'évolution de la contrainte de déformation. Les croix vertes sont les positions des intersections entre  $G'$  et  $G''$ . Comparaison des temps de vieillissement à  $t=0$  (noir), 1 heure (rouge) et 168 heures (bleu). La mesure a été effectuée pour une déformation de 0,01 à 100 % et une plage angulaire de  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les profils des courbes sur la Figure 48 (b) et la photographie sur la Figure 49, des émulsions avant et après analyse par rhéologie fournissent des informations sur le système. La Figure 49 montre que l'émulsion est typique d'un fluide à seuil.<sup>329,330</sup> Autrement dit, il faut dépasser une certaine contrainte de déformation pour qu'elle s'écoule. Ce comportement de fluide à seuil peut être directement liée au caractère thixotrope des minéraux argileux, tels que la montmorillonite, la kaolinite, l'halloysite et l'imogolite hybride, qui se retrouve dans l'émulsion.<sup>331,332</sup> Les propriétés de gélification dans des conditions de repos de la suspension sont d'autant plus marquées que la concentration en imogolite est grande. En outre, la thixotropie de l'imogolite hybride et cet aspect de gélification augmentent avec la concentration massique de l'imogolite en raison de l'agrégation des nanotubes.<sup>333</sup>

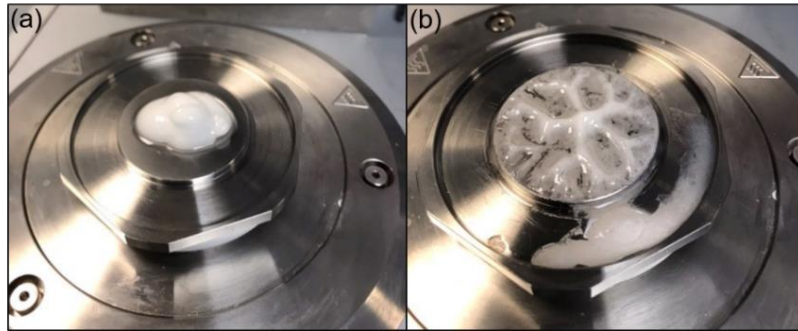


Figure 49 : Photographies de l'émulsion précédente à  $t = 168$  heures, (a) prise l'émulsion avant la mesure et (b) à la fin de la mesure de la déformation.

Le stockage des émulsions durant plusieurs heures montre qu'elles se comportent comme un fluide élastique qui se renforce dans le temps puisque le module élastique  $G'$  augmente. Ce renforcement s'explique par une adsorption rapide des imogolites à la surface des gouttes d'huile dispersée de façon aléatoire. L'adsorption est complétée par la réorganisation des nanotubes et leur agrégation. Cette agrégation conduit au fur et à mesure à la gélification de l'émulsion et participe à la stabilité de l'émulsion. La Figure 50 extraite des travaux de Picot et *al.* montrent que la viscosité de imogolites hybride en phase aqueuse en contact avec l'hexane augmente progressivement.<sup>334</sup> Ce qui est cohérent avec nos observations et conclusions.

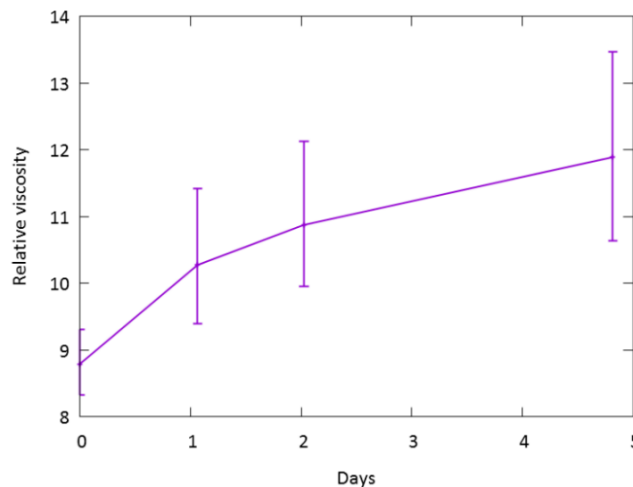


Figure 50 : Évolution de la viscosité d'une suspension d'imogolite hybride en contact avec l'hexane ( $20^{\circ}\text{C}$ ). La figure est extraite de Picot et *al.* (SI).<sup>334</sup>

Dans la suite du manuscrit, la stabilité des émulsions a été décrite par une approche sur le mécanisme de coalescence des gouttes.

## V. Stabilité des émulsions

La stabilité des émulsions de Pickering obtenues avec les imogolites hybrides peut être discutée en décrivant un mécanisme de coalescence basé sur des arguments énergétiques. Nous avons vu dans l'état de l'art que le mécanisme de coalescence est lié à la concentration massique des particules, dans

notre cas, des imogolites hybride au sein de l'émulsion. Ainsi, lorsque deux gouttes, 1 et 2, ne sont pas suffisamment recouvertes de particules pour empêcher leur coalescence, elles conduisent à la formation d'une goutte 3 plus grande, avec un taux de couverture  $\tau_3$ . Si nous faisons l'hypothèse que les nanoparticules sont attachées de façon irréversible, alors ce taux de couverture  $\tau_3$  peut être calculé à partir des taux de couverture initiaux massiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  des gouttes initiales (Éq.24) :

$$\tau_3 = \frac{(r_1^2 \tau_1 + r_2^2 \tau_2)}{(r_1^3 + r_2^3)^{2/3}} \quad \text{Éq.24}$$

Pour deux gouttes identiques et un même taux de couverture ( $\tau_1 = \tau_2 = \tau_0$ ), alors  $\tau_3 = 1,26 \tau_0$ . Dans un tel système, aucun excès de phase huile n'est libéré et la taille finale des gouttes est contrôlée par la concentration initiale des nanoparticules.<sup>166</sup> Ce comportement est appelé coalescence arrêtée.

## 1. Quel est le mécanisme de coalescence ?

### a. Détermination des paramètres pour déterminer le processus de coalescence

Pour les émulsions de Pickering stabilisées avec les imogolites hybrides, le mécanisme de coalescence semble être très proche de celui observé par Fouilloux et *al.* avec des nanoparticules sphériques de silice (rayon de 7,5 nm).<sup>335</sup> Fouilloux et *al.* ont proposé que même si l'énergie d'adhésion est forte, un facteur alpha  $\alpha$  détermine si le mécanisme de coalescence est arrêtée ou pas.<sup>335</sup> C'est un nombre adimensionnel qui compare le rapport entre la libération d'énergie pendant la coalescence ( $\Delta S \gamma$ ) à la somme des énergies d'adhésion ( $2N\Delta E_a$ ) des gouttes initiales (Éq.25):

$$\alpha = \frac{\Delta S \times \gamma}{2 \times N \times \Delta E_a} \quad \text{Éq.25}$$

avec N, le nombre d'imogolite hybride par goutte calculé à partir des équations 26 et 27 :

$$N = \frac{m_{imo}}{m_{imo}^{unit} \times l_{imo}} \quad \text{Éq.26}$$

Où,  $m_{imo}$  : la masse d'imogolite autour d'une goutte égale à  $m_{imo} = \tau \times S_{goutte}$  (g).

$$N = \frac{\tau \times 4 \times \pi \times r_{goutte}^2}{m_{imo}^{unit} \times l_{imo}} \quad \text{Éq.27}$$

$m_{imo}^{unit}$  : la masse d'imogolite par unité de longueur (g·m).

$\tau$  le taux de couverture de masse par unité de surface pour une goutte de rayon  $r_{goutte}$  (g·m<sup>-2</sup>).

Nous utiliserons ce modèle comme cas limite où tous les effets viscoélastiques sont négligés : écoulement de l'huile, propriétés mécaniques de l'interface, etc.<sup>167</sup> Par exemple, pour une interface eau-dodécane et Imo-CH<sub>3</sub>, quel est le facteur alpha  $\alpha$  ? Pour le déterminer, il est nécessaire de déterminer (i) l'énergie d'adhésion  $\Delta E_a$  des nanotubes à l'interface eau-dodécane et (ii) la variation de surface induite par la coalescence entre deux gouttes  $\Delta S$ .

- i. Détermination des termes de l'énergie d'adhésion des imogolites à l'interface eau-huile  $\Delta E_a$

Pour déterminer l'énergie d'adhésion  $\Delta E_a$ , nous considérons le cas de nanotubes déjà remplis d'huile comme illustré sur la Figure 51.

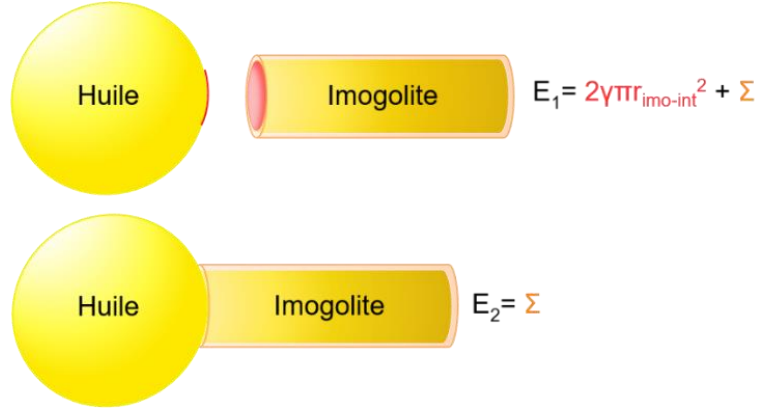


Figure 51 : Différence d'énergie interfaciale avant et après l'adhésion des nanotubes. Les sections rouges sont les surfaces perdues au cours du processus d'adhésion.  $\Sigma$  représente les zones non impactées de l'huile et de l'imogolite. L'interaction de la paroi n'est pas prise en compte car les effets viscoélastiques sont négligés.

La différence d'énergie entre les nanotubes non adsorbés et adsorbés dépend principalement des interfaces huile-eau exposées à l'extrémité du nanotube et de la goutte d'huile.

L'énergie d'adhésion est dans ce cas donnée par l'équation 28 :

$$\Delta E_a = -2 \times \gamma \times \pi \times r_{imo-int}^2 \quad \text{Éq.28}$$

avec  $r_{imo-int}$  le rayon interne de l'imogolite hybride (0,93 nm) et  $\gamma$  la tension interfaciale eau-huile (46  $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Pour ces valeurs, nous obtenons  $\Delta E_a \sim -62 \text{ kT}$  (à 20°C).

- ii. Détermination des termes de la variation de surface lors de la coalescence  $\Delta S$

La variation de surface  $\Delta S$  induite par la coalescence entre deux gouttes de rayon  $r_{goutte}$  qui donne une goutte de volume plus important et de surface ( $S'_{goutte}$ ) plus faible que la somme des 2 surfaces initiales ( $S_{goutte}$ ) est calculée par la différence des surfaces (Éq.29) :

$$\Delta S = S'_{goutte} - S_{goutte} = 4 \times \pi (2r_{goutte}^3)^{\frac{2}{3}} - 8 \times \pi r_{goutte}^2 \quad \text{Éq.29}$$

$$\Delta S = 4 \times \pi \times r_{goutte}^2 (2^{\frac{2}{3}} - 2)$$

- iii. Détermination des termes du facteur  $\alpha$  : rassemblement des termes N,  $\Delta E_a$  et  $\Delta S$

Ainsi, à partir de la détermination de  $\Delta E_a$ ,  $\Delta S$  et d'un taux de couverture de masse par unité de surface donnée,  $\tau$ , le facteur  $\alpha$  peut être déterminé tel que décrit dans l'équation 25 et détailler dans l'équation 30 :

$$\alpha = \frac{\Delta S \times \gamma}{2 \times N \times \Delta E_a} = \frac{4 \pi r_{\text{goutte}}^2 (2^{\frac{2}{3}} - 2) \gamma}{2 \left( \tau \frac{4 \pi r_{\text{goutte}}^2}{m_{\text{imo}}^{\text{unit}} l_{\text{imo}}} \right) (-2 \gamma \pi r_{\text{imo-int}}^2)}$$

$$\alpha = \frac{(2 - 2^{\frac{2}{3}}) m_{\text{imo}}^{\text{unit}} l_{\text{imo}}}{4 \tau \pi r_{\text{imo-int}}^2}$$
Éq.30

Si le nombre  $\alpha$  est supérieur à 1, cela signifie que même si tous les nanotubes sont adsorbés à l'interface, la coalescence peut libérer suffisamment d'énergie pour les désorber.<sup>335</sup> Dans ce cas, après la coalescence, le taux de couverture des gouttes peut diminuer ou être stable sans changer. Par conséquent, une coalescence avec un processus de détachement des espèces peut déclencher une cascade de coalescence successifs des gouttes entraînant la libération d'un excès de phase huile et de nanotubes d'imogolites hybride.<sup>336</sup> Au cours de cet évènement, les nanoparticules libérées peuvent se réadsorber aux interfaces huile-eau des autres gouttes. La libération de la phase huile en excès s'accompagne donc d'une augmentation du taux de couverture de surface des gouttes restantes. Le processus de coalescence s'arrête lorsque la concentration de surface critique requise pour empêcher la coalescence est atteinte sur les gouttes, ce qui définit un taux de couverture de surface critique  $\tau_c$ .<sup>167,172</sup>

Une représentation schématique d'un tel mécanisme de coalescence est donnée sur la Figure 52.

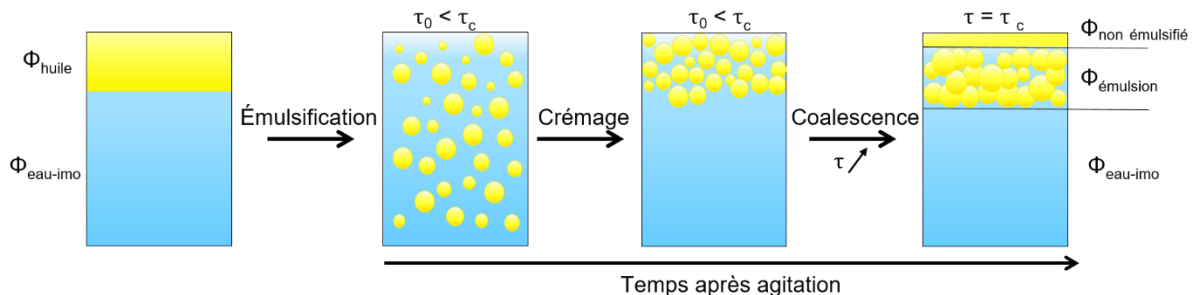


Figure 52 : Mécanisme de coalescence : crémage puis coalescence des gouttes. La couche d'huile non émulsionnée est protégée par les imogolites car elles sont également adsorbées à l'interface huile-eau, ce qui empêche la coalescence.

## b. Mécanisme de coalescence des émulsions stabilisées avec les imogolites hybrides

Pour déterminer le facteur  $\alpha$  et donc le mécanisme de coalescence des émulsions de Pickering stabilisées par les imogolites hybrides, nous faisons l'hypothèse que tous les nanotubes sont adsorbés sur les gouttes. Ainsi la masse de nanotubes adsorbés est donnée par la relation entre le taux de couverture et la surface des gouttes :  $m = \tau_c \times S$ .

Une estimation de la couverture de masse critique par unité de surface,  $\tau_c$ , peut être obtenue à partir de la Figure 43. Cette figure montre une limite entre l'existence d'une émulsion en équilibre avec de l'huile en excès et d'une émulsion incorporant toute l'huile. Lorsque l'émulsification est complète, la fraction volumique de l'émulsion  $\Phi_e$  est égale à  $\Phi_e = \Phi_h / \Phi_j$ . Cette limite apparaît, par exemple, pour

une concentration des imogolites dans la phase aqueuse initiale (avant le mélange) telle que :  $C_{\text{Imo-CH}_3}^* \sim 6000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ , soit 0,6 %<sub>m</sub>, et  $\Phi_h = 0,5$ .

La concentration  $C_{\text{Imo-CH}_3}^*$  des imogolites hybride présentes dans la phase aqueuse initiale permet de remonter au taux couverture de masse critique par unité de surface  $\tau_c$ . En effet,  $C_{\text{Imo-CH}_3}^*$  est donnée par l'équation 31 :

$$C_{\text{Imo-CH}_3}^* = \frac{m}{V_{\text{eau}}} = \frac{\tau_c \times S}{V_{\text{eau}}} = \frac{3 \tau_c \times \Phi_e \times \Phi_j}{R_{\text{goutte}}(1 - \Phi_h)} \quad \text{Éq.31}$$

Cette concentration est obtenue à partir de la concentration initiale des imogolites,  $C_{\text{Imo-CH}_3}$ , dans le volume total (Éq.32) :

$$C_{\text{Imo-CH}_3} (\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = \frac{m}{V_{\text{total}}} = \frac{\tau_c \times S}{V_{\text{total}}} = \frac{3 \tau_c \times \Phi_e \times \Phi_j}{R_{\text{goutte}}} \quad \text{Éq.32}$$

Avec S, la surface totale des gouttes à la fin du processus de coalescence donnée par (Éq.33) :

$$S = \frac{3 \times \Phi_e \times \Phi_j}{R_{\text{goutte}}} \quad \text{Éq.33}$$

Où,  $\Phi_e$  : volume de l'émulsion ( $\text{m}^3$ ) et  $R_{\text{goutte}}$  : le rayon moyen des gouttes (m)

Ainsi, l'équation 18 permet de remonter couverture de masse critique par unité de surface  $\tau_c$  (Éq.34) :

$$\tau_c = \frac{R_{\text{goutte}}(1 - \Phi_h) \times C_{\text{Imo-CH}_3}^*}{3 \times \Phi_h} = 0,025 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2} \quad \text{Éq.34}$$

Le rayon de la goutte  $R_{\text{goutte}}$  est déterminé à partir des observations par microscopie confocale, soit  $R_{\text{goutte}} = 12,5 \times 10^{-6} \text{ m}$ . La fraction volumique de l'huile et la concentration des imogolites est de  $\Phi_h = 0,5$  et  $C_{\text{Imo-CH}_3}^* \sim 6000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement.

Cette valeur de couverture à  $0,025 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  se situe entre la limite de concentration de masse perpendiculaire de  $0,47 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  et la limite parallèle de  $3,9 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Cela signifie que des orientations mixtes sont probablement présentes sur les gouttes.

Avec un taux de couverture critique,  $\tau_c$ , de  $0,025 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , nous pouvons calculer la valeur du facteur  $\alpha$  pour savoir si la coalescence est possible. Le facteur  $\alpha$ , donné par l'équation 30 est de 5,2 dans le cas d'une émulsion ( $\Phi_h = 0,5$ ) stabilisée par des imogolites hybride. Ce résultat confirme que le mécanisme de coalescence en cascade est possible.

## 2. Propagation de l'huile à travers les imogolites hybrides

### a. Évolution de la couche interfaciale solide

Lors des précédentes caractérisations (analyses de goutte pendante et mesures de rhéologie) nous avons observé une évolution des propriétés de l'émulsion au cours du temps. Pour expliquer cette évolution, nous utilisons les observations par microscopie confocale présentées sur la Figure 40 qui montrent que les imogolites sont présentes dans toute la phase aqueuse de l'émulsion.

Ces imogolites hybride encapsulent de l'huile via leur cavité hydrophobe qui se propage ainsi vers la phase continue. Par conséquent, il existe une interface eau-huile qui forme un front collant d'huile confinée. Au niveau de ce front, les nanotubes Imo-CH<sub>3</sub> ont tendance à s'agréger formant un gel et une fois attachés au front, l'huile continue à diffuser à travers les nanotubes. Ceci contribue à augmenter l'épaisseur du gel (sous forme de coquille) autour des gouttes d'huile, comme le montre les résultats de tension interfaciale et de rhéologie. La Figure 53 propose une illustration schématique de ce phénomène.

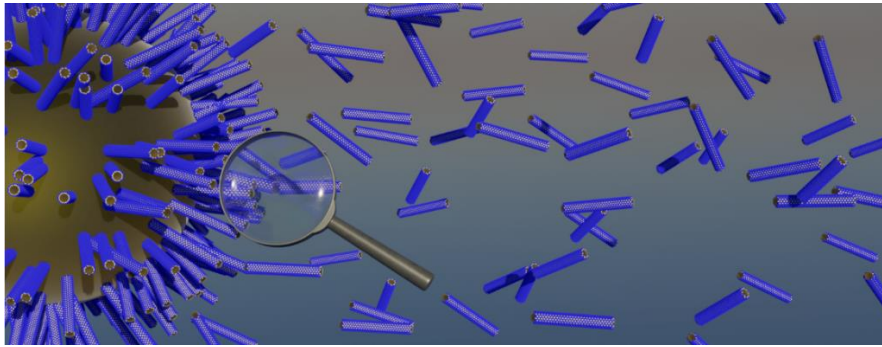


Figure 53 : Front d'huile collant et confiné autour d'une goutte unique stabilisée par les Imo-CH<sub>3</sub>.

Le front se développe très probablement dans l'espace libre entre les gouttes coincées, ce qui entraîne la formation d'un réseau continu qui se renforce au fil du temps. Ceci est en accord avec les morphologies observées sur la Figure 40 pour la phase confinée du Nile Red, et avec les propriétés rhéologiques de la Figure 48. Par rapport aux émulsions stabilisées par des minéraux argileux, celle stabilisée avec les imogolites hybrides conduit à la création d'un gel à partir du contact de l'huile avec les imogolites sans ajout de tensioactif ni de stimuli.<sup>106,156,313,327,328</sup>

#### b. Propriétés fluidiques de propagation de l'huile d'une goutte à une autre à travers un nanotube d'imogolite hybride

Il est intéressant de noter que cette propagation de l'huile dans la phase dispersée ne déclenche pas un mûrissement d'Oswald rapide des gouttes d'huile polydisperses au cours du vieillissement des émulsions. Cela signifie que la différence de pression de Laplace (Éq.35) d'une goutte à l'autre n'est pas suffisante grande pour déplacer rapidement le fluide confiné à travers les nanotubes.<sup>337</sup>

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Éq.35}$$

où  $\Delta P$  est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte (Pa),  $\gamma$  la tension superficielle (en N·m<sup>-1</sup>) et  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbures (en m).

En effet, supposons que nous avons deux gouttes de tailles différentes reliées par un unique nanotube d'imogolite hybride rempli d'huile. Dans ce contexte, si nous considérons que les lois hydrodynamiques restent valables à l'échelle du nanomètre, cela signifie que les propriétés fluidiques et les interactions entre les fluides dans le nanotube peuvent être étudiées. Ainsi, le débit à travers le tube serait alors décrit par l'équation 36 :

$$Q = \frac{\Delta P'}{R_h} = \frac{2\gamma}{R_h} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \text{ avec } R_1 > R_2 \quad \text{Éq.36}$$

Avec  $R_h$  la résistance hydraulique d'un cylindre ( $R_h = \frac{8 \times \eta \times l_{imo}}{\pi r_{imo-int}^4}$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) et  $\Delta P'$  la différence de pression entre les extrémités du nanotube ( $\text{Pa}$ ).

En prenant la viscosité dynamique de l'hexadécane,  $\eta$ , égale à 3,004 mPa·s à 20°C et la longueur moyenne des imogolites (290 nm), il faudrait plus de 1000 ans pour vider une goutte de 20  $\mu\text{m}$  à l'intérieur d'une goutte de 50  $\mu\text{m}$  à travers un seul nanotube. Il est évident qu'il pourrait y avoir plus de nanotubes reliant deux gouttes. Ce résultat est en accord avec les travaux de Binks et *al.* qui ont montré que lorsque des particules présentes en excès ne sont pas adsorbées aux interfaces des gouttes émulsifiées, alors les phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Oswald des gouttes sont supprimés et les gouttelettes restent sphériques.<sup>175</sup> Ces observations sont également cohérentes avec les résultats obtenus à partir de la microscopie confocale. Par conséquent, à l'inverse, un manque de particules dans la phase continue déclenche la coalescence des gouttes.<sup>175</sup> Ceci est en accord avec les résultats du diagramme de stabilité présenté sur la Figure 43 qui montrent que pour une faible concentration en imogolite hybride dans la phase aqueuse, l'huile est rejetée en surface. L'analyse et l'étude d'une telle évolution de l'écoulement confiné de l'émulsion serait intéressante mais sort du contexte de cette thèse.<sup>338</sup>

## VI. Conclusions

Les nanotubes Janus Imo-CH<sub>3</sub> sont capables de stabiliser des émulsions huile dans eau directement après leur synthèse et leur dialyse à une très faible concentration (concentration de surface critique de 0,025 g·m<sup>-2</sup>) et sans nécessiter d'ajout de sel, de tensioactifs et/ou de modification du pH.

L'avantage de ces émulsions de Pickering est la formation d'une couche capable de fournir une barrière mécanique contre la coalescence.<sup>339</sup> Lorsque des minéraux argileux tubulaires sont utilisées, un phénomène supplémentaire favorise la stabilisation, Owoseni et *al.* ont montré que les particules d'hallowite s'adsorbent à l'interface eau-huile par leur côté long, formant un réseau sur l'interface grâce à une liaison bout à bout.<sup>340</sup> Cette organisation particulière stabilise l'émulsion. De plus, il est également connu que les minéraux argileux forment facilement des hydrogels qui peuvent ainsi stabiliser les émulsions huile dans eau.<sup>156,267,279,341</sup> Cette stabilisation résulte de la création d'une organisation des minéraux argileux dans la phase continue aqueuse et autour des gouttes d'huile.<sup>156,267,279,341</sup> Dans le cas de l'imogolite hybride, si les nanotubes forment une couche solide à l'interface eau-huile en quelques secondes, aucune forme typique de coalescence "arrêtée" n'est observée, contrairement aux observations classiques dans les émulsions de Pickering.<sup>166,167</sup> Ceci est interprété par un équilibre énergétique défavorable entre l'adhésion des nanotubes et l'énergie libérée lors des événements de coalescence. Les gouttes d'huile sont donc déstabilisées par des événements de coalescence en cascade. En comparaison avec les émulsions stabilisées par des minéraux argileux, nous démontrons ici qu'avec l'Imo-CH<sub>3</sub>, l'huile a un comportement unique dans le processus d'émulsification : elle est le moteur de l'évolution temporelle observée de la couche solide interfaciale.<sup>156,267,279,339-341</sup> En effet, en



présence d'imogolite hybride, un gel est formé par le contact entre les imogolites et l'huile. Le caractère unique du mécanisme de stabilisation provient de la propagation d'un front d'huile confiné et collant vers la phase continue, qui renforce l'émulsion avec le temps par l'agrégation des nanotubes initialement dispersés. L'imogolite hybride est un émulsifiant à deux fonctions :

- elle aide à stabiliser et à isoler les gouttes ;
- elle favorise le transport de l'huile.

Cet exemple illustre la complexité résultant de l'utilisation des minéraux argileux tubulaires Janus pour l'émulsification de l'huile dans l'eau.

L'émulsification de l'huile par l'Imo-CH<sub>3</sub> ouvre de nouvelles possibilités, notamment en photocatalyse, car l'Imo-CH<sub>3</sub> s'est avérée être un nanoréacteur photocatalytique efficace qui peut être utilisé pour dégrader et transformer les polluants à grande échelle.<sup>290</sup> L'émulsification d'autres substances organiques halogénées ou phosphorées pourrait également être possible, car l'imogolite hybride est efficace pour encapsuler une grande variété de molécules hydrophobes.<sup>125,144</sup>

L'étude des émulsions huile dans eau stabilisées par les imogolites hybrides a pour objectif de les incorporer dans une pâte cimentaire (Chapitre 4). Lorsque nous envisageons l'incorporation des émulsions dans une pâte de ciment, bien que l'imogolite hybride puisse renforcer progressivement ses propriétés élastiques, il convient de se demander comment ces propriétés se comportent en présence de contraintes élevées induites par l'agitation nécessaire au malaxage du ciment. Si l'on considère une pale d'agitation de 28 mm de diamètre fonctionnant à 2000 tr·min<sup>-1</sup>, alors le gradient de vitesse est de G égale à  $\frac{2000}{60} \times \frac{2\pi r}{\text{entrefer}}$ , soit G = 200 s<sup>-1</sup>. Étant donné que la viscosité moyenne du ciment de 10 Pa.s, la contrainte de cisaillement imposée serait de  $\tau = 2000$  Pa. Celle-ci est bien au-delà du seuil de résistance de l'émulsion :  $\tau = 12$  Pa (page 95). Ainsi, il est possible que l'émulsion soit modifiée, telles qu'une possible désorption du gel et la dispersion des imogolites hybrides dans la pâte de ciment. Une éventuelle dispersion de l'imogolite dans la pâte de ciment pourrait être défavorable pour la stabilisation de l'émulsion. En effet, en supposant un ajout de 20 %<sub>v/v</sub> d'huile et 5%<sub>m</sub> d'imogolite, les nanotubes seraient en contact avec environ 100 fois plus de surface minérale (Masse ciment × SSA ≈ 4 m<sup>2</sup>) que d'huile ( $S = \frac{3V}{r} \approx 0,03$  m<sup>2</sup>)

# **CHAPITRE 3 : Influence de l'imogolite hybride sur l'hydratation du ciment Portland ou de sa phase principale, le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)**

L'influence de l'imogolite hybride sur l'hydratation du ciment Portland CEM I et de son constituant anhydre principal, le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S a été étudiée. Les premiers instants de l'hydratation des ciments ont été suivis à différentes teneurs massiques en imogolite hybride grâce à des expériences de microcalorimétrie isotherme. Nous avons remarqué que la présence de l'imogolite hybride retarde fortement l'hydratation des pâtes de ciment. Afin de déterminer les mécanismes à l'origine du retard d'hydratation, nous avons utilisé pour la suite de l'étude le silicate tricalcique comme pâte de ciment simplifiée. Pour ce faire, les fractions solides et liquides des matériaux sont caractérisées à différentes échéances d'hydratation. Les différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont montré que l'imogolite hybride réagit dans le milieu alcalin cimentaire conduisant à une évolution des propriétés minéralogiques des pâtes de ciment et à la précipitation de nouvelles phases hydratées.

<b>CHAPITRE 3 : Influence de l'imogolite hybride sur l'hydratation du ciment Portland ou de sa phase principale, le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)</b> .....	<b>105</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>109</b>
<b>II. Matériaux choisis et méthodes de préparation des pâtes cimentaires</b> .....	<b>109</b>
1. Le ciment Portland CEM I et le silicate tricalcique C <sub>3</sub> S.....	109
2. Les imogolites hybrides.....	110
3. Méthode de préparation des pâtes cimentaires.....	110
<b>III. Techniques de caractérisation des pâtes cimentaires</b> .....	<b>111</b>
1. Suivi de l'hydratation .....	111
2. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie.....	112
a. Arrêt d'hydratation des échantillons cimentaires .....	112
b. Diffusion de rayons-X aux petits angles.....	112
c. Diffraction des rayons x.....	113
d. Analyse thermogravimétrique .....	113
e. Microscopie électronique à balayage.....	114
f. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide .....	114
g. Analyse de la solution interstitielle .....	117
h. Récapitulatif des techniques de caractérisations.....	118
<b>IV. Influence de l'imogolite hybride sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland et de son constituant principale, le silicate tricalcique</b> .....	<b>119</b>
1. Stabilité des imogolites hybride à pH élevé .....	119
2. Ciment Portland CEM I.....	120
3. Silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S).....	122
<b>V. Évolution de la minéralogie de la fraction solide de la pâte de C<sub>3</sub>S comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride</b> .....	<b>125</b>
1. Microscopie électronique à balayage sur des systèmes cimentaires au cours de l'hydratation.....	125
2. Diffraction des rayons X .....	127
3. Analyse thermogravimétrique .....	129
a. Des matières premières.....	129
b. Du mélange des matières premières.....	131
c. Analyse thermogravimétrie des pâtes de C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> d'imogolite hybride au cours de l'hydratation .....	131
d. Quantification des phases par l'étude des pertes de masse des thermogrammes .....	133
4. Résonance magnétique nucléaire.....	135
a. Spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al et <sup>29</sup> Si des poudres de C <sub>3</sub> S et d'imogolite hybride .....	135
b. Spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al des pâtes de C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> imogolite hybride .....	136
i. C <sub>3</sub> S.....	136
ii. C-A-S-H .....	136

---

iii.	Phase AFm.....	137
iv.	Imogolite hybride.....	137
v.	Résumé de la décomposition des spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al.....	139
c.	Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si pâtes cimentaires hydratées C <sub>3</sub> S + 5 % <sub>m</sub> imogolite hybride.....	140
i.	Spectres RMN <sup>29</sup> Si : étude qualitative .....	141
ii.	Déconvolution d'un spectre à une hydratation de 4 jour .....	141
5.	Récapitulatif des phases hydratées identifiées.....	144
<b>VI. Évolution de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation.....</b>		<b>144</b>
<b>VII. Discussion sur le mécanisme à l'origine du retard d'hydratation .....</b>		<b>148</b>



## I. Introduction

Le ciment Portland CEM I est couramment utilisé dans l'industrie nucléaire pour l'inertage de déchets solides ou liquides. Il possède en effet plusieurs avantages comme un faible coût, une disponibilité des matières premières, une facilité de mise en œuvre et une stabilité sous irradiation. Il existe par ailleurs un socle de connaissances solides sur son hydratation et sa durabilité. Le C<sub>3</sub>S, présent à hauteur de 50 à 65 % en masse dans la composition du ciment Portland, joue un rôle prépondérant lors de l'hydratation pour la prise et la consolidation du matériau. C'est donc un système simplifié d'intérêt pour comprendre les interactions entre les imogolites hybrides et le ciment Portland. Ce troisième chapitre s'intéresse aux interactions entre l'imogolite hybride et le ciment Portland CEM I ou de son constituant anhydre principal, le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S. L'objectif de cette étude est d'examiner comment l'imogolite hybride se comporte et si elle influence l'hydratation du ciment et la précipitation des hydrates.

Ce chapitre détaille, dans un premier temps, la préparation des pâtes cimentaires et les techniques utilisées pour caractériser les matrices cimentaires à l'état frais ou durci. Dans un deuxième temps, l'influence des imogolites hybride sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland CEM I et du silicate tricalcique est étudiée. Pour ce faire, les fractions solides et liquides des matériaux sont caractérisées à différentes échéances d'hydratation. Les résultats obtenus sont discutés dans une dernière partie en s'appuyant sur les données de la littérature.

## II. Matériaux choisis et méthodes de préparation des pâtes cimentaires

Dans le but d'étudier l'influence de l'imogolite hybride sur les matériaux cimentaires, des pâtes de ciment sont formulées au laboratoire, en faisant varier la teneur massique en imogolite hybride.

### 1. Le ciment Portland CEM I et le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S

Les caractéristiques du ciment Portland CEM I 52,5 N CE (PM-ES-CP2 NF – Vicat Saint Egrève) utilisé sont présentées dans Tableau 14. La fiche technique est accessible en Annexe A1.

Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques du ciment Portland CEM I 52,5 N CE (PM-ES-CP2 NF).

Masse volumique	Surface spécifique	Granulométrie (μm)	Principales phases anhydres
3200 kg·m <sup>-3</sup>	1,6 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	d10 : 2,7	C <sub>3</sub> S : 60,7 %
		d50 : 14,4	C <sub>2</sub> S : 17,2 %
		d90 : 40,7	C <sub>3</sub> A : 2,7 %
			C <sub>4</sub> AF : 14,1 %
			Reste*

\* Voir fiche détaillée en annexe A.1.

Les caractéristiques du silicate tricalcique C<sub>3</sub>S fourni par Mineral Research Processing sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques physico-chimiques du silicate tricalcique C<sub>3</sub>S.

Surface spécifique	Granulométrie (µm)	Composition chimique par fluorescence X
2,32 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	d10 : 3,7	CaO : 76,4 %
	d50 : 9,1	SiO <sub>2</sub> : 27,2 %
	d90 : 25,1	MgO : 0,78 %
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,119 %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : < 0,1 %

## 2. Les imogolites hybrides

Les imogolites hybrides sont synthétisées selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (page 81). Ce chapitre décrit aussi leurs caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, longueur moyenne des nanotubes...). Les imogolites hybrides sont utilisées sous forme de poudre afin de couvrir une large gamme de concentrations massiques dans les pâtes de ciment. Excepté dans un seul cas, qui est précisé dans le texte, où la suspension aqueuse est utilisée pour formuler une pâte de ciment.

## 3. Méthode de préparation des pâtes cimentaires

Les poudres d'imogolite hybride puis de ciment sont introduites dans un pot en polypropylène (Hauschild) de 25 mL (32 mm de diamètre et de hauteur) compatibles avec un appareil de double centrifugation asymétrique permettant l'homogénéisation des échantillons sans pale (SpeedMixer® Hauschild). Une agitation dynamique des poudres est effectuée avec le SpeedMixer® à une vitesse de 1500 tr·min<sup>-1</sup> afin d'obtenir un mélange homogène. L'hydratation du ciment est assurée par l'ajout d'eau MilliQ à 18,1 MΩ·cm<sup>-1</sup> à 25°C, de façon à respecter un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0,40. Deux méthodes de gâchage sont utilisées : l'une avec pale d'agitation et l'autre avec le SpeedMixer®. Dans le premier cas, la pale est introduite dans l'échantillon puis mise en rotation à 200 tr·min<sup>-1</sup>. La vitesse est augmentée manuellement pendant 1 minute afin d'atteindre une vitesse de rotation maximale de 2000 tr·min<sup>-1</sup>. L'homogénéisation continue à vitesse maximale pendant 2 minutes. Dans le second cas, l'échantillon est homogénéisé pendant 2 minutes à 2000 tr·min<sup>-1</sup>. La vitesse de rotation est contrôlée par l'appareil selon des indices d'accélération ou de décélération allant de 1 à 8. L'indice d'accélération est programmé à 1 pour atteindre la vitesse de rotation de consigne. Il vaut 8 pour la décélération à l'issue des 2 minutes d'homogénéisation. Il est à noter que les deux modes d'agitation conduisent à des résultats similaires en terme d'ouvrabilité du mélange à l'état frais et de temps de prise. Après gâchage, le pot est fermé puis scellé avec du Parafilm® pour limiter les échanges avec l'atmosphère (évaporation de l'eau et carbonatation). Les pâtes de ciment Portland ou C<sub>3</sub>S sont stockées dans une enceinte thermostatée à 20°C.

La concentration massique en imogolites hybride dans l'échantillon final varie de 0 à 5 %<sub>m</sub> par rapport à la masse de ciment. Les compositions étudiées sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Composition des échantillons de pâtes de ciment Portland ou C<sub>3</sub>S (masse totale de 3,5 g).  
L'incertitude absolue lors de la pesée est de 0,001 g, soit une incertitude relative d'environ 0,03 %.

Nom de l'échantillon	Type de ciment	Masses (g)		
		Imogolite hybride	Ciment	Eau
CEM I-0% imo	CEM I	0	2,500	1,000
CEM I-0,24% imo	CEM I	0,006	2,496	0,998
CEM I-0,8% imo	CEM I	0,020	2,486	0,994
C <sub>3</sub> S-0% imo	C <sub>3</sub> S	0	2,500	1,000
C <sub>3</sub> S-0,1% imo	C <sub>3</sub> S	0,003	2,498	0,999
C <sub>3</sub> S-0,5% imo	C <sub>3</sub> S	0,013	2,490	0,997
C <sub>3</sub> S-1% imo	C <sub>3</sub> S	0,025	2,482	0,993
C <sub>3</sub> S-5% imo	C <sub>3</sub> S	0,121	2,414	0,966

### III. Techniques de caractérisation des pâtes cimentaires

#### 1. Suivi de l'hydratation

L'hydratation des pâtes de ciment ou C<sub>3</sub>S est étudiée par microcalorimétrie isotherme à 25°C grâce à un microcalorimètre TAM AIR (Laboratoire LFCM au CEA Marcoule). Les capacités calorifiques massiques de l'eau de gâchage et du ciment sont respectivement prises égales à 3,76 J·°C<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> et 0,75 J·°C<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> (norme EN 196-9).<sup>342</sup> La préparation de la pâte est effectuée en dehors de l'appareil. Environ 2,5 g de pâte est ensuite introduite dans une ampoule en verre, avant scellement, puis descendus dans l'un des puits du calorimètre. Une référence constituée d'eau est également préparée (la masse d'eau est ajustée de façon à obtenir la même capacité calorifique que la pâte de ciment, voir éq.37). La comparaison de la puissance thermique à extraire des deux échantillons pour maintenir l'isothermie de l'ensemble permet de connaître la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par les réactions d'hydratation du ciment. L'introduction des échantillons dans le puit perturbe la mesure des flux de chaleur pendant environ 30 min (ouverture des puits, frottements liés à la descente des flacons dans les puits...). Les premiers instants de l'hydratation ne peuvent donc pas être étudiés avec ce protocole.

Exemple : Pour 2,5 g de pâte de ciment à E/C = 0,4, on a : 1,786 g ciment et 0,714 g d'eau

Capacité calorifique de la pâte cimentaire :

$$C_{\text{pâte}} = (m_{\text{ciment}} \times C_{\text{ciment}}^m) + (m_{\text{eau}} \times C_{\text{eau}}^m) = 4,025 \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1} \quad \text{Éq.37}$$

$$M_{\text{eau}} = \frac{(C_{\text{pâte}})}{C_{\text{eau}}^m} = 1,07 \text{ g}$$

La masse d'eau à ajouter dans la cellule de référence est donc de 1,07 g.



## 2. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie

### a. Arrêt d'hydratation des échantillons cimentaires

Pour permettre la caractérisation de la fraction solide des pâtes à différents stades de l'hydratation, des arrêts d'hydratation sont réalisés à l'aide de la méthode du déplacement de solvant qui n'altère pas la minéralogie des matériaux cimentaires.<sup>343</sup> Les étapes sont illustrées sur la Figure 54. L'échantillon cimentaire est d'abord broyé grossièrement à sec dans un mortier en agate (Figure 54 a) puis immergé et broyé dans l'isopropanol (Figure 54 b). La suspension est ensuite filtrée à  $0,45 \mu\text{m}$  sur Büchner relié à une pompe à vide (Figure 54 c). Les poudres sont rincées 3 fois avec de l'isopropanol (Figure 54 d) puis séchées pendant au moins 3 jours dans un dessiccateur contenant un sel d'acétate de potassium permettant d'imposer une hygrométrie de 23 %. Pour les observations MEB, des arrêts d'hydratation sur des morceaux de pâte de ciment centimétriques sont également réalisés en les plongeant dans l'isopropanol pendant au moins 30 minutes, puis en les séchant à température ambiante à 23 % H.R. Les poudres et morceaux sont ensuite stockés dans des flacons hermétiquement fermés, à l'abri de l'humidité.

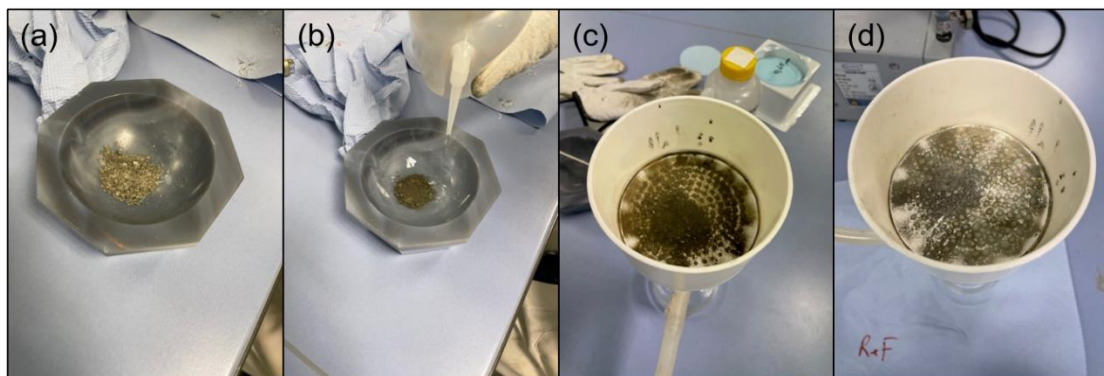


Figure 54 : Photographies des étapes de l'arrêt d'hydratation sur une pâte de ciment Portland.

Les solides recueillis sont ensuite analysés par différentes techniques : diffraction des rayons-X, analyse thermogravimétrique, microscopie électronique à balayage (ces trois sont réalisées au Laboratoire LFCM au CEA Marcoule) et résonance magnétique nucléaire (Laboratoire LSDRM au CEA Saclay).

### b. Diffusion de rayons-X aux petits angles

Les paramètres de mesure, l'équipement et la méthode de préparation sont détaillés dans le chapitre 2.

Les suspensions aqueuses d'imogolites hydroxyles (OH) et méthylées hybride ( $\text{CH}_3$ ) (40 %<sub>v/v</sub>) sont préparées à la même concentration dans de l'eau milliQ (60 %<sub>v/v</sub>), et dans une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (60 %<sub>v/v</sub>) saturée et filtrée ( $1,2 \mu\text{m}$ ) dont le pH est égal à 12,5. Avant les analyses, les échantillons sont homogénéisés durant 24 heures sur une plaque magnétique et le pH est de nouveau mesuré pour s'assurer qu'il atteint toujours 12,5.

### c. Diffraction des rayons x

Les phases cristallines sont analysées par diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres finement broyées au mortier (tamisée à refus nul à 80 µm). Le diffractomètre (PANALYTICAL X'PERT PRO) est équipé d'un générateur de rayons X Philips PW3040/60 muni d'une anticathode de cuivre (tension de 40 kV et courant de 40 mA) produisant des rayons X à une longueur d'onde de  $\lambda_{K\alpha} = 1,5456 \text{ \AA}$ . Il est utilisé en configuration de Bragg-Brentano (mesures en réflexion) avec un détecteur PIXcel.

Pour les analyses de routine, l'acquisition est réalisée sur une plage angulaire  $2\theta$  de 5° à 60°, avec un pas de 0,013°, pour une durée d'acquisition de 42 min.

Pour les analyses quantitatives, les données sont acquises sur une plage angulaire  $2\theta$  de 5° à 120°, avec un pas de 0,013°, pour une durée d'acquisition de 3 heures. Un étalon interne, le silicium, est mélangé intimement avec l'échantillon dans un rapport massique Si/Échantillon de 5 %. Le remplissage du porte-échantillon est réalisé par l'arrière afin de limiter les effets d'orientation préférentielle de certaines phases.

Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel Eva 12.0.

Les données recueillies pour les analyses quantitatives sont affinées par la méthode Rietveld (Annexe A.2) en utilisant la suite de logiciels Fullprof\_suite.<sup>344,345</sup> Les numéros des fiches ICDS utilisées pour réaliser l'affinement par la méthode Rietveld sont données dans le Tableau 17. Un diffractogramme du silicium est également collecté dans des conditions similaires, puis utilisé pour extraire la fonction instrumentale. Pendant l'affinement Rietveld de chaque diffractogramme de poudre, le profil standard et les paramètres structuraux sont autorisés à varier (à l'exception des positions atomiques). De plus, un modèle de taille anisotrope est appliqué à chaque phase pour simuler l'effet de la microstructure.

Tableau 17 : Fiches ICDS associées aux phases cristallines correspondantes.

Phase	Numéro fiche ICDS
Silicium	01-070-5680
C <sub>3</sub> S (3 CaO.SiO <sub>2</sub> )	00-049-0442
Portlandite	00-044-1481
Hémicarboaluminate	00-041-0221
Monocarboaluminate	00-041-0219

### d. Analyse thermogravimétrique

La dégradation thermique de la phase solide des pâtes de C<sub>3</sub>S est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG).

Cette méthode permet de déterminer la teneur en eau liée et en portlandite dans les échantillons cimentaires. Les thermogrammes sont enregistrés avec l'appareil Netzsch STA 409 PC. La mesure s'effectue de 25°C à 1000°C avec une montée en température de 10 K·min<sup>-1</sup> sous atmosphère contrôlée de diazote avec un débit de 50 ml·min<sup>-1</sup>. L'expérience incluant montée et descente en température dure 3h00. Le creuset utilisé, qui est toujours le même pour les mesures, est en alumine et contient entre 400 à 500 mg d'échantillon. Avant l'analyse des échantillons, un blanc est réalisé sur le creuset vide.

### e. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour caractériser la morphologie des phases cimentaires au cours de l'hydratation. Les observations sont réalisées sur les poudres récupérées après l'étape d'arrêt d'hydratation. Celles-ci sont déposées sur un scotch carbone et métallisées au platine. Les observations sont réalisées sur un microscope Inspect S50 (FEI) utilisé en mode *high vacuum*, avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV et une distance de travail de 5 mm. Les images sont acquises grâce à un détecteur d'électrons secondaires.

### f. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est une technique spectroscopique permettant une caractérisation de l'environnement local des atomes (Principe en annexe A.3). Elle permet d'observer la réponse du moment magnétique nucléaire de certains atomes lors d'une perturbation induite par une impulsion de champ magnétique radiofréquence (RF). Les acquisitions sont enregistrées en haute résolution, en plaçant l'échantillon en rotation à l'angle magique. Cette configuration, particulière pour les solides, est appelée *magic-angle spinning* (MAS). Elle permet d'éliminer les contributions anisotropes des interactions magnétiques locales (qui encodent l'information sur l'environnement chimique) qui élargissent les résonances. Il est ainsi possible d'obtenir des spectres avec des pics affinés (haute-résolution) pour révéler chacun des environnements du noyau étudié dans les échantillons analysés.

Les spectres RMN MAS sont enregistrés sur un spectromètre Bruker 500MHz (Aimant Wide Bore 11.72 T) et à température ambiante. L'appareil est équipé d'une sonde 4 mm CPMAS Bruker utilisée à une fréquence de rotation de l'échantillon de 12500 Hz. Différents noyaux atomiques ont été analysés : <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si de fréquences de Larmor respectivement égales à 499,17, 130,07 et 99,16 MHz.

L'échantillon, sous forme de poudre, est compacté dans un rotor en oxyde de zirconium de 4 mm de diamètre. Un espace est préalablement laissé pour permettre l'insertion d'un bouchon à ailettes. Le compactage homogène de la poudre permet d'assurer une rotation stable du rotor. Avec cette procédure, la masse de poudre introduite dans le rotor est d'environ 125 mg ( $\Delta m \pm 1$  mg soit une incertitude relative de 0,8 %). Les spectres sont normalisés par rapport à la masse d'échantillon introduite dans le rotor.

Au cours des travaux, plusieurs séquences d'impulsions RF ont été utilisées (Figure 55).

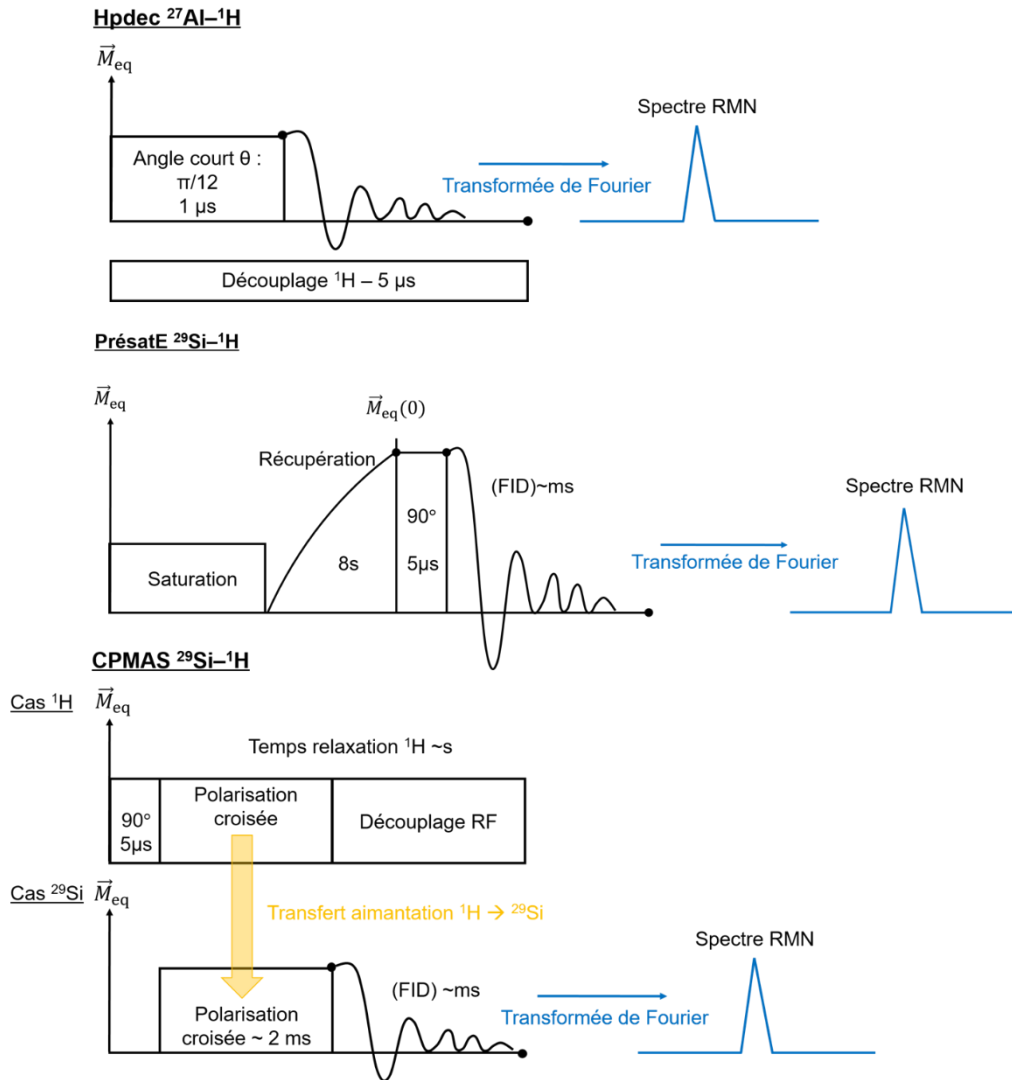


Figure 55 : Représentations schématiques des séquences RMN-MAS : *hpdec* <sup>27</sup>Al-<sup>1</sup>H, *CPMAS* <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H et une *présatE* <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H.  $\vec{M}_{eq}$  représente l'aimantation des noyaux.

- *hpdec* <sup>27</sup>Al - <sup>1</sup>H, correspondant à un découplage proton ;

L'objectif est d'éliminer les couplages (magnétiques dipolaires entre proton et aluminium à proximité l'un de l'autre, de l'ordre de quelques Angström), de façon à collecter un signal de l'aluminium affiné. L'impulsion générée sur l'aluminium est courte (angle  $\theta$  court :  $\pi/12$ ), de l'ordre de la  $\mu$ s, afin de pouvoir être quantitatif vis-à-vis des différents environnements de l'aluminium (tétra-, penta- et octaédrique). Il s'agit d'une impulsion dite non-sélective.

- *presatE* <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H correspondant à une pré saturation du noyau de silicium suivi d'un écho. C'est une approche quantitative si le délai de récupération (après la saturation) est suffisamment long ;

L'objectif de la pré-saturation est de s'assurer que pour chaque acquisition (accumulation du signal), les spins soient dans un état d'aimantation identique. En effet, le temps de récupération du silicium (le temps caractéristique de retour à l'équilibre après une excitation RF gouverné par le phénomène de relaxation longitudinale) peut-être extrêmement long (de la seconde à l'heure) et induire des effets d'interférence entre les acquisitions si elles ne sont pas assez espacées. L'aimantation du silicium est

saturée à 0 puis récupérée à chaque acquisition de sorte à assurer une aimantation initiale identique. Le but de l'écho de spin sur cette analyse est de minimiser des effets RF aux temps courts (signal acoustique de sonde) qui suivent une impulsion RF et d'avoir une ligne de base du spectre propre. Cette analyse permet donc de collecter les spectres en un temps plus court que le temps de relaxation complet des noyaux de silicium. En revanche, lorsque des composés sont présents en faible quantité et caractérisés pas des temps de relaxation très longs (versus phase cimentaire), comme dans le cas de l'imogolite dans la pâte de ciment, la raie de résonance est trop faible pour être détectée dans un temps raisonnable. Pour augmenter la sensibilité, nous avons complété nos analyses par une expérience *CPMAS* <sup>29</sup>Si – <sup>1</sup>H.

- *CPMAS* <sup>29</sup>Si – <sup>1</sup>H correspondant à une polarisation croisée entre le proton et le silicium.

Le transfert de polarisation du proton <sup>1</sup>H (noyau abondant et avec une forte aimantation) au silicium <sup>29</sup>Si (noyau en faible abondance et à bas rapport gyromagnétique) permet d'augmenter significativement l'intensité du signal RMN <sup>29</sup>Si. En outre, du fait de la relaxation rapide des protons (de l'ordre de 100 ms à 1 s) l'expérience *CPMAS* conduit à une baisse du temps d'acquisition des spectres. Ce transfert résulte d'une irradiation RF simultanée et synchronisée entre les spins <sup>1</sup>H et <sup>29</sup>Si : c'est le phénomène de polarisation croisée (Cross-Polarisation ou CP). Dans le cas d'une *CPMAS*, les champs radiofréquences entre le proton et le silicium sont synchronisés. À noter toutefois, que la fréquence de rotation qui amène des effets harmoniques module légèrement cette synchronisation (Éq.38) :<sup>346</sup>

$$\nu_{RF}^{1H} = \nu_{RF}^{29Si} \pm \nu_{Rotation} \quad \text{Éq.38}$$

Les paramètres d'acquisition correspondants aux séquences sont répertoriés dans le Tableau 18.

*Tableau 18 : Paramètres d'acquisition des spectres RMN-MAS en fonction de la séquence effectuée. Le temps de recyclage est un temps additionnel ajouté entre chaque acquisition permettant aux spins de revenir dans un état d'équilibre.*

Séquence	Impulsion	Temps recyclage	Temps supplé.	Nombre d'acquisition
hpdec	<sup>27</sup> Al : 1 µs π/12 <sup>1</sup> H : découplage : 5 µs	0,5 seconde	/	4096
<i>CPMAS</i> <sup>29</sup> Si– <sup>1</sup> H	<sup>29</sup> Si et <sup>1</sup> H : π/2	1 seconde	Temps CP : 2 ms	4096
PresatE <sup>29</sup> Si– <sup>1</sup> H	<sup>29</sup> Si : ~ 20 impulsions de 5 µs π/2 <sup>1</sup> H : découplage	Temps de récupération 8 s Recyclage 0,5 s	/	16384
Echo <sup>29</sup> Si– <sup>1</sup> H	<sup>29</sup> Si : 5 µs π/2 <sup>1</sup> H : découplage	Recyclage 0,5 s	Temps écho : 80 µs (synchronisé avec la rotation)	

### g. Analyse de la solution interstitielle

Au cours des premières heures d'hydratation, la solution interstitielle peut être extraite des pâtes de C<sub>3</sub>S en réalisant une compaction d'environ 20 g d'échantillon à 34 MPa grâce à une presse à pastiller hydraulique manuelle RETSCH PP25. Le pH de la solution recueillie est mesuré juste après l'extraction à l'aide d'une micro-électrode préalablement étalonnée à pH 9,180 et 12,45 (25°C) (IUPAC Hach®). La solution est ensuite acidifiée et diluée d'un facteur 10 à 100 avec une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à 2 %. Sa composition élémentaire est ensuite analysée par spectroscopie d'émission atomique couplée à un générateur inductif de plasma (ICP-AES) (THERMOFISHER ICAP 6300 Duo). L'ICP-AES est préalablement calibrée avec des étalons externes (solutions étalon commerciales de Calcium (Sigma-Aldrich), Silicium (Chem-Lab) et Aluminium (Sigma-Aldrich)). L'incertitude sur les mesures par ICP-AES est de 5 %.

Lorsque l'extraction de la solution porale avec la presse manuelle n'est plus possible en raison de la prise du matériau cimentaire, l'échantillon de pâte de C<sub>3</sub>S est fracturé puis broyé à l'aide d'un mortier. La poudre cimentaire est mélangée à de l'eau déminéralisée dans un rapport massique 1 :1. La suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 5 minutes, puis filtrée. Le pH et la température du filtrat sont ensuite mesurés. Le filtrat est acidifié par dilution d'un facteur 10 à 100 avec une solution d'HNO<sub>3</sub> à 2 % avant d'être analysé par ICP-AES. Alonso et *al.* ont montré que ce second protocole fournit des résultats proches de ceux obtenus par la méthode d'extraction directe dans la mesure où la composition de la solution est gouvernée par les équilibres de dissolution des hydrates (portlandite et C-S-H).<sup>347</sup>

## h. Récapitulatif des techniques de caractérisations

Le Tableau 19 récapitule les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce chapitre, ainsi que l'information recherchée durant l'analyse. La nature de l'échantillon et sa préparation sont aussi présentées.

Tableau 19 : Récapitulatif des techniques de caractérisation sur les ciments Portland et C<sub>3</sub>S.

<b>Technique Échantillon</b>	<b>Information recherchée</b>	<b>Préparation</b>	<b>Arrêt hyd.</b>
SAXS <i>Liquide</i>	Stabilité des imogolites à pH élevé	Dilution	Non
Microcalorimétrie isotherme <i>Pâte</i>	Chaleur d'hydratation Cinétique d'hydratation	Malaxage ex-situ	Non
DRX <i>Poudre</i>	Identification des phases cristallines Quantification des phases cristallines et de la fraction amorphe	Broyage : granulométrie < 80 µm Ajout d'un étalon de silicium pour les affinements Rietveld	Oui
ATG <i>Poudre</i>	Quantification de l'eau liée, de la portlandite	/	Oui
RMN <i>Poudre</i>	Caractérisation des phases amorphes ou nanocristallisées (RMN <sup>1</sup> H, <sup>27</sup> Al et <sup>29</sup> Si)	Broyage	Oui
MEB <i>Poudre</i>	Caractérisation de la morphologie des phases cimentaires anhydres et hydratées	Métallisation au platine	Oui
ICP-AES <i>Liquide</i>	Analyse des concentrations en Ca, Al et Si dans la solution porale des pâtes de C <sub>3</sub> S	Extraction par pressage, ou préparation d'une suspension de rapport liquide / solide = 1 mL.g <sup>-1</sup> Filtration à 0,45 µm et analyse du filtrat	Non

## IV. Influence de l'imogolite hybride sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland et de son constituant principale, le silicate tricalcique

### 1. Stabilité des imogolites hybride à pH élevé

La stabilité des imogolites hybride dans une solution basique dont le pH (11,6) est proche de celui du ciment (pH 12,5) a été étudiée par diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS/WAXS). La Figure 56 présente le signal des suspensions d'imogolites hydroxyle et méthylée diluées dans des solutions d'eau milliQ et de Ca(OH)<sub>2</sub> après 24 heures d'homogénéisation. Les diagrammes de diffusion des suspensions aqueuses d'imogolites OH ou CH<sub>3</sub> sont cohérents avec la littérature (courbes en pointillés).<sup>145,290,291,348</sup> La première oscillation est caractéristique de l'état d'organisation des nanotubes et leurs interactions : isolé, agrégé, nombre et taille des fagots. Elle est positionnée à 0,3 Å<sup>-1</sup> et 0,245 Å<sup>-1</sup> pour les imogolites OH et CH<sub>3</sub>, respectivement. Les travaux de Liao et *al.*, Pignié et *al.* et Picot et *al.* répertorient des positions à environ 0,31 et 0,3 Å<sup>-1</sup> pour les imogolites OH et 0,25 et 0,26 Å<sup>-1</sup> pour les imogolites CH<sub>3</sub>. Dans une solution aqueuse de Ca(OH)<sub>2</sub>, le signal des imogolites OH est perdu, on ne retrouve plus les oscillations caractéristiques de la forme tubulaire ce qui indique une destruction des nanotubes dans cet environnement basique. En revanche, le diagramme de diffusion des imogolites hybride (CH<sub>3</sub>) est similaire à celui de l'eau (Figure 56 a et b), indiquant que l'intégrité des nanotubes est préservée durant au minimum 24 heures et au maximum durant 96 heures (4 jours) dans une solution dont le pH est égal à 11,6.

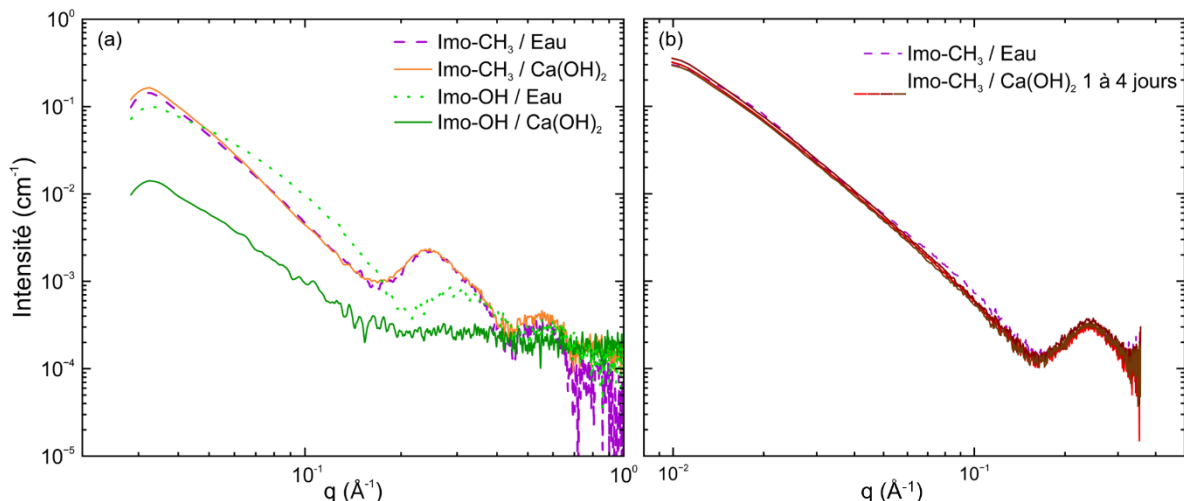


Figure 56 : (a) Stabilité des imogolites hydroxyle (Imo-OH) et hybride (Imo-CH<sub>3</sub>) dans une solution aqueuse (courbes en pointillés) et dans une solution de Ca(OH)<sub>2</sub> à pH = 11,6 (courbes en trait plein) après 24 heures d'homogénéisation. (b) Stabilité des imogolites hybride durant 1, 2, 3 et 4 jours d'homogénéisation dans une solution de Ca(OH)<sub>2</sub> à pH maximum pour les échantillons de 11,6.



## 2. Ciment Portland CEM I

L'influence de l'imogolite hybride sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland est étudiée par microcalorimétrie isotherme. Cette technique est associée à la réactivité des espèces et mesure la chaleur absorbée ou libérée pendant une réaction. L'hydratation du ciment est une réaction chimique exothermique issue de la dissolution des phases anhydres et la précipitation des phases hydratées.<sup>59,187</sup> La Figure 57 présente le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation de pâtes de rapport E/C 0,4 avec des teneurs massiques en imogolites de 0,24 % (suspension aqueuse d'imogolite) et 0,8 % (poudre).

En l'absence d'imogolite, quatre pics successifs de flux de chaleur, dont certains sont convolués, sont mis en évidence. Jansen et *al.* ont montré qu'ils peuvent être attribués aux processus suivants :<sup>187</sup>

- le premier pic, le plus intense, correspond au mouillage des grains, à la dissolution initiale des phases anhydres, à la précipitation des premiers hydrates et aux frottements liés à la mise en place de l'échantillon dans le calorimètre ;
- le deuxième pic est principalement lié à l'hydratation du clinker (phase majoritaire C<sub>3</sub>S) ;
- le troisième pic correspond principalement à l'épuisement du gypse qui entraîne la dissolution du C<sub>3</sub>A et la précipitation d'ettringite ;
- le quatrième pic large est souvent attribué à la précipitation du monosulfoaluminate de calcium hydraté.<sup>349</sup>

En présence d'imogolites hybride, la durée de la période d'inertie thermique entre les pics 1 et 2 augmente. La phase d'hydratation accélérée, qui débute avec le 2<sup>ème</sup> pic, est retardée de 9,3 heures (Figure 57, Courbe verte) et de 12,7 heures (Figure 57, Courbe orange) dans les pâtes comportant 0,24 et 0,8 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride respectivement. Les pics 2 et 3 ne peuvent plus être distingués. Un retard similaire a déjà été mentionné dans la littérature avec ajout de kaolinite dans le ciment Portland CEM I.<sup>350</sup> En revanche, l'addition de montmorillonite l'accélère.<sup>350</sup> Un décalage du 4<sup>ème</sup> pic est également observé. De plus la largeur à mi-hauteur du pic (n°2) est affinée à mesure que la concentration en nanomatériau augmente. Nous pouvons préciser que la chaleur d'hydratation de l'imogolite hybride est de 180 J·g<sup>-1</sup>, ainsi, la présence des nanotubes est peut-être responsable de l'augmentation de la chaleur au pic 1. L'imogolite est un nanocristal probablement moins stable que la kaolinite. Elle pourrait donc induire des mécanismes d'hydratation plus réactifs ce qui expliquerait l'affinement du pic.<sup>351</sup>

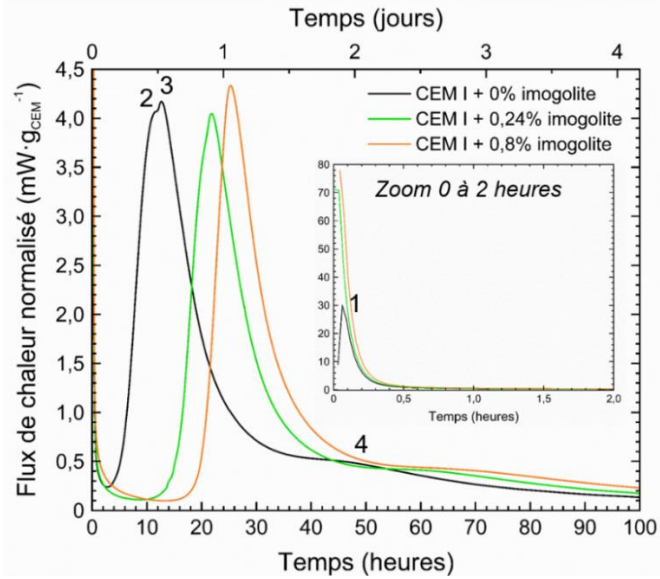


Figure 57 : Étude de l'hydratation de pâtes de CEM I comportant 0,24 ou 0,80 %m d'imogolite hybride par microcalorimétrie isotherme ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ). Flux de chaleur normalisé par rapport à la masse de ciment.

L'introduction de l'échantillon dans le puit du calorimètre perturbant la mesure pendant la première heure d'acquisition, l'intégration du signal est réalisée à partir de l'échéance 30 min pour le calcul de la chaleur cumulée (Figure 58). La chaleur cumulée en fin d'essai, qui renseigne sur l'avancement de l'hydratation, atteint des valeurs assez proches pour les trois systèmes étudiés, ce qui indique que l'imogolite perturbe surtout les premiers stades de l'hydratation.

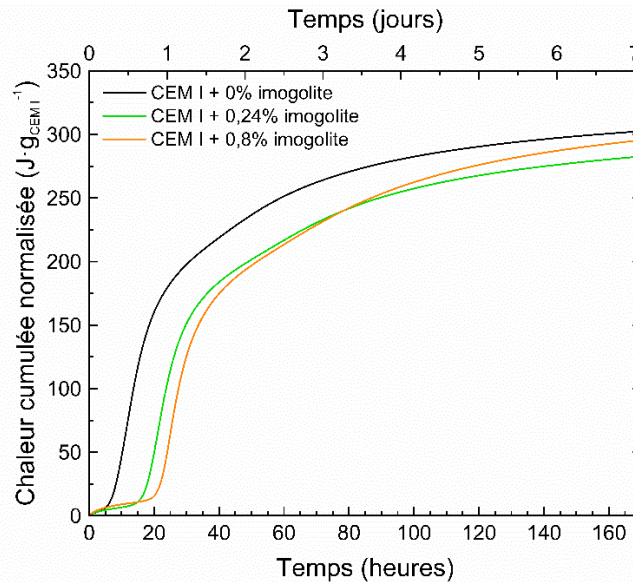


Figure 58 : Chaleur cumulée normalisée par rapport à la masse de ciment. La chaleur est considérée à partir de  $t=30$  min mais elle est arbitrairement ajustée à 0.

Un second critère de comparaison des résultats est la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'hydratation au niveau du point d'inflexion qui correspond au début du ralentissement de l'hydratation. La chaleur dégagée apparaît d'autant plus faible que la teneur en imogolite est élevée (Tableau 20). Même si les processus à l'origine de la décélération sont encore largement débattus, il semble que la

croissance des C-S-H joue un rôle clé dans cette période.<sup>352</sup> Celle-ci pourrait donc être affectée par la présence d'imogolite.

Tableau 20 : Influence de la teneur en imogolite sur la chaleur dégagée au moment où l'hydratation commence à décélérer.

Teneur en imogolite (% <sub>m</sub> )	Échéance du point d'inflexion (heures)	Chaleur dégagée (J·g <sup>-1</sup> )	FWHM
0	12,7	78,6	10,50
0,24	21,8	67,4	9,80
0,80	25,3	61,9	8,54

Le ciment Portland CEM I est composé de plusieurs phases, et son processus d'hydratation est complexe (Chapitre 1, page 49). Pour comprendre l'origine du retard d'hydratation induit par l'imogolite hybride, nous avons simplifié le système étudié. Le CEM I est principalement constitué de silicate tricalcique (60,7 %) et cette phase joue un rôle prédominant en début d'hydratation. Il pourrait donc être intéressant de substituer le ciment Portland par du silicate tricalcique, ce qui présenterait également l'avantage de n'avoir plus qu'une source d'aluminates dans le système : l'imogolite hybride. Pour valider cette simplification, il convient cependant de vérifier que l'imogolite possède toujours un effet retardateur sur l'hydratation du silicate tricalcique. C'est l'objet des essais présentés dans le paragraphe suivant.

### 3. Silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)

La Figure 59 présente les flux de chaleur et les chaleurs cumulées mesurés lors de l'hydratation de 5 pâtes de C<sub>3</sub>S de rapport E/C 0,4 comportant 0 à 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride. Pour comparer les différentes courbes obtenues, trois paramètres sont considérés (Figure 60) :

- le premier paramètre est un temps indicatif de l'accélération de la réaction d'hydratation, noté  $t_{acc}$ . Il est déterminé arbitrairement à l'intersection de la tangente à la courbe de flux de chaleur au point d'inflexion et de la droite parallèle à l'axe des abscisses et passant par la valeur minimale du flux ;
- le deuxième paramètre,  $Q_{inf}$ , est l'ordonnée du point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée. Ce paramètre renseigne sur la quantité de chaleur dégagée (et donc sur la quantité de C<sub>3</sub>S dissous) au moment où l'hydratation commence à ralentir ;
- le troisième paramètre  $Q_{120h}$  correspond à la chaleur cumulée après 120 heures d'hydratation. Il fournit une information sur l'avancement de l'hydratation à cette échéance.

Comme observé avec le ciment Portland, l'augmentation de la teneur en imogolite hybride entraîne une augmentation de la durée de la période inertie thermique (Figure 59 a). Le début de la phase d'hydratation accélérée, caractérisé par le temps  $t_{acc}$ , est retardé de près de 63 et 81 heures pour des ajouts de 1 %<sub>m</sub> et 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride respectivement. Par ailleurs, la courbe de flux de chaleur enregistrée pour la pâte comprenant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite présente une allure très différente de celles observées à plus faible concentration, avec la présence de plusieurs pics convolués.

L'examen des courbes de chaleur cumulée montre un comportement singulier pour l'échantillon comportant 0,1 %<sub>m</sub> d'imogolite, avec des chaleurs cumulées au point d'inflexion et à 120 heures qui

sont significativement inférieures à celles obtenues avec les autres teneurs en imogolite. Une erreur sur la masse de mélange introduite pourrait expliquer ce résultat. Celui-ci nécessiterait d'être confirmé par répétition de l'expérience. En outre, comme dans les essais réalisés avec le ciment Portland, les pâtes préparées avec des teneurs en imogolite de 0,5 %<sub>m</sub> et 1 %<sub>m</sub> présentent des chaleurs cumulées en fin d'essai (120 heures) comparables à celle du témoin exempt d'imogolite. À ces concentrations, l'imogolite hybride influence donc principalement les premiers stades de l'hydratation. Si l'on suppose que la chaleur dégagée résulte principalement de la réaction du silicate tricalcique selon la réaction (Éq. 39) dont l'enthalpie a été calculée par Jansen et *al.* (-561 J·g<sup>-1</sup> de C<sub>3</sub>S), l'hydratation atteindrait un avancement de 50 % à 120 heures.<sup>187</sup>



Les résultats associés aux paramètres :  $t_{\text{acc}}$ ,  $Q_{\text{inf}}$  et  $Q_{120\text{h}}$  sont reportées dans le Tableau 21.

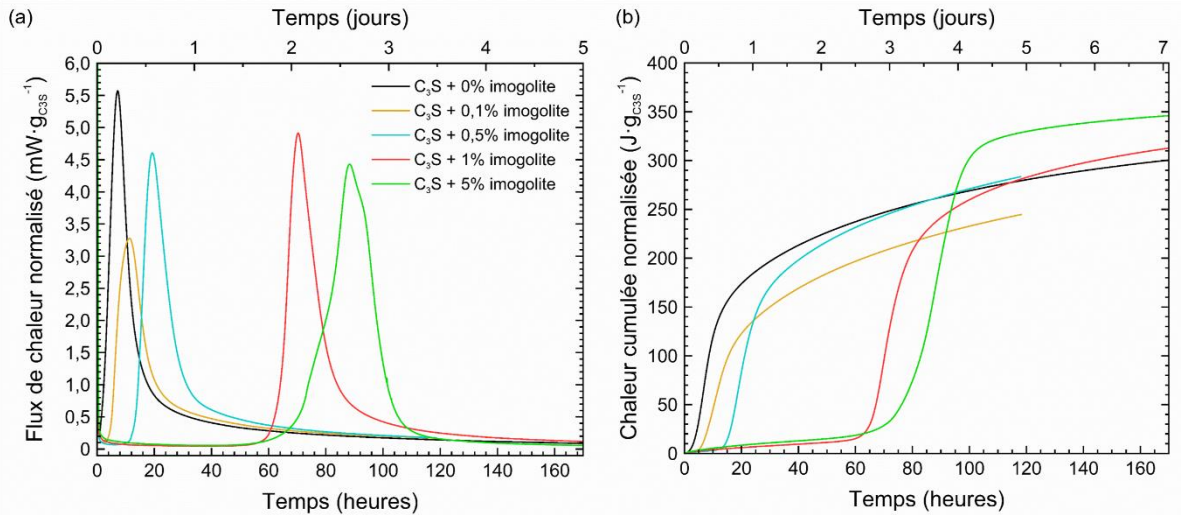


Figure 59 : Étude par calorimétrie ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) de la cinétique d'hydratation de pâtes de C<sub>3</sub>S (E/C 0,4) avec 0 à 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride. (a) flux de chaleur et (b) chaleurs cumulées normalisées par rapport à la masse de C<sub>3</sub>S. La chaleur est considérée à partir de  $t=30$  min mais elle est arbitrairement ajustée à 0.

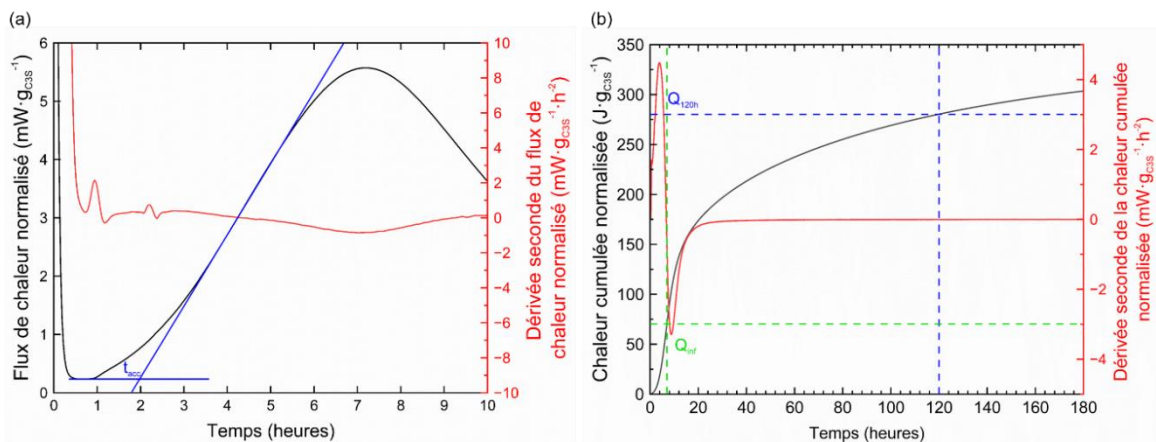
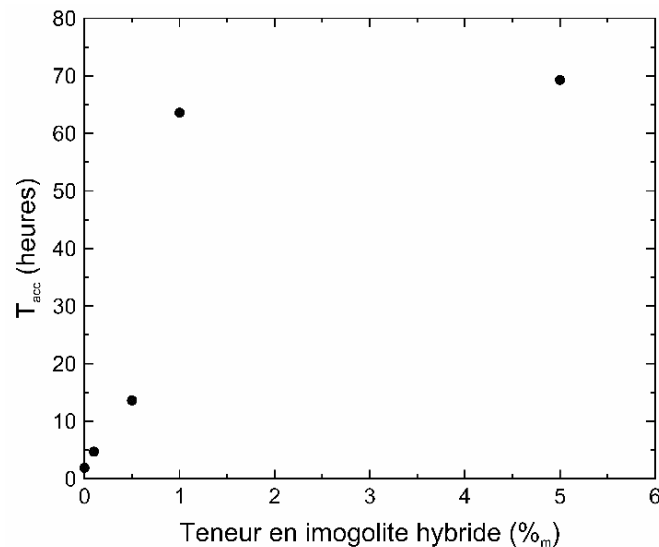


Figure 60 : Définition des paramètres caractéristiques sélectionnés pour comparer les courbes de microcalorimétrie. (a)  $T_{\text{acc}}$  et (b)  $Q_{\text{int}}$  et  $Q_{120\text{h}}$ .

Tableau 21 : Influence de la teneur en imogolite sur les paramètres caractéristiques des courbes de flux de chaleur et de chaleur cumulée.

Teneur en imogolite hybride (% <sub>m</sub> )	t <sub>acc</sub>	Q <sub>inf</sub> (J/g)	Q <sub>120 h</sub> (J/g)	FWHM
0	1,9	65,7	280	6,78
0,1	4,7	55,9	245	9,92
0,5	13,6	65,3	284	9,37
1	63,6	<b>93,4</b>	282	10,61
5	69,3	<b>165,9</b>	329	ND

Le retard n'augmente pas linéairement avec la teneur en imogolite (Figure 61) : pour des concentrations en imogolite hybride supérieures à 1 %<sub>m</sub>, un plateau semble se dessiner.

Figure 61 : Influence de la teneur en imogolite sur le paramètre T<sub>acc</sub>.

Il est intéressant de noter que la pâte de C<sub>3</sub>S comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride se distingue par une chaleur cumulée supérieure de près de 50 J·g<sup>-1</sup> par rapport à celle des autres systèmes. Ce résultat a été confirmé en répétant l'expérience avec un nouveau lot d'imogolite hybride (Lot 1 synthèse de 2021 et Lot 2 synthèse de 2022). En dépit d'un décalage temporel du pic de flux de chaleur ; qui peut résulter d'une différence de granulométrie des imogolites hybride ; la chaleur cumulée à 120 heures (≈ 340 J·g<sup>-1</sup>) reste proche de celle obtenue avec l'ancien lot. Cette augmentation de la chaleur cumulée en présence d'une forte concentration en imogolite pourrait résulter d'un avancement plus important de l'hydratation et/ou de l'existence de réactions additionnelles à celle de l'équation (Éq. 39). Enfin, dans le cas des pâtes de C<sub>3</sub>S, la chaleur dégagée au moment où l'hydratation commence à ralentir (point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée) ne tend pas à diminuer avec la teneur en imogolite. Au contraire de ce qui a été observé avec le ciment Portland. À forte concentration en imogolite (1 et 5 %<sub>m</sub>), une augmentation du paramètre Q<sub>inf</sub> est notée (Tableau 21).

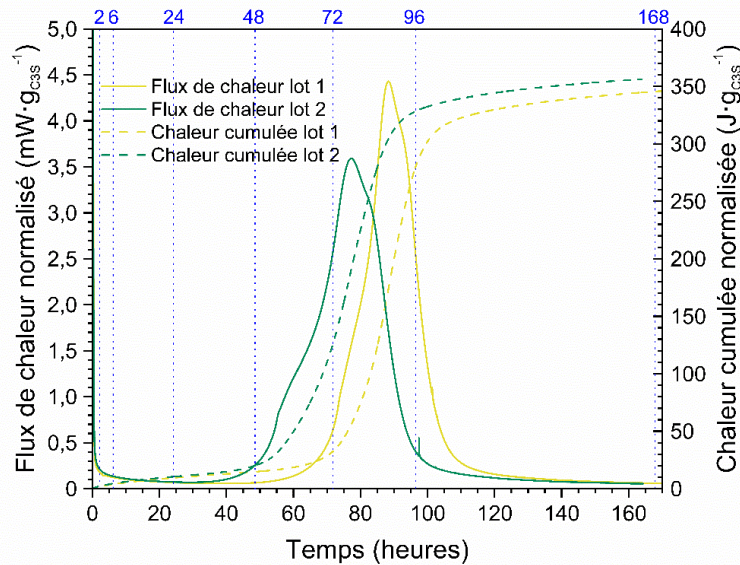


Figure 62 : Comparaison des flux de chaleur et chaleurs cumulées obtenus à partir de pâtes de C<sub>3</sub>S (E/C 0,4) comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride provenant de deux synthèses différentes. Les pointillés indiquent les échéances de caractérisation retenues pour la suite de l'étude.

En conclusion, l'effet retard de l'imogolite hybride sur l'hydratation du ciment Portland reste observé lorsque celui-ci est remplacé par son constituant principal, le silicate tricalcique. Même si certaines différences sont notées sur les courbes de chaleur cumulée, il est décidé en première approche de poursuivre l'étude du retard d'hydratation sur la pâte de C<sub>3</sub>S de rapport E/C 0,4 comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride. Cette teneur élevée est choisie afin de faciliter la spéciation de l'aluminium dans la pâte hydratée. Les essais présentés dans la suite visent à caractériser la minéralogie de la pâte de C<sub>3</sub>S et la composition de sa solution interstitielle à différents stades de l'hydratation. Pour ce faire, différentes échéances, allant de 2 heures à 7 jours, ont été sélectionnées à partir de la courbe de flux de chaleur présentée sur la Figure 62. Celles-ci se situent dans les phases de faible inertie thermique, d'accélération, puis de décélération de l'hydratation.

## V. Évolution de la minéralogie de la fraction solide de la pâte de C<sub>3</sub>S comportant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride

Le matériau étudié comporte des phases cristallines (C<sub>3</sub>S, Portlandite...), mais également des phases amorphes ou nanocristallisées (C-S-H, imogolite hybride...). Un ensemble de techniques expérimentales a donc été mis en œuvre pour les caractériser : microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie RMN.

### 1. Microscopie électronique à balayage sur des systèmes cimentaires au cours de l'hydratation

Des grains de C<sub>3</sub>S sont observés au microscope électronique à balayage au MEB après 1, 2 et 4 jours

d'hydratation en présence d'imogolite méthylée (Figure 63).

Aux échéances de 1 et 2 jours, très peu d'hydrates ont précipité à la surface des grains. Ce résultat est cohérent avec les essais de calorimétrie qui ont montré que la phase d'hydratation accélérée n'a pas encore débuté à ces échéances. Quelques plaquettes à base hexagonale de taille inférieure au micromètre sont observées. Cette morphologie pourrait correspondre aux phases AFm carbonatées mais également à la portlandite.<sup>233,353,354</sup> Il est à noter que le C<sub>3</sub>S utilisé est initialement très faiblement hydraté, ce qui indique que les hydrates observés peuvent, au moins en partie, préexister au début de l'essai d'hydratation en présence d'imogolite hybride.

À l'échéance de 4 jours, après le pic de flux de chaleur, les grains sont totalement, ou presque totalement, recouverts d'hydrates. La morphologie « grumeleuse » est associée aux silicates de calcium hydratés (C-S-H).<sup>355</sup> Des plaquettes de portlandite ou de phases AFm carbonatées de taille pouvant atteindre quelques micromètre sont également mises en évidence. Dans la suite du manuscrit, nous allons comparer ces observations avec d'autres caractérisations.

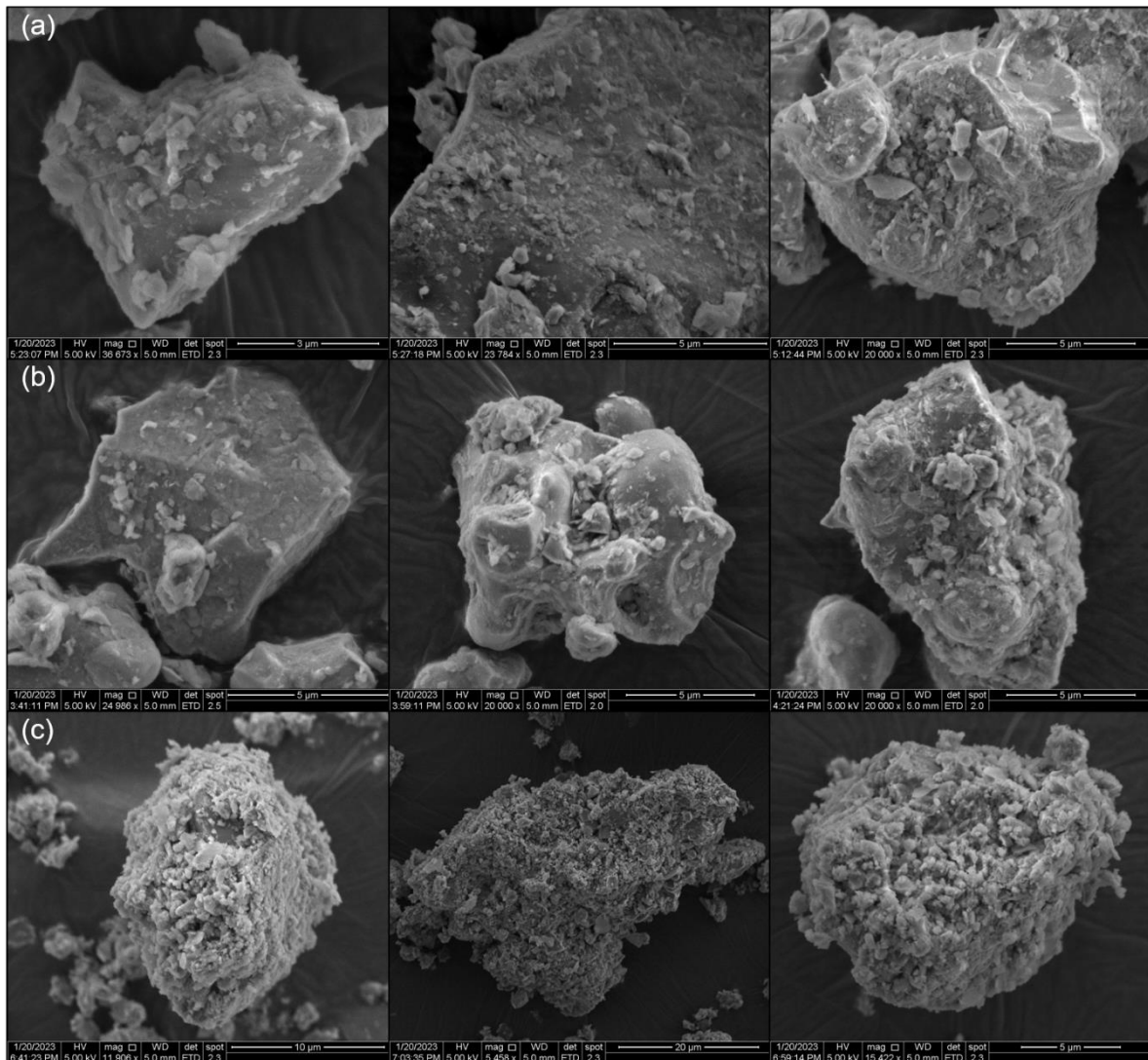


Figure 63 : Observations par microscopie électronique (électrons secondaires) à balayage de pâtes de C<sub>3</sub>S contenant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride et hydratées à (a) 1 jour, (b) 2 jours, (c) 4 jours.

## 2. Diffraction des rayons X

La Figure 64 présente les diffractogrammes d'une pâte de C<sub>3</sub>S exempte d'imogolite hybride après 1, 2, 4 et 7 jours d'hydratation. Trois phases cristallisées sont observées : le silicate tricalcique, la Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) et le silicium (Si) utilisé comme étalon interne. Comme attendu, lorsque l'hydratation progresse, l'intensité des pics de C<sub>3</sub>S diminue du fait de sa dissolution tandis que celle des pics de portlandite augmente. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par microcalorimétrie isotherme qui montrent une précipitation des phases par un pic intense à environ 7 heures après gâchage. La précipitation de la Portlandite est corrélée avec la disparation du C<sub>3</sub>S. Du fait de leur caractère nanocristallin, les C-S-H sont difficiles à mettre en évidence par cette technique (contribution sous forme de bande large et diffuse autour de 2θ = 30°).

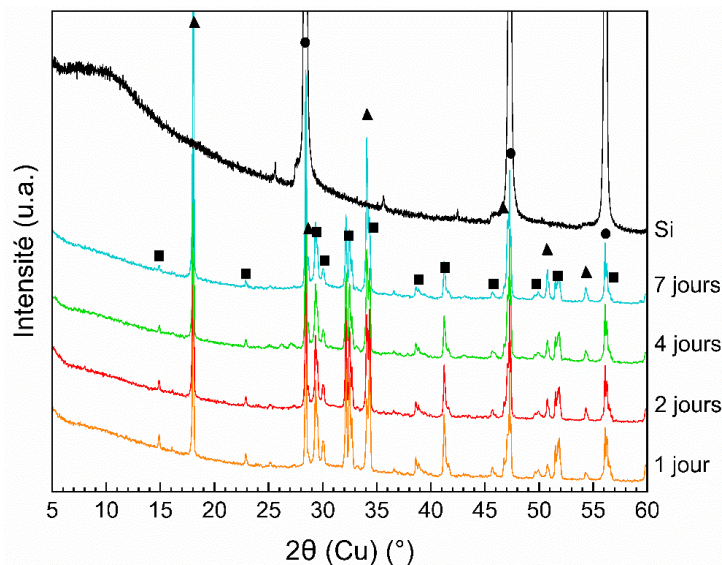


Figure 64 : Diffractogrammes de pâtes de silicate tricalcique à différents temps d'hydratation sans imogolites hybride. L'indexation des phases est la suivante : ■ Silicate tricalcique 3 CaO·SiO<sub>2</sub>; ▲ Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> et ● Silicium Si.

Les diffractogrammes relatifs au système comprenant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride sont présentés sur la Figure 65. Aucune évolution notable des pics de diffraction du C<sub>3</sub>S n'est observée jusqu'à l'échéance de 3 jours. La portlandite est détectée à partir de l'échéance de 4 jours. Il en est de même de la contribution large et diffuse attribuable aux C-S-H. La précipitation des hydrates apparaît donc fortement retardée en présence d'imogolite hybride.

Il est intéressant de noter l'apparition, dès 2 heures d'hydratation, d'un pic de faible intensité à 2θ = 10.8°, caractéristique d'une phase type hémicarboaluminate notée \*H sur la Figure 65 [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>F<sup>+</sup>[(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>0.5</sub>HO·5.5H<sub>2</sub>O] qui évolue vers une phase de type monocarboaluminate notée \*M [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>F<sup>+</sup>[(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)·5H<sub>2</sub>O] à partir de 3 jours (2θ = 11.7°). Ces deux hydrates appartiennent à la famille des phases AFm, des hydroxydes doubles lamellaires de formule générique [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>F<sup>+</sup>·(ZZ<sup>2/z-</sup>·nH<sub>2</sub>O), où Z désigne un anion compensant la charge positive du feuillet résultant de la substitution partielle (1/3) de cations Ca<sup>2+</sup> par des cations Al<sup>3+</sup>.<sup>233,356</sup> La structure de ces deux phases est illustrée dans l'état de l'art – Chapitre 1 (Figure 28, page 60). Dans le monocarboaluminate,



l'anion carbonate est directement lié au feuillet principal. Au contraire, dans l'hémicarboaluminate, il se trouve dans l'espace interfoliaire. Il est à souligner que dans la phase hémicarboaluminate, les fractions d'anions OH<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peuvent varier légèrement et entraîner un élargissement du pic à  $2\theta = 10.8^\circ$ .<sup>357</sup>

La formation de phases AFm nécessite la présence d'aluminates. Ces derniers sont présents à l'état de trace dans le C<sub>3</sub>S (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,1 %), et en quantité plus notable dans l'imogolite ((OH)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>) (Si/Al : 0,6 ; 1 mole de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour une mole d'imogolite). Lors de l'hydratation du C<sub>3</sub>S en l'absence d'imogolite, les phases AFm ne sont pas détectées (Figure 64). Nous pouvons donc faire l'hypothèse que l'imogolite constitue la source d'aluminates pour leur formation. Il est à noter que si l'on supposait une dissolution totale de l'imogolite, la consommation des ions aluminate relâchés pour précipiter une phase AFm nécessiterait un apport de calcium correspondant à la dissolution de 8 % du C<sub>3</sub>S initialement introduit dans la pâte.

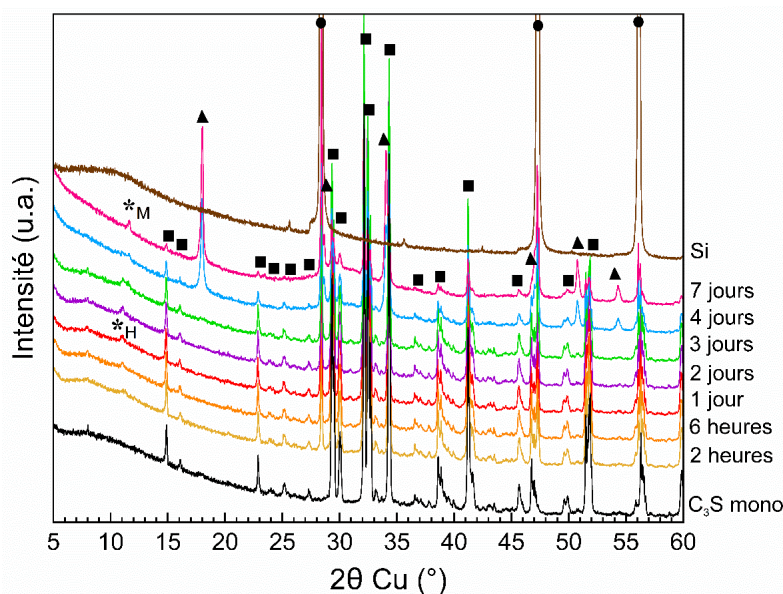


Figure 65 : Diffractogrammes de pâtes de silicate tricalcique (E/C 0,4) à différents temps d'hydratation avec imogolites hybride (5 %<sub>m</sub>). L'indexation des phases est la suivante : ■ Silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, ▲ Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>, ● Silicium Si et \* Carboaluminate de calcium hydraté Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>, 11 H<sub>2</sub>O. La désignation \*<sub>M</sub> est utilisée pour la phase monocarboaluminate et \*<sub>H</sub> pour l'hémicarboaluminate.

Les fractions des différentes phases cristallines ainsi que de la composante amorphe sont quantifiées par affinement Rietveld avec la méthode de l'étalon interne.<sup>358</sup> La Figure 66 présente leur évolution en fonction du temps. La consommation du C<sub>3</sub>S est mise en évidence dès les premières échéances de caractérisation et s'accompagne de la formation de phase(s) amorphe(s). Elle semble ralentir entre 24 et 48 heures, puis s'accélérer entre 48 et 96 heures, ce qui est en bon accord avec le pic de flux thermique enregistré sur la même période en microcalorimétrie. Elle ralentit ensuite aux échéances ultérieures. La portlandite n'est détectée que lorsque le pic de flux thermique a eu lieu. Enfin, l'hémicarboaluminate détecté dès l'échéance de 2 heures, reste en teneur trop faible (< 1 %) pour être quantifié par la méthode utilisée. Il en est de même pour le monocarboaluminate.

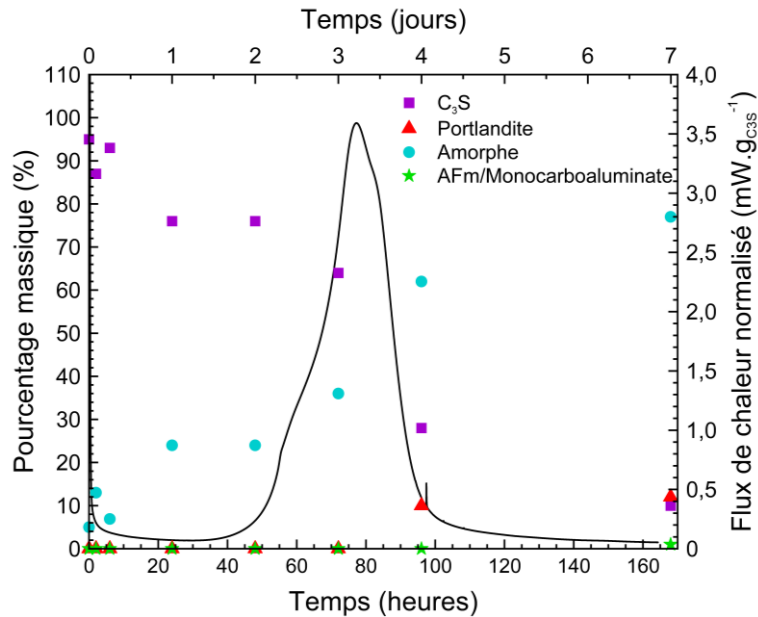


Figure 66 : Pourcentages massiques des phases cristallines et amorphes calculés par des affinements Rietveld et présents dans les pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride à différentes échéances d'hydratation (E/C : 0,4). La courbe en trait continu noir correspond au flux de chaleur normalisé.

### 3. Analyse thermogravimétrique

#### a. Des matières premières

Les thermogrammes du silicate tricalcique et de l'imogolite hybride sont présentés sur la Figure 67. Les pertes sont calculées à partir d'une déconvolution de gaussienne reportées en annexe A.4.

La courbe dérivée du C<sub>3</sub>S met en évidence trois étapes de décomposition thermique centrés autour de 127°C (commençant à 30°C et finissant vers 285°C), 408°C (commençant vers 285°C et finissant vers 480°C) et 649°C (commençant à 480°C et finissant vers 790°C), et caractéristiques respectivement :

- de la perte d'eau physisorbée et de la déshydratation des C-S-H ;<sup>359</sup>
- de la déshydroxylation de la Portlandite ;<sup>359</sup>
- de la décarbonatation de calcite (CaCO<sub>3</sub>).<sup>360</sup>

La présence de C-S-H et de Portlandite dans le C<sub>3</sub>S anhydre n'est pas anodin, en effet, initialement, le composé est dépourvu de ces phases hydratées. Le lot de C<sub>3</sub>S utilisé apparaît donc très faiblement hydraté et carbonaté.

Pour l'imogolite hybride, nous pouvons identifier cinq étapes de décomposition thermique. La perte de masse de 13,9 % à 125°C résultant du départ de l'eau libre dans l'imogolite hybride (Figure 67). Elle est comparable à celle rapportée dans les travaux de Picot et *al.* (environ 16 %), Zanzottera et *al.* (environ 13 %) et Liao et *al.* (environ 21 %, sous poudre équilibrée H.R. 97 %).<sup>125,291,361</sup> La perte de masse entre 372 à 675°C correspond à la déshydroxylation de la surface externe dans un premier temps, puis à l'élimination des groupes méthyle internes, tel que montré par Zanzottera et *al.*<sup>362</sup> en associant thermogravimétrie et spectrométrie de masse.<sup>362</sup> La perte de masse relevée à 260°C n'est

pas recensée dans la littérature. Elle pourrait correspondre à la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> présente comme impureté à l'issue de la synthèse de l'imogolite hybride.

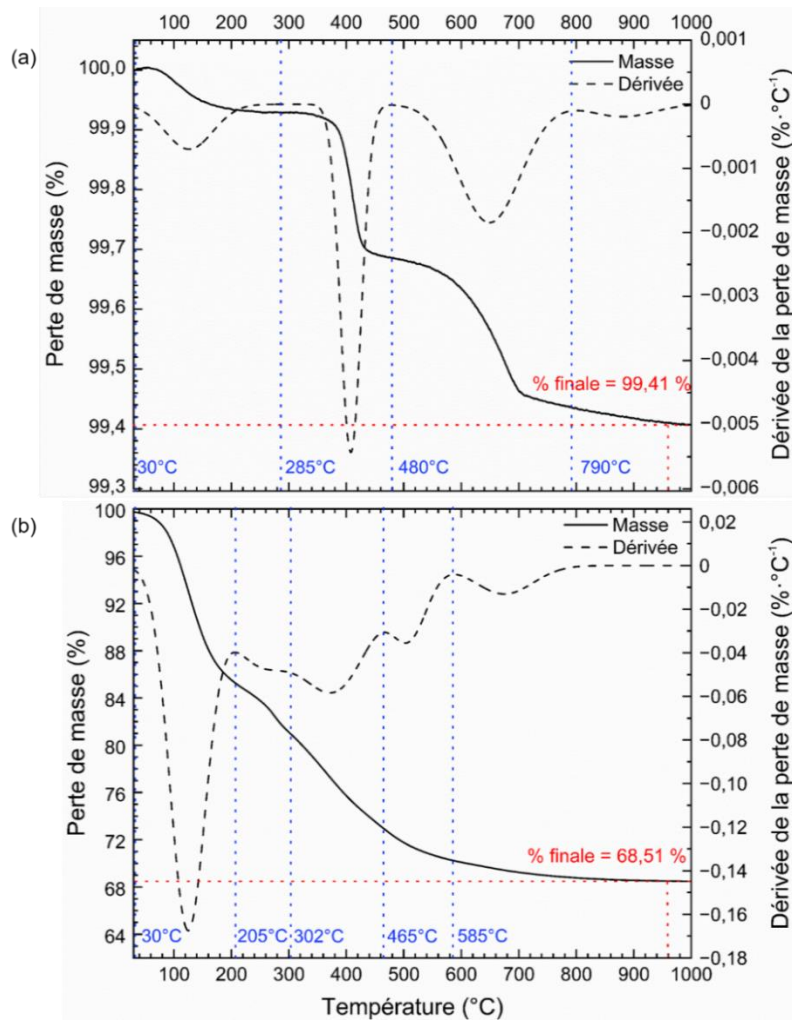


Figure 67 : Thermogrammes ATG (courbe pleine) et DTG (courbes en tiret) du (a) C<sub>3</sub>S et (b) de l'imogolite hybride. Les droites en pointillé rouges correspondent aux pourcentages massiques restants en fin d'expérience, noté % finale. Les droites en pointillés bleues représentent les températures de bornes des différents événements thermiques déterminées sur la DTG.

Le Tableau 22 récapitule les décompositions (teneurs en eau, Portlandite et calcite) déduites de l'analyse des thermogrammes.

Tableau 22 : Teneurs en eau liée, portlandite et calcite dans le lot de C<sub>3</sub>S utilisé l'étude.

Échantillon	Caractéristiques	% <sub>m</sub> des pertes
C <sub>3</sub> S	Déshydratation (Eau liée)	0,07
	Déshydroxylation (Portlandite)	0,25
	Décarbonatation (Calcite)	0,27
Imogolite hybride	Déshydratation (Eau libre)	13,9
	Décomposition Al(OH) <sub>3</sub>	6,7
	Déshydroxylation -OH	8,90
	Décomposition -CH <sub>3</sub>	1,99

### b. Du mélange des matières premières

La Figure 68 présente le thermogramme obtenu du mélange anhydre des poudres de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride. Quatre pertes de masse sont identifiables. Il est intéressant de noter que les positions des événements endothermiques sont décalées par rapport aux thermogrammes des matières premières, sauf pour la déshydroxylation de la portlandite. Nous retrouvons les pertes de masse (par ordre croissant en température) associées à la perte de l'eau liée (C-S-H) et libre (Imogolite) ; à la déshydroxylation des imogolites et de la portlandite ; à l'élimination des groupes méthyles et à la décarbonatation. Ce décalage montre une réactivité des poudres à sec lors du mélange. Cependant les pertes de masses ne peuvent pas être exploitées pour expliquer les événements thermiques car ils sont du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale liée à la mesure.

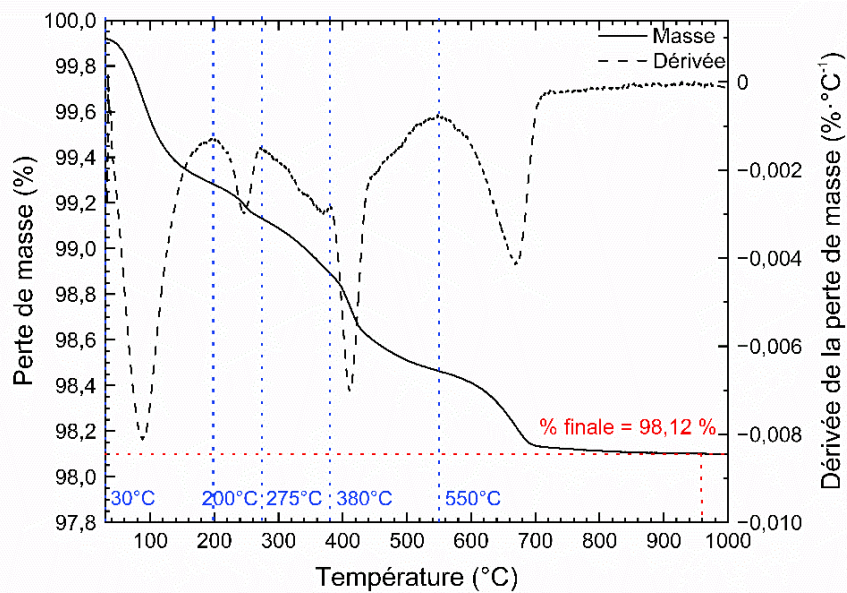


Figure 68 : Thermogrammes ATG (courbe pleine) et DTG (courbes en tiret) de l'échantillon non hydraté composé des poudres sèches de silicate tricalcique et de l'imogolite hybride. Les droites en pointillés rouges correspondent au pourcentage massiques restants en fin d'expérience, noté % finale. Les droites en pointillés bleues représentent les températures de transitions déterminées sur la DTG.

### c. Analyse thermogravimétrie des pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride au cours de l'hydratation

Les thermogrammes et leurs dérivées, enregistrés sur les pâtes de C<sub>3</sub>S contenant 5 %<sub>m</sub> d'imogolite à différents temps d'hydratation, sont présentés sur la Figure 69. Pour ces mesures, l'hydratation des pâtes cimentaires est arrêtée, ce qui signifie que l'eau libre présente dans la porosité est éliminée.

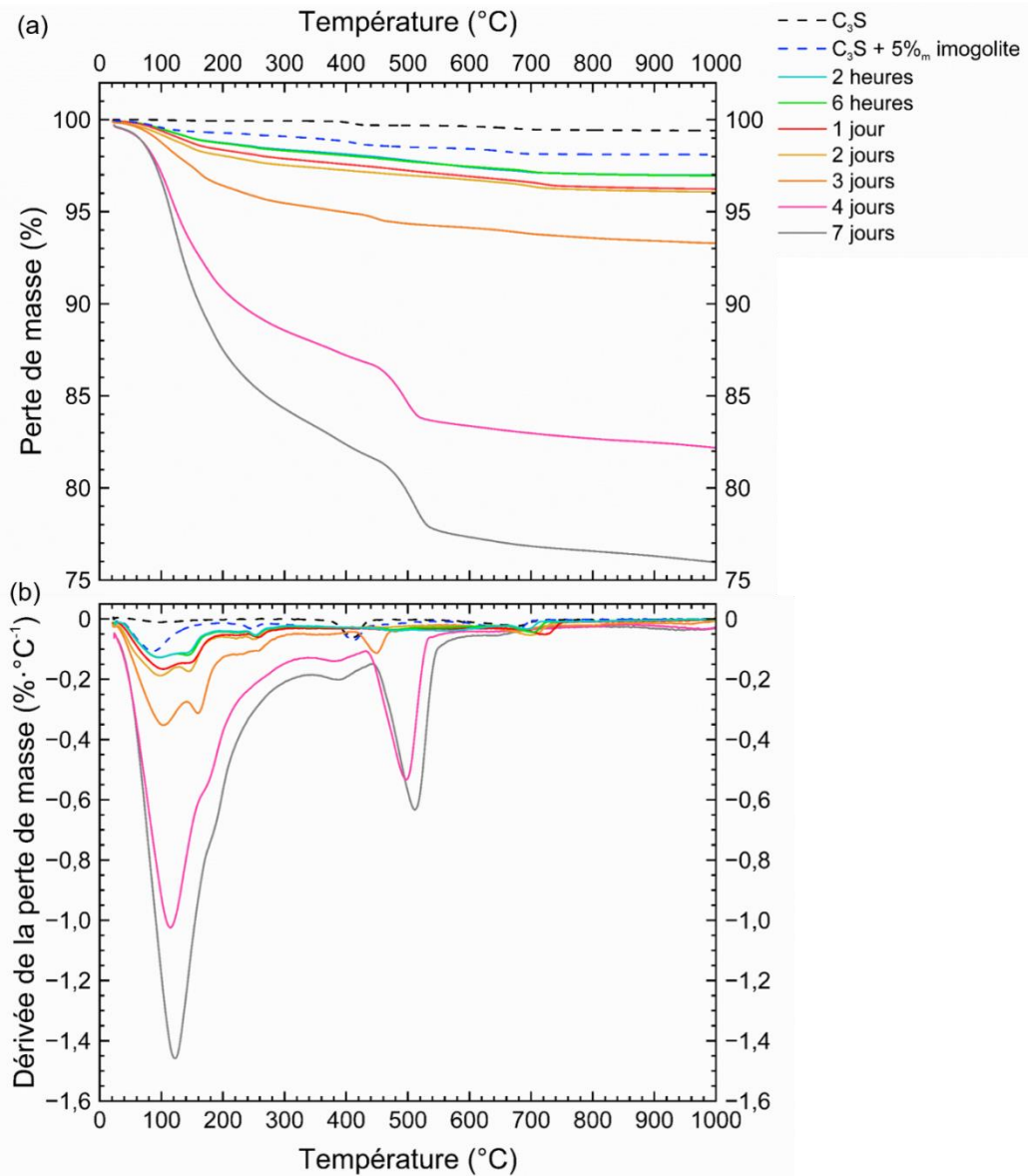


Figure 69 : (a) ATG et (b) DTG des pâtes de C<sub>3</sub>S formulées avec 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride. Les droites en pointillé représentent respectivement, le C<sub>3</sub>S (noire) et un mélange sec de poudre de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (bleue).

La perte de masse entre 30 et 400°C est principalement attribuée à la décomposition des C-A-S-H. Les 3 pics observés sur la dérivée de la perte de masse autour de 100-120°C, 150-170°C et 380-400°C sont également présents lors de la décomposition de C-A-S-H de synthèse et attribués respectivement à la volatilisation d'eau faiblement liée, à la perte d'eau plus fortement liée (eau interfoliaire) et à la déshydroxylation des C-S-H qui se poursuit jusqu'à 600°C.<sup>213</sup> L'imogolite hybride, ainsi que les phases AFm détectées en faible quantité par diffraction des rayons X présentent également des pertes de masse liées à un départ d'eau dans la plage de températures 30-400°C :<sup>363</sup>

- dans le cas du monocarboaluminate, la perte des : 5 molécules d'eau interfoliaire se produit entre 60 et 200°C, et celle des 6 molécules d'eau du feuillet entre 200 et 300°C ;<sup>364</sup>

- dans le cas de l'hémicarboaluminate, deux pertes de masse sont rapportées entre 100 et 220°C (pic de DTG à 175°C), puis entre 220 et 350°C (pic de DTG à 270°C).<sup>356</sup>

La perte de masse entre 420°C et 550°C résulte de la déshydroxylation de la portlandite et de la surface de l'imogolite hybride ainsi que de la déméthylation de cette dernière. La perte de masse entre 600 et 750°C est due à la décarbonatation de phases telles que la calcite, l'hémicarboaluminate ou le monocarboaluminate. Les pertes de masses et la méthode de calcul sont reportées en annexe A.4.

Les courbes dérivées des thermogrammes de la Figure 69 (redimensionnées sur la Figure 70) permettent de mettre en évidence un décalage en température des événements thermiques principaux lorsque la durée d'hydratation augmente. Ce résultat peut s'expliquer par un effet d'inertie, d'autant plus important que la phase se décomposant est abondante, lié à la montée rapide en température (10 K·min<sup>-1</sup>).

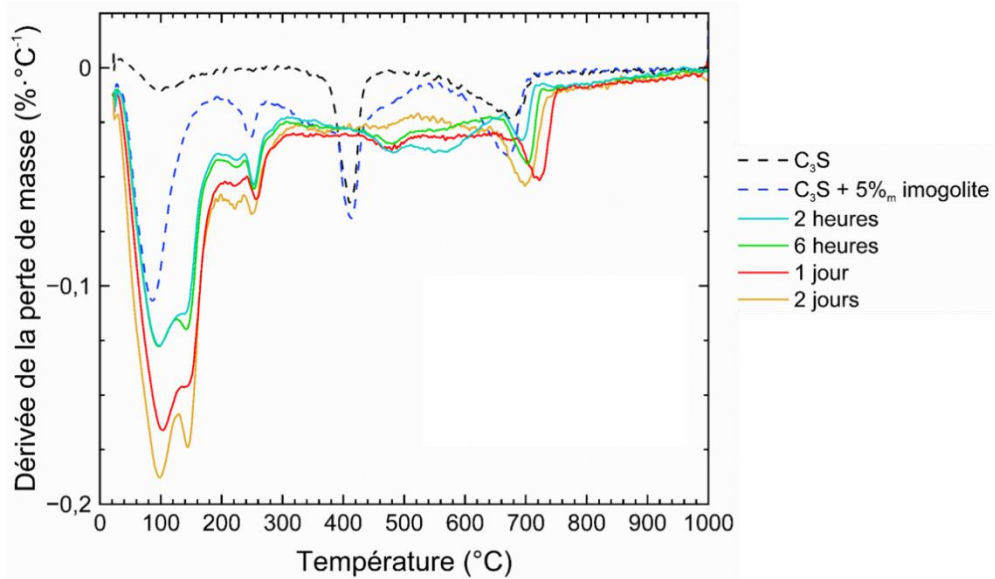


Figure 70 : Zoom sur la dérivée des thermogrammes des pâtes de C<sub>3</sub>S avec imogolite hybride dans les premiers stades de l'hydratation.

#### d. Quantification des phases par l'étude des pertes de masse des thermogrammes

Le carbonate de calcium, confondu dans les thermogrammes avec les groupements méthyle n'est pas quantifié.

Eau liée : Les analyses thermogravimétriques permettent de déterminer la quantité d'eau liée au sein des échantillons à partir de la perte de masse entre 25°C et 600°C (Figure 71). Il est à noter que la fraction d'eau liée est initialement non nulle du fait de la présence de molécules d'eau adsorbées entre les nanotubes et associées à des défauts dans la cavité de l'imogolite hybride et d'un début d'hydratation du C<sub>3</sub>S.<sup>125</sup> La teneur en eau liée augmente entre 0 et 2 heures, indiquant un début des réactions d'hydratation. Elle croît beaucoup plus lentement entre 2 heures et 2 jours, qui correspond à la période de faible inertie thermique mise en évidence par les mesures de calorimétrie. Elle augmente ensuite rapidement entre 3 et 4 jours, ce qui est en bon accord avec l'accélération de l'hydratation

indiquée par le pic intense de flux de chaleur. Un ralentissement se produit après 4 jours, en accord avec la décélération de l'hydratation.

**Portlandite :** Pour l'estimation des teneurs en portlandite, une correction est effectuée afin de s'affranchir de la contribution du liant (C<sub>3</sub>S faiblement hydraté + imogolite hybride) dans les plages de températures investiguées. Pour ce faire, un thermogramme est acquis sur le mélange de poudres initial : C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> imogolite (Figure 68). La perte de masse ( $m_{T1}-m_{T2}$ ) dans la plage de températures d'intérêt  $T_1-T_2$  (420 - 550°C) est normalisée par rapport à la masse à 1000°C (représentant la masse de C<sub>3</sub>S anhydre et d'imogolite déshydratée), soit  $\alpha = \frac{m_{T1}-m_{T2}}{m_{1000^\circ\text{C}}}$ .

Lors du traitement du thermogramme de l'échantillon  $n$  de pâte de C<sub>3</sub>S en cours d'hydratation, la perte de masse mesurée dans la plage de températures  $T_1-T_2$  est corrigée de la contribution du liant initial en appliquant l'équation (Éq. 40):

$$\Delta m_n \text{ corrigée} = [m_{n(T1)} - m_{n(T2)}] - \alpha \times m_{n(1000^\circ\text{C})} \quad \text{Éq. 40}$$

Ce calcul n'est qu'estimatif car il suppose que l'imogolite hybride ne se déstabilise pas au cours de l'hydratation. Or la précipitation de phases AFm témoigne d'un relâchement d'ions aluminate par l'imogolite au cours de l'hydratation. Par ailleurs, il néglige la portlandite présente initialement dans le C<sub>3</sub>S. La teneur en portlandite au sein des échantillons peut être quantifiée à partir de sa perte de masse entre 420 et 550°C (Figure 71). Elle précipite après 3 jours, lorsque l'hydratation du C<sub>3</sub>S s'accélère. La thermogravimétrie apparaît comme une méthode plus sensible que la diffraction des rayons X dans la mesure où la portlandite est détectée dès l'échéance de 3 jours contre 4 jours pour la DRX. Aux échéances de 4 et 7 jours, les teneurs en portlandite estimées par analyse thermogravimétrique (10 et 13 % respectivement) sont en bon accord avec celles fournies par l'analyse Rietveld (10 et 12 %).

Il est à noter que la portlandite présente initialement dans l'échantillon du fait d'une légère hydratation du C<sub>3</sub>S semble se dissoudre transitoirement en début d'hydratation : elle n'est plus mise en évidence par ATG aux échéances de 2 et 6 heures, 1 et 2 jours.

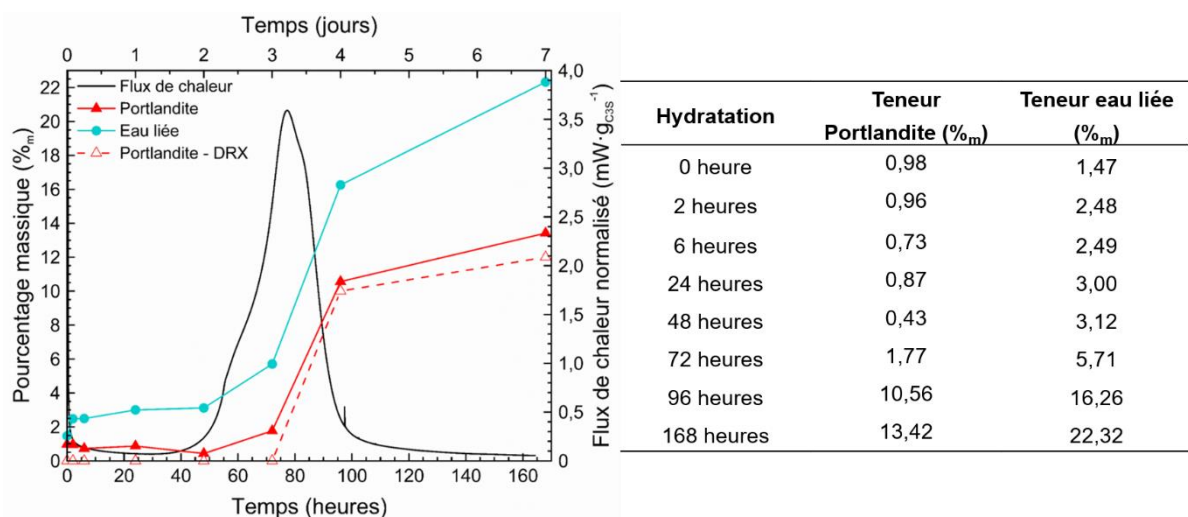


Figure 71 : Pourcentages massiques de la Portlandite et de l'eau liée dans des pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride à différentes temps d'hydratation.

## 4. Résonance magnétique nucléaire

L'étude par diffraction des rayons X a montré la présence d'une composante amorphe ou nanocristallisée importante dans les pâtes de C<sub>3</sub>S comportant 5 % d'imogolite hybride. Pour progresser dans la caractérisation de cette composante, la RMN-MAS 1D et 2D du silicium (<sup>29</sup>Si) et l'aluminium (<sup>27</sup>Al) est utilisée dans l'objectif de mettre en évidence la présence de l'imogolite au sein des échantillons cimentaires mais aussi des silicates de calcium hydratés (C-S-H), principaux produits de l'hydratation du C<sub>3</sub>S.

### a. Spectres RMN-MAS <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si des poudres de C<sub>3</sub>S et d'imogolite hybride

Les matières premières (C<sub>3</sub>S et imogolite hybride) sont d'abord caractérisées indépendamment par RMN-MAS du <sup>27</sup>Al et du <sup>29</sup>Si.

L'analyse par fluorescence X a montré la présence de traces d'aluminium dans le lot de C<sub>3</sub>S utilisé (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,1 %). Le spectre RMN-MAS <sup>27</sup>Al de l'échantillon de C<sub>3</sub>S confirme cette présence avec un pic de faible intensité observé au déplacement chimique  $\delta$  de 83,1 ppm (gamme de 93,1 –  $\delta$  – 72,4 ppm) (Figure 72).

Le spectre RMN-MAS <sup>29</sup>Si du silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) présente six pics dans la gamme de déplacements chimiques - 68,6 ppm à - 74,5 ppm, caractéristique de tétraèdres de SiO<sub>4</sub> présentant une connectivité Q<sub>0</sub> (Chapitre 1, page 57). Skibsted *et al.* ont montré l'existence de 18 raies de résonance pour le C<sub>3</sub>S monoclinique, et de 9 raies pour le C<sub>3</sub>S triclinique dans la même gamme de déplacement chimiques.<sup>365</sup> Ces raies ne peuvent pas toutes être résolues, si bien que le nombre de pics observés est en pratique inférieur. Les observations sont donc cohérentes avec la littérature.<sup>366–368</sup>

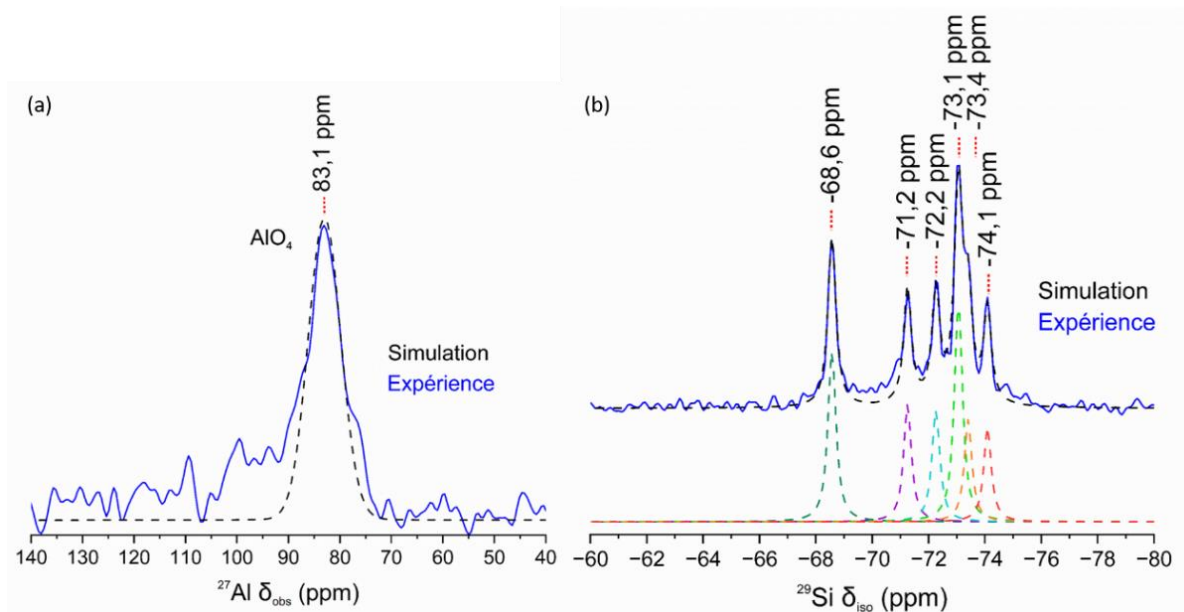


Figure 72 : Spectres RMN-MAS (a) hpdec <sup>27</sup>Al et (b) PresatE <sup>29</sup>Si du silicate tricalcique. La déconvolution des contributions sont représentées en différentes couleurs. La position centrale des pics est indexée sur les spectres.

Dans le cas de l'imogolite hybride, le spectre RMN-MAS de <sup>27</sup>Al présente un pic à  $\delta_{\text{obs}} = 7,1$  ppm (Figure



73-a) indiquant une coordinance octaédrique de l'aluminium.<sup>136,369</sup> Un seul pic est également observé sur le spectre RMN-MAS  $^{29}Si$  à  $\delta_{obs} = -42,7$  ppm (Figure 73-b). Cette valeur est attendue pour un tétraèdre de silicate lié à un atome de carbone et à trois atomes d'aluminium par des ponts oxygène, comme c'est le cas dans l'imogolite hybride.<sup>136</sup>

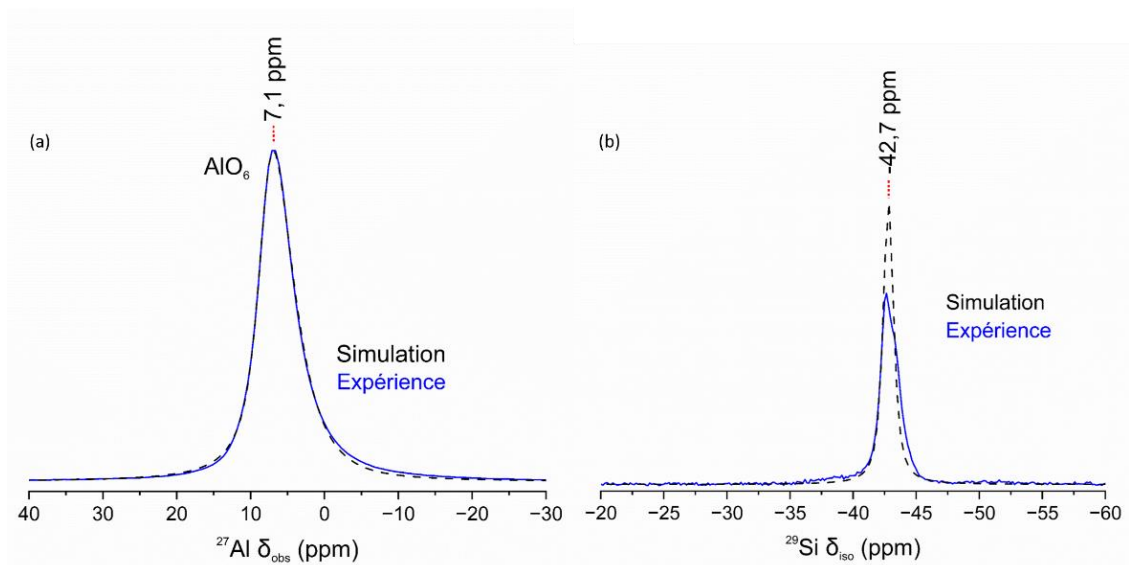


Figure 73 : Spectres RMN-MAS (a) hpdcc  $^{27}Al$  et (b) CPMAS  $^{29}Si$  de l'imogolite hybride. La position centrale des pics est indexée sur les spectres.

### b. Spectres RMN-MAS $^{27}Al$ des pâtes de $C_3S$ + 5 %<sub>m</sub> imogolite hybride

La Figure 74 présente les spectres RMN-MAS  $^{27}Al$  des pâtes de  $C_3S$  + 5 %<sub>m</sub> imogolite hybride après des durées d'hydratation de 1,2,4,7,10,14 et 28 jours.

Les déplacements chimiques et les largeurs des massifs permettent d'identifier la coordinance de l'aluminium et la nature des phases dans lesquelles il est présent aux différents temps d'hydratation. Cependant, il faut considérer que l'interaction quadripolaire de l'aluminium induit des déplacements chimiques différents pour les raies Al (IV) et (VI). Ainsi, à la différence des raies Al (VI), le déplacement chimique isotrope n'est pas positionné au centre de la raie et la forme des raies est un massif. Cette forme résulte d'une différence de la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  de l'ordre du mégaHertz (MHz) lorsque la coordinance est 4 ou 5. Néanmoins, les massifs correspondant aux déplacements chimiques pour des  $AIO_4$  et  $AIO_5$  sont identifiés en prenant le centre des massifs pour faciliter la lecture des résultats. Nous pouvons identifier 5 raies, dont les déplacements chimiques sont listés dans le Tableau 23. Elles permettent d'identifier les composés suivants.

#### i. $C_3S$

Le  $C_3S$  est caractérisé par un pic à environ 80 ppm ( $87,5 - \delta - 73,0$ ), correspondant à une impureté d'aluminium présent en trace et en coordinance IV.<sup>221</sup> Lorsque la période d'accélération de l'hydratation débute, l'intensité et la largeur du pic diminuent, jusqu'à disparaître à 28 jours d'hydratation.

#### ii. C-A-S-H

La présence de C-A-S-H est mise en évidence par 3 pics correspondant à de l'aluminium en

coordinance 4 (courbe violette sur la Figure 74), 5 (Courbe jaune sur la Figure 74) et 6 (courbe rouge sur la Figure 74).

Les ions aluminium Al<sup>3+</sup> substituent préférentiellement les ions Si<sup>4+</sup> des sites tétraédriques pontants au sein des C-S-H.<sup>221</sup> Pour des durées d'hydratation de 1 et 2 jours, la raie d'Al(IV) est positionnée à environ 64 ppm, puis elle se déplace entre 68 et 69 ppm une fois que le début de la précipitation massive des hydrates a commencé, soit à des temps d'hydratation de 4, 7, 10, 14 et 28 jours. Ce déplacement est lié à l'augmentation du rapport Ca/Si dans la phase C-A-S-H précipitée.<sup>212</sup> Pour un Al(IV) dans un site Q<sub>2p</sub>, les déplacements chimiques relevés par Yang *et al.* et Kangni-Foli *et al.* sont situés respectivement, à 67,4 ppm et 69 ppm.<sup>222,370</sup> Elle est présente dès la première échéance d'hydratation à 1 jour, puis elle augmente de façon importante du 4<sup>ème</sup> jour au 28<sup>ème</sup> jour d'hydratation au fur et à mesure que l'hydratation progresse (Figure 59). Dans le C-A-S-H, une faible fraction de l'aluminium est également présente en site pentaédrique dans l'espace interfoliaire, probablement en remplacement des ions calcium.<sup>218,371</sup> Cette composante, dont la gamme de déplacement 43 - δ - 24 ppm (centrée autour de 34 ppm) est mise en évidence à partir du 4<sup>ème</sup> jour d'hydratation, lorsqu'une quantité significative de C-A-S-H précipite. Enfin, le C-A-S-H comprend aussi de l'aluminium en coordinance VI. Comme pour le pic d'Al(V), le pic d'Al(VI) est observé à partir du 4<sup>ème</sup> jour d'hydratation, après l'accélération de l'hydratation du C<sub>3</sub>S. Il est localisé autour de 5 ppm. Plusieurs hypothèses sont avancées sur la localisation de l'aluminium en site octaédrique :

- dans l'interfeuille, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la distance interfeuille avec la fraction d'Al(VI) ;<sup>212,223,371,372</sup>
  - précipité à la surface des particules de C-A-S-H (phase TAH Third Aluminate Hydrate).<sup>218,372</sup>
- Les travaux de Andersen *et al.* montrent qu'une raie Al(VI) positionnée à 5 ppm correspond en partie à des groupements aluminates dans des phases TAH.<sup>218</sup>

Des études récentes de simulation atomistique suggèrent que l'Al(V) et l'Al(VI) pourraient être localisés sur les sites pontants de la chaîne de silicates de C-A-S-H de rapport Ca/Si élevé.<sup>373</sup>

### iii. Phase AFm

Un pic fin d'aluminium en site octaédrique à δ = 9,5 ppm est observé dès la première échéance de caractérisation (courbe verte, Figure 74). Ce déplacement chimique est caractéristique des phases AFm. Il pourrait correspondre aux phases carbonatées (hémicarboaluminate, monocarboaluminate) mises en évidence par diffraction des rayons X (Figure 65). Padillas-Encinas *et al.* rapportent une même valeur de déplacement chimique pour le monocarboaluminate hydraté à 9,5 ppm, tandis que Faucon *et al.* indiquent un déplacement δ<sub>iso</sub> assez proche de 8,7 ppm.<sup>374,375</sup>

La teneur en phase AFm augmente fortement lorsque l'hydratation s'accélère.

### iv. Imogolite hybride

L'imogolite est caractérisée par le pic à 7,1 ppm correspondant à de l'aluminium en coordinance VI (courbe bleue, Figure 74). Il apparaît que la forme du pic est modifiée dès l'échéance de 1 jour. Son intensité diminue fortement entre 2 et 4 jours d'hydratation, lorsque l'hydratation s'accélère. Ce résultat indique que l'imogolite hybride n'est pas stable en milieu cimentaire.

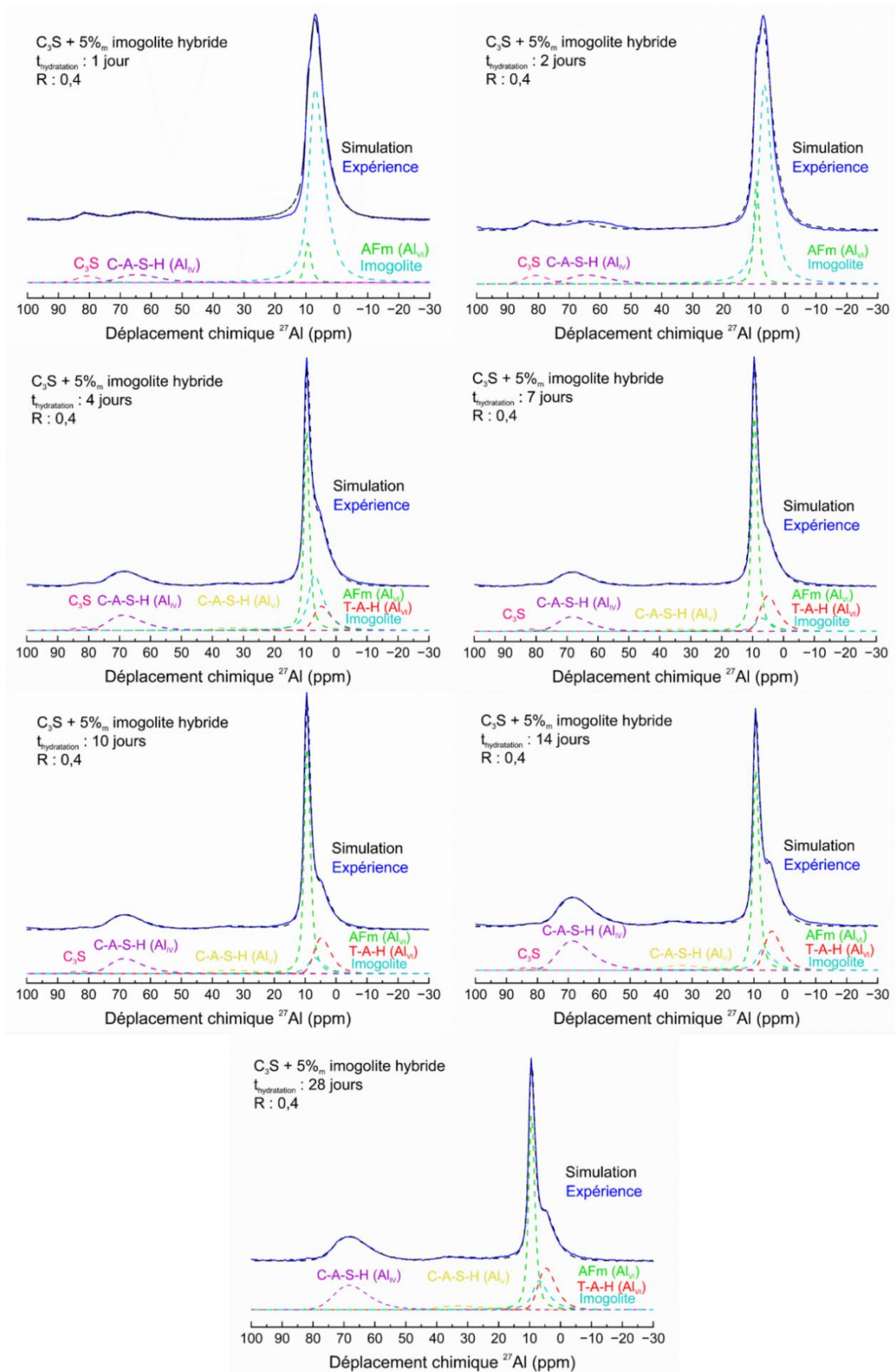


Figure 74 : Spectres RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  des pâtes de ciment obtenues (bleus) modélisées (noirs). Raies :  $C_3S$  (rose), C-A-S-H pour Al IV, V et VI (violet, jaune et rouge), AFm (vert) et l'imogolite (bleu clair).

v. Résumé de la décomposition des spectres RMN-MAS <sup>27</sup>Al

La décomposition des spectres RMN-MAS <sup>27</sup>Al est présentée dans le Tableau 23. Nous retrouvons l'indexation des déplacements chimiques; les largeurs à mi-hauteur et les aires sous la courbe des contributions. L'aire permet de suivre le taux d'occupations des différents sites de l'aluminium.

Tableau 23 : Résumé de la décomposition des spectres RMN-MAS <sup>27</sup>Al.

Phase	Éché. hyd. (j)	Dépl. Chim. (ppm)	FWHM	Aire (%)
<b>C<sub>3</sub>S</b>	1	80,6	8,5	3,3
	2	80,9	9,3	4,5
	4	81,7	7,2	1,7
	7	81,3	7,3	1,2
	10	82,7	7,6	1,2
	14	83,1	7,2	1,2
<b>C-A-S-H (Al<sup>IV</sup>)</b>	1	64,9	14,7	7,2
	2	64,4	13,0	8,0
	4	68,9	12,6	14,9
	7	68,4	11,8	14,9
	10	68,5	12,4	15,0
	14	68,6	12,8	26,2
	28	68,4	13,0	22,5
<b>C-A-S-H (Al<sup>V</sup>)</b>	4	33,6	16,7	3,4
	7	33,7	16,7	3,7
	10	33,7	16,7	4,9
	14	33,4	16,7	5,7
	28	33,4	9,8	4,6
<b>AFm</b>	1	9,5	2,4	6,7
	2	9,5	2,1	15,2
	4	9,5	2,1	38,4
	7	9,5	2,3	51,5
	10	9,4	2,4	51,6
	14	9,5	2,4	38,8
	28	9,5	2,4	39,0
<b>Imogolite</b>	1	7,1	5,8	82,8
	2	6,9	5,0	71,5
	4	7,0	5,8	29,6
	7	7,0	5,8	8,0
	10	7,1	5,8	8,8
	14	7,1	5,8	10,4
	28	7,1	5,8	14,3
<b>C-A-S-H/TAH (Al<sup>VI</sup>)</b>	4	4,8	6,4	12,0
	7	5,0	6,7	20,6
	10	4,8	6,3	18,4
	14	4,3	6,4	17,7
	28	4,8	6,6	19,5

Sur le Tableau 23, les rapports gaussienne/lorentzienne (G/L) ne sont pas donnés car le traitement combine la forme de la gaussienne avec le modèle GIM (Gaussian Isotropic Model).<sup>376</sup> Ce modèle d'ajustement fournit la valeur moyenne et l'écart-type du déplacement chimique isotrope, ainsi que la valeur moyenne du paramètre de couplage quadrupolaire  $P_Q$  qui dépend de la constante de couplage ( $C_q$ ) et du paramètre d'asymétrie ( $n_q$ ). Ces paramètres jouent sur la distribution et la largeur de la raie.

La Figure 75 représente l'évolution du taux d'occupation des différents sites de l'aluminium en fonction du temps d'hydratation. Elle met en évidence la déstabilisation de l'imogolite, au cours de la première semaine d'hydratation. L'aluminium relâché s'insère dans les C-S-H, principalement en substitution de  $Si^{4+}$  dans les chaînes de silicates, et précipite sous forme de phase AFm.

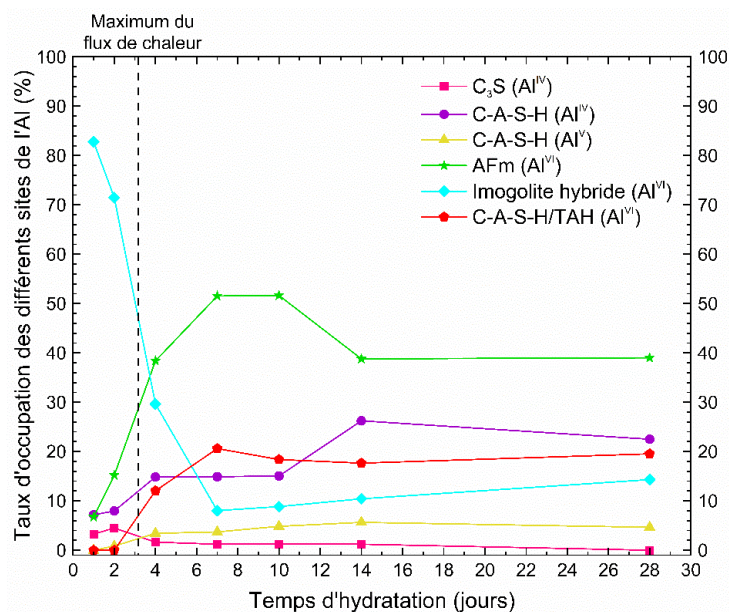


Figure 75 : Évolution au cours de l'hydratation de l'environnement des différents sites de l'aluminium dans les pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride.

### c. Spectres RMN-MAS <sup>29</sup>Si pâtes cimentaires hydratées C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> imogolite hybride

La fraction solide des pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> imogolite hybride a également été caractérisée par RMN du <sup>29</sup>Si. Richardson et *al.* ont montré qu'un minimum de 5 résonances est requis pour décrire le spectre d'une pâte de C<sub>3</sub>S dopée en aluminates et hydratée à température ambiante.<sup>208</sup> Elles correspondent aux environnements suivants du Si (Figure 76):

- Q<sub>0</sub> (δ~72 ppm), silicate dans le C<sub>3</sub>S résiduel ;
- Q<sub>1</sub> (δ~79 ppm), silicate du C-A-S-H en bout de chaîne ;
- Q<sub>2pairing</sub> (δ~85 ppm), silicate du C-A-S-H non pontant dans une chaîne ;
- Q<sub>2bridging</sub> (δ~83 ppm), silicate du C-A-S-H pontant (jonction de deux Q<sub>2</sub>) dans une chaîne ;
- Q<sub>2pairing</sub> (1Al) (δ~81 ppm), silicate du C-A-S-H non pontant voisin d'un aluminate, la proximité de l'aluminium conduisant à une augmentation du déplacement chimique de 3 à 5 ppm par rapport à l'environnement Q<sub>2p</sub>.

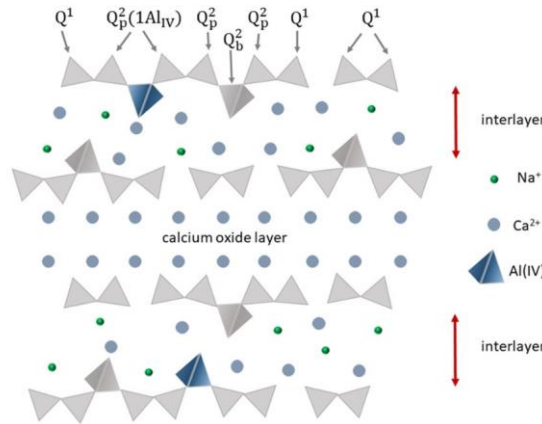


Figure 76 : Localisation des tétraèdres de silicates dans la structure des C-A-S-H. Les sites Q font référence sont liés à des HO. La figure est tirée de Yang et al.<sup>222</sup>

i. Spectres RMN <sup>29</sup>Si : étude qualitative

L'examen qualitatif des spectres RMN <sup>29</sup>Si acquis après des temps d'hydratation croissants (Figure 77) confirme le faible avancement de l'hydratation à l'échéance de 1 jour et la déstabilisation totale de l'imogolite à l'échéance de 7 jours par une diminution du pic à -42,7 ppm. Les C-A-S-H ne sont mis en évidence en quantité importante qu'à partir de l'échéance de 4 jours.

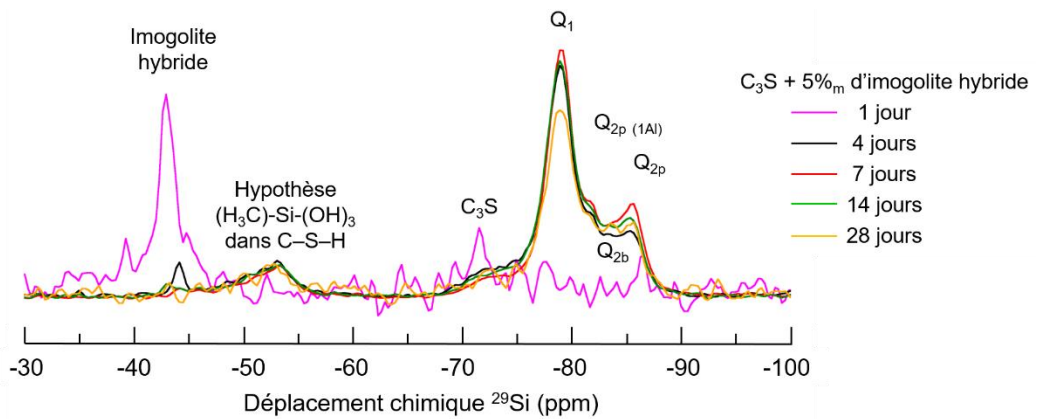


Figure 77 : Spectres cpMAS<sup>29</sup>Si, des pâtes de C<sub>3</sub>S avec imogolites hybride à différents temps d'hydratation. Les spectres sont normalisés à une même aire ce qui considère un même nombre de silicium dans les échantillons. Le spectre rose a moins de silicium que les autres échéances, ainsi, plus de bruit apparaît.

ii. Déconvolution d'un spectre à une hydratation de 4 jour

Pour aller plus loin, nous avons étudié par des déconvolutions de gaussienne et de lorentzienne, les différents sites silicatés dans la pâte de ciment hydratée à 4 jours. Cependant, l'identification de ces différents sites silicatés est rendue difficile par le recouvrement des raies de résonance de déplacements chimiques proches. L'exploitation des spectres RMN-MAS <sup>29</sup>Si nécessite d'avoir une idée de la structure du matériau à courte distance. Pour interpréter nos résultats, nous avons utilisé la démarche proposée par Pradal et al.<sup>223</sup> Elle consiste dans une première étape à analyser les spectres RMN de l'aluminium, puis dans une seconde étape, à émettre une hypothèse sur la structure de la

phase C-A-S-H. Celle-ci est ensuite utilisée pour interpréter les spectres du silicium en imposant deux contraintes :

- fraction de sites  $Q_{2p} = 2 \times$  fraction de sites  $Q_{2b}$  ;
- fraction de sites  $Q_{2p} (1Al) = 2 \times Al (IV)$  en site  $Q_2$  (chaque Al substituant un Si en site  $Q_{2p}$  a deux voisins Si en site  $Q_2(1Al)$ ).

De plus, lors de la représentation des déconvolutions, celles-ci sont calculées en considérant la convolution d'une gaussienne par une lorentzienne afin d'élargir la base de la raie. Autrement dit, sur chaque point de la gaussienne, une lorentzienne est positionnée de sorte à déformer la raie, puis, la somme des intensités de tous les points est effectuée afin d'obtenir un nouveau pic.<sup>223</sup>

Ce traitement est appliqué pour décomposer le massif attribué au C<sub>3</sub>S et au C-A-S-H dans le spectre enregistré après 4 jours d'hydratation, lorsque la quantité de C-A-S-H précipité devient notable. Le spectre modélisé est présenté sur la Figure 78. Cinq pics, correspondant aux environnements Q<sub>0</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2p</sub>, Q<sub>2p</sub>(1 Al) et Q<sub>2b</sub> des C-S-H décrits précédemment, sont bien identifiées aux déplacements chimiques de -72,5 ppm, -78,9 ppm, -85,3 ppm, -81,9 ppm et -82,7 ppm respectivement. Ces valeurs sont en adéquation avec celles rapportées par Richardson.<sup>208</sup>

Deux autres contributions sont également observées sur le spectre de la Figure 78 :

- le pic à -42,7 ppm, caractéristique du Si dans la structure tubulaire de l'imogolite hybride ;
- un massif asymétrique pour des déplacements chimiques compris entre -50 et -55 ppm, qui témoigne d'un changement d'environnement pour le Si de l'imogolite, et pourrait indiquer la destruction ou la transformation du nanotube. Dans la structure de l'imogolite hybride, le groupement Si-CH<sub>3</sub> est difficilement hydrolysable en raison de la force de la liaison Si-C. Si la destruction du nanotube s'opère en milieu cimentaire, elle pourrait conduire au relâchement d'espèces de type (H<sub>3</sub>C)-Si susceptibles de s'insérer dans le C-A-S-H.

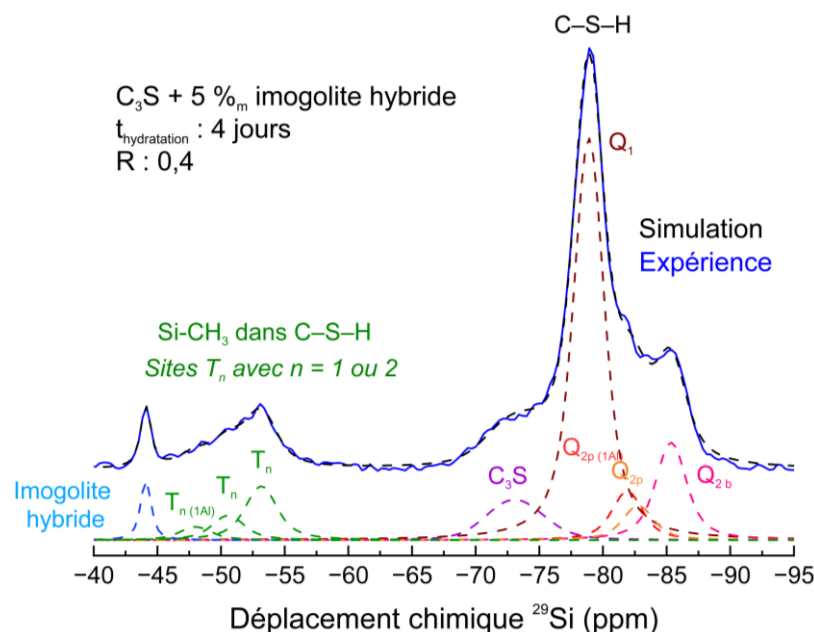


Figure 78 : Spectre cpMAS <sup>29</sup>Si modélisé selon l'approche de Pradal et al. sur une pâte de C<sub>3</sub>S contenant des imogolites hybride est hydratée à 4 jours.<sup>223</sup> Le C<sub>3</sub>S indexé est hydraté en surface.

Les déplacements chimiques de l'imogolite OH et hybride CH<sub>3</sub> sont de -79 ppm et -42,7 ppm, soit une différence de -36,3 ppm. D'une manière intéressante, on retrouve approximativement cette différence entre le massif situé entre -50 et -55 ppm et celui associé au C-A-S-H, ce qui pourrait suggérer la présence de groupements Si-CH<sub>3</sub> dans les C-A-S-H. Les trois pics nécessaires à la description du massif pourraient donc correspondre à des déplacements chimiques qui se réfèrent à des groupements Si-CH<sub>3</sub> en site T<sub>n</sub>, n = 1 ou 2, et T<sub>n</sub> (1 Al). Pour vérifier cette hypothèse, une étude complète de la dynamique de CPMAS (étude du spectre en fonction du temps de polarisation croisée) est nécessaire pour extraire des informations quantitatives. Ces interprétations constituent une hypothèse qui nécessiterait d'être vérifiée. Cependant, elle peut toutefois être renforcée par les résultats de cartographie 2D (HETCOR <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H) pour des échéances d'hydratation de 3 et 4 jours présentés sur la Figure 79.

Dans la pâte cimentaire à trois jours d'hydratation, le déplacement en hauteur du signal de l'imogolite, caractérisé par des bandes rouge et jaune, est différent, ce qui témoigne une différence de polarisation et de contribution de l'imogolite hybride dans l'environnement cimentaire (Figure 79 a). De plus la polarisation est aussi différente entre l'imogolite hybride et la raie dont nous supposons l'insertion de groupement Si-CH<sub>3</sub> dans les C-A-S-H, ce qui indique une différence dans les groupes connectés au silicium, pouvant appuyer notre hypothèse. Les groupes modifiés (CH<sub>3</sub>) sont connectés à un proton (<sup>1</sup>H) qui polarisent aussi les Q<sub>1</sub> et les Q<sub>2</sub> des C-S-H car la polarisation entre les éléments est similaire dans la bande représentée en vert. Il est en de même pour la pâte cimentaire à 4 jours d'hydratation qui présente une bande de polarisation similaire (orange). Par conséquent, les groupes modifiés des liaisons Si-CH<sub>3</sub> de l'imogolite pourraient être en bout de chaîne liées à un Q<sub>1</sub> ou dans la chaîne liées à un Q<sub>2</sub>. Cependant la position d'un groupe T<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub> ou T<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> n'est pas recensée dans la littérature. Entre 3 et 4 jours d'hydratation, la diminution du signal de l'imogolite hybride traduit sa déstabilisation et une perte de mobilité des Si, probablement dû à leur connexion avec des sites autres que celui du nanotube.

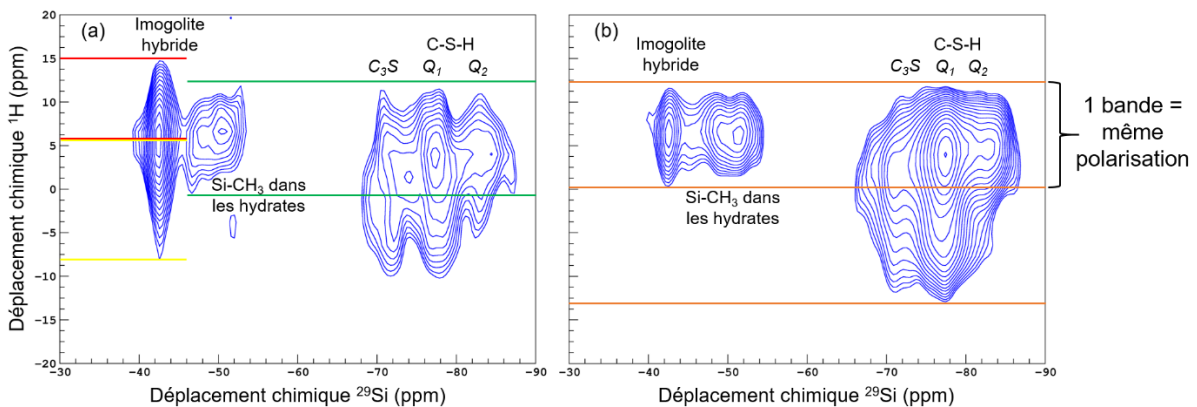


Figure 79 : Cartographies 2D HETCOR <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H de pâte de ciment avec 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (E/C 0,4) à (a) 3 et (b) 4 jours d'hydratation. Les zones situées en deux bandes de même couleur indiquent une polarisation similaire des noyaux.

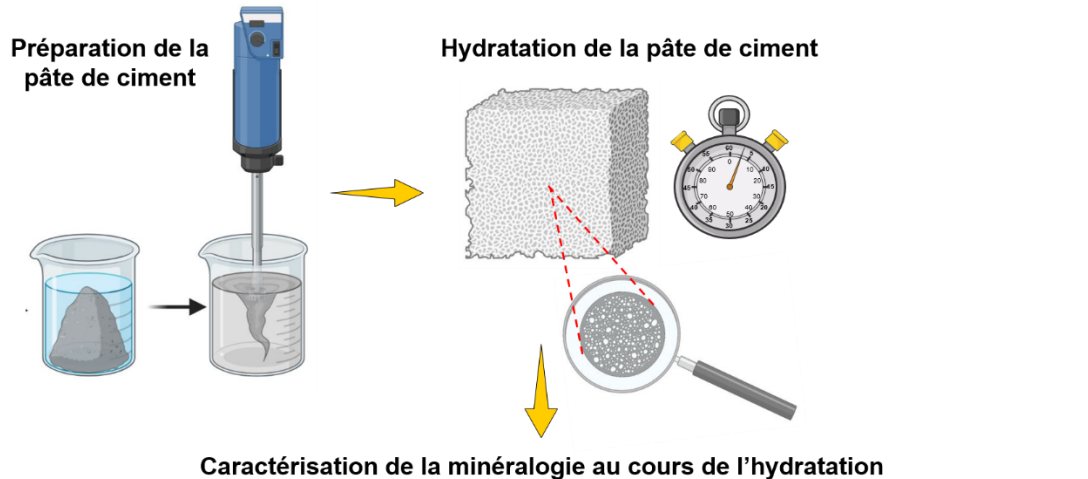
Il est intéressant de noter que cette hypothèse peut aussi être rapprochée des travaux de Minet et Lequeux qui rapportent la synthèse par voie sol-gel de C-S-H incorporant des groupements ethyl- ou



aminopropylsilane dans leurs chaînes de silicate.<sup>377</sup> Les auteurs montrent que les groupements non hydrolysables de silicium associés à des chaînes alkyle ont une forte influence sur les raies de résonance du Si. Celles-ci sont décalées à mesure que le nombre de groupes alkyle augmente.

## 5. Récapitulatif des phases hydratées identifiées

La Figure 80 présente les quatre phases hydratées identifiées par les précédentes techniques.



Phase/Technique	MEB	ATG	DRX	RMN
<b>C-S-H</b>	Dès 4 jours	Pic décomposition dès 2 heures**	Dès 4 jours	Dès 4 jours
<b>C-A-S-H</b>	/	Pic décomposition dès 2 heures**	/	Dès 1 jour Al <sup>IV</sup> Dès 4 jours Al <sup>IV</sup> et Al <sup>VI</sup>
<b>Portlandite</b>	Dès 4 jours*	Dès 3 jours	Dès 4 jours	/
<b>AFm</b>				
<b>Hemicarboal. H*</b>	Dès 4 jours*	Pic décomposition dès 2 heures**	Dès 2 heures (H*)	Dès 1 jour
<b>Monocarboal. M*</b>			Dès 3 jours (M*)	

*Hypothèses observatoires\* et liées à la position de décomposition des pics (superposition de plusieurs phases hydratées)\*\**

Figure 80 : Schéma récapitulatif des différentes phases hydratées et identifiées par différentes techniques au cours de l'hydratation.

## VI. Évolution de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation

En complément de l'étude minéralogique des pâtes de C<sub>3</sub>S + imogolite hybride, la composition de la solution interstitielle est déterminée à différentes échéances d'hydratation allant de 2 heures à 7 jours. Pour ce faire la solution est extraite par pressage puis analysée par ICP-AES.

Le Tableau 24 regroupe les concentrations molaires (Ca, Si et Al) et le pH mesurés pour chaque solution interstitielle extraite.

Tableau 24 : Influence de l'échéance d'hydratation sur la composition de la solution interstitielle des pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'iomogolite hybride.

Temps (heures)	Ca (mmol·L <sup>-1</sup> )	Si (mmol·L <sup>-1</sup> )	Al (mmol·L <sup>-1</sup> )	pH mesuré	T (°C)	pH calculé	Ca/Si	Al/Si
2	25,7	9,7	0,069	12,3	24	12,4	2,65	0,007
6	31,9	11,5	0,061	12,5	24,2	12,5	2,77	0,005
24	40,6	10,14	1,275	12,9	19,7	12,8	4,00	0,126
48	51,1	6,10	0,049	12,9	21	12,9	8,38	0,008
72	39,2	1,58	0,014	12,8	21	12,8	24,81	0,009
96	25,5	0,43	0,017	12,7	23,1	12,6	59,30	0,040
168	25,9	0,39	0,039	12,7	22,8	12,6	66,41	0,100

Pour vérifier la cohérence des résultats d'analyse, le pH des solutions interstitielles est calculé à l'aide du logiciel JCHESS (description en annexe A.5-1) en utilisant comme données d'entrée les concentrations en Ca<sup>2+</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mesurées expérimentalement et en calculant la concentration des ions HO<sup>-</sup> permettant d'obtenir l'électroneutralité de la solution. Les valeurs des pH calculées, présentées dans la Tableau 24, sont en accord avec les valeurs mesurées (écart < 0,1 unité pH), validant ainsi les résultats obtenus. Les concentrations mesurées dans les solutions interstitielles des échantillons sont liées aux vitesses de dissolution et de précipitation des phases cimentaires, mais aussi à la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation du ciment. Ce dernier point, sera discuté plus en détail dans la suite. La Figure 81 montre que la concentration des ions Ca<sup>2+</sup> augmente jusqu'à l'échéance de 48 heures d'hydratation, puis elle diminue fortement lorsque la réaction s'accélère. La concentration des silicates croît jusqu'à 6 heures, et diminue ensuite. Enfin, la concentration des AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> augmente jusqu'à l'échéance de 24 heures, puis diminue pour devenir proche de la limite de détection de la méthode d'analyse (~10 μmol·L<sup>-1</sup>) à partir de 48 heures, lorsque l'hydratation du ciment s'accélère.

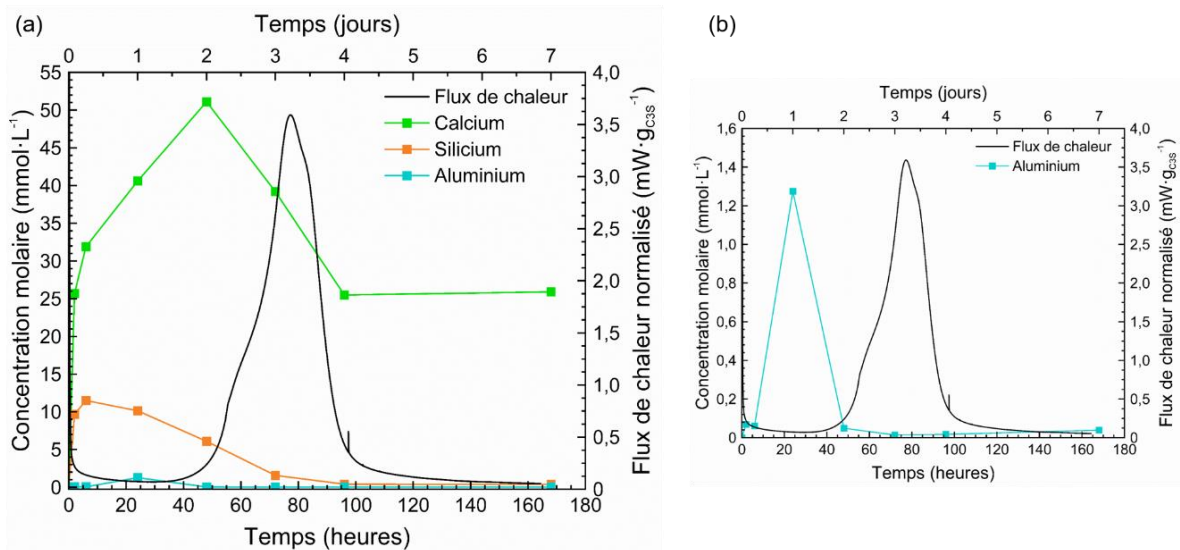


Figure 81 : (a) Concentrations molaires des ions dans les solutions interstitielles de pâtes de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'iomogolite hybride au cours de l'hydratation. (b) Zoom sur les ions aluminium.

Les résultats du Tableau 24 montrent qu'au début de l'hydratation (échéance de 2 et 6 heures), le rapport de concentrations Ca/Si est inférieur à 3, valeur qui serait attendue dans l'hypothèse d'une dissolution congruente du C<sub>3</sub>S (Annexe 5-2).<sup>378</sup> Deux éléments permettent d'expliquer ce résultat :

- la précipitation de phases hydratées riches en calcium, tels que le C-A-S-H et l'hémicarboaluminate qui est effectivement mis en évidence par DRX.<sup>378</sup> En effet, la précipitation précoce des phases AFm aux temps très courts contribue à diminuer le rapport Ca/Si car elles consomment les aluminiums et les calciums ;
- le relâchement de silicates en solution par dissolution partielle de l'imogolite hybride, mis en évidence par la RMN <sup>27</sup>Al.

Le rapport Ca/Si est lié à la stœchiométrie de la phase C-S-H et donc par conséquent à celle de la phase C-A-S-H.<sup>197</sup> Mais, il est à noter par ailleurs que l'augmentation des concentrations en solution peut résulter de 2 facteurs :

- une accumulation d'ions en solution ;
- une consommation de l'eau par les réactions d'hydratation du ciment.

La Figure 82 présente l'évolution des quantités d'ions en solution (pour 100 g de solide), en prenant en compte la fraction d'eau consommée par l'hydratation et déterminée par ATG. Il apparaît que la consommation d'ions calcium se poursuit entre les échéances 4 et 7 jours, même si sa concentration en solution n'évolue pas.

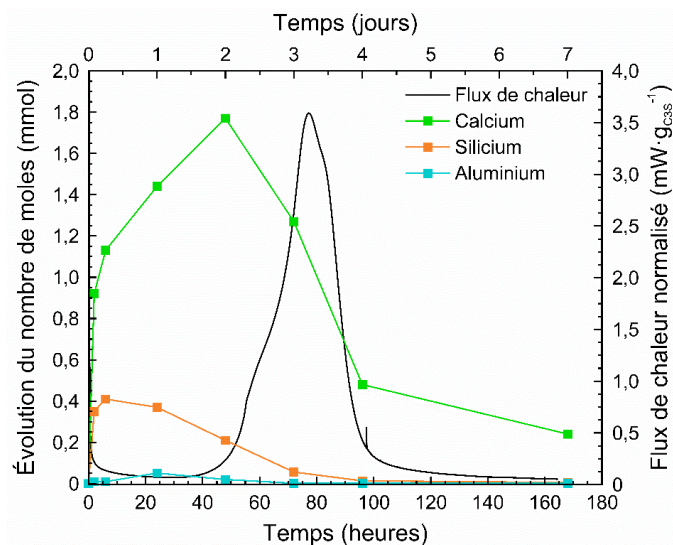


Figure 82 : Évolution du nombre de moles de Ca, Si et Al dans la solution porale (pour 100 g de solide) au cours de l'hydratation.

À partir des concentrations en solution, il est possible de calculer les indices de saturation de la solution relatifs à différents hydrates cimentaires. Pour ce faire, le logiciel JCHESS est utilisé avec la base de données thermodynamiques CEMDATA 2018.<sup>242</sup> Les indices de saturation relatifs à 9 hydrates cimentaires du système {CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O} sont calculés et reportés dans le Tableau 25 ainsi que sur la Figure 83.

Les différents hydrates cimentaires étudiés réunissent les principaux produits d'hydratation des ciments : C-S-H (selon les modèles analogues de la Jennite et de la Tobermorite, comme décrit dans le chapitre

1 (page 53), la Portlandite ; mais aussi, les phases alumineuses : AFm, les hydrogrenats et la gibbsite. La Jennite et la Tobermorite diffèrent par leurs rapports Ca/Si. La phase AFm C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> est appelée Stratlingite et les autres AFm C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> et C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> sont des aluminates de calcium hydraté métastables, qui évoluent vers la formation d'un aluminat de calcium hydraté plus stable, l'hydrogrenat C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> aussi appelés katoite.<sup>379</sup> La phase C<sub>3</sub>AS<sub>0.8</sub>H<sub>4.4</sub> est un hydrogrenat siliceux. Les indices de saturation des phases carbonatées n'ont pas pu être calculées en raison d'un manque de données vis-à-vis des concentrations en carbonates dans les solutions interstitielles. Ainsi, il n'a pas été possible de mettre en évidence les phases hémicarboaluminate et monocarboaluminate détectées par DRX.

Tableau 25 : Évolution des indices de saturation (IS) de la solution porale par rapport à différents hydrates cimentaires.

Hydrates	2 h	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h
<b>Jennite</b>							
Ca/Si : 1,5	2.30	2.54	2.90	2.89	2.19	1.27	1.26
<b>Tobermorite</b>							
Ca/Si : 0,83	1.58	1.63	1.48	1.21	0.65	0.16	0.12
<b>Portlandite</b>							
Ca(OH) <sub>2</sub>	-0.15	0.09	0.69	1.01	0.84	0.33	0.37
<b>Strätlingite</b>							
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	1.24	1.26	4.19	1.15	-0.56	-1.17	-0.46
<b>AFm</b>							
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-1.8	-1.14	3.64	1.77	0.14	-1.42	-0.57
<b>AFm</b>							
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	-2.95	-2.76	0.81	-1.69	-2.98	-3.81	-2.77
<b>Hydrogrenat</b>							
<b>silicaté</b>							
C <sub>3</sub> AS <sub>0.8</sub> H <sub>4.4</sub>	6,45	6,75	10,41	7,79	6,00	4,89	5,65
<b>Katoite</b>							
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	-1.01	-0.59	3.59	1.40	-0.06	-1.11	-0.30
<b>Gibbsite</b>							
Al(OH) <sub>3</sub>	-1.84	-1.99	-0.35	-1.94	-2.44	-2.67	-2.33

Si l'on considère la réaction de dissolution du solide A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> : A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> ↔ aA + bB, l'indice de saturation (IS) à l'instant t est défini par  $IS = \log_{10} \frac{IAP}{K_{ps}}$ , où K<sub>sp</sub> désigne la constante d'équilibre K<sub>sp</sub> = (A)<sup>a</sup><sub>eq</sub>.(B)<sup>b</sup><sub>eq</sub> et IAP le produit d'activités ioniques à l'instant t, IAP = (A)<sub>t</sub><sup>a</sup> × (B)<sub>t</sub><sup>b</sup>. La solution est sous-saturée vis-à-vis du solide A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> si IS est négatif (*i.e* IAP < K<sub>sp</sub>), à l'équilibre si IS est nul, et sursaturée si IS est positif.

La solution porale apparaît sursaturée, dès la première échéance, par rapport aux C-S-H (Tobermorite : Ca/Si = 0,8, Jennite : Ca/Si = 1,5), à la strätlingite et à un hydrogrenat silicaté. En revanche, elle est sous-saturée par rapport à la portlandite, ce qui peut expliquer la dissolution des traces de portlandite présentes initialement dans le C<sub>3</sub>S mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique.

La solution devient sursaturée par rapport à la portlandite à partir de 6 heures. Cependant, cette phase n'est détectée expérimentalement qu'à partir des échéances de 3 jours (ATG) et 4 jours (DRX). Par conséquent, sa précipitation en faible quantité aux échéances antérieures ne peut cependant être exclue.

Lorsque l'hydratation s'accélère, la solution devient sous-saturée par rapport à la strätlingite.

À noter que les indices de saturation de la gibbsite restent toujours sous-saturés par rapport à la solution porale.

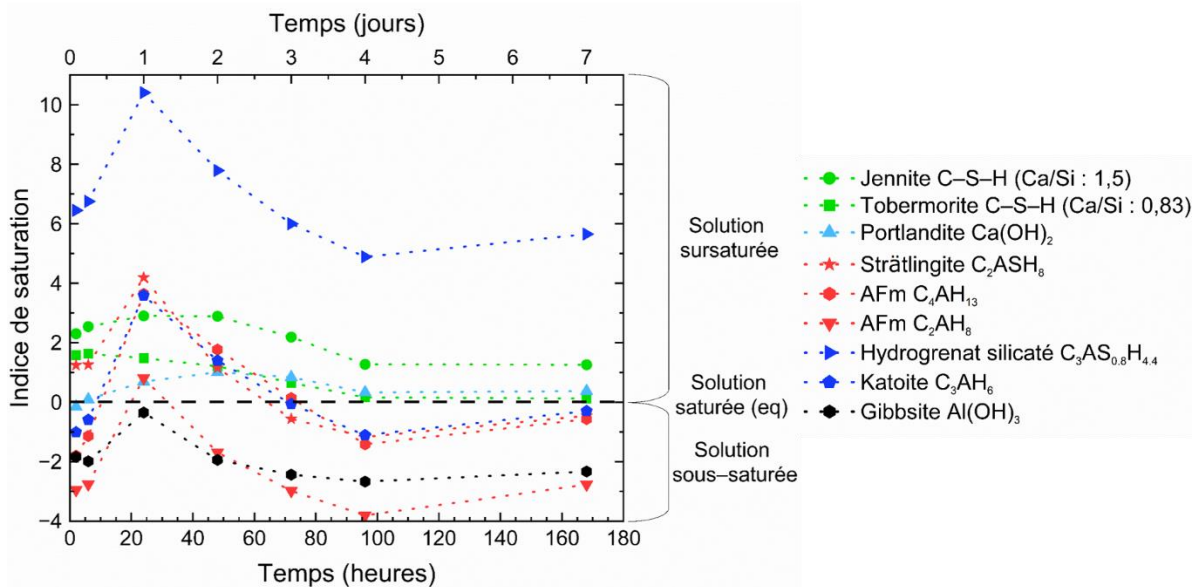


Figure 83 : Évolution des indices de saturation de la solution porale pour différents hydrates cimentaires.

Il est important de souligner que certaines phases hydratées comme la Stratlingite et les hydrogrenats n'ont pas été mis en évidence par les précédentes techniques (DRX, ATG, RMN). Cela peut s'expliquer par les équilibres entre thermodynamique/cinétique et les règles d'Ostwald.<sup>380</sup> En effet, les résultats de thermodynamique sont obtenus dans le cas d'un ciment ou toutes les conditions (équilibre, entropie, etc.) sont réunies pour précipiter des phases. Cependant, en considérant seulement la thermodynamique, on ne considère pas tout le système et donc la cinétique. Il est donc possible que le système précipite vers la phase la plus accessible cinétiquement plutôt que thermodynamiquement. Ainsi par exemple, des phases moins stables thermodynamiquement seront préférés à des états stables car elles seront plus faciles à former cinétiquement.<sup>381</sup> Ces phases moins stables précipiteront en priorité car cela demande moins d'énergie au système.

## VII. Discussion sur le mécanisme à l'origine du retard d'hydratation

L'étude par microcalorimétrie isotherme a montré que l'imogolite hybride retarde fortement l'hydratation d'une pâte de ciment Portland ou de son constituant principal, le C<sub>3</sub>S (Figure 59). Lorsqu'elle est introduite à hauteur de 1 % en masse, la phase d'accélération de l'hydratation du C<sub>3</sub>S est ainsi retardée de près de 60 heures. Les caractérisations par RMN de <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si menées sur une pâte de C<sub>3</sub>S

comprenant 5 %<sub>m</sub> d'imogolites ont mis en évidence la déstabilisation de cette dernière en milieu cimentaire. Il en résulte un relâchement d'ions aluminate en solution, mis en évidence par analyse de la solution porale, ainsi que la précipitation de phases incorporant ces ions : des C-A-S-H et deux phases AFm carbonatées : l'hémicarboaluminate détecté dès la première échéance de caractérisation (2 heures) par diffraction des rayons X, puis le monocarboaluminate à des échéances plus lointaines ( $\geq$  4 jours). Les calculs d'indices de saturation réalisés à partir de la composition de la solution porale montrent que celle-ci est sursaturée par rapport à la strätlingite, une autre phase AFm, pendant les 2 premiers jours d'hydratation. La précipitation de strätlingite a effectivement été mise en évidence par les travaux de thèse de Minard lors dans les premiers stades de l'hydratation de C<sub>3</sub>S dans une solution d'hydroxyde de calcium (8 mmol·L<sup>-1</sup>) comportant 5 mmol·L<sup>-1</sup> d'aluminates.<sup>382</sup> Dans les conditions de notre étude, les caractérisations minéralogiques menées ne permettent pas de confirmer sa formation.

La concentration d'aluminates en solution augmente entre les échéances de 6 heures et 24 heures, ce qui indique que la cinétique de dissolution de l'imogolite hybride est supérieure à la vitesse de précipitation des hydrates cimentaires. La situation s'inverse après 24 heures d'hydratation : la concentration en aluminates diminue jusqu'à devenir proche de la limite de détection de la méthode d'analyse lorsque l'hydratation s'accélère. Il est connu que les ions aluminate retardent l'hydratation du C<sub>3</sub>S<sup>382-384</sup> Plusieurs mécanismes sont proposés :

(1) Lors de l'hydratation du C<sub>3</sub>S en l'absence d'aluminates, les germes de C-S-H formés initialement sur les grains anhydres croissent immédiatement, entraînant une augmentation de la surface de précipitation, et ainsi l'accélération de l'hydratation. En revanche, dans le cas de l'hydratation du C<sub>3</sub>S en présence d'aluminates (C<sub>3</sub>S dopé à l'aluminium ou C<sub>3</sub>S hydraté dans des solutions d'ions aluminate), la période d'inertie thermique augmente fortement. L'accélération de l'hydratation ne se produit que lorsque la concentration en aluminates devient inférieure à une concentration seuil.<sup>382</sup>

Ce comportement est interprété en considérant que les germes de C-A-S-H ne peuvent pas croître (pas de germination/croissance). Par conséquent, un nouveau germe va précipiter à la surface des grains anhydres sans avoir la possibilité de croître lui aussi. Chaque nouveau germe va immobiliser des ions aluminate jusqu'à que les derniers germes formés puissent croître. Pour valider cette interprétation, Begarin et *al.* ont réalisé des expériences d'ensemencement avec des phases C-A-S-H et C-S-H. Dans le premier cas, aucun changement de l'hydratation du C<sub>3</sub>S n'est observé. Dans le second cas, l'hydratation s'accélère immédiatement après l'introduction des C-S-H qui servent de support de croissance aux C-S-H qui précipitent, contrairement aux C-A-S-H.<sup>383</sup>

(2) Pour des concentrations en aluminates supérieures à la centaine de  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , l'hydratation du C<sub>3</sub>S est retardée. La vitesse de dissolution du silicate tricalcique diminue d'autant plus que la concentration en  $\text{AlO}_2^-$  augmente, pour un même degré de sous-saturation par rapport au C<sub>3</sub>S.<sup>382</sup>

(3) Les travaux de Wagner et *al.* montrent que le niveau de sursaturation de la solution par rapport au C-S-H atteint lors de l'hydratation de C<sub>3</sub>S est beaucoup plus faible dans le cas d'un C<sub>3</sub>S dopé avec des aluminates que dans celui d'un C<sub>3</sub>S pur. Or, si le niveau de sursaturation est plus faible, la vitesse de précipitation des C-S-H l'est également et l'hydratation est ralentie.<sup>384</sup>

C'est donc la déstabilisation de l'imogolite en milieu cimentaire, conduisant au relâchement d'ions

aluminates en solution, qui serait à l'origine du retard d'hydratation du  $C_3S$ . Les aluminates libérés s'insèrent dans les C-S-H et favorisent la formation de C-A-S-H. Cette insertion bloque les mécanismes de germination/croissance des sites C-S-H et par conséquent l'hydratation. La précipitation de phases hydratées C-S-H est possible, mais après la consommation des ions aluminates. Pour tester cette hypothèse, une expérience complémentaire est réalisée en rajoutant 5 %<sub>m</sub> de gypse ( $CaSO_4$ ) au  $C_3S$  contenant les imogolites hybrides. Il est connu en effet que l'apport de sulfates permet la consommation rapide des aluminates en solution pour précipiter de l'ettringite. La courbe de flux de chaleur de la pâte de  $C_3S$  + 5 %<sub>m</sub> imogolite hybride + 5 %<sub>m</sub> gypse enregistrée par microcalorimétrie isotherme (Figure 84) montrent la diminution du retard en présence des sulfates, ce qui peut être expliqué par le fait que l'apport de sulfates permet la consommation rapide des aluminates en solution pour précipiter de l'ettringite, identifiée par DRX sur le diffractogramme présenté sur la Figure 85.

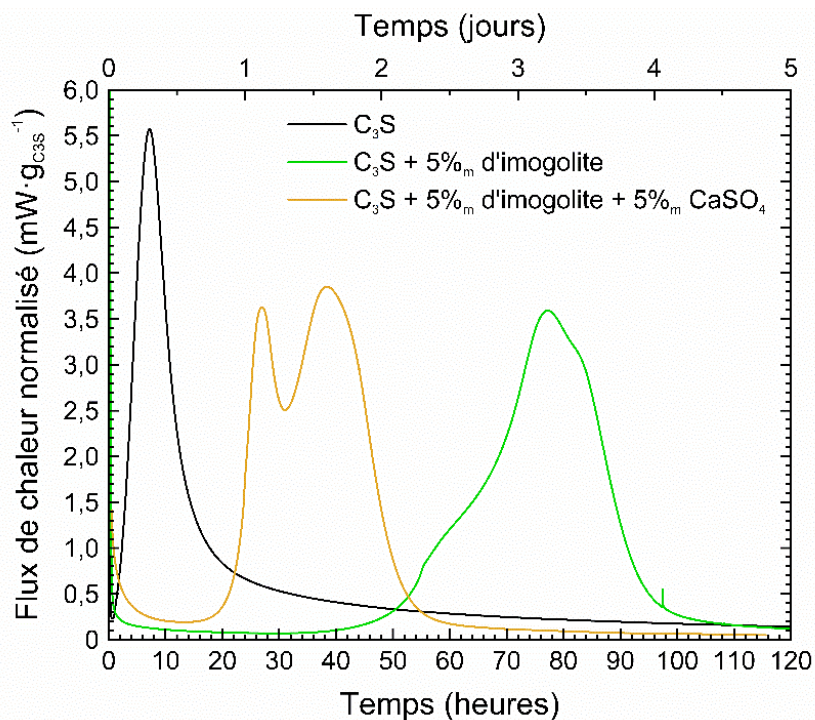


Figure 84 : Mesure du flux de chaleur par microcalorimétrie (25°C) de pâtes de  $C_3S$  (E/C : 0,4).

Le 2<sup>ème</sup> pic sur la courbe de chaleur pourrait correspondre à l'épuisement des sulfates.

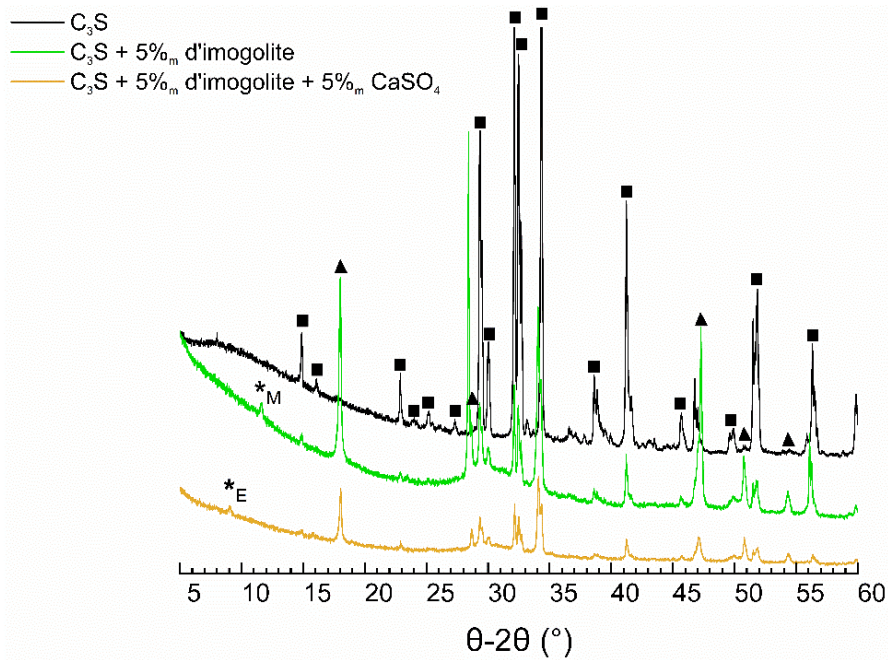


Figure 85 : Diffractogrammes de pâtes de silicate tricalcique pour un temps d'hydratation de 7 jours (E/C : 0,4). ■ Silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>; ▲ Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>, \*<sub>M</sub> monocarboaluminate, \*<sub>E</sub> ettringite.

En lien avec l'objectif de la thèse, la déstabilisation de l'imogolite hybride peut être problématique pour encapsuler les huiles au sein de leurs cavités hydrophobes et donc les stabiliser sous forme d'émulsion dans une matrice cimentaire. Cependant, nous n'avons pas mis en évidence la nouvelle structure de l'imogolite déstabilisée. Dans le cas où le nanotube s'ouvre, une morphologie en plaquette hydrophile/hydrophobe peut avoir une affinité avec l'huile et la stabiliser. Si le nanotube se décompose, les liaisons Si-CH<sub>3</sub> peuvent s'insérer en bout de chaîne ou dans les chaînes des phases hydratées et former des points de contact hydrophobes.





---

# CHAPITRE 4 : Incorporation d'hexadecane dans des matrices cimentaires de type Portland CEM I

L'efficacité de l'émulsification de l'huile par les imogolites hybrides a été démontrée dans le chapitre 2. L'interaction des imogolites hybrides avec la pâte de ciment a été étudiée dans le chapitre 3. L'objectif final est d'incorporer l'huile dans la pâte de ciment. Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à l'incorporation de l'hexadecane dans une pâte cimentaire Portland CEM I à travers quatre protocoles de préparation des échantillons. Les pâtes sont élaborées par des mélanges de constituants, par mouillage des poudres anhydres par l'huile et par émulsification de l'huile à une pâte de ciment ou à la poudre anhydre. La mouillabilité du ciment par l'huile n'a pas été examinée auparavant, c'est donc un aspect qui sera spécifiquement étudié dans cette partie. Les objectifs principaux du chapitre sont doubles. Le premier est d'identifier par des observations d'incorporation partielle ou totale, les capacités des quatre méthodes sélectionnées à incorporer et stabiliser 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans la pâte cimentaire. Le second est de déduire par microtomographie X, l'état de dispersion de l'hexadecane au sein de la pâte cimentaire en tenant compte de la teneur volumique en huile (15 et 20 %<sub>v/v</sub>) et de la teneur massique en imogolite hybride (0 et 1 %<sub>m</sub>).

<b>CHAPITRE 4 : Incorporation d'hexadecane dans des matrices cimentaires de type Portland CEM I .....</b>	<b>153</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>155</b>
<b>II. Matériels et méthodes.....</b>	<b>156</b>
1. Matériels de préparation des pâtes de ciment .....	156
2. Protocoles de préparation des pâtes cimentaires incorporant l'huile par différents procédés .	157
a. Ajout d'une pâte de ciment à l'émulsion : Méthode 1 .....	157
b. Procédé de mouillage : Méthode 2 .....	158
c. Procédé d'émulsification de l'huile : Méthode 3.....	158
d. Ajout de la poudre cimentaire à l'émulsion : Méthode 4 .....	158
3. Caractérisations .....	159
a. Tensiomètre à goutte .....	159
b. Mouillage par dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc de ciment hydraté.....	160
c. Microtomographie par rayons X.....	161
i. Traitement des résultats de microtomographie-X.....	162
ii. Étude de la distribution des gouttes .....	164
d. Microscopie électronique à balayage.....	165
<b>III. Mouillabilité du ciment Portland CEM I anhydre et hydraté .....</b>	<b>166</b>
1. Dépôt de gouttes liquides sur des pastilles de ciment anhydre .....	166
2. Dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc cimentaire hydraté.....	168
<b>IV. Incorporation de l'hexadecane dans une matrice cimentaire de type Portland CEM I.....</b>	<b>170</b>
1. Commentaires sur la teneur maximale d'hexadecane encapsulée dans l'imogolite hybride ...	170
2. Observation de la cinétique d'incorporation de l'hexadecane dans la pâte de ciment .....	171
3. Incorporation de l'hexadecane par différentes méthodes dans une pâte de ciment Portland CEM I.....	172
4. Quantification macroscopique de l'incorporation .....	175
a. Diagramme de phase.....	175
b. Morphologie des gouttes d'huile émulsionnées (Méthode 1) .....	177
5. Étude par microtomographie X de la dispersion de l'hexadecane au sein de la matrice cimentaire.....	179
a. Traitement et reconstruction des échantillons analysés .....	179
i. Histogramme et seuillage .....	179
ii. Images 3D des pâtes cimentaires vues par microtomographie X .....	180
b. Distribution en taille, volume et densité des objets dans les échantillons .....	181
i. Détermination de la fraction volumique et de la distribution en taille des gouttes d'huile.....	181
ii. Distribution en volume et densité surfacique des objets .....	184
c. Bilan de la dispersion de l'hexadecane dans les matrices cimentaires .....	186
d. Détermination du volume en prenant en compte tout le bloc cimentaire.....	187
<b>V. Discussion et conclusions .....</b>	<b>187</b>

## I. Introduction

Certains déchets LOR ne respectent pas les critères d'acceptations établis par les installations d'élimination. C'est notamment le cas lorsque l'activité  $\alpha/\beta/\gamma$  est forte ou que leur composition dépasse les limites fixées en métaux lourds et halogénures.<sup>3</sup> Ainsi, différentes solutions alternatives sont explorées pour traiter ces déchets (hydrolyse alcaline, immobilisation dans des matrices cimentaires, etc).<sup>14,16,28,50,51</sup> Jusqu'à présent, aucune solution n'est approuvée par les autorités de gestion des déchets pour le stockage à long terme. Ainsi, ce travail explore l'immobilisation de l'hexadecane au sein d'une pâte de ciment de type Portland CEM I avec des imogolites hybrides en utilisant quatre méthodes de préparation dont l'ordre d'ajout des constituants est pris en compte. Deux principales contraintes ont été identifiées pour la préparation des échantillons. Tout d'abord, il n'existe pas de seuil réglementaire optimal pour l'incorporation de l'huile dans une matrice cimentaire. Ce seuil est à définir selon un compromis entre :

- maximiser la teneur volumique d'huile dans un colis d'enrobage afin de limiter le volume des déchets solidifiés ;<sup>38</sup>
- préserver les propriétés mécaniques du matériau cimentaire qui diminuent à mesure que la teneur en huile augmente.<sup>22,38,39,89,261</sup>

Par conséquent, nous avons sélectionné une teneur d'incorporation de 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane (Chapitre 1, page 68). De plus, il n'y a pas de rapport massique E/C optimal. Dans une pâte de ciment sans additif, celui-ci est généralement compris entre 0,4 et 0,6 avec une influence sur leurs propriétés (rhéologiques, mécaniques). L'augmentation de la teneur en eau est associée à une dilution de la matrice cimentaire, qui a pour conséquence une réduction des propriétés mécaniques et une augmentation de la porosité. La diminution des propriétés mécaniques d'une pâte de ciment en fonction du rapport E/C est reportée sur la Figure 86. La résistance à la compression diminue jusqu'à atteindre environ 20 MPa pour la pâte de ciment Portland issue du lot 1, et moins de 20 MPa pour le lot 2 lorsque la teneur en eau augmente. Or une résistance en compression minimale de 20 MPa est imposée pour le liant hydraulique à 28 jours d'hydratation.<sup>385</sup> De plus, comme décrit dans l'état de l'art et dans les travaux de Almbrok et *al.* l'ajout d'huile à une pâte de ciment entraîne aussi la diminution des propriétés mécaniques (compression).<sup>22,39,89,261</sup> Il n'est donc pas nécessairement judicieux d'augmenter le rapport E/C pour incorporer plus d'huile. Il est donc nécessaire de trouver les valeurs optimales de E/C et de composition en huile qui permettent d'obtenir à la fois une capacité d'incorporation de l'huile satisfaisante et des propriétés mécaniques de la matrice cimentaire qui respectent les limites imposées pour le stockage. Pour cette étude, deux rapports E/C sont sélectionnés : 0,4 et 0,5.

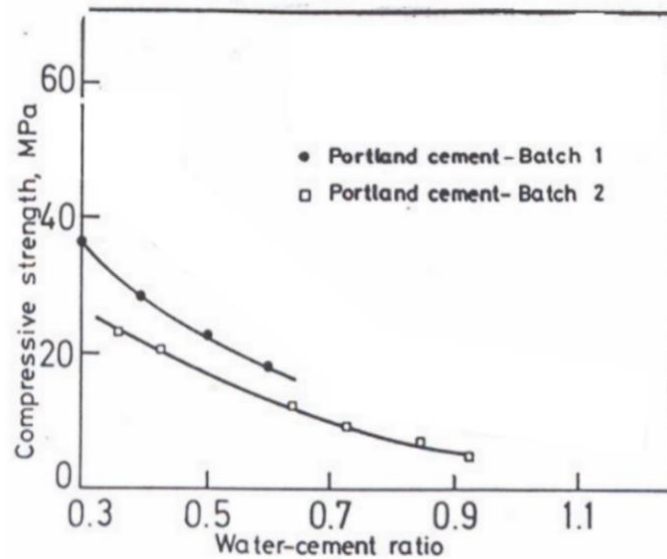


Figure 86 : Relation entre le rapport E/C et la résistance à la compression de ciments Portland après hydratation. La figure est extraite de Nataraja et al.<sup>386</sup>

Ainsi les objectifs de ce chapitre sont d'identifier :

- une formulation qui permet d'incorporation un minimum de 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane après 28 jours d'hydratation de la pâte de ciment en utilisant deux rapports massiques E/C (0,4 et 0,5) ;
- l'effet de l'imogolite hybride sur l'immobilisation de l'hexadecane.

Pour cela, ce chapitre est structuré en deux axes : (i) comparer la mouillabilité du ciment Portland CEM I entre l'hexadecane et l'eau, (ii) identifier par des observations macroscopiques, les méthodes de préparation permettant d'incorporer partiellement ou totalement 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans la pâte cimentaire. Et par des observations microscopiques de tomographie, d'évaluer la répartition de l'hexadecane dans la pâte cimentaire en fonction de la méthode de préparation qui a permis de stabiliser des teneurs volumiques plus importantes d'huile.

## II. Matériels et méthodes

### 1. Matériels de préparation des pâtes de ciment

Nous avons utilisé trois composés : les imogolites hybrides, l'hexadecane et le ciment Portland CEM I. Les caractéristiques de l'hexadecane, des imogolites hybrides et du ciment Portland CEM I 52,5 N CE (PM-ES-CP2 NF) utilisées dans ce chapitre sont décrites respectivement, dans le chapitre 2 (pages 77 et 82) et 3 (page 109). La densité de l'hexadecane est de 0,773 g·ml<sup>-1</sup> à 25°C. L'hydratation est réalisée avec de l'eau déminéralisée (18,1 MΩ·cm<sup>-1</sup>).

Les masses de ciment, d'imogolite hybride, d'eau et d'hexadecane pour les échantillons sont précisées en annexe A.6.

## 2. Protocoles de préparation des pâtes cimentaires incorporant l'huile par différents procédés

Les imogolites hybrides sont utilisés soit sous forme de poudre, soit dispersées dans de l'eau déminéralisée ( $18,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ . Les pâtes cimentaires contenant l'hexadecane sont préparées suivant quatre méthodes. Les teneurs d'hexadecane ajoutées aux pâtes de ciment sont présentées dans ce manuscrit en fractions volumiques. Celles-ci sont calculées à partir du principe de la poussée Archimède de plusieurs échantillons de contrôle incluant différents rapport massique entre l'huile et la masse totale de l'échantillon.

Toutes les formulations et les protocoles sont adaptés à un même contenant et à un même volume total d'échantillon de 12 grammes. Les émulsions et les pâtes de ciment sont préparées dans des pots (Hauschild) de 25 ml en polypropylène (32 mm de diamètre et de hauteur). Ces pots sont compatibles avec un SpeedMixer® (Hauschild) qui permet une homogénéisation par double centrifugation asymétrique (Chapitre 3, page 110). Le mélange de l'émulsion est réalisé à l'aide d'un ultra-Turrax T8 (IKA-Werke® S8N-5G) durant 3 minutes à  $25\,000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

L'homogénéisation de la pâte de ciment, en fonction des constituants qui la compose, peut être réalisée avec deux appareils :

- à l'aide du SpeedMixer® pendant 2 minutes à une vitesse de  $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ;
- à l'aide d'un agitateur Hei-TORQUE Précision 100 (Heidolph®) équipé d'une pale d'agitation de 28 mm de diamètre (Roue à écoulement radial TR 20 Heidolph®). La pale est mise en rotation à  $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . La vitesse est augmentée manuellement pendant 1 minute afin d'atteindre une vitesse de rotation maximale de  $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . À cette vitesse, l'agitation est prolongée pendant 2 minutes.

Après la préparation de l'échantillon, le pot est fermé puis scellé avec du Parafilm® pour limiter les échanges avec l'atmosphère. Les pâtes de ciment sont stockées pendant 28 jours à  $20^\circ\text{C}$  dans une enceinte thermostatée.

### a. Ajout d'une pâte de ciment à l'émulsion : Méthode 1

La méthode 1 (Figure 87) consiste à diviser en deux la masse totale d'eau déminéralisée utilisée. La première partie de l'eau est mélangée avec la poudre d'imogolite puis utilisée pour émulsifier l'hexadecane à l'aide de l'ultra-Turrax. La seconde quantité d'eau est utilisée pour hydrater la pâte de ciment, le rapport E/C est donc de 0,2 dans cet échantillon. Les deux échantillons (émulsion et pâte) sont ensuite mélangés à l'aide de la pale d'agitation. Le temps d'attente avant leur mélange n'excède pas 10 minutes. Le rapport E/C final est de 0,4.

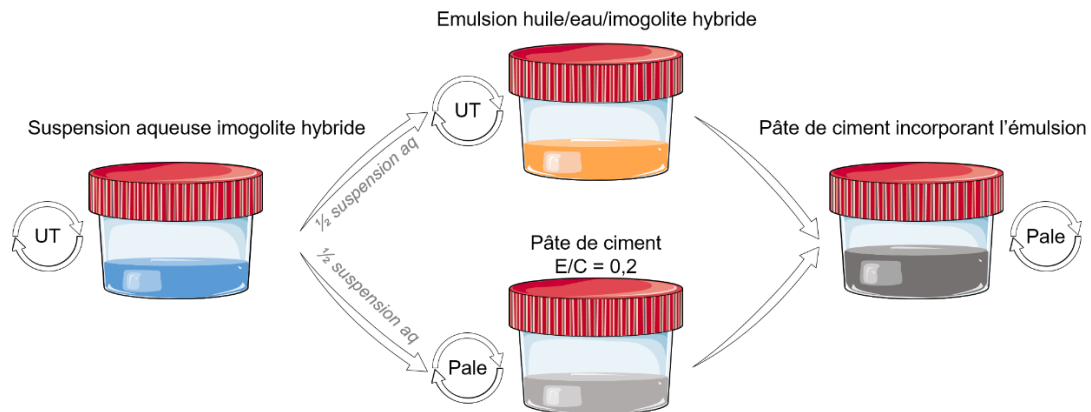


Figure 87 : Méthode 1 de préparation. Le temps de contact entre l'eau et le ciment ( $E/C = 0,2$ ) est inférieur à 10 minutes. UT : Ultra-Turrax. Figures modifiées avec Biorender.

### b. Procédé de mouillage : Méthode 2

La méthode 2 (Figure 88) consiste à mélanger en premier l'imogolite et le ciment Portland CEM I avec l'hexadecane. Pour cela, les poudres d'imogolite hybride et de ciment sont mélangées à l'aide du SpeedMixer®. L'hexadecane est ensuite ajouté au mélange sec et il est à nouveau homogénéisé avec le SpeedMixer® selon les mêmes paramètres d'agitation ( $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  – 2 minutes). À la fin du mélange, l'huile mouille les grains de ciment et d'imogolite hybride ce qui conduit à la formation d'une pâte grasse. Pour finir, l'eau est ajoutée à la pâte puis agitée à l'aide de la pale d'agitation précédemment décrite durant 2 minutes à  $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

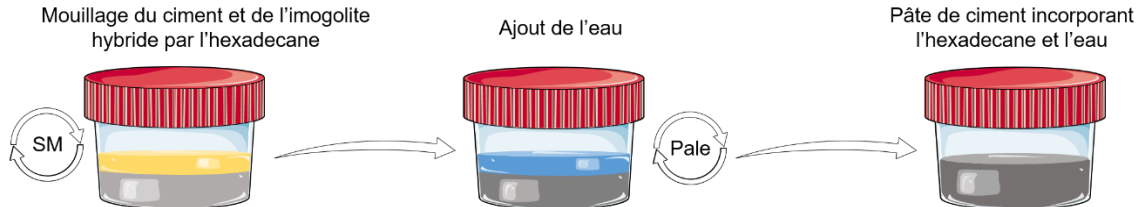


Figure 88 : Méthode 2 de préparation ( $E/C : 0,4$ ). SM : SpeedMixer®. Figures modifiées avec Biorender.

### c. Procédé d'émulsification de l'huile : Méthode 3

La méthode 3 (Figure 89) consiste à préparer la pâte de ciment avec la poudre anhydre du ciment Portland CEM I, d'imogolite et l'eau. La pâte est agitée à l'aide du SpeedMixer®, puis l'hexadecane est ajouté. L'échantillon est malaxé avec la pale d'agitation durant 2 minutes à  $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Figure 89 : Méthode 3 de préparation ( $E/C : 0,4$ ). SM : SpeedMixer®. Figures modifiées avec Biorender.

### d. Ajout de la poudre cimentaire à l'émulsion : Méthode 4

La méthode 4 (Figure 90) consiste dans un premier temps à préparer l'émulsion avec la totalité de la phase aqueuse d'imogolite hybride et de l'hexadecane par agitation avec l'ultra-Turrax, puis dans un

second temps, d'ajouter la poudre de ciment anhydre à l'émulsion. Le mélange final est assuré par la pale d'agitation durant 2 minutes à 2 000 tr.min<sup>-1</sup>.

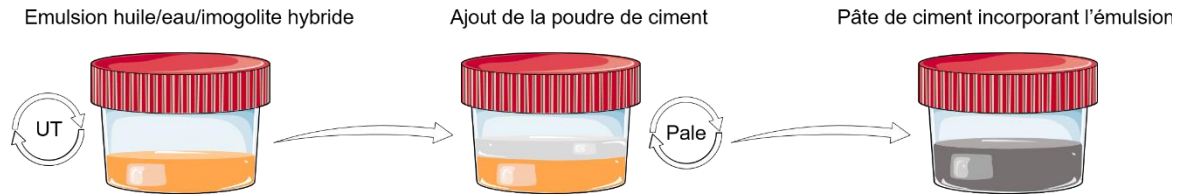


Figure 90 : Méthode 4 de préparation (E/C : 0,4). UT : Ultra-turrax. Figures modifiées avec Biorender.

### 3. Caractérisations

#### a. Tensiomètre à goutte

Un tensiomètre à goutte est utilisé pour des observations de mouillabilité et des mesures d'angle de contact. Il s'agit d'un tensiomètre de type Drop Shape Analyser DSA25 (Krüss) piloté par le logiciel informatique Advance. L'appareil est équipé d'un système automatisé de dépôt de goutte relié à une seringue et une aiguille, d'un support PA4020, d'une source LED monochromatique fonctionnant à 470 nm et d'une caméra permettant d'enregistrer 2300 images par seconde. Le logiciel Advance permet la détection automatique des contours des gouttes. La résolution de l'appareil permet des mesures d'angle de contact avec une précision de l'ordre de 0,01°.<sup>387</sup>

Pour ces expériences, des pastilles de ciment anhydre Portland CEM I (12 mm de diamètre, 200 mg) sont formées à l'aide d'une presse hydraulique (10 t). Les observations de mouillabilité sont effectuées en déposant sur la pastille de ciment une goutte de 2  $\mu$ l d'eau, d'hexadecane et d'une suspension aqueuse d'imogolite hybride à une concentration de 25 g.L<sup>-1</sup>. Une mesure est également réalisée en déposant une goutte de l'émulsion (hexadecane dans de l'eau stabilisée par les imogolites hybrides). Dans ce cas, la goutte est déposée à l'aide d'une pipette de transfert Pasteur qui limite les forces de cisaillement sur l'émulsion.

Les observations sont enregistrées par le logiciel Advance couplé à un modèle d'ajustement de goutte elliptique pour la mesure des angles de contact (Figure 91). Le modèle de goutte elliptique permet de décrire la forme d'une goutte de liquide lorsqu'elle est déposée sur une surface solide. Selon ce modèle, la goutte est apparentée à une forme elliptique allongée. Cette approximation permet de décrire et simplifier les propriétés physiques de la goutte, telles que la tension de surface, l'angle de contact sur une surface plane et lisse.

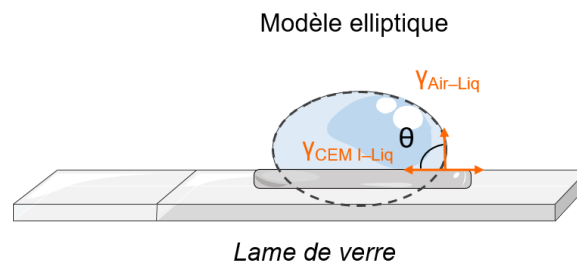


Figure 91 : Dépôt d'une goutte sur une pastille de ciment CEM I selon un modèle elliptique et mesure de l'angle de contact par le logiciel Advance.



L'étalement et le profil de la goutte sont directement reliés à l'angle de contact  $\theta$  par l'équation de Young-Laplace (Éq. 41). L'angle de contact  $\theta$  qui définit les phénomènes de mouillage dépend des tensions de surface qui s'appliquent aux interfaces entre le liquide, le solide et le gaz.

$$\gamma_{\text{CEM I-air}} = \gamma_{\text{CEM I-liquide}} + \gamma_{\text{liquide-air}} \times \cos(\theta) \quad \text{Éq.41}$$

$$\cos(\theta) = \frac{(\gamma_{\text{CEM I-air}} - \gamma_{\text{CEM I-liquide}})}{\gamma_{\text{liquide-air}}}$$

$\gamma$  : tension de surface ( $J \cdot m^{-2}$ ) dont  $\gamma_{\text{CEM I-air}}$  : entre le solide et la phase gaz ;  $\gamma_{\text{CEM I-liquide}}$  : entre le solide et la phase liquide ;  $\gamma_{\text{liquide-air}}$  : entre la phase liquide et gaz.

La capacité du liquide à s'étaler est caractérisée par le paramètre d'étalement S (Éq. 42) :

$$S = \gamma_{\text{CEM I-air}} - \gamma_{\text{CEM I-liquide}} - \gamma_{\text{liquide-air}} \quad \text{Éq.42}$$

$$S + \gamma_{\text{liquide-air}} = \gamma_{\text{CEM I-air}} - \gamma_{\text{CEM I-liquide}}$$

$$S + \gamma_{\text{liquide-air}} = \cos \theta \times \gamma_{\text{liquide-air}}$$

$$S = \gamma_{\text{liquide-air}} \times (\cos(\theta) - 1)$$

S ( $N \cdot m^{-1}$ ) représente la différence d'énergie par unité de surface entre le substrat sec et celui recouvert d'un liquide. Si S = 0, alors le mouillage est qualifié de total. Le liquide s'étale totalement sur le substrat solide. Si S < 0, alors le mouillage est partiel.

Dans ce cas, nous pouvons généralement distinguer deux comportements du substrat :

- un substrat hydrophile quand  $\theta < 90^\circ$  ;
- un substrat hydrophobe lorsque  $\theta > 90^\circ$ .

La mesure de l'angle de contact est donc une méthode expérimentale pour caractériser la mouillabilité du liquide sur une surface lisse donnée. Or le substrat utilisé est cimentaire, donc poreux. Le liquide peut donc pénétrer dans le solide, cet effet s'ajoute au mouillage. Nous pouvons donc faire seulement une approximation en utilisant l'équation de Young-Laplace et le modèle elliptique pour décrire les tendances observées.

#### b. Mouillage par dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc de ciment hydraté

L'expérience consiste à déposer de l'hexadecane ou de l'eau à la surface d'un ciment Portland CEM I après plusieurs mois d'hydratation (E/C : 0,4) afin de former un film mince liquide. L'objectif est de suivre une éventuelle adsorption du liquide dans le bloc cimentaire.

Trois échantillons sont préparés, l'un d'eux est mouillé avec 0,5 ml d'eau, un autre avec 0,5 ml d'hexadecane et le dernier avec 0,2 ml d'hexadecane ; ce volume plus faible est choisi afin de recouvrir partiellement la surface de l'échantillon. Les échantillons sont conservés dans les pots fermés et scellés pour supprimer les phénomènes d'évaporation.

Les surfaces des échantillons sont prises en photos à l'instant t = 0 après la dépose du liquide, puis à différents intervalles de temps.

### c. Microtomographie par rayons X

La microtomographie X est réalisée en collaboration avec le CEREGE (Perrine Chaurand) sur la plateforme MATRIX (Micro et nano-tomographes RX). L'appareil, un MicroXCT-400 commercialisé par Zeiss (Figure 92), fonctionne avec une source de rayons X de 59 keV issue d'une anode en tungstène. La tension maximale de la source est de 140 kV. Le microtomographe est équipé d'une platine motorisée de translation (X, Y et Z) et de rotation allant de 0° à 360°C, sur laquelle l'échantillon est positionné. L'appareil est équipé de scintillateurs et d'objectifs optiques (×0,4, ×4, ×10, ×20 et ×40) qui permettent un grandissement géométrique et optique de l'objet. L'objectif est lié à la résolution spatiale des radiographies, elle varie de 65 µm environ à moins de 1 µm. Les rayons X sont collectés sur un détecteur équipé d'une caméra CCD de 2000 × 2000 pixels.<sup>388</sup>

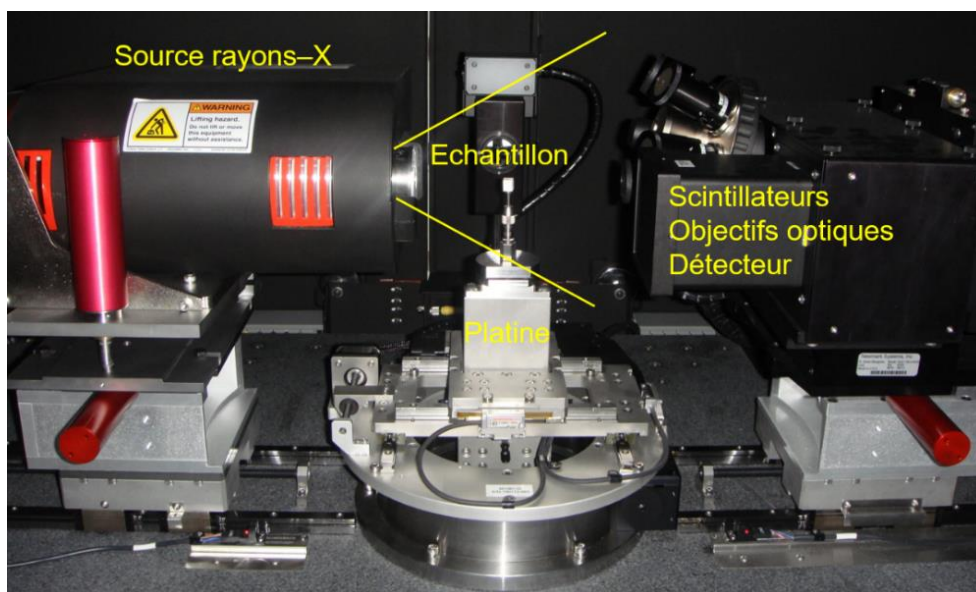


Figure 92 : Microtomographe MicroXCT-400 du CEREGE.

La tomographie par rayons X est une technique d'imagerie non destructive qui permet de numériser un objet en 3 dimensions (3D). L'image tridimensionnelle est obtenue en compilant une série de radiographie en 2 dimensions (2D) réalisée en faisant tourner l'objet dans le faisceau de rayons X.<sup>389</sup> L'image collectée par le détecteur permet d'identifier la composition des domaines à l'intérieur de l'objet à partir de l'atténuation du faisceau de rayons et des niveaux de gris issus des phases. La pénétration du faisceau de rayon X à travers échantillon dépend de l'épaisseur et du coefficient linéaire d'atténuation. L'atténuation des rayons X est décrite par l'équation 43 :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Éq.43}$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente ;  $I$  est l'intensité après atténuation à travers une épaisseur  $x$  (cm) et  $\mu$  le coefficient d'atténuation linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Le coefficient d'atténuation linéaire dépend de la composition du matériau traversé et de l'énergie des photons. Dans une pâte de ciment contenant de l'huile, on aura par exemple les coefficients d'atténuation linéaires suivants (Tableau 26) :

Tableau 26 : Transmission et coefficient d'atténuation massique pour une énergie de 59 keV dans des composés mesurant 1 cm d'épaisseur. Ces valeurs sont déterminées par le logiciel Pysaxs.<sup>281</sup>

Composé	$\rho$ (g · cm <sup>-3</sup> )	$\frac{I}{I_0}$ (pour 1 cm)	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )
Air	0,0012	0,999	1,80 · 10 <sup>-5</sup>
Hexadecane	0,773	0,996	3,93 · 10 <sup>-3</sup>
Eau	1,0	0,984	1,58 · 10 <sup>-2</sup>
CSH <sup>*390</sup>	2,01	0,598	5,15 · 10 <sup>-1</sup>
CaO <sub>1,7</sub> SiO <sub>2</sub> · 1,8H <sub>2</sub> O	3,15	0,536	6,24 · 10 <sup>-1</sup>
C <sub>3</sub> S (3 CaO · SiO <sub>2</sub> ) <sub>390</sub>	2,24	0,558	5,82 · 10 <sup>-1</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>391</sup>			

\*En fonction des auteurs, la densité des phases C-S-H, pour une même stœchiométrie, varie. Powers et al. trouvent 1,97 ; Bracelo et al. 2,01 ; Koster et al. trouvent entre 2,15 et 2,60 et Allen et al. : 2,60,<sup>248,390,392,393</sup>

Le Tableau 26 montre que pour une même épaisseur, l'intensité transmise diminue lorsque le coefficient d'atténuation  $\mu$  augmente. Ces variations liées à la densité électronique du matériau permettent la construction d'une image de tomographie X avec différents niveaux de gris qui traduisent les différentes compositions de l'échantillon. Ainsi, sur une radiographie, un composé qui n'atténue pas le faisceau comme l'air, apparaît noir tandis que le ciment apparaît gris clair. Dans le cas de ciment contenant des gouttes d'huile, trois gammes de niveaux de gris sont attendues : les phases minérales dont les coefficients d'atténuation  $\mu$  sont de l'ordre de 0,5 ; les phases liquides (eau et hexadecane) avec des coefficients  $\mu$  de l'ordre de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> et l'air avec un coefficient  $\mu$  de 10<sup>-5</sup>. C'est donc une caractérisation idéale pour évaluer la structure interne des matrices cimentaires et obtenir des informations sur le nombre, la forme, la taille des gouttes d'huile incorporées dans la pâte de ciment.

L'analyse est effectuée à 140 kV et 10 W avec 1201 projections par seconde (angle de -180 à 180°) sur des échantillons cimentaires cylindriques avec un diamètre de 32 mm et une hauteur de 10 mm (préparés dans les pots de 25 ml en PP). Chaque échantillon est fixé sur un clou puis positionné sur la platine de support. Les données sont acquises avec un objectif optique de grossissement  $\times 0,4$  pour une durée acquisition de 1h45. Dans ces conditions, la taille du voxel (volume pixel : représentation d'un point dans un espace 3D) obtenue est de 33,3  $\mu$ m. Pour identifier une forme sur les radiographies, il est nécessaire d'utiliser 3 voxels, donc la résolution réelle de taille de l'image est de 100  $\mu$ m. La compilation de l'échantillon à partir des coupes 2D extraites du volume dure 25 minutes.

#### i. Traitement des résultats de microtomographie–X

L'analyse des volumes reconstruits 3D est réalisé à partir du logiciel AVIZO.

Le traitement est divisé en plusieurs étapes :

La première étape consiste à redéfinir un volume de dimension identique pour tous les échantillons (*Outil : Extract Subvolume*). En effet, en choisissant un volume commun à l'intérieur de tous les échantillons, nous pouvons nous affranchir des effets de bord (porosité de surface connectée à

l'environnement) et des éléments indésirables comme le clou de fixation. Cela permet également de remonter à des quantités comme la macroporosité et la teneur volumique d'hexadecane. Le volume commun choisi a les dimensions d'un carré de  $600 \times 600 \times 150$  voxels, soit  $20 \times 20 \times 5$  mm.

La seconde étape consiste à effectuer le seuillage des images 3D (*Outil : Histogram*). Le seuillage permet d'attribuer à différentes régions de l'espace une composition sur la base de son pouvoir d'atténuation des rayons X. On commence par obtenir un histogramme de niveaux de gris qui sont inversement proportionnels au pouvoir d'atténuation du matériau analysé (ciment hydraté, huile ou air). L'histogramme est ajusté à la somme de trois gaussiennes pour représenter l'air, l'huile et le ciment hydraté (Figure 93). La différence de hauteur des niveaux de gris entre l'huile et l'air par exemple, résulte des différences ( $\times 300$ ) entre les coefficients d'atténuation linéaires des composés,  $\mu$  en  $\text{cm}^{-1}$  présentés dans le Tableau 26. On choisit de prendre l'intersection des gaussiennes comme borne de seuillage des niveaux de gris.<sup>394</sup>

Nous utiliserons deux bornes de seuillage (*Outil : Interactive Thresholding*) :

- celle correspondant uniquement aux gouttes d'air TV-1 (*Outil : Threshold value*);
- celle correspondant aux gouttes d'air et d'huile TV-2.

Ainsi, il est possible déterminer les fractions volumiques d'air et d'huile dans la matrice cimentaire par un rapport entre ces fractions et le volume total (*Outil : Volume fraction*).

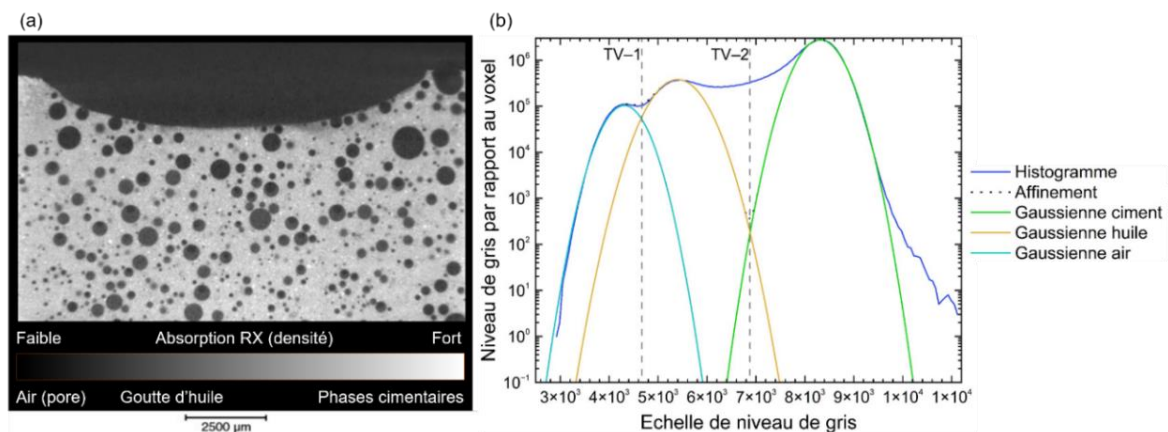


Figure 93 : Exemple de traitement d'un échantillon avec (a) seuillage sur le logiciel Avizo et (b) Histogramme des niveaux de gris. Chaque gaussienne correspond à une phase.

La troisième étape consiste à labelliser le volume à partir d'une étiquette d'analyse (*Outil : Label analysis*), c'est-à-dire que chaque objet sphérique indépendant non connecté aux autres (*i.e* les gouttes) est individualisé et labellisé par une couleur comme présenté sur la Figure 94. Sur chaque goutte indépendante, des mesures quantitatives sont réalisées afin de recueillir plusieurs informations comme :

- le diamètre des sphères ;
- les distributions en nombre et en volume (volume 3D) ;
- la distance par rapport à la surface et aux bords (barycentres X, Y et Z).

Avant d'obtenir ces résultats, une contrainte liée à la résolution de l'image est imposée (*Outil : AnalysisFilter = EqDiameter > 100µm*). Celle-ci sélectionne les objets dont le diamètre est supérieur à 3 voxels, soit  $100 \mu\text{m}$ .

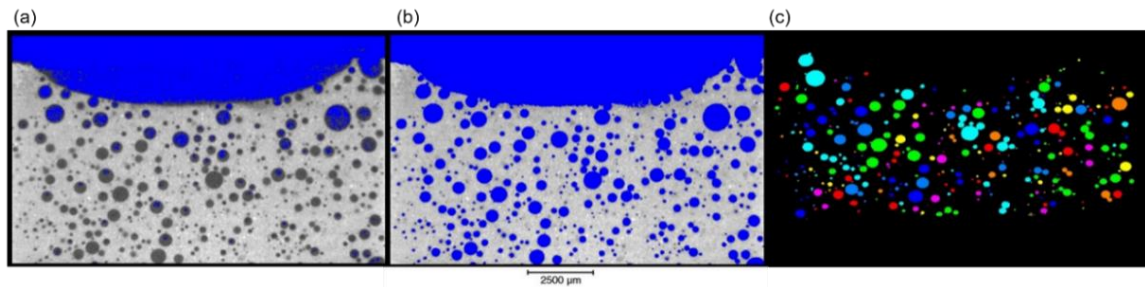


Figure 94 : Détection par le seuillage des environnements (a) air et (b) huile et l'air. (c) Labellisation des gouttes d'air et d'huile.

La dernière étape correspond à la reconstruction du volume par les objets indépendants (*Outil : Volume rendering*) et à la récupération des données dans un fichier texte (*Outil : Export Results*).

## ii. Étude de la distribution des gouttes

La distribution du volume des objets (gouttes et air) est étudiée à l'aide des résultats de microtomographie-X selon les axes Z et XY de l'échantillon (Figure 95). L'axe Z renseigne sur la distribution des objets en fonction de la hauteur dans l'échantillon et l'axe XY sur la distribution du centre vers les bords.

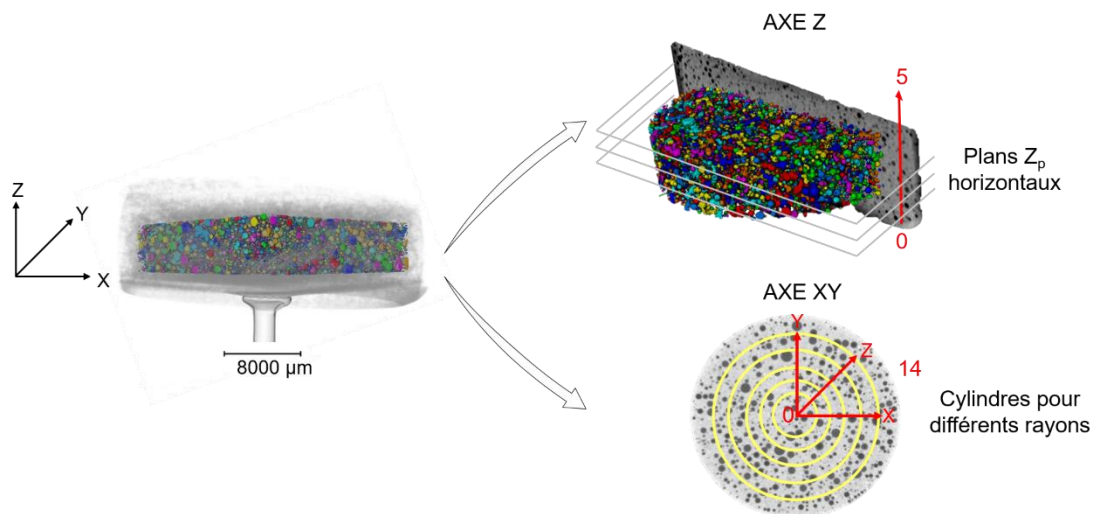


Figure 95 : Orientation des axes Z et XY dans les matrices cimentaires selon une boîte de  $20 \times 20 \times 5$  mm. Les objets colorés correspondent aux objets isolés et indépendants (gouttes d'huile et d'air).

Pour étudier l'homogénéité et la répartition des gouttes selon la hauteur et la largeur dans l'échantillon, les gouttes sont classées par valeurs de Z croissant. Puis les gouttes sont attribuées à 10 plans de coupe  $Z_p$  d'épaisseur constante. Dans chaque plan  $Z_p$ , le volume moyen de groupe de goutte est calculé puis tracé selon la hauteur de l'échantillon en Z et le nombre de goutte dans chaque plan  $Z_p$ .

Pour étudier l'homogénéité des distributions radiales des gouttes (axe XY). On détermine le barycentre de l'échantillon dans le plan XY, noté  $X_c$  et  $Y_c$ . On détermine ensuite la distance entre le centre des gouttes (X,Y) et le barycentre de l'échantillon coordonnées ( $X_c, Y_c$ ). Elle correspond à l'équation 44 :

$$\text{Distance dans un même plan} = \sqrt{(X - X_c)^2 + (Y - Y_c)^2} \quad \text{Éq.44}$$

Les gouttes sont triées par rapport aux distances croissantes avec le centre X,Y et réparties aussi selon

10 plans de coupe cylindriques de même épaisseur. Si les plans de coupe dépassent de la boîte (Figure 96), tel que  $r_1 > \frac{L}{2}$  alors il faut supprimer l'aire  $A_{(r)}$  de la surface de l'échantillon cylindrique qui dépasse de la boîte carrée (aire verte Figure 96 b) selon les équations 45 et 46.

Ainsi on obtient la répartition des gouttes en divisant le nombre de goutte par :

$$\text{Répartition} = \pi (r_1^2 - r_2^2) - 4 A_{(r_1)} + 4 A_{(r_2)} \quad \text{Éq.45}$$

Avec  $L/2$  : la demi-longueur de la boîte,  $r$  : rayon du cylindre ;  $h$  : hauteur de l'aire qui dépasse égale à  $h = r - \frac{L}{2}$  et  $s$ , la section de la boîte.

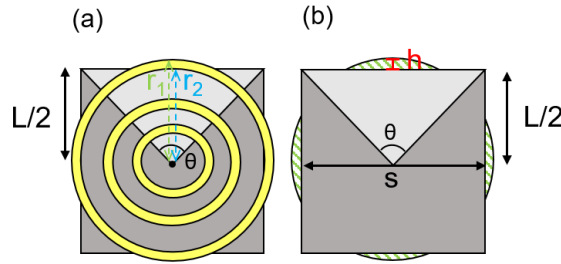


Figure 96 : (a) boîte dans l'échantillon cylindre avec des coupes en XY. (b) Aire du cylindre à ne pas prendre en compte.

Ainsi l'aire à supprimer est définie selon les équations 46 et 47 (Figure 97):

$$A_{(r)} = \frac{\theta}{2} r^2 - \frac{s}{2} \times \frac{L}{2} = \frac{\theta}{2} r^2 - r \sin \frac{\theta}{2} \times \frac{L}{2} \quad \text{Éq.46}$$

$$\text{Avec : } r \cos \frac{\theta}{2} = \frac{L}{2} \text{ et } \frac{\theta}{2} = \cos^{-1} \frac{L}{2r}$$

$$A_{(r)} = \cos^{-1} \left( \frac{L}{2r} \right) r^2 - r \left[ r \cos^{-1} \frac{L}{2r} - \frac{L}{2} \sin \cos^{-1} \frac{L}{2r} \right] \quad \text{Éq.47}$$

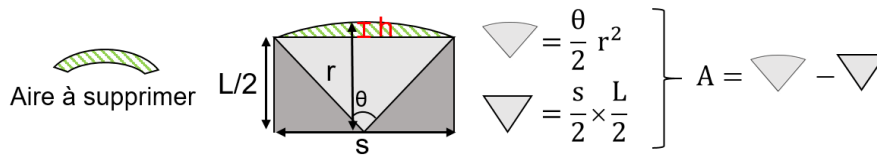


Figure 97 : Support visuel pour le calcul de l'aire  $A_{(r)}$  à supprimer.

#### d. Microscopie électronique à balayage

Les observations et l'imagerie de microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisées (laboratoire LFCM, CEA Marcoule) à l'aide d'un microscope Inspect S50 de chez FEI fonctionnant à une tension de 15 kV.

L'huile est retirée de la matrice cimentaire préalablement à l'observation par extraction Soxhlet. Pour cela, l'échantillon est d'abord fracturé à l'aide d'un marteau, puis pesé. Il est ensuite placé dans une cartouche d'extraction en cellulose Whatman™, elle-même introduite dans le réservoir du Soxhlet. Un ballon de 500 ml est rempli au 1/2 par du tétrahydrofurane (THF) puis porté à ébullition à 90°C pendant 24 heures afin de réaliser plusieurs cycles d'extraction. Le montage est calorifugé dans du papier aluminium pour limiter les écarts de température autour de la colonne. Après l'extraction de l'huile, l'échantillon est récupéré, séché et pesé dans une étuve à 25°C pendant une nuit. L'échantillon est

ensuite enrobé dans une résine et placé 12 heures dans une cloche à vide. La préparation est complétée par une première étape de séchage pendant 1 heure dans une étuve à 60°C, puis par une seconde étape de polissage à l'aide d'une polisseuse métallographique. Le polissage est effectué sur un disque abrasif pendant 120 secondes. Les vitesses du plateau et du porte échantillon sont de 200 et 100  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement. Les tailles de grains des disques sont : 180, 600, 1200, 2400 et 4000. Nous obtenons un polissage de qualité lorsque l'examen au microscope optique ne montre pas de stries sur l'échantillon

### III. Mouillabilité du ciment Portland CEM I anhydre et hydraté

#### 1. Dépôt de gouttes liquides sur des pastilles de ciment anhydre

La mouillabilité du ciment Portland CEM I est étudiée en observant le comportement de gouttes déposées à la surface de pastille cimentaire en suivant le protocole décrit à la page 159.

Quatre liquides sont testés : l'hexadecane, l'eau, la suspension d'imogolite hybride à 1 %<sub>m</sub> et une émulsion hexadecane (60 %<sub>v/v</sub>)/eau (40 %<sub>v/v</sub>)/imogolite hybride (1 %<sub>m</sub>). Les résultats (dupliqués) sont présentés sur la Figure 98.

La forme de la goutte au moment du son dépôt ( $t = 0$ ) représentée sur la Figure 98 a, montre que le paramètre d'étalement  $S$  de tous les liquides testés est proche de 0. Les liquides forment un faible angle de contact avec le solide et ont un étalement complet avec la pastille de ciment anhydre (Figure 98 b). La porosité de la pastille entraîne une adsorption partielle des liquides qui rend difficile la mesure de l'angle de contact avec la surface du ciment. Les vitesses de pénétration et d'étalement varient d'un liquide à l'autre (Figure 98 c). Elles sont plus rapides pour l'hexadecane (1 seconde) que l'eau (3 secondes). L'ajout supplémentaire de liquide entraîne une saturation de la surface qui ne perturbe pas la nature du mouillage. Les observations sont différentes pour la suspension d'imogolites hybrides et pour l'émulsion. Dans le premier cas, elle forme un dôme sur le ciment ( $t = 0$ ), qui s'adsorbe après 44 secondes de contact. Au cours du temps, lorsque la suspension est en contact avec le ciment, la formation d'un gel d'imogolite hybride est observé (Figure 99 a). Cette gélification est due à l'augmentation de pH entre la suspension aqueuse des imogolites hybrides (initialement acide pH ~ 5) et la solution interstitielle de ciment qui contient des espèces alcalines (basique, pH 12,5). Alors que dans le cas de l'émulsion seule, la gélification de celle-ci résulte de la diffusion et la propagation de l'huile au sein des nanotubes dans le réseau émulsifié. Enfin dans le cas de l'émulsion, elle pénètre de façon progressive dans la pastille sans jamais être entièrement adsorbée puisqu'un dôme résiduel est toujours visible. Après 120 secondes de contact avec la pastille de ciment, une rupture partielle de l'émulsion est visible. Sur la Figure 99 b, nous pouvons identifier deux phases hétérogènes : une phase incolore dont l'origine n'est pas identifiée et des gouttelettes blanches identifiées comme le reste de l'émulsion entre l'huile et la suspension d'imogolite hybride.

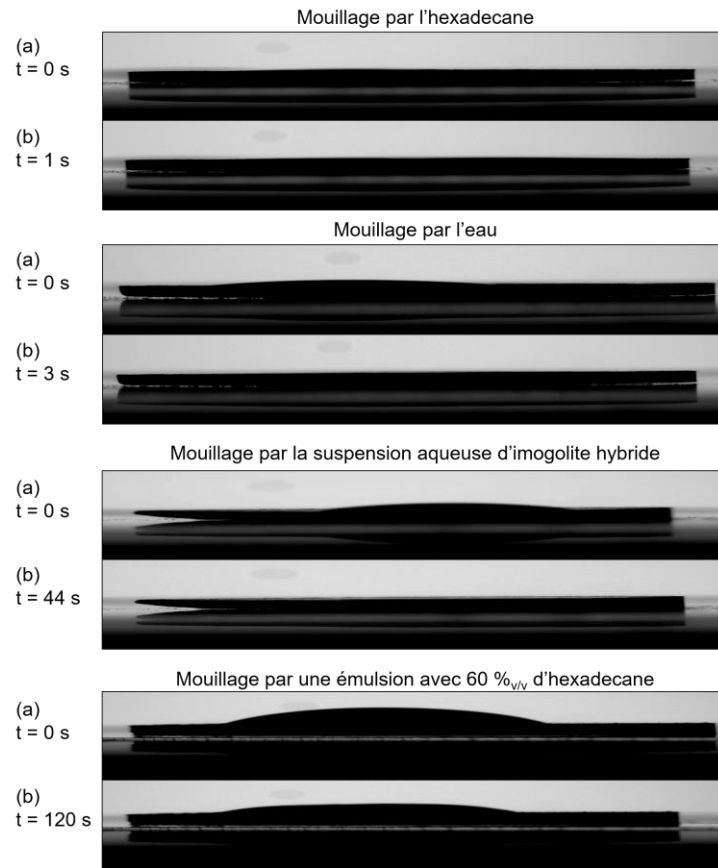


Figure 98 : Les photos des pastilles de ciment (a) au moment de la dépose de la goutte à  $t = 0$  s et (b) après un temps d'adsorption total ou un changement de phase de la goutte. Les mesures d'angle et les hauteurs des gouttes ne sont pas mesurées en raison des limitations de l'appareil (résolution de la caméra : contraste, vitesse acquisition).

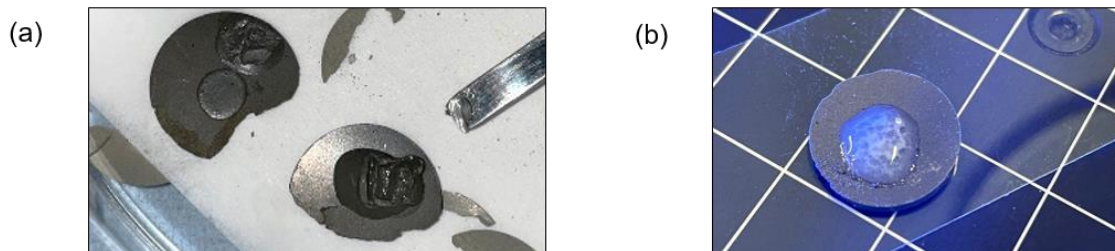


Figure 99 : (a) Gel d'imogolite hybride formé par adsorption d'une suspension aqueuse d'imogolite hybride à 1 %<sub>m</sub> sur deux pastilles solides de ciment Portland. (b) Démixtion de l'émulsion.

Ces expériences de mouillabilité montrent que le ciment est mouillé par l'huile. C'est la propriété utilisée pour la méthode de préparation 2 qui consiste à mouiller les poudres de ciment et d'imogolite par l'huile avant l'incorporation de la phase aqueuse. Nous obtenons ainsi une pâte grasse quand 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane est ajouté (Figure 100).



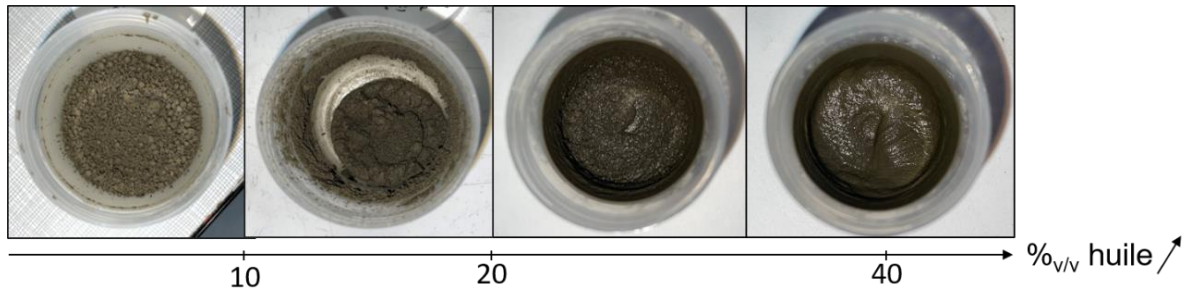


Figure 100 : Texture de pâtes entre le ciment et différentes fractions volumiques d'hexadecane.

## 2. Dépôt d'un film liquide sur la surface d'un bloc cimentaire hydraté

Les photos présentées sur Figure 101 montrent la surface d'un bloc de ciment Portland CEM I (hydratation de plusieurs mois) recouverte de liquide (hexadecane ou eau).

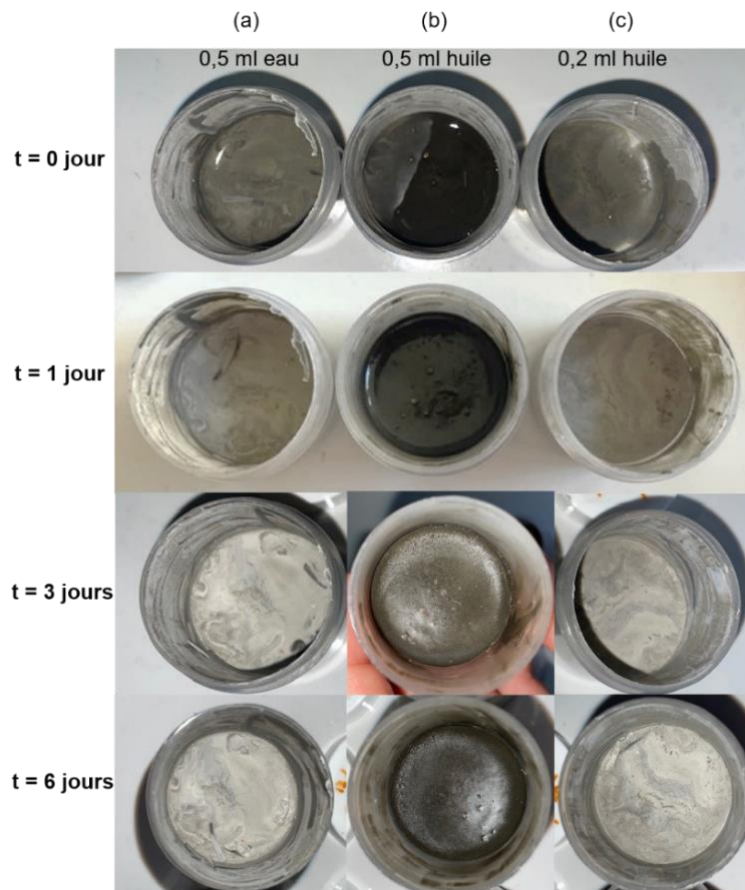
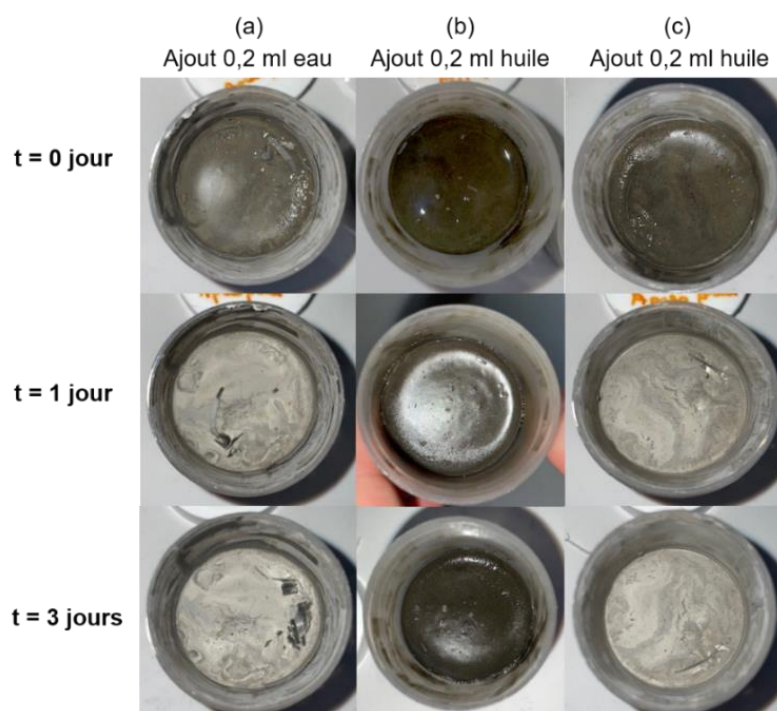


Figure 101 : Photographies de pâtes cimentaires hydratées de plusieurs mois et recouvertes d'une couche liquide de (a) 0,5 ml d'eau ; (b) 0,5 ml d'hexadecane et (c) 0,2 ml d'hexadecane. Les échantillons sont accompagnés d'indications précisant les intervalles de temps auxquels les photographies ont été prises.

Après 1 jour de contact entre les liquides et la pâte de ciment durcie, l'expérience montre que l'eau (0,5 ml ajouté) et l'huile (0,2 mL ajouté) sont complètement adsorbées. À l'inverse, on constate que pour

l'échantillon en contact avec 0,5 ml d'huile, seule une partie du liquide est adsorbée après 1 jour (Figure 101 b). Il reste un film liquide résiduel qui disparaît entre 3 et 6 jours de contact, bien que la surface reste toujours grasse. Lorsque 0,5 ml de liquide est ajouté à la surface de la pâte de ciment durcie, l'hexadécane est adsorbé mais plus lentement que l'eau. Pourtant, pour un ajout de 0,2 ml d'hexadécane, la pénétration est totale après une échéance de 24 heures. La vitesse de pénétration de l'huile dans le ciment dépend donc de la quantité d'huile initiale, puisqu'elle diminue au fur et à mesure de l'adsorption de l'huile.

Après 7 jours de contact, les échantillons ne présentent plus de surfaces surnageantes, ainsi nous répétons l'expérience en ajoutant 0,2 ml supplémentaire de liquide à la surface des échantillons. Les résultats sont présentés sur la Figure 102. Comme pour les premiers ajouts, certaines surfaces se sont asséchées après une journée de contact : l'échantillon en présence d'eau et celui avec une quantité totale de 0,4 ml d'hexadécane. Cependant, l'échantillon avec un total de 0,7 ml d'hexadécane (Figure 102 b) présente une surface humide qui persiste au-delà de 3 jours. La capacité de la pâte de ciment durcie à adsorber des liquides à l'intérieur dans son volume s'explique par la présence du volume poreux qui se forme lors de l'hydratation de la pâte de ciment. La porosité est en moyenne de 20%<sub>v/v</sub>. Pour les expériences d'adsorption, le volume des échantillons est de 8,0 ml, il est donc possible d'incorporer en théorie 1,6 ml de liquide. Pour ces essais, moins de 50 % de la porosité semble comblée.



*Figure 102 : Photographies de pâtes de ciment hydratées recouvertes d'une couche liquide supplémentaire de (a) 0,2 ml d'eau ; (b) et (c) 0,2 ml d'hexadécane. Les échantillons sont accompagnés d'indications précisant les intervalles de temps auxquels les photographies ont été prises.*

Ces résultats d'adsorption indiquent, d'une part, que les liquides eau et huile, peuvent être adsorbés par le bloc de ciment durci. Cependant, l'adsorption, à même volume, est plus lente pour les composés hydrophobes tels que l'hexadécane. D'autre part, la quantité initiale de liquide présente à la surface du bloc de ciment semble influencer le processus d'adsorption. En effet, il semble plus facile d'incorporer

0,5 ml d'hexadécane en divisant le volume initial et en l'ajoutant progressivement plutôt que d'ajouter directement la totalité du liquide.

En outre, les résultats obtenus montrent que le ciment peut adsorber des liquides à l'intérieur de son volume et notamment les huiles. Cela résulte du volume poreux qui se forme lors de l'hydratation de la pâte de ciment créant ainsi un matériau solide et poreux. La porosité du matériau cimentaire combinée avec des aspérités micrométriques et nanométriques de surface sont une voie de diffusion pour la pénétration de l'huile et de l'eau dans le bloc cimentaire durci. L'huile dont la viscosité (3,4 mPa·s) est plus grande que celle de l'eau (1,0 mPa·s), pénétrerait de façon lente par des effets de capillarité. La porosité de la pâte de ciment a donc un rôle important pour la rétention des liquides.

## IV. Incorporation de l'hexadecane dans une matrice cimentaire de type Portland CEM I

### 1. Commentaires sur la teneur maximale d'hexadecane encapsulée dans l'imogolite hybride

Nous avons montré que les imogolites hybrides incorporent de l'huile au sein de leurs cavités et stabilisent des gouttes d'huile dans l'eau par adsorption à leurs surfaces (Chapitre 2, page 92). La capacité d'encapsulation de l'imogolite hybride peut être calculée à partir des caractéristiques structurales de l'imogolite hybride. Ce calcul déterminé dans l'état de l'art (Chapitre 1, page 43) met en évidence que 227  $\mu\text{L}$  d'hexadecane peut être encapsulé par gramme d'imogolite hybride. Ainsi pour chaque composition en imogolite hybride et en hexadecane dans les pâtes de ciment, il est possible de calculer la fraction d'huile au sein de la cavité hydrophobe du nanotube. Le Tableau 27 présente les valeurs obtenues pour les échantillons ayant de 1 à 10 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride et de 10 à 30 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane.

Tableau 27 : Pourcentage maximal d'hexadecane encapsulé dans les nanotubes en fonction d'une masse totale de pâte de ciment de 12,000 g (E/C : 0,4).

% <sub>m</sub> d'imogolite hybride	% <sub>v/v</sub> initial d'hexadecane par rapport au volume total	Pourcentage maximal d'hexadecane encapsulé (%) par rapport au volume initial d'hexadecane
1	10	2,6
	20	1,2
	30	0,8
5	10	12,7
	20	6,1
	30	3,8
10	10	24,5
	20	11,7
	30	7,4

Même pour une teneur massique élevée de 10 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (correspondant à une concentration massique de 250 g·L<sup>-1</sup> dans l'eau), les quantités d'huile encapsulée dans le nanotube sont faibles par rapport à la quantité d'huile introduite initialement. En d'autres termes, pour incorporer 20 % en volume d'hexadecane dans un colis de conditionnement de 200 L, il faut introduire 176 kg d'imogolite hybride à la composition.

L'huile n'est donc que partiellement et faiblement stabilisée dans la cavité interne des imogolites hybrides. Le rôle principal des imogolites hybride est donc de modifier les interfaces à la fois eau/huile et éventuellement ciment/huile. Les imogolites permettent donc de stabiliser les émulsions et peuvent être utilisée comme additif pour améliorer la compatibilité entre le ciment et l'huile.

## **2. Observation de la cinétique d'incorporation de l'hexadecane dans la pâte de ciment**

Nous avons observé le ressuage de l'huile pendant la prise entre  $t = 0$  et  $t = 28$  jours. Les observations présentées sur la Figure 103 montrent que immédiatement après le mélange, une partie de l'huile se retrouve à la surface de la pâte cimentaire. Et cela quel que soit la teneur massique en imogolite hybride. Lors du mélange, la pâte est homogène, la dispersion de l'huile est assurée par l'énergie fournie par la pale d'agitation. En revanche, quand l'agitation se termine, une démixtion est visible. L'observation macroscopique ne permet pas de déterminer si la quantité d'huile ressuee correspond à la totalité de l'huile ajoutée à la formulation ou non. À  $t = 11$  jours et 22 jours, la présence de l'huile en surface est toujours importante. En revanche après 28 jours d'hydratation, il n'y a plus d'huile en surface, mais l'échantillon reste gras puisque de l'huile est toujours présente sur les surfaces de l'échantillon.

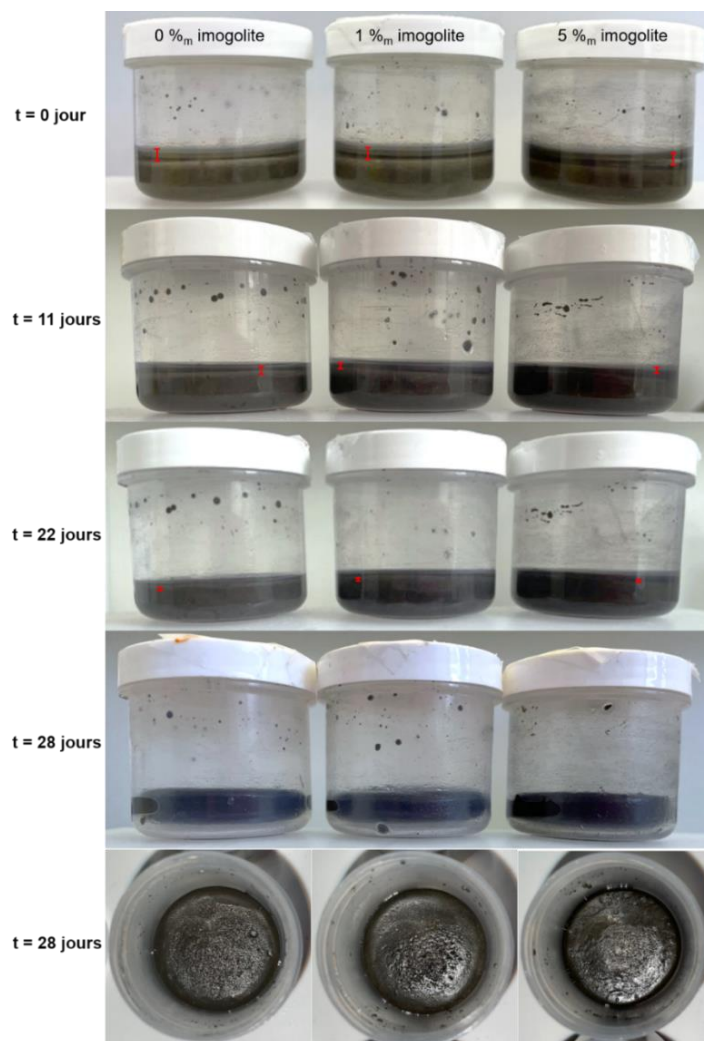


Figure 103 : Pâtes de ciment (E/C 0,4) incorporant 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane selon la méthode de préparation n°3. La photo est prise après le mélange à t=0, t=11 jours, t=22 jours et t=28 jours. Les écarts rouges distinguent l'huile du ciment.

Afin de mieux comprendre et quantifier la répartition de l'hexadecane dans la matrice cimentaire hydratée, ces observations macroscopiques ont été complétées par une analyse microscopique par microtomographie-X décrite plus loin dans le manuscrit (page 179).

### 3. Incorporation de l'hexadecane par différentes méthodes dans une pâte de ciment Portland CEM I

Les quatre méthodes de préparation décrites dans le matériels et méthodes (page 157) ont été utilisées avec pour objectif d'incorporer au minimum 20 %<sub>v/vtotal</sub> d'hexadecane dans la matrice cimentaire de Portland.

Les formulations sont préparées avec un rapport eau/ciment constant de 0,4 et le pourcentage massique d'imogolite hybride par rapport à la masse de ciment varie de 0 ; 1 et 5 %<sub>m</sub>, ce qui correspond à 0 ; 25 et 125 g·L<sup>-1</sup> d'imogolite dans le volume d'eau ajouté pour la préparation de la pâte de ciment.

Pour rappel, les quatre méthodes sont :

- l'émulsification de l'huile avec l'eau et les imogolites, puis son incorporation par mélange avec une pâte de ciment pré-hydratée. (Méthode 1) ;
- le mouillage des poudres de ciment et d'imogolite hybride par l'huile avant l'ajout d'eau (Méthode 2) ;
- l'émulsification de l'huile directement dans la pâte de ciment (Méthode 3) ;
- l'émulsification de l'huile avec la totalité de l'eau et des imogolites hybrides avant l'ajout de la poudre de ciment anhydre (Méthode 4).

Des références sans imogolites hybrides sont préparées pour les méthodes 2 et 3, mais pas pour les méthodes 1 et 4 car il n'est pas possible d'émulsionner l'huile sans imogolite. Les photographies des échantillons sont capturées après une durée d'hydratation supérieure à 28 jours (Figure 104).

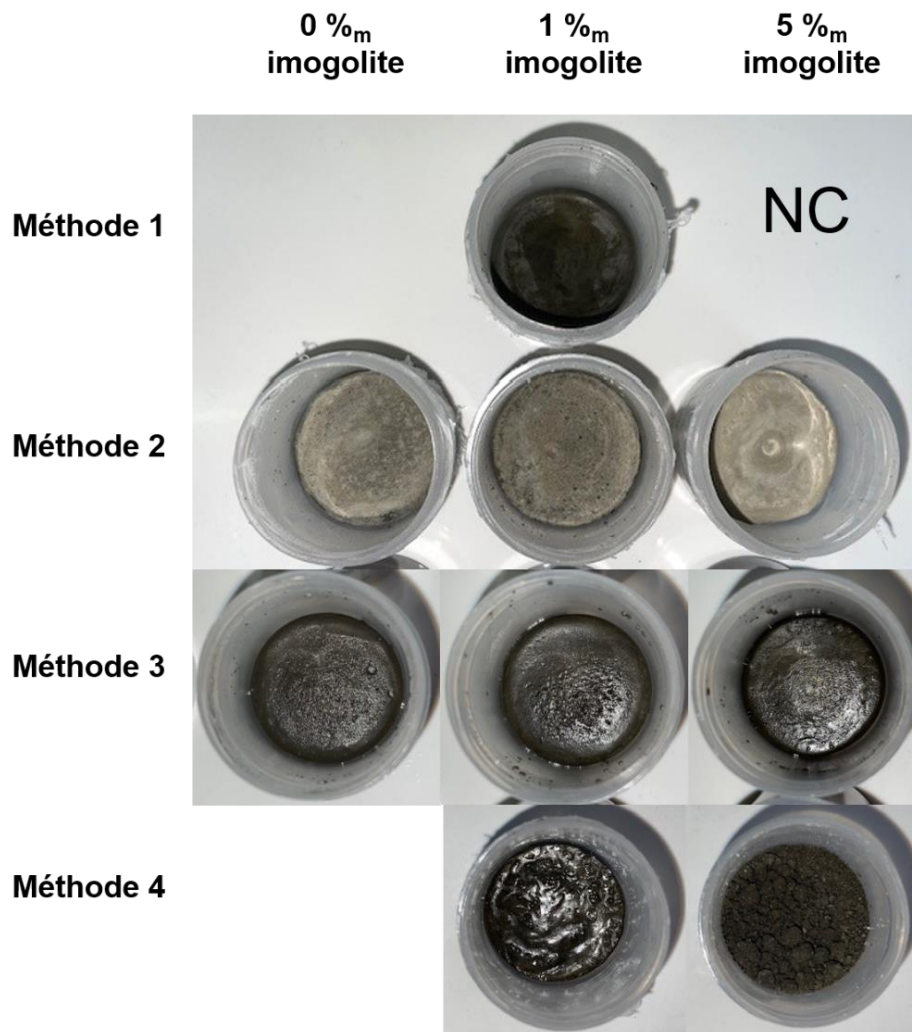


Figure 104 : Photographies (à 2 mois) des pâtes cimentaires de Portland CEM I incorporant initialement 20 %<sub>v/total</sub> d'hexadecane. NC : non conservé.

Le Tableau 28 regroupe les résultats d'incorporation de 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans les matrices cimentaires après 28 jours de prise. L'incorporation est considérée comme totale lorsqu'il n'y a pas de ressuage de l'huile autour et en surface de l'échantillon.

Tableau 28 : Incorporation de 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans une matrice cimentaire de Portland CEM I (E/C de 0,4). Les teneurs en imogolites sont exprimées en %<sub>m</sub> par rapport à la masse de ciment anhydre.

Méthode	% <sub>m</sub> imogolite	20 % <sub>v/v</sub> d'huile incorporé ?	Préparation	Aspect à 28 jours
Méthode 1	1	Non	Manque de fluidité de la pâte de ciment	Ressuage de l'huile Matériau gris foncé
	5	Oui	Manque de fluidité de la pâte de ciment et émulsion gélifiée	/
Méthode 2	0	Oui	Mélange facile	Matériau gris foncé
	1	Oui	Mélange facile	Carbonatation de la surface
	5	Oui	Mélange facile	Surface rugueuse et poreuse
Méthode 3	0	Non	Mélange facile	Ressuage de l'huile
	1	Non	Mélange facile	Matériau gris foncé
	5	Non	Mélange facile	
Méthode 4	1	Non	Mélange difficile : Émulsion visqueuse	Ressuage de l'huile Matériau gris foncé
	5	Non	Mélange impossible, émulsion gélifiée	Poudre mouillée, pas de pâte de ciment

Pour certaines méthodes de formulation, obtenir une pâte de ciment incorporant l'huile s'est avérée difficile. Le choix de la méthode est donc déterminant pour optimiser la teneur d'huile incorporée. La méthode 2 apporte les meilleurs résultats puisque l'hexadecane est totalement incorporé dans la matrice cimentaire quelle que soit la teneur massique en imogolite. La pâte est fluide facilitant le mélange. La méthode 1 montre des résultats partagés : une faible teneur en imogolite de l'ordre de 1 %<sub>m</sub> rejette l'huile alors qu'une teneur plus élevée permet la stabilisation et l'incorporation de l'huile dans la pâte de ciment. Le partage de l'eau entre l'émulsion et la pâte de ciment a créé un léger manque de fluidité de la pâte pour permettre une agitation facile. La viscosité de la pâte augmente et ce phénomène est encore plus prononcé avec l'augmentation de la teneur massique en imogolite, ce qui a conduit à la gélification progressive de l'émulsion et à la diminution de la teneur en eau disponible pour hydrater le ciment. Pour pallier l'augmentation de la viscosité, l'agitation à la pale de ces échantillons est prolongée une minute. Les méthodes 3 et 4 ne permettent pas d'incorporer intégralement l'huile dans les échantillons même en présence d'imogolite hybride. Pour la méthode 4, le mélange est difficile et même impossible pour l'échantillon avec 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride qui ne constitue pas une pâte. En effet, la formulation de l'émulsion capture de l'eau pour former le gel, cette eau semble moins disponible pour hydrater la poudre de ciment et permettre la formation d'une pâte. Pour l'échantillon avec 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride, malgré un mélange difficile entre l'émulsion gélifiée et la poudre anhydre, l'agitation est a été réalisée par l'introduction progressive de la poudre de ciment.

En résumé, les résultats ont montré une incorporation totale pour les échantillons formulés par le mouillage des poudres anhydres par l'hexadecane préalablement à l'ajout de l'eau (Méthode 2). L'incorporation de l'huile est aussi totale pour la méthode basée sur l'émulsification de l'huile dans une émulsion de Pickering avant son ajout dans une pâte de ciment pré-hydratée (Méthode 1) lorsque 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride est ajoutée. De plus, les mélanges sont facilement reproductibles (Méthodes 1 et 2). Pour ces raisons, nous sélectionnons ces deux méthodes de formulation pour continuer les investigations autour de la stabilisation de l'hexadecane dans une matrice de ciment Portland CEM I.

## 4. Quantification macroscopique de l'incorporation

### a. Diagramme de phase

L'objectif est d'identifier la limite d'incorporation totale de l'huile au sein de la matrice cimentaire. Pour les deux méthodes précédemment choisies, un diagramme de phase par ajustement de 5 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane est réalisé pour des rapports massiques E/C de 0,4 et 0,5. Ce choix d'augmenter la quantité d'eau provient des résultats précédents qui montrent que l'augmentation de la teneur massique des imogolites hybrides dans la pâte de ciment impacte sa viscosité et sa fluidité. De plus, la formation d'un gel par les suspensions d'imogolites au contact de la poudre de ciment rend une partie de l'eau moins disponible pour hydrater le ciment.

L'hydratation de la pâte cimentaire est considérée comme étant à un stade avancé (mais pas complète) après 28 jours. Ainsi, à cette échéance, nous avons observé macroscopiquement l'état d'incorporation de l'huile : total ou partiel.<sup>177</sup> Les diagrammes de phase pour un rapport massique E/C de 0,4 sont présentés sur la Figure 105, ceux pour un E/C de 0,5 sur la Figure 106. Ils sont construits en considérant un pseudo constituant : ciment et eau, nommé Ciment Portland. Pour la représentation, la masse d'eau n'a pas été prise en compte puisque le rapport E/C est constant. Le diagramme de phase est représenté à partir des fractions massiques de ciment, d'imogolite et d'hexadecane.

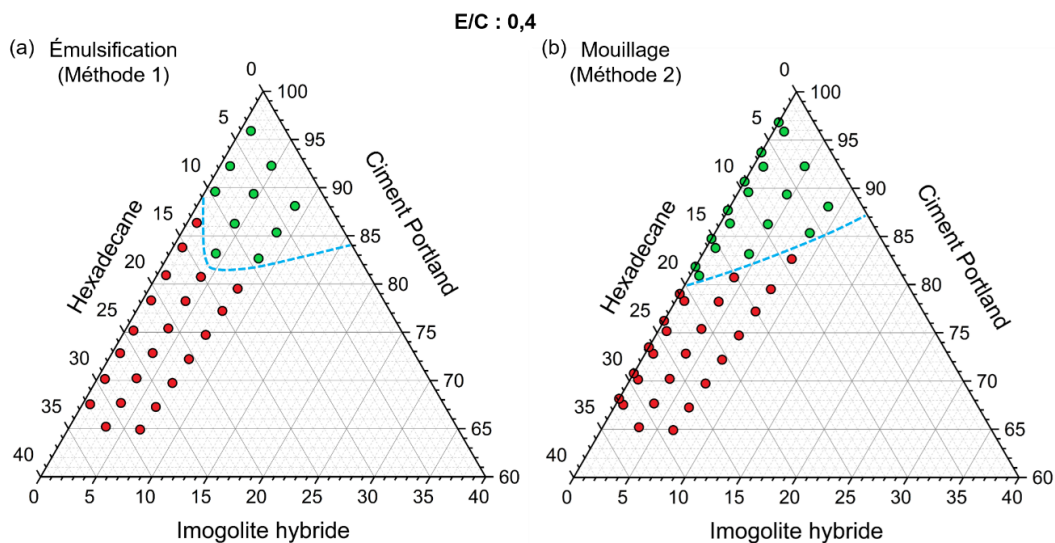


Figure 105 : Incorporation de l'hexadecane dans une matrice de ciment par la méthode (a) 1 (b) 2. Les points verts représentent l'incorporation totale de l'huile et les points rouges, ceux avec du ressuage. La ligne en tiret bleu est la limite d'incorporation de l'huile. Les axes sont en teneurs massiques.



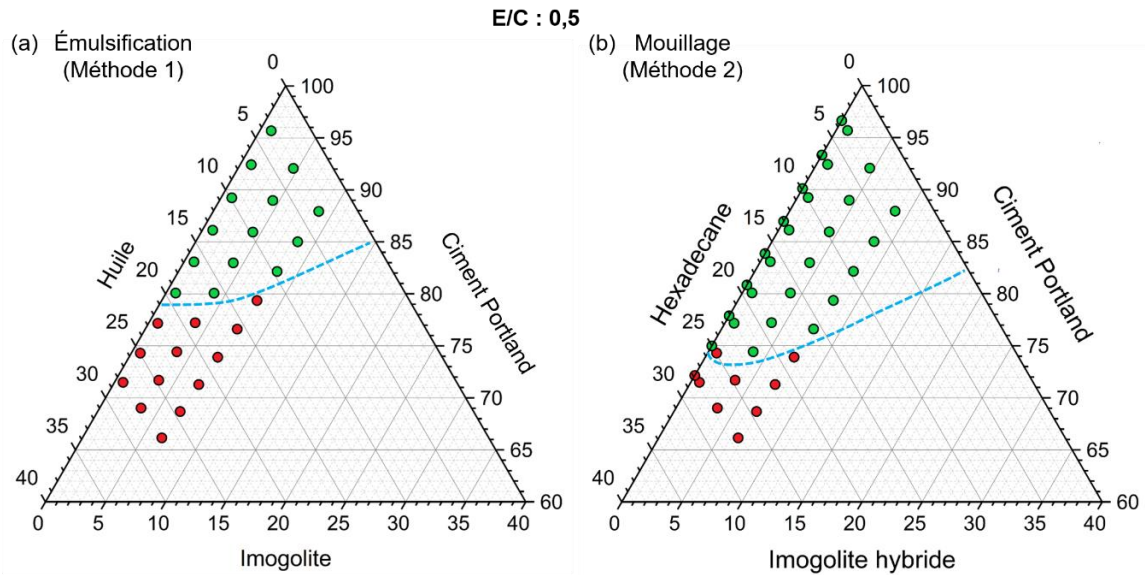


Figure 106 : Incorporation de l'hexadécane dans une matrice de ciment par la méthode (a) 1 (b) 2. Les points verts représentent l'incorporation totale de l'huile et les points rouges, ceux avec du ressuage. La ligne en tiret bleu est la limite d'incorporation de l'huile. Les axes sont en teneurs massiques.

Plusieurs résultats peuvent être extraits des diagrammes de phases.

Qualitativement, mis à part le cas ( $E/C = 0,4$ , méthode 1), l'incorporation de l'huile diminue avec l'augmentation de la teneur en imogolite. Pour les échantillons avec des rapports  $E/C = 0,4$  et  $0,5$ , la méthode 2 est plus efficace pour incorporer de l'huile. Enfin le rapport  $E/C = 0,5$  permet d'augmenter la teneur en huile incorporée par rapport au rapport  $E/C = 0,4$ . Pour approfondir les observations, les taux d'incorporation maximums en fonction des paramètres de formulation sont résumés dans le Tableau 29. Ils sont obtenus à partir limites indiquées sur la Figure 105 et la Figure 106 des diagrammes de phase. Pour les calculs, la composition massique en eau a été prise en compte (paramètre non apparent sur les figures) et les fractions massiques ont été converties en fractions volumiques.

Ainsi, il est possible d'incorporer au maximum pour la méthode 1 :

- 13 %<sub>m</sub> d'hexadécane à partir de 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride pour  $E/C : 0,4$  ; ce qui correspond à une fraction volumique de 20 %<sub>v/v</sub> d'huile ;
- 19 %<sub>m</sub> d'hexadécane (30 %<sub>v/v</sub>) à partir de 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride pour  $E/C : 0,5$ .

Et pour la méthode 2 :

- 18 %<sub>m</sub> d'hexadécane (30 %<sub>v/v</sub>) à partir de 0 et 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride pour  $E/C : 0,4$  ;
- 25 %<sub>m</sub> d'hexadécane (40 %<sub>v/v</sub>) à partir de 0 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride pour  $E/C : 0,5$  ;
- 22 %<sub>m</sub> d'hexadécane (35 %<sub>v/v</sub>) à partir de 1 et 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride pour  $E/C : 0,5$ .

Ces résultats quantitatifs ont mis en évidence trois informations :

- l'augmentation du rapport  $E/C$  permet d'incorporer plus d'huile au sein de la matrice cimentaire et cela pour de même concentrations massiques en imogolite hybride ;
- de manière générale, plus la teneur massique en imogolite hybride augmente et moins l'huile est incorporée au sein de la pâte de ciment sauf pour l'échantillon avec un  $E/C = 0,4$  (méthode 1, Figure 105 a) où une augmentation de la teneur massique des imogolites de 1 à 5 %<sub>m</sub> permet

d'augmenter de 15 à 20 %<sub>v/v</sub> la teneur d'hexadecane ;

- la méthode d'incorporation influence la teneur d'incorporation de l'huile dans la pâte de ciment.

La teneur d'incorporation maximale dépend aussi du rapport E/C ;

À formulation équivalente (%<sub>m</sub> imogolite hybride, E/C, %<sub>v/v</sub> d'hexadecane), le procédé de mouillage (méthode 2) des poudres par l'huile permet d'incorporer de plus grandes teneurs volumiques. Sauf pour le cas E/C 0,4 et 10 %<sub>m</sub> d'imogolite avec la méthode 1. Pour essayer de comprendre les différences obtenues en terme d'incorporation maximum d'hexadecane nous avons étudié la morphologie des gouttes d'huile émulsifiées (méthode 1) une première fois dans l'émulsion, puis une seconde fois dans la pâte de ciment.

Tableau 29 : Résumé des teneurs maximales d'incorporation de l'hexadecane dans une pâte cimentaire de Portland CEM I en fonction des méthodes de préparation 1 et 2. Valeurs obtenues à partir des diargammes de phase en considérant la teneur en eau.

Méthode	E/C	% <sub>m</sub> imo	Concentration		Incorporation maximal d'hexadecane	Commentaires
			imogolite hybride gL <sup>-1</sup> par rapport au ciment			
Méthode 1	0,4	1	25		15 % <sub>ov/vtotal</sub> / 9,5 % <sub>m</sub>	Pas de ressuage observé. Le matériau est anthracite, la couleur s'assombrie avec la teneur volumique d'hexadecane. L'échantillon n'est pas gras en surface.
	0,5			30 % <sub>ov/vtotal</sub> / 19 % <sub>m</sub>		
	0,4	5	125		20 % <sub>ov/vtotal</sub> / 13 % <sub>m</sub>	
	0,5			25 % <sub>ov/vtotal</sub> / 16 % <sub>m</sub>		
	0,4	10	250		15 % <sub>ov/vtotal</sub> / 9,5 % <sub>m</sub>	
	0,5			15 % <sub>ov/vtotal</sub> / 9,5 % <sub>m</sub>		
Méthode 2	0,4	0	0		30 % <sub>ov/vtotal</sub> / 18 % <sub>m</sub>	
	0,5			40 % <sub>ov/vtotal</sub> / 25 % <sub>m</sub>		
	0,4	1	25		30 % <sub>ov/vtotal</sub> / 18 % <sub>m</sub>	
	0,5			35 % <sub>ov/vtotal</sub> / 22 % <sub>m</sub>		
	0,4	5	125		20 % <sub>ov/vtotal</sub> / 13 % <sub>m</sub>	
	0,5			35 % <sub>ov/vtotal</sub> / 22 % <sub>m</sub>		
0,4	10	250		10 % <sub>ov/vtotal</sub> / 6,5 % <sub>m</sub>		
0,5			25 % <sub>ov/vtotal</sub> / 16 % <sub>m</sub>			

#### b. Morphologie des gouttes d'huile émulsionnées (Méthode 1)

L'objectif est de déterminer l'état de dispersion de l'émulsion dans la pâte de ciment et comment les grains cimentaires perturbent cette dispersion.

L'état d'une émulsion préparée (20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane et 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride), dans la pâte cimentaire avec un rapport E/C de 0,4 est étudié par microscopie électronique à balayage. Les images sont présentées sur la Figure 107. Nous pouvons distinguer la signature des gouttes d'huile incorporées dans la pâte de ciment avant l'extraction de l'huile par soxhlet.

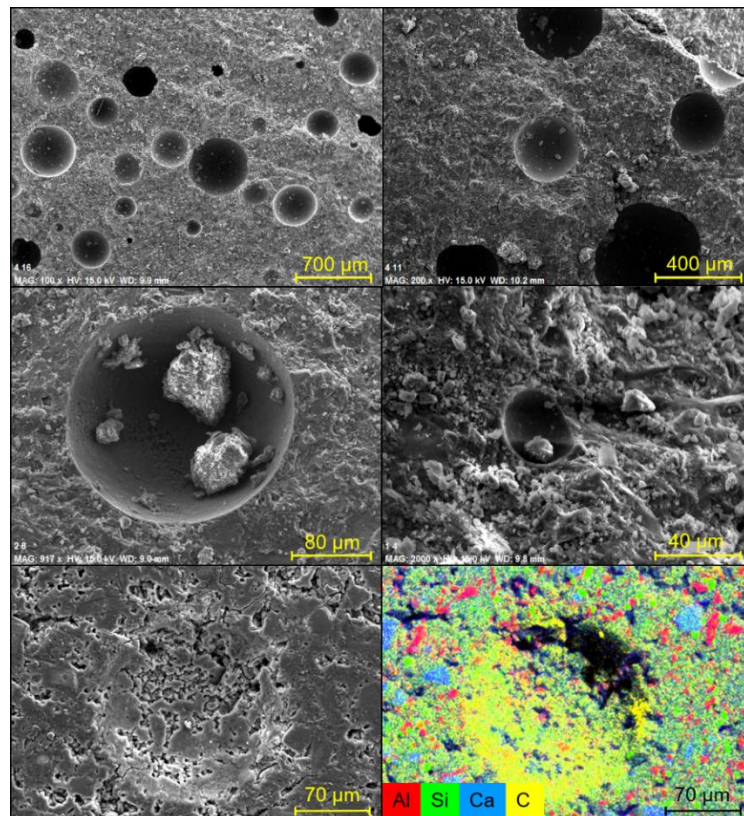


Figure 107: Images de MEB d'une pâte de ciment Portland CEM I (E/C : 0,4) préparée par la méthode 1 à partir d'une émulsion (20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane et 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride).

L'analyse sur 234 gouttes donne une large dispersion en diamètre des gouttes d'huile, allant de 40 à 580  $\mu\text{m}$  avec une moyenne de 199  $\mu\text{m}$ . Ces tailles sont différentes de celles obtenues dans une émulsion (obtenues avec les mêmes paramètres) où les diamètres sont de l'ordre de 5 à 70  $\mu\text{m}$  (moyenne  $d = 25 \mu\text{m}$ ) (Chapitre 2 page 87). La dispersion de l'émulsion dans la pâte de ciment par la pale d'agitation entraîne une libération d'huile non stabilisée. L'origine de la déstabilisation de l'émulsion peut être expliquée par un seuil de contrainte de l'émulsion inférieur aux contraintes induites par le malaxage de la pale d'agitation. L'émulsion est en partie dispersée et déstabilisée dans la pâte de ciment avec pour conséquence un rejet de l'huile.

La déstabilisation de l'émulsion est une des raisons du faible taux d'incorporation de l'huile au sein de la matrice cimentaire (par rapport à la méthode 2 par mouillage). Une autre raison vient probablement de la formation d'un gel, d'une part, dans les gouttes des émulsions stabilisées par des imogolites et d'autre part, dans les dispersions d'imogolites au contact de la solution aqueuse alcaline issues de la dissolution du ciment. L'eau piégée dans ces deux types de gels est moins disponible pour hydrater le ciment. Une hydratation plus faible a pour conséquence une diminution de la porosité finale dans la pâte de ciment durcie et donc une capacité moindre pour piéger l'huile libérée par l'émulsion. Cet argument est en faveur de l'augmentation du taux d'incorporation de l'hexadecane dans la pâte de ciment lorsque le rapport eau/ciment augmente et c'est bien ce qui est observé expérimentalement.

En outre, une quantité d'eau réduite pour la préparation de la pâte de ciment peut aussi entraîner une augmentation de la viscosité, ce qui accroît les risques d'un mélange insuffisant par manque de fluidité. L'agitation par la pale n'apporte pas suffisamment d'énergie pour émulsionner l'huile.

## 5. Étude par microtomographie X de la dispersion de l'hexadecane au sein de la matrice cimentaire

Le procédé de mouillage (méthode 2) des poudres anhydres de ciment Portland CEM I et d'imogolite hybride par l'huile permet d'incorporer de plus grands volumes d'huile, nous avons donc caractérisé par microtomographie X la dispersion de l'huile dans la pâte de ciment (E/C : 0,4) préparée de cette façon. Les échantillons sont analysés à une échéance d'hydratation égale à 28 jours ainsi aucune surnageant n'a été observée à la surface, alors qu'initialement à  $t = 0$ , une surface liquide était présente. Les échantillons de référence formulés sans huile sont préparés par une agitation au SpeedMixer®. Les caractéristiques de formulation des échantillons analysés sont regroupées dans le Tableau 30.

L'objectif des analyses est d'obtenir des images de la dispersion des gouttes d'huile dans la matrice cimentaire afin de répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'ordre de grandeur de la taille des gouttes d'huile ?
- Peut-on retrouver la fraction d'huile incorporée dans la matrice cimentaire ?
- les gouttes sont-elles dispersées de façon aléatoire et homogène dans le volume ?
- Sont-elles proches de la surface ? Existe-il des phénomènes de crémage ou de sédimentation des gouttes d'huile ?

Tableau 30 : Caractéristiques des pâtes cimentaires analysées par microtomographie-X. (Méthode 2)

Numéro de l'échantillon	% <sub>m</sub> d'imogolite hybride	% <sub>v/v</sub> d'hexadecane
1	0	0
2	5	0
3a	0	15
4a	1	15
3b	0	20
4b	1	20

### a. Traitement et reconstruction des échantillons analysés

Les étapes de traitement et de reconstruction sont réalisés suivant le protocole décrit page 162.

#### i. Histogramme et seuillage

Les histogrammes des niveaux de gris de chaque échantillon sont tracés puis affinés par des Gaussiennes (Figure 108) afin de déterminer les environnements air, huile et ciment. Pour rappel, la notation TV-1 correspond au seuillage de l'air et TV-2 est associé à l'air et à l'huile. Certains histogrammes présentent des hauteurs et des largeurs différentes, résultant de la résolution spatiale de l'appareil par rapport à la taille centimétrique de l'échantillon.

Pour chaque échantillon associé à des bornes de seuillage, nous avons pu déterminer la fraction volumique d'air, d'huile, la distribution en taille, nombre et volumes des gouttes dans la limite d'une résolution d'image de 100  $\mu\text{m}$ . Ces résultats sont présentés dans la prochaine partie.

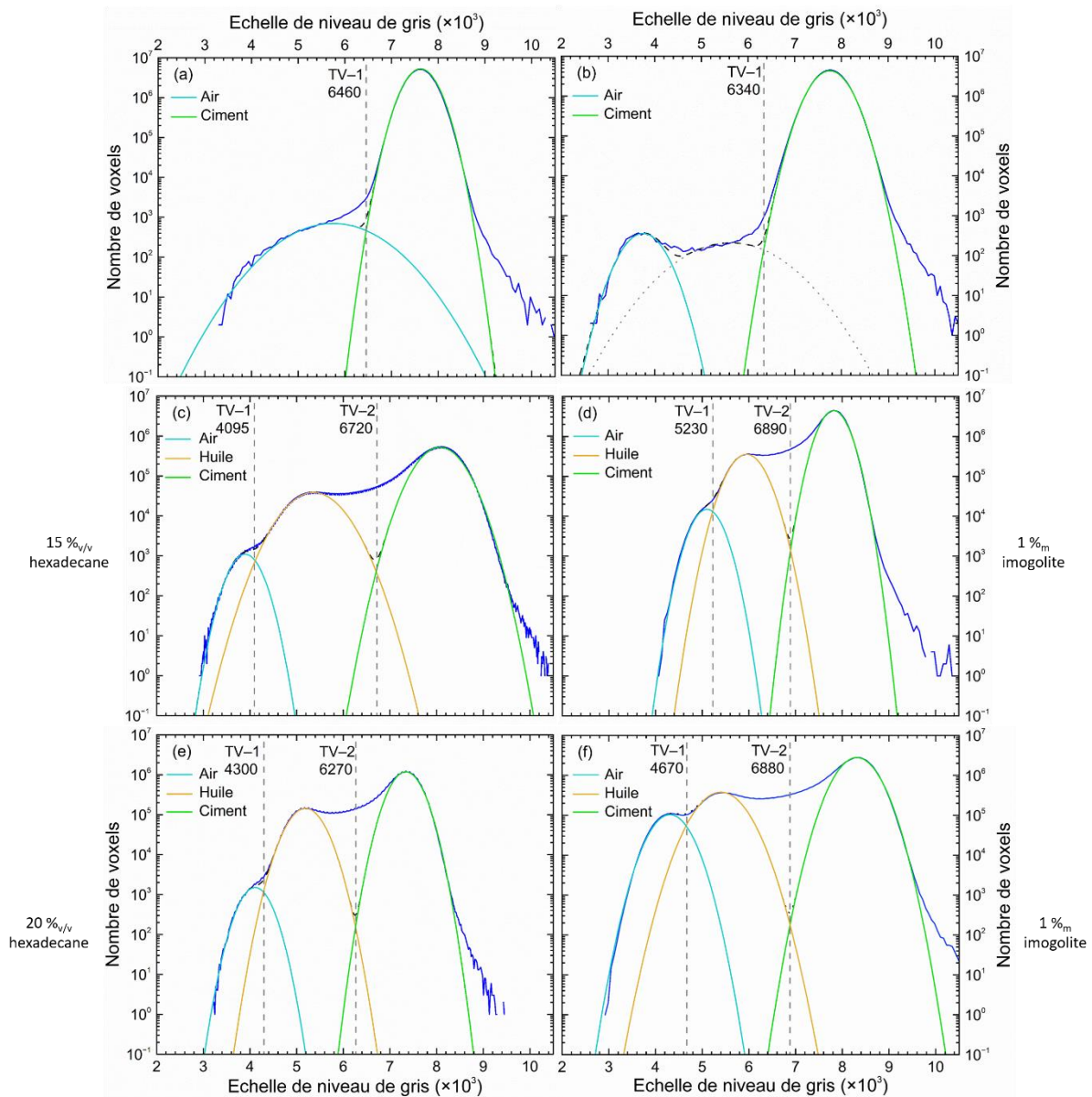


Figure 108 : Histogrammes des niveaux de gris des pâtes de ciment préparées selon la méthode 2. (a) Référence n°1, (b) 5 %<sub>m</sub> d'imogolite n°2, (c) 15 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane n°3a, (d) 1 %<sub>m</sub> d'imogolite + 15 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane n°4a, (e) 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane n°3b et (f) 1 %<sub>m</sub> d'imogolite + 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane n°4b. La courbe continue bleue représente l'histogramme, elle est superposée par la somme des gaussiennes (courbe en pointillé noire).

## ii. Images 3D des pâtes cimentaires vues par microtomographie X

Une image de chaque échantillon est réalisée avec le logiciel AVIZO (Figure 109). Les images montrent la forme cylindre de l'échantillon, la création de la boîte de mesure rectangle et les objets (macropores et/ou gouttes d'huile) indépendant labellisés par des couleurs.

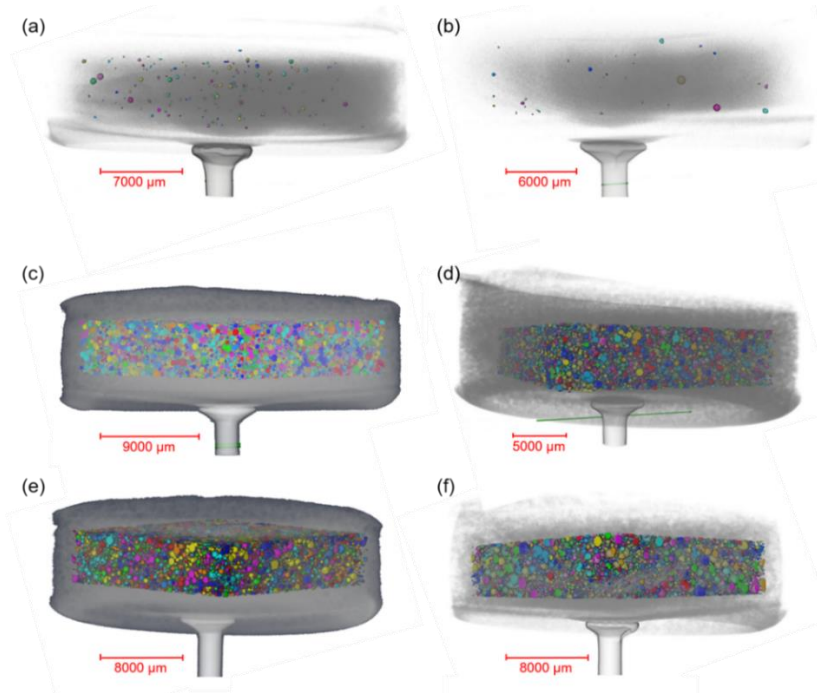


Figure 109 : Pâtes cimentaires (méthode 2) vues par tomographie X après 28 jours d'hydratation. a) Référence n°1, (b) 5 %m d'imogolite n°2, (c) 15 %v/v d'hexadecane n°3a, (d) 1 %m d'imogolite + 15 %v/v d'hexadecane n°4a, (e) 20 %v/v d'hexadecane n°3b et (f) 1 %m d'imogolite + 20 %v/v d'hexadecane n°4b.

## b. Distribution en taille, volume et densité des objets dans les échantillons

### i. Détermination de la fraction volumique et de la distribution en taille des gouttes d'huile

La distribution en taille des objets (gouttes et macropores) est reportée sur la Figure 110 est réalisée sur une plage de diamètre allant de 100 à 1000  $\mu\text{m}$ . Chaque objet est associé à une catégorie de diamètre dont les intervalles sont de 100  $\mu\text{m}$ . Les objets dont le diamètre est supérieur à 1000  $\mu\text{m}$  sont regroupés en une seule catégorie.

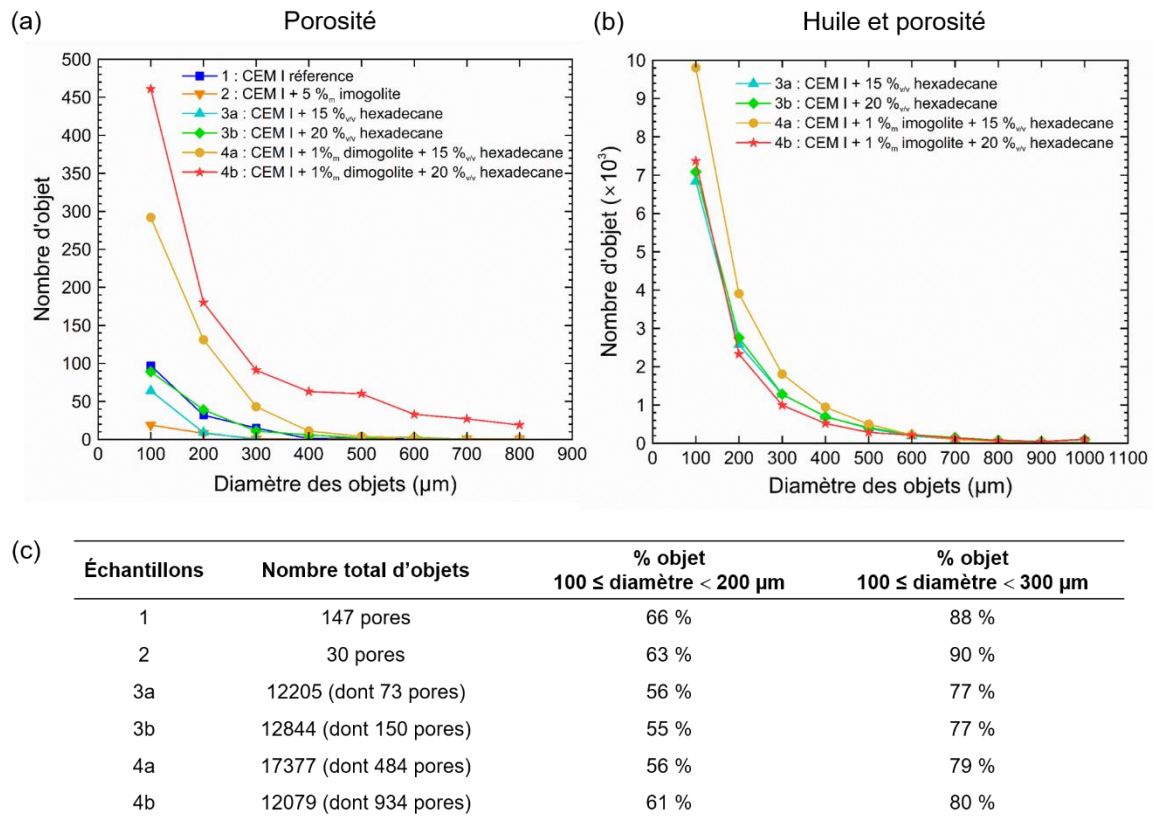


Figure 110 : Distribution en taille ( $\mu\text{m}$ ) du diamètre (a) de la porosité et (b) des gouttes d'huile et d'air dans les pâtes de ciment Portland en fonction du seuillage (méthode 2). Les macropores/gouttes sont catégorisés dans des intervalles de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. (c) Distribution en pourcentage des objets.

En considérant une résolution de l'image de 100  $\mu\text{m}$  (3 voxels), nous pouvons observer sur la Figure 110 (a) que la matrice de ciment formulée avec les imogolites hybrides (5 %<sub>m</sub>) présente un nombre de macropores plus faible que la pâte de ciment de référence sans imogolite (147 pores sans imogolite contre 30 avec imogolite). Néanmoins, pour les deux échantillons, le volume des macropores est faible. Nous trouvons un volume poreux de  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$ , représentant 0,02 % du volume total en présence d'imogolites hybride, contre  $9,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$  soit 0,05 % du volume total sans imogolite hybride. Les porosités capillaires et intra-hydrates dans un ciment qui représentent environ une fraction volumique d'20 %<sub>vV</sub>, telle qu'identifiées dans l'état de l'art (Chapitre 1, page 67) ne sont pas mesurables par ces analyses de microtomographie-X.<sup>252–254</sup>

En revanche, les pâtes de ciment contenant à la fois de l'imogolite hybride et de l'hexadécane (15 et 20 %<sub>vV</sub>) présentent une augmentation significative du nombre de macropores par rapport aux échantillons de ciment sans imogolites préparées avec de l'hexadécane aux mêmes fractions volumiques. Cette observation pourrait résulter des conditions de mélange car l'imogolite et l'hexadécane modifient les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment en la rendant plus visqueuse. L'augmentation de cette viscosité peut entraîner des bulles d'air pendant la phase d'agitation avec la pale.

L'analyse de la distribution en taille des gouttes d'huile et des macropores dans les pâtes de ciment en fonction de leurs diamètres, représentée sur la Figure 110 (b) montre qu'il n'y a aucun effet sur la distribution en taille de l'ajout de l'imogolite ou de l'hexadécane. Le nombre d'objets (air et huile), dont

le diamètre est supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , augmente fortement lorsque l'hexadecane est ajouté. Il est intéressant de souligner que pour tous les échantillons, au moins 55 % des objets totaux (macropore et huile) ont un diamètre entre 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  (exclu) (Figure 110 c). Si la borne est étendue entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  (exclu), alors le nombre total d'objet compris dans cette gamme de mesure est supérieur à 75 %, soit les  $\frac{3}{4}$  des gouttes (Figure 110 c).

Les fractions volumiques d'air et d'huile dans les échantillons cimentaires sont reportés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Fractions volumiques des gouttes d'air et d'huile dans les différentes pâtes cimentaires étudiées en microtomographie-X (méthode 2). ND : non déterminé.

Échantillon	% <sub>v/v</sub> huile initial	% <sub>v/vtotal</sub> air	% <sub>v/vtotal</sub> huile	% <sub>v/vtotal</sub> air + huile
1, Référence	0	0,05	ND	ND
2 : ciment et imo	0	0,02	ND	ND
3a : ciment et huile	15	0,1	12,6	12,7
4a : ciment, huile, 1 % <sub>m</sub> imo	15	0,2	13,4	13,6
3b : Ciment et huile	20	0,08	17,42	17,5
4b : ciment, huile, 1 % <sub>m</sub> imo	20	2,25	17,65	19,9

Les mesures faites à partir des numérisations et du logiciel de traitement AVIZO conduisent à une porosité calculée variant entre 0,05 et 0,02 % volumique pour les échantillons sans huile. Dans la littérature, la porosité des structures 3D de ciment a été étudiée par microtomographie-X avec des tailles de voxels différentes. Les auteurs ont rapporté des teneurs volumiques de porosité de 9 % ; 3 % ; 1,8 % et 1,28 % pour des tailles de voxels de 0,5 ; 0,68 ; 1,81 et 5  $\mu\text{m}$  respectivement.<sup>395,396,394,397</sup>

Les valeurs obtenues ici sont faibles si l'on compare à la fois à la bibliographie et à une teneur moyenne de 20 %<sub>v/v</sub> de porosité capillaire et intra-hydrates (Pâte de ciment E/C 0,4 à 28 jours d'hydratation).<sup>398</sup> Ces différences s'expliquent par le fait que la porosité dans le ciment est principalement microporeuse, par conséquent, la taille du voxel de la microtomographie-X n'est pas assez petite pour détecter les plus petits pores qui représentent 90 % du volume poreux total d'une pâte de ciment (E/C 0,4) selon les mesures de porosimétrie au mercure de Cook et al.<sup>398</sup> L'information sur la porosité, notamment capillaire, n'est donc pas accessible en raison de l'utilisation d'un voxel de 33,3  $\mu\text{m}$  dans ces études. De plus, parmi les macropores que nous identifions, seule une très faible proportion résultent de l'air entraîné par la pale d'agitation. Le grossissement choisit est donc bien adapté à la mesure des gouttes d'huile. Les teneurs en huile retrouvées dans les échantillons (Tableau 31) sont proches des quantités ajoutées initialement, cependant compte tenue de la résolution de l'image de 100  $\mu\text{m}$ , les gouttes de dimension inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ne sont pas mesurées. À noter toutefois que le volume V étant proportionnel au rayon de tel que :  $V \sim R^3$ , il faudrait des milliers de petites gouttes pour obtenir un volume de l'ordre de grandeur que nous obtenons. Il est donc cohérent de trouver des valeurs inférieures à la teneur initiale, bien que celles-ci soient proches.



## ii. Distribution en volume et densité surfacique des objets

La Figure 111 présente les distributions des objets (gouttes et porosité) selon l'axe Z pour les échantillons contenant de l'huile.

Les résultats des échantillons 3a, 3b, 4a et 4b montrent que le nombre de goutte est plus grand au voisinage des surfaces (haute et basse) mais que globalement, par rapport au nombre total de goutte, les dispersions sont aléatoires et homogènes dans les échantillons le long de l'axe Z.

Le volume moyen des gouttes augmente (rayon augmente) dans les échantillons 3a, 3b et 4b pour des plans  $Z_p$  proches de la surface de la boîte, ce qui traduit un phénomène de crémage. Pour l'échantillon 4a (15 %<sub>v/v</sub> d'huile), le volume moyen d'huile est reparti aléatoirement dans la pâte de ciment. Nous pouvons observer une meilleure dispersion de l'huile, caractérisée par une augmentation du nombre de gouttes et une diminution de leur taille.

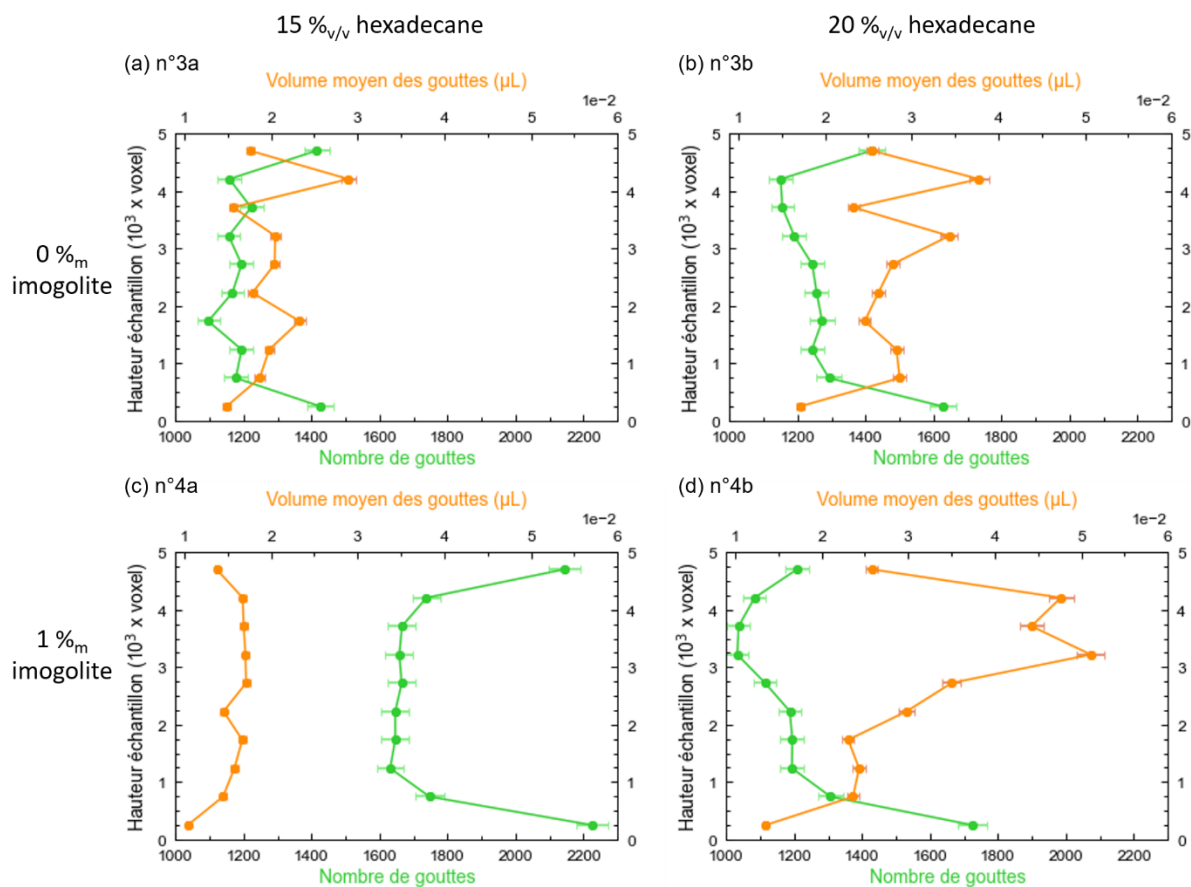


Figure 111 : Distribution selon l'axe Z (hauteur de l'échantillon), du nombre de gouttes et du volume moyen du groupe de gouttes contenu dans un plan de coupe  $Z_p$ . 0 et 5 sont les positions du fond et de la surface de l'échantillon, respectivement. (a) n°3a, (b) n°3b, (c) n°4a, et (d) n°4b. (Méthode 2)

La Figure 112 présente les distributions des objets selon les XY (du centre de la boîte jusqu'à ses bords) pour les échantillons contenant de l'huile.

Les analyses des densités surfaciques montrent pour les pâtes de ciment 3a et 3b que le nombre de goutte par unité de surface est homogène au milieu des échantillons. Sur les zones proches des bords de la boîte, la densité surfacique augmente dans les échantillons. Pour ces mêmes échantillons, le volume moyen des gouttes dans chaque plan est plus petit au centre du matériau et plus grand au

niveau des bords. Cette tendance sur le volume moyen est similaire pour l'échantillon 4a. En revanche, pour cet échantillon, la densité surfacique est plus importante pour des gouttes proches du centre de l'échantillon et elle diminue à mesure que l'on se rapproche des bords. Il y'aurait donc un effet centrifuge lié à l'effort fourni par la pale d'agitation (vortex) qui projette les gouttes vers les bords de l'échantillon. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité de la pâte cimentaire lorsqu'il y'a plus d'huile. Pour l'échantillon 4b, le nombre de goutte par unité de surface est homogène dans les plans XY. Le volume des gouttes augmente progressivement du centre vers les bords, ce qui signifie que les gouttes ont un volume moins important au centre de l'échantillon et plus grand aux extrémités.

Ces répartitions ont aussi été réalisées pour des coupes de 5 et 15 plans dans les échantillons afin de mettre en évidence la sensibilité du calcul de distribution en fonction du nombre d'objet (*i.e* gouttes d'huile et d'air). Elles sont présentées à l'annexe A.7 et ne montrent pas de distributions différentes.

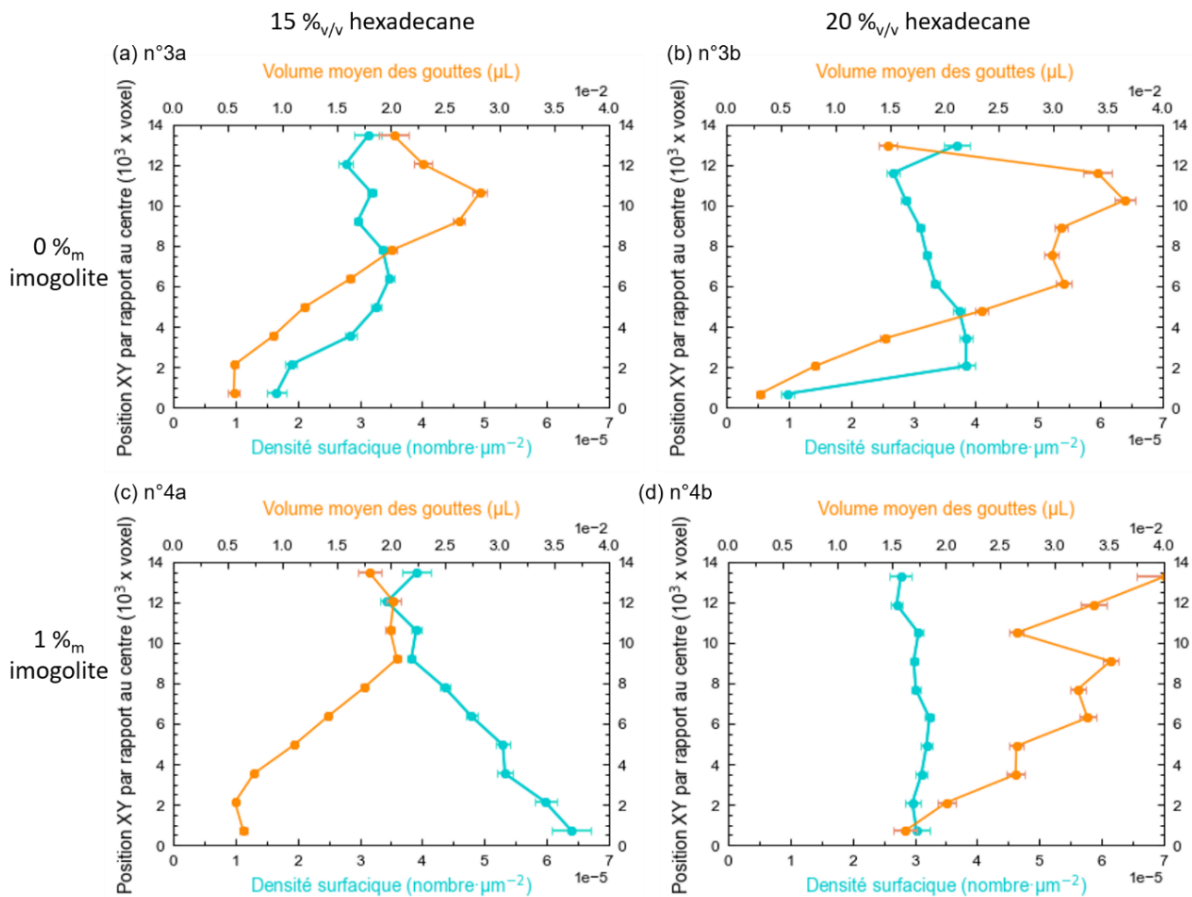


Figure 112 : Distribution selon les axes XY correspondant à la dispersion du centre de l'échantillon vers les bords, du nombre de gouttes par unité de surface et du volume moyen du groupe de gouttes contenu dans un plan de coupe. 0 et 14 sont les positions du centre et du bord de l'échantillon, respectivement.

(a) n°3a, (b) n°3b, (c) 1 n°4a et (d) n°4b. (Méthode 2)

Des clichés de ces mêmes dispersions représentées dans l'ensemble du volume du matériau (Figure 113) sont cohérents avec les résultats de distribution des gouttes d'huile déterminée sur un volume donnée (boîte)

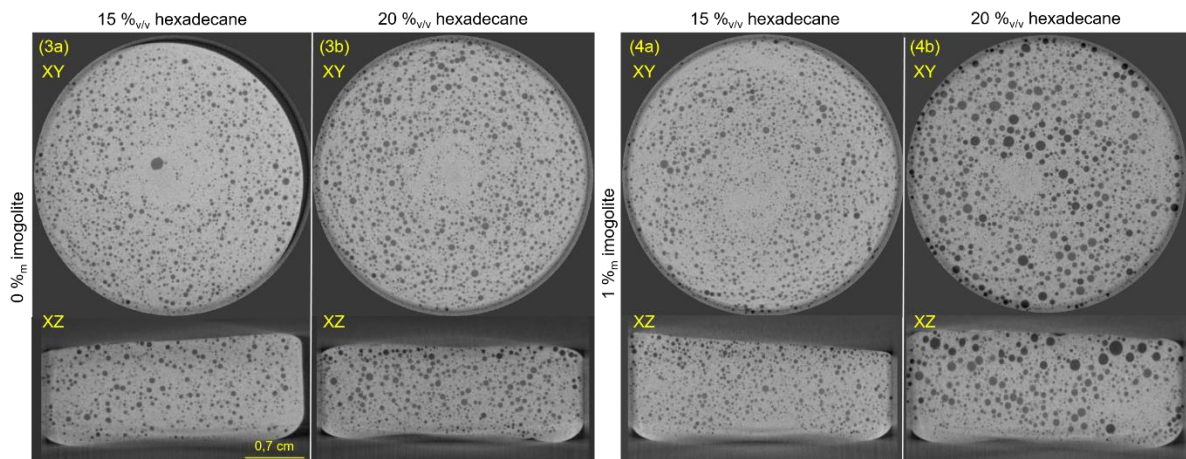


Figure 113 : Clichés de pâtes cimentaires selon les plans XY et Z formulées selon la méthode 2.

### c. Bilan de la dispersion de l'hexadecane dans les matrices cimentaires

La concentration des gouttes d'huile selon l'axe Z (hauteur de l'échantillon) est distribuée de manière homogène. En revanche, les résultats révèlent une augmentation du volume moyen des gouttes à l'approche de la surface de l'échantillon. Cette tendance peut résulter du crémage des gouttes. Nous avons montré dans les résultats précédents (page 171) que lorsque nous arrêtons l'agitation des pâtes de ciment contenant de l'huile, une partie est libérée en surface et une autre reste bloquée par la viscosité de cette pâte dont certaines gouttes migrent probablement en surface. Cependant après 28 jours d'hydratation de la pâte cimentaire, il n'y a plus de ressuage de l'huile, donc l'excédent est aspiré par capillarité dans le bloc cimentaire durci. Cette l'huile imprégnée, ne participe pas à la formation des gouttes d'huile, et n'est donc pas visible par tomographie X.

Selon l'axe XY (centre de la matrice vers les bords), deux tendances sont observées. Pour 15 % volumique d'huile : (Figure 113)

- sans imogolites (3a) : les gouttes d'huile sont positionnées vers les bords de l'échantillon en raison du vortex de la pale d'agitation qui envoient les gouttes vers l'extérieur ;
- avec imogolites (4a) : les gouttes sont dispersées en plus grand nombre par unité de surface, aux bords et au centre de l'échantillon. Le centre contient des gouttes de plus petites tailles.

Pour 20 % volumique d'huile :

- sans imogolites (3b), les gouttes sont aussi envoyées vers l'extérieur mais la quantité ajoutée d'huile étant plus importante que les échantillons n°3 (15 %<sub>v/v</sub>), l'huile se retrouve aussi dispersée dans le centre de la pâte cimentaire ;
- avec imogolites (4b), les gouttes sont positionnées aléatoirement selon l'axe XY.

Dans les expériences d'incorporation de l'huile dans une matrice cimentaire, l'imogolite ne modifie pas significativement le volume des gouttes, leurs nombres de leurs localisations. Nous pouvons observer pour une distribution en fonction de la hauteur Z (Figure 111) qu'en présence d'imogolite hybride, le volume moyen des gouttes d'huile est légèrement plus grand ( $\sim 4 \times 10^{-2} \mu\text{L}$ , soit un rayon de 212  $\mu\text{m}$ ) que sans nanomatériaux ( $\sim 3 \times 10^{-2} \mu\text{L}$ , soit un rayon 192  $\mu\text{m}$ ). Toutefois, pour une distribution en fonction de la position radiale XY, le volume des gouttes est similaire pour de mêmes ajouts d'hexadecane. Pour une teneur de 15 %<sub>v/v</sub>, le volume moyen est de  $\sim 2 \times 10^{-2} \mu\text{L}$ , contre  $\sim 3 \times 10^{-2} \mu\text{L}$

pour un ajout de 20 %<sub>v/v</sub>. La distribution des gouttes avec et sans imogolites est aléatoire, il n'y a pas d'effet de stabilisation par l'imogolite qui permettrait une dispersion définie et contrôlée.

L'observation des échantillons après préparation montrent qu'il y'a du crémage. Cette information n'est pas déductible des quantités d'huile déterminées par microtomographie X car nous considérons un modèle défini cubique ne prenant pas en compte l'intégralité de la matrice cimentaire. En revanche, l'allure des profils en Z est compatible avec un scénario de crémage significatif. Le modèle cubique permet de s'affranchir des effets de bords, de la porosité connectée extérieure et des aspérités de surface des blocs cimentaires (non plan). Qu'en est-il si le volume des gouttes d'huile est étudié dans l'intégralité la pâte de ciment ?

#### d. Détermination du volume en prenant en compte tout le bloc cimentaire

Lorsqu'on considère l'intégralité de l'échantillon et non la boîte cubique au sein de l'échantillon, le volume des gouttes d'huile dans la pâte par rapport au volume total peut être obtenu par tomographie X moyennant des ajustements. Cependant, en raison de la porosité de surface de la pâte de ciment connectée à l'air et à la morphologie non plane du bloc cimentaire, nous ne pouvons pas étudier les distributions à l'échelle de l'ensemble du bloc cimentaire. Les volumes répertoriés dans le Tableau 32. mettent en évidence que moins de la moitié de l'huile est présente dans la pâte sous forme de goutte ; autrement dit, une grande fraction volumique d'huile est rejetée après le mélange de la pâte. En comparaison avec l'étude sur une portion cubique au sein de l'échantillon, le résultat est différent car nous avons trouvé des teneurs volumiques d'huile expérimentales proches de celles initiales. De plus, nous avons mis en évidence une dispersion aléatoire des gouttes d'huile au sein de l'échantillon, accompagnée d'un léger crémage des gouttes proche de la surface de la boîte modèle. Le crémage est confirmé avec ces nouvelles mesures du volume.

Tableau 32 : Estimation du volume des gouttes d'huile dans la pâte de ciment à 28 jours d'hydratation (méthode 2).

Échantillon	3a	3b	4a	4b
Volume des gouttes d'huile dans la pâte (ml)	0,487	0,71	0,71	0,58
Volume initial ajouté (ml)	1,439	1,908	1,435	1,904
% huile incorporée dans la pâte sous forme de goutte	34 %	37 %	49 %	31 %

## V. Discussion et conclusions

Nous avons étudié la capacité d'incorporation de l'hexadecane au sein d'une matrice cimentaire Portland de type CEM I selon quatre procédés de formulation. Pour aider et améliorer l'incorporation, l'imogolite hybride a été utilisée. Son rôle est d'une part de stabiliser une faible partie de l'huile au sein de sa cavité hydrophobe, mais aussi de modifier les propriétés interfaciales et rhéologiques entre l'huile et le ciment, notamment par le biais des effets de Pickering.

Un des principaux résultats est qu'il est possible d'incorporer totalement de grandes fractions

volumiques d'hexadecane :

- jusqu'à 30 et 40 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans une pâte cimentaire à 0 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (E/C 0,4 et 0,5 respectivement) ;
- jusqu'à 30 et 35 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans une pâte cimentaire à 1 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (E/C 0,4 et 0,5 respectivement) ;
- jusqu'à 20 et 35 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans une pâte cimentaire à 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (E/C 0,4 et 0,5 respectivement) ;
- jusqu'à 10 et 25 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane dans une pâte cimentaire à 10 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride (E/C 0,4 et 0,5 respectivement).

Ce premier résultat répond à un des objectifs de l'étude qui était de piéger des fractions volumiques d'huile supérieures à 20%<sub>v/v</sub>. L'autre résultat principal est que la présence de l'imogolite hybride dans la pâte de ciment diminue la quantité d'huile incorporée alors que la distribution des gouttes au sein de la pâte cimentaire n'est pas impactée. Nous avons donc cherché à répondre à plusieurs questions ouvertes par ces résultats.

- **Quel est le processus à l'origine de l'incorporation de l'huile dans une pâte cimentaire poreuse dans le cas de la méthode 2 ?**

L'incorporation de l'huile dans une pâte de ciment est illustrée sur la Figure 114.

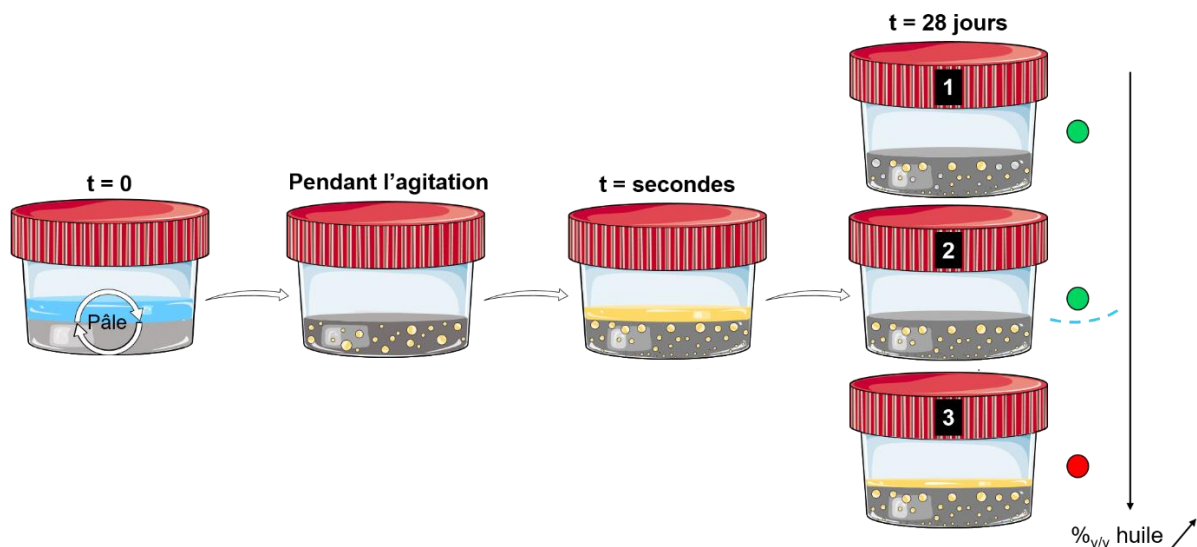


Figure 114 : Représentation de la dispersion de l'huile au cours de l'hydratation (Méthode 2).

Tout d'abord, à l'instant  $t=0$ , les poudres anhydres de ciment et d'imogolite sont mélangées à l'hexadecane, ce qui permet d'obtenir une pâte grasse homogène. Celle-ci est ensuite mélangée avec l'eau. Lors de l'agitation, le système est homogène, la dispersion de l'huile est assurée par l'énergie fournie par la pale d'agitation. Les résultats de microtomographie montrent que la distribution en taille des gouttes est contrôlée par l'agitation. En revanche, quand l'agitation se termine à  $t = 0$  seconde, le système devient biphasique, certaines gouttes sont bloquées par la pâte de ciment et les gouttes les plus grosses migrent en surface libérant une couche d'huile surnageante. L'huile et le ciment ne présentent pas de compatibilité évidente, en raison de la nature hydrophile des phases cimentaires anhydres. Par conséquent, l'ajout de l'eau à une pâte contenant de l'huile induit un phénomène de

démouillage partiel de l'huile, ce qui explique la démixtion observée. La présence de ressuage n'est donc pas surprenante et pourrait également résulter d'une différence de viscosité entre le ciment et l'huile qui limite les capacités de mélange sur des instants variables en fonction de la fraction volumique d'huile. Après 28 jours d'hydratation, trois scénarios sont possibles en fonction de la fraction volumique d'huile initiale, telle que représenté sur la Figure 115 par trois points distincts.

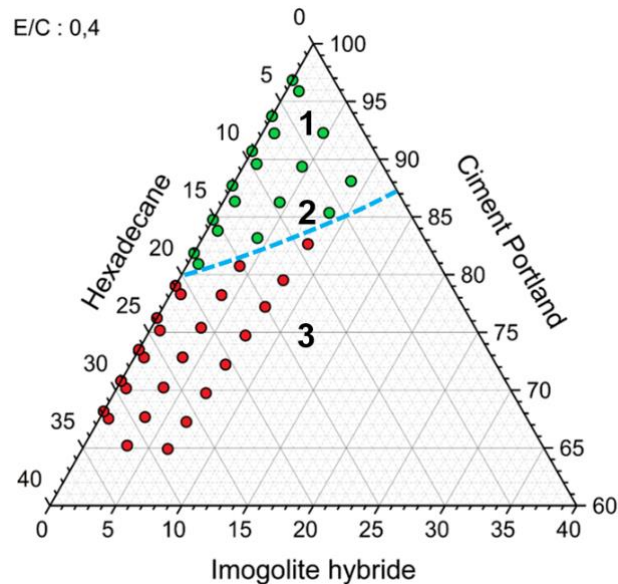


Figure 115 : Diagramme de phase méthode 2 de l'incorporation d'hexadecane dans une pâte de ciment.  
Trois points sont positions afin de représenter trois scénarios d'incorporation.

Cas 1 : La fraction volumique d'huile ajoutée est en-deçà de la limite d'incorporation de l'huile sur le diagramme de phase (Figure 115).

Le volume poreux est plus grand que la quantité d'huile. Lors du mélange avec l'huile, une partie de l'hexadecane est dispersée et immobilisée sous forme de goutte dans la pâte de ciment, tandis que l'autre partie constitue le surnageant. Cette partie surnageante est progressivement incorporée à la pâte de ciment par des effets de capillarité au fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation et donc de la formation du réseau poreux (Chapitre 1, page 64).<sup>399</sup> Cette pénétration progressive dans une pâte cimentaire durcie est montrée sur la Figure 101. Cette imprégnation de l'huile est aussi visible sur la Figure 116. Une coupe en XY d'une pâte de ciment est représentée dans laquelle une goutte bicolore noire et grise apparaît. Cet aspect bicolore suggère que les gouttes initialement remplies d'huile se sont partiellement vidées pour aller dans la microporosité du ciment et laisser place à de l'air. Ainsi, l'hydratation et la consolidation du matériau cimentaire permet la formation de porosité et donc la pénétration de l'huile surnageante dans la porosité. Une partie de l'huile piégée dans les gouttes peut également être aspirée dans la microporosité du ciment et dans des pores capillaires de plus petite taille, en accord avec la loi de Laplace. Ce phénomène laisse apparaître des macropores vides, en particulier lorsque la fraction volumique d'huile est faible, ce qui explique l'absence de ressuage.

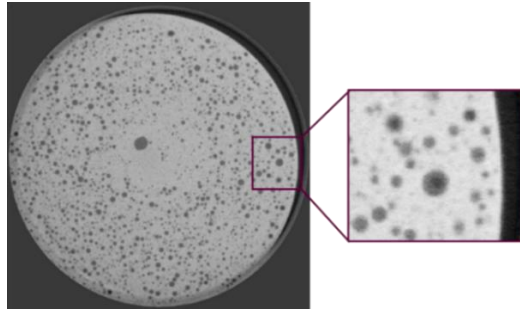


Figure 116 : Coupes dans le plan XY de la pâte de ciment 3a (15 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane). (Méthode 2)

Cas 2 : La fraction volumique d'huile ajoutée est à la limite d'incorporation de l'huile sur le diagramme de phase (Figure 115).

Le volume poreux contient assez d'espace pour accueillir toute l'huile. Il n'y a donc pas de ressuage. Une partie de l'huile est sous forme de goutte bloquée dans la pâte de ciment, tandis que l'autre a été aspirée par capillarité dans la porosité du matériau au cours de l'hydratation. Cette huile infiltrée ne forme pas de goutte et n'est donc pas visible sur les radiographies de tomographie-X.

Cas 3 : La fraction volumique d'huile ajoutée est au-delà la limite d'incorporation de l'huile (Figure 115).

Le volume poreux est inférieur à la quantité d'huile initiale. Une partie de l'huile restera en surface sous forme d'un surnageant, tandis que le maximum d'huile aura pénétré dans le matériau, comblant la microporosité accessible.

Ces scénarios sont cohérents avec un modèle de Powers adapté dans lequel, l'hexadecane est ajouté comme constituant supplémentaire inerte à la chimie des ciments. Dans l'état de l'art (Chapitre 1, page 65), nous avons présenté le modèle de Powers pour une pâte de ciment Portland CEM I qui décrit l'évolution des fractions volumiques du ciment anhydre, des hydrates, de l'eau et de la porosité au cours de l'hydratation.<sup>59,248</sup> Pour rappel, ce modèle met en évidence une diminution des volumes des matières premières (eau et ciment anhydre) au profit d'une augmentation des phases hydratées et de la porosité au cours de l'hydratation. Ainsi, un diagramme de Powers adapté incluant l'huile est construit afin d'identifier si le volume poreux formé au cours de l'hydratation est suffisamment grand pour accueillir l'huile ressue. Il s'agit d'un modèle qualitatif utilisé pour illustrer les phénomènes. Une approche quantitative nécessiterait des expériences complémentaires afin de valider les différents paramètres. Les calculs pour permettre la construction du modèle sont recensés dans l'annexe A.8. Pour simplifier le diagramme le C<sub>3</sub>S est sélectionné en tant que composé cimentaire afin d'obtenir une masse molaire et une densité cohérente avec la littérature. Ainsi, les phases hydratées sont les C-S-H et la portlandite (notée CH). Le rapport E/C est de 0,4 et les fractions volumiques d'hexadecane sont de  $\Phi = 10$  et 20 %<sub>v/v</sub>. Une représentation de ce modèle incorporant l'huile est présentée sur la Figure 117. La zone orange et la zone jaune encadrée en tirets correspondent respectivement :

- à l'huile présente sous forme de goutte bloquée dans la viscosité de la pâte de ciment. La proportion s'élève à environ 40 % en volume, comme déterminé en moyennant les taux moyens d'incorporation d'huile des échantillons 4a et 4b, comme présente dans la partie IV.5.d, page 187.
- à l'huile rejetée hors de la pâte cimentaire après le mélange.

Au début de l'hydratation, une partie de l'hexadecane est piégée sous forme de gouttelettes dans la pâte cimentaire et l'autre partie est rejetée en surface. Lors de l'avancement de l'hydratation, les gouttelettes d'hexadecane sont toujours immobilisées dans la pâte cimentaire durcie et en parallèle de la prise, la porosité se crée. Nous avons montré (page 168) que l'huile peut mouiller la pâte et qu'elle peut pénétrer dans la porosité du matériau par capillarité. L'huile résiduelle en surface est donc aspirée dans la pâte une fois durcie comme illustrée par la zone jaune en tirets. Sur la Figure 117 a, pour un avancement de l'hydratation tel que  $\alpha = 1$ , l'huile en surface se retrouve à l'intérieur de la microporosité créée lors de l'hydratation. En effet, si le volume poreux formé est suffisant alors aucun ressuage d'huile ne se produira après 28 jours, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 117 b, où une partie de l'huile en surface s'infiltre dans la microporosité et l'huile excédentaire constitue une surface surnageante. Ainsi, la capacité de l'huile à pénétrer dans les pores est une manière indirecte d'introduire plus d'huile dans une matrice cimentaire. De plus, une augmentation du volume total des pores serait aussi une alternative à condition que les propriétés mécaniques soient conservées. Ce modèle montre qu'il n'est pas possible d'incorporer 20 % volume d'huile, alors que nos résultats démontrent le contraire. Cette différence provient de la matrice cimentaire qui dans le cas du modèle de Powers modifié est du silicate tricalcique, alors que les pâtes de ciment expérimentales ont été préparées à partir de ciment Portland CEM I. Ainsi, les hydrates précipités et le taux de porosité formé peuvent varier.

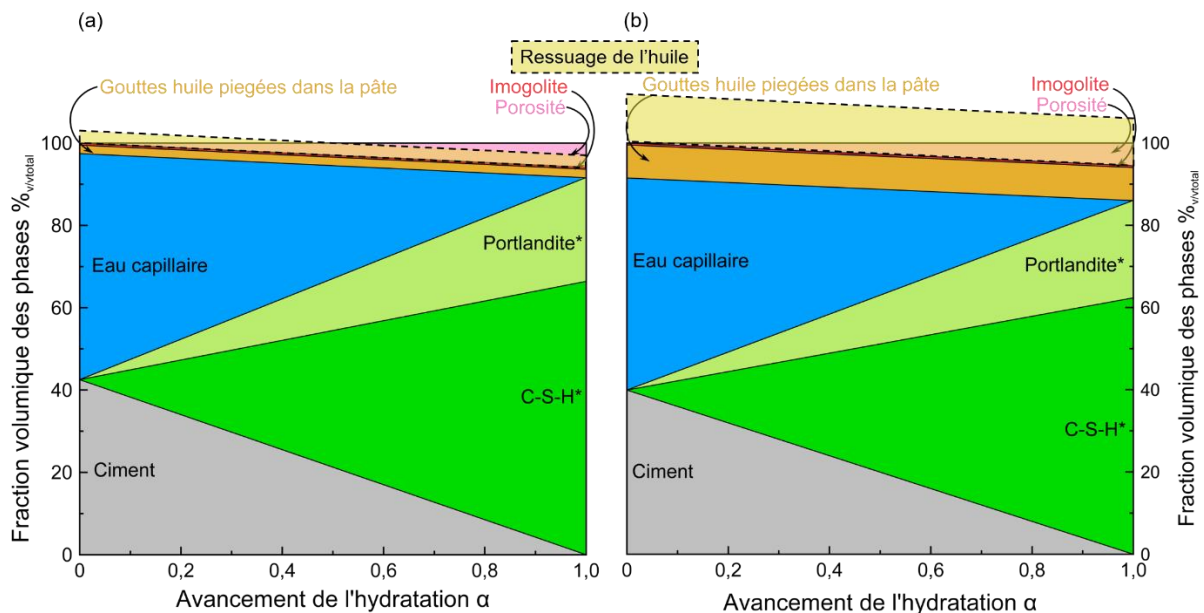


Figure 117 : Évolution des phases au cours de l'hydratation d'un ciment silicate tricalcique ( $C_3S$ ) selon un modèle adapté de Powers. La fraction volumique d'huile ajoutée est (a) suffisante pour incorporer toute l'huile (b) en excès. \*eau liée aux hydrates

Néanmoins, ce modèle adapté de Powers n'a pas été vérifié pour toutes les méthodes de préparation, signifiant que l'ordre de mélange a une influence sur l'hydratation du ciment et donc potentiellement sur la formation de porosité. De plus, ce modèle ne prend pas en compte la contribution de l'imogolite hybride qui semble être défavorable à l'incorporation de l'huile. En effet, si les imogolites contribuent à la diminution du volume poreux de la pâte de ciment, cela signifie qu'une grande fraction volumique d'huile ne pourra plus pénétrer dans la matrice cimentaire durcie avec pour conséquence une



incorporation incomplète. Les diagrammes de phase (page 175, Figure 105 et Figure 106) ont montré que l'augmentation de la proportion d'imogolite à 1, 5 et 10 %<sub>m</sub> conduisait à une diminution du volume disponible pour incorporer et immobiliser l'huile dans la pâte de ciment. Comment interpréter cet effet ?

➤ **Quel est l'effet de l'imogolite hybride sur l'incorporation de l'huile ?**

L'ajout des imogolites ne semble pas favoriser l'incorporation de l'huile, nous pouvons relever trois propositions de réponse possibles :

Proposition 1 : Les imogolites modifient les propriétés du mélange des pâtes cimentaires de ciment, en particulier dans le cas de l'ajout d'une émulsion hexadecane/eau/imogolite. L'affinité de l'imogolite pour l'eau semble réduire la quantité d'eau disponible pour hydrater le ciment Portland impactant l'ouvrabilité de la pâte cimentaire, ce qui a été vérifié lorsque les quatre méthodes de préparation ont été testées afin d'incorporer 20 %<sub>v/v</sub> d'hexadecane. En particulier, les pâtes préparées selon deux méthodes (la n°1 et la n°4) basées sur l'incorporation d'une émulsion dans une pâte de ciment ou dans la poudre anhydre cimentaire ont manqué de fluidité, rendant pour un cas, le mélange impossible. Ce manque de fluidité résulte de la formulation des émulsions. En effet, nous avons montré dans le chapitre 2, que les émulsions forment un gel qui induit une augmentation de la viscosité du matériau modifiant les propriétés du mélange et limitant la dispersion de l'huile dans la pâte de ciment.

Proposition 2 : Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence que l'imogolite est difficilement stabilisée à pH basique (12,5) sur des temps longs. Son incorporation dans la pâte de ciment peut donc conduire à sa destruction partielle. Elle ne peut ainsi plus assurer son rôle de stabilisateur des gouttes d'huile par la cavité hydrophobe, par conséquent, une quantité d'huile non stabilisée est libérée dans la pâte de ciment.

Proposition 3 : L'effet chimique de l'interaction des imogolites sur le ciment dans la proposition 2 pourrait avoir deux conséquences :

- Nous savons, avec les résultats du chapitre 3, que l'hydratation de la pâte de ciment est perturbée durant plusieurs jours en présence d'imogolite hybride. Une hypothèse pour expliquer l'incorporation de moins d'huile avec les imogolites hybride, serait que l'imogolite hybride favorise la formation de phases qui contiennent plus d'eau liée au détriment de l'eau capillaire qui forme en grande partie le volume poreux. De plus, les expériences de mouillage du ciment anhydre (page 166) ont montré que la suspension aqueuse d'imogolite hybride (page 166) gélifie au contact de la matrice cimentaire en raison d'une différence de pH. Cette gélification piège de l'eau, ainsi, l'ajout d'imogolite réduit la quantité d'eau capillaire disponible pour hydrater la pâte de ciment.<sup>38</sup> Ainsi, la réactivité des imogolites retarde et inhibe potentiellement l'apparition et ou la formation du volume poreux après autodessiccation de la pâte de ciment. Moins de porosité serait créée, l'huile pénètre moins par manque de volume poreux.
- Nous pouvons également nous référer aux expériences de caractérisation de la solution interstitielle des pâtes de ciment C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite par ICP-AES à différentes échéances d'hydratation. La collecte de la fraction liquide est effectuée à l'aide d'une presse hydraulique lorsque la pâte est encore fraîche. En revanche, une fois qu'elle a pris en masse, le solide est

dispersé dans de l'eau selon un rapport liquide/solide de 1:1. Pour ces expériences, les pâtes cimentaires étaient manipulables jusqu'à 4 jours d'hydratation, ce qui indique que le ciment est encore à l'état frais en raison du retard d'hydratation induit par les imogolites hybrides. Ainsi, sous l'effet de la gravité, le matériau subit un léger tassement, ce qui entraîne la réduction de la seule phase compressible, à savoir le vide, et donc une diminution de la porosité. Par conséquent, si les imogolites retardent la solidification du ciment, celui-ci présentera moins de porosité, ce qui signifie qu'il y aura moins d'espace disponible pour accueillir de l'huile.

Nous pouvons observer un nombre de macropores inférieur dans une pâte contenant de l'imogolite par rapport à une pâte de ciment de référence (Figure 110), ainsi, la présence des nanotubes d'imogolite hybride semble induire un déficit en porosité et est donc défavorable pour encapsuler l'huile. Le rôle de l'imogolite hybride dans la stabilisation et la dispersion de l'hexadécane au sein d'une pâte cimentaire démontre un effet négatif des nanotubes. En effet, à mesure que la proportion d'imogolite augmente, la quantité d'huile encapsulée diminue de manière quantitative. Néanmoins, un domaine de formulation acceptable (E/C : 0,4 et 0,5) et une méthode de mélange ont été identifiés, permettant d'incorporer 20 %<sub>ov/v</sub> d'hexadécane et respectant les critères définis en début de chapitre (page 153).

Malgré la déstabilisation du nanotube en milieu alcalin, les groupements Si-CH<sub>3</sub> de l'imogolite sont toujours présents et peuvent s'insérer à la surface des hydrates cimentaire pour former des points d'accroche hydrophobes aux molécules organiques. Ils pourraient également être bénéfique sur la rétention des radionucléides dans les déchets LOR. Cependant, l'influence de l'imogolite sur ce point nécessiterait d'être approfondi et clairement identifié.



---

# Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de contribuer à la recherche d'une solution pour le conditionnement des déchets LOR sans filière d'élimination opérationnelle. Dans ce but, nous avons exploré l'effet de l'incorporation d'une nanoargile tubulaire hybride (l'imogolite méthylée) pour immobiliser l'hexadécane, utilisée comme huile modèle, dans une matrice cimentaire de type Portland CEM I ou de son composant principal, le silicate tricalcique ( $C_3S$ ). L'imogolite hybride a été choisie pour deux propriétés particulières. Tout d'abord, elle combine deux surfaces interne/externe aux propriétés contrastées hydrophobe à l'intérieur et hydrophile à l'extérieur. De plus, les surfaces spécifiques de l'imogolite hybride sont élevées, atteignant  $450$  et  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la structure tubulaire. Cette caractéristique suggère que même de petites quantités ajoutées pourraient avoir des effets observables. En effet, la surface spécifique développée par une petite quantité en masse d'imogolite hybride sera équivalente à l'interface développée par la phase cimentaire.

Ce projet était basé sur l'idée que l'imogolite hybride pouvait présenter des affinités pour la phase cimentaire et pour la phase huile. Plus précisément, la surface externe de l'imogolite devait être compatible avec les phases cimentaires hydratées, tandis que la surface interne devait pouvoir jouer le rôle de « point d'accroche » pour stabiliser la phase organique à l'interface et à l'intérieur du nanotube. L'objectif, bien que non réglementaire, était d'incorporer  $20 \text{ \%}_{\text{v/v}}$  d'huile dans une matrice cimentaire. Un tel taux d'incorporation devrait permettre d'obtenir un matériau satisfaisant les critères de résistance mécanique tout en limitant le volume de déchets final produit conformément aux exigences établies.<sup>385,400</sup> À l'issue de ce travail, nous sommes parvenus à définir une formulation ainsi que des paramètres de préparation qui permettent d'atteindre cet objectif. En effet, en utilisant un rapport massique eau/ciment (E/C) de  $0,5$  et en ajoutant  $1$  et  $5 \text{ \%}_m$  d'imogolite hybride avec la méthode 2 de préparation basée sur le mouillage de la poudre de ciment, nous parvenons à incorporer plus de  $20 \text{ \%}$  en volume d'huile dans la pâte de ciment. Cependant, si ce seul critère quantitatif d'incorporation est pris en compte, l'effet de l'imogolite hybride est défavorable. En effet, une pâte de ciment sans imogolites hybrides incorpore généralement plus d'huile dans des conditions similaires.

Les mécanismes et les interactions entre les constituants ont donc été étudiés en détail pour comprendre l'influence de l'ajout des imogolites sur la prise de la pâte de ciment et l'incorporation de l'huile dans cette pâte.

Un premier effet de l'imogolite hybride vient de l'affinité entre l'imogolite hybride et une interface eau/huile. Nous avons montré que l'imogolite hybride est capable de stabiliser des émulsions directes huile dans eau à partir d'une concentration minimale de  $0,025 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ . L'interface des gouttes d'huile est stabilisée par un réseau complexe d'imogolites hybride agrégées qui forme un gel dans la phase aqueuse. Ce gel résulte de l'encapsulation de l'huile à l'intérieur de la cavité hydrophobe des imogolites hybrides qui crée une attraction entre les nanotubes. Le gel se forme rapidement à l'interface eau/huile puis il se propage lentement au sein de la phase continue. L'interface gélifiée est « collante » pour les

nanotubes en raison de la présence de l'huile qui progresse dans la phase aqueuse en percolant par l'intérieur des nanotubes au sein du gel. La formation de ce gel contribue ainsi de manière significative à renforcer la résistance mécanique de l'émulsion au fil du temps.<sup>156,267,279,340,341</sup> Cependant les seuils de résistance atteints, de l'ordre de quelques Pascals, sont nettement inférieurs (environ deux ordres de grandeur) aux contraintes mécaniques exercées lors du malaxage d'une pâte de ciment à l'aide d'une pale d'agitation. Par conséquent, le malaxage de la pâte de ciment préparée par addition de poudre de ciment dans l'émulsion entraîne sa rupture conduisant in fine au mélange d'un système biphasique composé d'une pâte de ciment hydratée et d'huile surnageante. L'effet stabilisant de l'imogolite hybride n'a donc qu'une influence limitée sur la distribution des tailles de gouttes d'huile dispersées dans la pâte au cours de sa préparation. En revanche, la formation du gel entre les imogolites hybrides et l'eau semble avoir une influence sur la disponibilité de l'eau. En effet, lorsqu'une émulsion eau/huile stabilisée par les imogolites hybrides se forme avant le début de l'hydratation, un comportement rhéologique similaire à celui d'une pâte de ciment avec un rapport E/C réduit est identifié. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité de la pâte et une difficulté de mélange. Dans l'ensemble, les diverses méthodes d'incorporation d'huile dans la matrice cimentaire révèlent que la manière dont l'huile est immobilisée semble être influencée principalement par l'ordre d'introduction des composés. La présence des imogolites hybrides semble seulement limiter la quantité d'hexadécane incorporée. La méthode la plus efficace, d'un point de vue de l'incorporation de l'huile, (méthode 2) consiste à mouiller préalablement les poudres anhydres (ciment et imogolite) avec l'huile, puis à ajouter l'eau en dernier, ce qui doit minimiser la formation de ce gel interfacial et dans la phase aqueuse.

La dispersion de l'huile dans la pâte de ciment est donc essentiellement contrôlée par l'énergie fournie par la pale d'agitation pendant la préparation. L'examen par microtomographie aux rayons X révèle que la distribution des tailles de gouttes d'huile dans le ciment durci après le durcissement est quasiment indépendante de la concentration en imogolite hybride. Cependant, l'observation de la pâte au cours de l'hydratation et la quantification du volume des gouttes d'huile piégées dans la pâte de ciment montrent que près de la moitié de l'huile est immobilisée sous forme de goutte dans le matériau solidifié. L'autre partie de l'huile crèmera et forme une surface surnageante quelques secondes après l'arrêt de l'agitation de la pâte. Le phénomène de crémage de l'huile en fin de mélange est confirmé par l'analyse de la répartition des tailles de gouttes d'huile selon l'axe vertical (axe Z) dans la matrice cimentaire par microtomographie X. En effet, les gouttes les plus volumineuses sont systématiquement positionnées en haut de l'échantillon. Cette remontée a donc été figée rapidement après la fin de l'agitation en raison de l'augmentation de la viscosité de la pâte au repos. Le surnageant observé, persiste pendant plusieurs jours, néanmoins, des observations ont révélé qu'il n'indique pas nécessairement une incorporation incomplète de l'huile après plusieurs jours de prise. En effet, à 28 jours d'hydratation, en fonction de la teneur initiale en huile, la fine couche ressuée est partiellement ou totalement imprégnée après la prise du ciment. L'huile surnageante pénètre progressivement par capillarité dans la microporosité de la matrice cimentaire poreuse développée au fur et à mesure de l'hydratation. Il est en effet connu que l'hydratation du ciment conduit à un retrait d'autodessiccation et donc à la formation d'une porosité. Le modèle de Powers permet d'analyser qualitativement sa formation. Une partie de la porosité peut être partiellement compensée par le retrait, la part restante dépend à la fois de la chimie de l'hydratation,

des caractéristiques des phases hydratées, ainsi que de la prise et du développement de la résistance mécanique. Nous avons observé un effet défavorable de l'imogolite hybride sur la quantité maximale d'huile pouvant être incorporée dans la pâte de ciment. L'imogolite hybride réduit le volume poreux nécessaire à l'incorporation de l'huile. Afin de mieux comprendre ce phénomène, l'influence de l'imogolite sur l'hydratation du ciment a été étudiée.

La présence d'imogolite hybride, même à de faibles concentrations massiques ( $> 1 \text{ \%}_m$ ), induit un retard significatif du pic de chaleur mesurée pendant l'hydratation, à la fois pour le Portland CEM I et pour le  $C_3S$ . Deux observations supplémentaires ont pu être notées : (1) Le retard d'hydratation s'accompagne d'un retard de prise du matériau cimentaire. En effet, il a été observé que des pâtes de ciment contenant des imogolites en cours d'hydratation pouvaient être pressées pour extraire la solution interstitielle jusqu'à 4 jours, contrairement à une pâte standard où cela est impossible après 24 heures. Le retard de prise du matériau en présence d'imogolite hybride pourrait favoriser une contraction plus importante, puisque le matériau à l'état frais est plus susceptible de se compacter sous l'effet de la gravité et donc d'expulser la seule composante compressible : l'air. Aucune expérience spécifique n'a été réalisée en ce sens, cependant une observation qualitative révèle que, en maintenant toutes les paramètres constants, les blocs de ciment ayant une concentration plus élevée en imogolite présentent un volume plus petit. Cette observation suggère qu'un premier effet de nature "physique" pourrait être responsable de la réduction de la porosité. De plus, les quantifications par Rietveld, révèlent que la proportion massique de Portlandite formée, diminue d'un rapport 2 en comparaison avec un témoin sans imogolite. On trouve ainsi, une proportion de  $12 \text{ \%}_m$  contre  $25$  et  $29 \text{ \%}_m$  pour les travaux de Lafond et Kangni-Foli.<sup>370,401</sup> Cette diminution de la Portlandite entraîne donc une augmentation de la teneur massique des hydrates de type CSH. Ce qui peut modifier et affiner le réseau poreux en réduisant la porosité du matériau cimentaire. Cette réduction de la porosité pourrait être une hypothèse quant à l'effet défavorable de l'imogolite sur l'incorporation de l'huile dans la pâte de ciment, puisque celle-ci dépendrait de la porosité désaturée disponible. Pour une analyse plus approfondie, des mesures de porosimétrie pourraient compléter ces observations et hypothèses. Cela permettrait d'évaluer le volume poreux des échantillons avec et sans imogolites et d'établir une corrélation avec la teneur en huile incorporée. Ces résultats contribueraient à valider l'hypothèse du modèle de Powers modifié, dans lequel l'huile est immobilisée dans la microporosité du ciment. L'exploration de la création d'une porosité supplémentaire dans le ciment, non connectée, pourrait être envisagée pour incorporer les gouttes d'huile, tout en préservant les propriétés mécaniques au-dessus des seuils minimaux.

(2) Une déstabilisation partielle des nanotubes en milieu cimentaire pendant les premiers temps de l'hydratation a été mise en évidence par l'analyse combinée des caractérisations de calorimétrie, ATG, DRX, RMN et des clichés de microscopie électronique sur des pâtes de ciment contenant des imogolites. Cette désorganisation libère des aluminates présents dans leur structure tubulaire et entraîne la précipitation de phases hydratées telles que des C-A-S-H, qui consomment le calcium issu de la dissolution du  $C_3S$ . Ces phases inhibent les mécanismes de germination et de croissance des C-S-H, conduisant ainsi à un retard dans l'hydratation et la précipitation des hydrates.

La déstabilisation de la structure tubulaire des imogolites hybrides est mise en évidence par des analyses de RMN  $^{29}\text{Si}$  qui révèlent la disparition rapide du pic à  $-42$  ppm, caractéristique de

l'environnement particulier du silicium dans l'imogolite. Le pic diminue au profit d'une raie large à environ  $-55$  ppm. La destruction du nanotube signifie que l'imogolite hybride n'est plus en mesure d'encapsuler l'huile dans sa cavité. Cependant, cette altération ne doit pas avoir d'influence majeure sur le taux d'huile immobilisée dans la pâte de ciment. En effet, environ  $227 \mu\text{l}$  d'hexadécane seulement peuvent être encapsulés dans la cavité interne par gramme d'imogolite hybride. Par exemple, pour une teneur initiale en hexadécane de  $20\%_{\text{v/v}}$ , pour des taux respectifs de 1 ; 5 et  $10\%_{\text{m}}$  d'imogolite hybride, l'encapsulation dans la cavité interne correspond à environ 0,2 ; 1,2 et 2,3  $\%_{\text{v/vtotal}}$  de l'huile totale, respectivement. Seul une faible fraction de l'huile est piégée dans la cavité interne de l'imogolite. Par ailleurs, la déstabilisation du nanotube pourrait être associée à une transformation, par exemple sous forme de plaquette, de particule demi-sphérique ou autre. Les analyses de RMN  $^{29}\text{Si}$  montrent que la liaison forte Si-CH<sub>3</sub> est toujours présente dans les nouvelles phases hydratées formées. Les spectres 2D de RMN ( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ ) suggèrent que ces groupements sont connectés à un proton qui polarise et appartient à la structure des C-S-H/C-A-S-H selon une position Q2 (*i.e* en bout de chaîne du feuillet). Il est donc possible de formuler l'hypothèse que les phases C-S-H/C-A-S-H peuvent incorporer les groupements hydrophobes Si-CH<sub>3</sub> à leurs surfaces (formant un site Trigonal T), ouvrant ainsi la possibilité de faciliter la stabilisation de certaines molécules organiques. Nous n'avons pas eu le temps de mettre en évidence les propriétés qui résultent de cette incorporation hypothétique. Néanmoins, il serait intéressant de comparer l'utilisation d'une nanoparticule hybride à la méthode utilisée par Minet et *al.* qui consiste à ajouter directement un alcoxyde dans la pâte de ciment.<sup>377</sup> Toutefois, la présence de groupements hydrophobes Si-CH<sub>3</sub> (ou Si-R) devrait induire une différence d'affinité avec l'huile. Une évaluation du relargage de l'huile et d'éventuels isotopes radioactifs par des essais de lixiviation et des mesures de la résistance mécanique pour les formulations les plus prometteuses du diagramme de phase pourraient être intéressantes. Nous avons par ailleurs réalisé des tests préliminaires de radiolyse (non présentés dans le manuscrit). Ces tests sont essentiels pour comprendre le comportement de la matrice de conditionnement lorsqu'elle est soumise à des rayonnements ionisants. Si les groupements Si-CH<sub>3</sub> de l'imogolite hybride sont présents à la surface des phases hydratées, cela pourrait favoriser des résultats bénéfiques tels qu'une radio greffage covalent à la surface du matériau. Néanmoins, des conséquences négatives pourraient également se produire dans le cas d'un transfert d'énergie intense vers les phases organiques. Cela pourrait entraîner une augmentation de la radiolyse des huiles et la production de gaz tels que le dihydrogène.

Il n'est pas étonnant que l'imogolite hybride agisse comme additif réactif. Étant essentiellement une interface, le nanotube est sensible aux variations de son environnement physico-chimique. Le milieu cimentaire diffère particulièrement des conditions de synthèse de l'imogolite. Toutefois, le pH basique à lui seul n'explique pas la vitesse de dissolution des phases observée dans la pâte de ciment. En effet, nous avons mis en évidence que la dispersion de l'imogolite dans une solution basique d'hydroxyde de calcium (pH 11,6) reste intacte après 4 jours d'agitation, suggérant que le calcium ne perturbe pas significativement l'imogolite. C'est donc probablement l'augmentation de la teneur en silicium dans ces conditions (milieu alcalin) qui expliquerait la déstabilisation de l'imogolite hybride. Ce phénomène reflète également une évolution naturelle car en présence de silicium, l'imogolite évolue vers des phases plus stables telles que l'halloysite ou la kaolinite. Cette évolution présente un intérêt, car il permet de retarder

---

la prise du matériau et potentiellement de réduire la porosité, ce qui peut être bénéfique pour certaines applications. Dans cette perspective, l'imogolite standard (également appelée imogolite "OH") ou même l'allopmane pourraient être encore plus efficaces.

Finalement, l'utilisation d'une huile modèle de type alcane limite également les effets potentiels des autres solvants plus variés présents dans les mélanges de déchets LOR. De premiers tests préliminaires sur une huile de type TBP (phosphate de tributyle), industriellement problématique en raison de sa nature chimique (groupement phosphate), ont montré que cette huile n'est pas inerte vis-à-vis de l'imogolite hybride. En effet, elle modifie les propriétés de la surface extérieure. Dans certaines conditions ( $\Phi_{\text{TBP}} > 50 \text{ \%}_{\text{v/v}}$ ) des émulsions inverses (eau dans huile) se forment, un phénomène qui n'est jamais observé avec un alcane.

En conclusion, l'imogolite a tenu ses promesses. Même si elle n'offre pas encore de solution à la problématique complexe de l'inertage des déchets LOR, elle montre une réactivité significative au sein des phases cimentaires. Cela ouvre de nombreuses perspectives pour son utilisation en tant qu'additif ou même comme matériau pouzzolanique. Dans ce contexte, l'imogolite présenterait une réactivité significative sans nécessiter de calcination au préalable, ouvrant ainsi la voie pour développer des matériaux présentant une affinité envers les huiles. Afin de garantir une solution durable et conforme aux réglementations de gestion actuelles, il est impératif d'établir des liaisons covalentes entre l'huile et la matrice cimentaire ou les additifs.





---

# Annexes

<b>A.1 Fiche du ciment Portland CEM I 52,2 N CE (PM-ES-CP2 NF) – VICAT .....</b>	<b>203</b>
<b>A.2 Affinement Rietveld.....</b>	<b>203</b>
<b>A.3 Principe de la résonance magnétique nucléaire .....</b>	<b>204</b>
1. RMN $^{29}\text{Si}$ .....	205
2. RMN $^{27}\text{Al}$ : .....	205
<b>A.4 Analyse thermogravimétrique : déconvolution par des gaussiennes.....</b>	<b>205</b>
<b>A.5 Évolution de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation.....</b>	<b>209</b>
1. Logiciel JCHESS et la base de données thermodynamiques CEMDATA 18.....	209
2. Dissolution du $\text{C}_3\text{S}$ .....	210
<b>A.6 Recensement des masses, volumes, rapports massiques des pâtes de ciment préparées dans le Chapitre 4.....</b>	<b>211</b>
<b>A.7 Effet du nombre de plan N de coupe dans les échantillons analysés par microtomographie-X .....</b>	<b>214</b>
1. Axe Z .....	214
2. Distribution selon l'axe XY .....	215
<b>A.8 Détermination du modèle de Powers modifié avec l'huile .....</b>	<b>217</b>



## A.1 Fiche du ciment Portland CEM I 52,2 N CE (PM-ES-CP2 NF) – VICAT

Les caractéristiques du ciment Portland de type CEM I utilisées sont présentées sur la Figure 118.

VICAT		FICHE TECHNIQUE CIMENT		FTSE2.1022 Mise à jour 01/04/10 Page 1/1	
<b>CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF</b> SAINT-EGREVE (38)					
Certificat CE N° 0333-CPD-1002 (EN 197-1 : 2001) Marque NF-Liants Hydrauliques : Certificat N° 10.45 du 31.07.2009 Ciment agréé pour travaux à la mer (NF P15-317 : 2006) Ciment agréé pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates (NF P 15-319 : 2006) Ciment à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint (NF P 15-318 : 2006)					
<b>CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU CLINKER</b>					
C <sub>3</sub> A	: 2,7 %	C <sub>2</sub> S	: 60,7 %	Standard de chaux	: 0,95
C <sub>4</sub> AF	: 14,1 %	C <sub>2</sub> S	: 17,2 %	Module silicique	: 2,56
				Indice alumino-ferrique	: 0,85
<b>CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CIMENT</b>					
Propriétés	Normes d'essais	Moyennes	Valeurs limites		
			CE	NF	
Diamètre médian (Laser)		: 13,2 µm	—	—	
Masse volumique		: 3,20 T/m <sup>3</sup>	—	—	
Début de prise sur pâte pure	NF EN 196-3	: 174 minutes	≥ 40	≥ 60	
Stabilité à chaud	NF EN 196-3	: 1,0 mm	≤ 10	≤ 5,0	
Chaleur d'hydratation à 41h	NF EN 196-9	: 262 J/g	—	—	
Teneur en SO <sub>3</sub>	NF EN 196-2	: 2,25 %	≤ 4,5	≤ 2,5	
Teneur en MgO	NF EN 196-2	: 0,87 %	—	≤ 3,0	
Teneur en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NF EN 196-2	: 3,80 %	—	≤ 8,0	
Perte au feu	NF EN 196-2	: 1,04 %	≤ 5,0	≤ 3,0	
Résidu insoluble	NF EN 196-2	: 0,57 %	≤ 5,0	≤ 0,75	
C <sub>3</sub> A	NF EN 196-2	: 2,67 %	—	≤ 5,0	
C <sub>3</sub> A+0,27 C <sub>2</sub> S	NF EN 196-2	: 19,1 %	—	≤ 23,5	
C <sub>4</sub> AF+2 C <sub>2</sub> A	NF EN 196-2	: 16,7 %	—	≤ 20,0	
Teneur en chlorures	NF EN 196-2	: 0,03 %	≤ 0,10	—	
Teneur en sulfures	NF EN 196-2	: 0,0 %	—	≤ 0,2	
Indice de couleur L*	CIELAB 1976	: 58,0	—	—	
Na <sub>2</sub> O équivalent actif	NF EN 196-2	: 0,46 %	—	—	
Ecart type Na <sub>2</sub> O équivalent actif		: 0,05 %	—	—	
<b>RESISTANCES A LA COMPRESSION SUR MORTIER</b>					
Echéances	Normes d'essais	Moyennes	Ecart-type	Valeurs limites	
				CE	NF
2 jours	NF EN 196-1	: 30 MPa	(1,8)	≥ 18	≥ 18
7 jours	NF EN 196-1	: 45 MPa	(2,4)	—	—
28 jours	NF EN 196-1	: 61 MPa	(3,0)	≥ 50	≥ 50
<small>Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes. Le succès des travaux entrepris avec ce ciment sera naturellement sous réserve par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, mise en oeuvre et conservation des mortiers et bétons. Vérifiez que ce ciment est bien adapté à l'usage auquel vous le destinez. Mélangez les produits éventuellement ajoutés au ciment conformément à leur notice. Une sélection d'essais réduits est faite afin de satisfaire à la réglementation européenne sur la teneur en chlore dans les mortiers et bétons.</small>					

Figure 118 : Caractéristiques du ciment Portland CEM I fourni par VICAT.

## A.2 Affinement Rietveld

Les teneurs des constituants cristallins sont calculés dans un premier temps, à partir de l'intensité des pics de chaque phase indexée, incluant le silicium. Dans un second temps, toutes les teneurs sont ramenées à la valeur de référence de silicium ajoutée, qui est de 5 % en masse. Puis les teneurs sont reportés par rapport à la contribution du matériau qui est de 95 %<sub>m</sub>.

Les teneurs des phases non déterminées sont obtenues par l'application d'un facteur x, égal à :

$$x = \frac{\text{quantité affinée}}{\text{quantité de Si théorique}} \times \frac{1}{1 - \text{quantité théorique}}$$

La teneur de chaque phase est multipliée par ce facteur, ce qui donne une quantité de phase amorphe égale à la différence de teneur totale à 100 % par la teneur des phases cristallines. Le Tableau 33 présente les résultats de l'affinement Rietveld sur les pâtes de C<sub>3</sub>S en présence d'imogolite hybride.

*Tableau 33 : Pourcentages massiques calculés par affinements de Rietveld des diffractogrammes des pâtes de ciment formulées à partir de C<sub>3</sub>S + 5 %<sub>m</sub> d'imogolite hybride, avec un ratio E/C : 0,4. Les teneurs massiques sont présentées en fonction du temps d'hydratation des échantillons.*

Durée hydratation	C <sub>3</sub> S (% <sub>m</sub> )	Ca(OH) <sub>2</sub> (% <sub>m</sub> )	AFm (% <sub>m</sub> )	Non déterminé (% <sub>m</sub> )	Total (% <sub>m</sub> )
<b>0 heures</b>	95	0	0	5	100
<b>2 heures ( 0,08 jours)</b>	87	0	0	13	100
<b>6 heures (0,25 jours)</b>	97	0	0	3	100
<b>24 heures (1 jours)</b>	76	0	0	24	100
<b>48 heures (2 jours)</b>	76	0	0	24	100
<b>72 heures (3 jours)</b>	64	0	0	36	100
<b>96 heures (4 jours)</b>	28	10	0	62	100
<b>168 heures (7 jours)</b>	10	12	1	77	100

### A.3 Principe de la résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide est une technique spectroscopique permettant une caractérisation structurale de l'environnement local des atomes. Cette technique utilise l'interaction du moment magnétique du noyau (généralisé par son spin nucléaire) avec le champ magnétique induit par ses voisins auquel s'ajoute un champ magnétique extérieur (effet Zeeman).<sup>402</sup> Le spectromètre est équipé d'une bobine entourant l'échantillon, permettant de contrôler la fréquence (et plus précisément la radio-fréquence, nommé RF, située entre 10 et 1000 MHz) du signal détecté, mais aussi d'exciter les noyaux atomiques sondés, sous la forme d'une impulsion radio-fréquence. La durée de l'impulsion est de l'ordre de la micro seconde (μs). Le signal RMN sonde la réponse des atomes lors d'une impulsion de champ magnétique de radiofréquence, selon une durée typique de quelques milli seconde (ms). Le signal RMN est converti en spectre par une transformée de Fourier. L'information principale apportée par le spectre RMN renseigne sur l'environnement local par des mesures de déplacement

chimique et obtention de sphère de coordination. Indirectement, plusieurs informations sont obtenues, notamment sur les aspects géométriques (distance, angle de liaisons).

## 1. RMN $^{29}\text{Si}$

Le silicium possède plusieurs isotopes, dont le  $^{29}\text{Si}$  de spin  $\frac{1}{2}$  qui est étudié en RMN du solide. C'est un isotope stable et peu abondant naturellement (4,7% molaire). La sensibilité de détection de chaque noyau atomique est principalement définie par le rapport gyromagnétique  $\gamma$  entre le noyau étudié et celui du proton, dans le cas du silicium, le rapport gyromagnétique  $\gamma_{\text{Si}}/\gamma_{\text{H}} = 0,20$  est faible, ainsi, le silicium présente une faible sensibilité en RMN du solide.

## 2. RMN $^{27}\text{Al}$

L'isotope 27 de l'aluminium possède une spin  $5/2$ , il y'a donc une interaction du noyau avec la distribution de charge autour du noyau, c'est l'interaction quadripolaire. L'aluminium a une forte sensibilité de détection, puisque son rapport gyromagnétique est élevé, par conséquent, il sera facilement détectable. Les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  fournissent des informations sur les déplacements chimiques (ppm), ces déplacements chimiques renseignent sur la coordinence des environnements des noyaux atomiques. Il est donc possible de distinguer les environnements tétraédriques, pentaédriques et octaédriques de l'aluminium. Mais la nature quadripolaire du noyau  $^{27}\text{Al}$  rend l'analyse des spectres complexe, cette interaction quadripolaire contribuant à l'élargissement des signaux et rendant impossible l'identification des différentes phases.

La RMN de l'aluminium reste cependant une technique de choix pour analyser la structure des pâtes de ciment incorporant des imogolites hybrides, puisqu'elle permettra de caractériser les silicates d'aluminates et donc d'identifier les produits formés ou consommés au cours de la phase d'hydratation. Ainsi, il est possible. Les conditions relatives aux paramètres opératoires sont données dans la section matériels et méthodes.

## A.4 Analyse thermogravimétrique : déconvolution par des gaussiennes

Les pertes de masse des thermogrammes ont été déterminées avec un modèle de déconvolution par des gaussiennes. Les données du thermogrammes sont d'abord dérivées pour obtenir la DTG et la position des pertes de masse. En fonction de cela, nous pouvons adapter le modèle des gaussiennes pour chaque perte en renseignant trois paramètres : « Q » : Quantité de perte de masse ; « T » : Température de la perte de masse et « S » : Écart type (largeur) de la gaussienne.

Ces trois paramètres sont inclus dans des bornes afin d'ajuster les valeurs des paramètres

Après avoir renseigné les positions et les bornes des paramètres, chaque perte de masse est calculée en fonction du modèle de Gaussienne.

---

Les résultats renseignent sur les valeurs des paramètres ajustés, le pourcentage de perte de masse par rapport à la masse initiale et les paramètres statistiques d'ajustement du modèle.

La Figure 119 présente les déconvolutions pour chaque échéance d'hydratation des pâtes de  $C_3S$  + 5%<sub>m</sub> d'imogolite hybride. Le Tableau 34 reporte les pertes de masse associées à chaque déconvolution et en fonction des événements thermiques, ainsi, certaines pertes de masse sont additionnées car elles représentent la même décomposition.

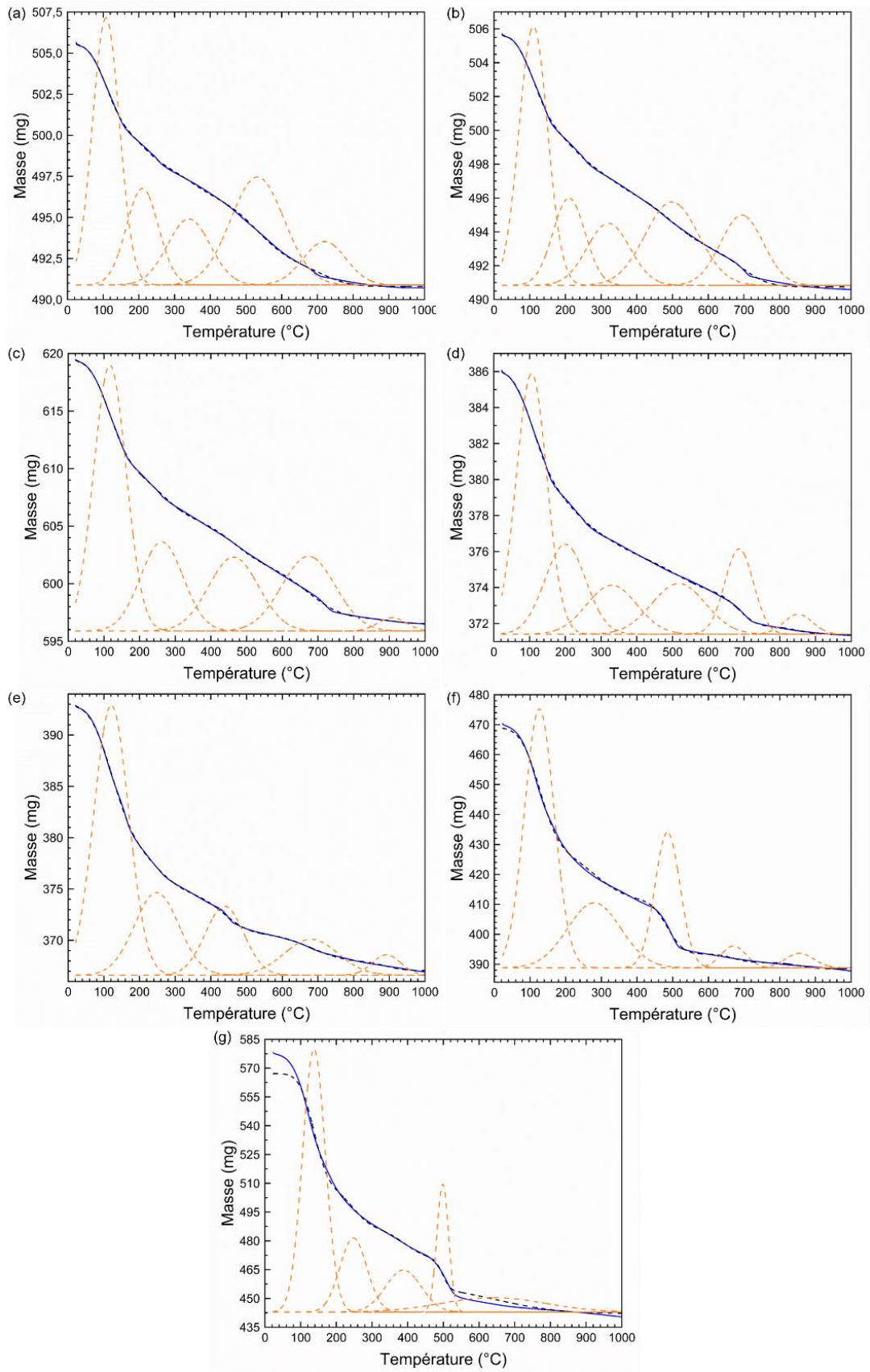


Figure 119 : Déconvolution des thermogrammes des pâtes  $C_3S + 5\%_m$  d'imogolite hybride à différentes durées d'hydratation. (a) 2 h; (b) 6 h; (c) 1 j; (d) 2 j; (e) 3 j; (f) 4 j et (g) 7 j.



Tableau 34 : Indexation des événements thermiques relevés avec les thermogrammes ATG et DTG des pâtes cimentaires C<sub>3</sub>S + 5%<sub>m</sub> d'imogolite hybride.

Hydratation	Événement thermique	Position des pertes de masses	Perte de masse (%)
2 heures Perte masse totale : 3,02 %		96 et 140°C	1,23
		224 et 252 °C	0,42
		372°C	0,30
		482°C	0,30
		566°C	0,5
-----			
6 heures Perte masse totale : 3,04 %		96°C et 142°C	1,25
		224°C et 252°C	0,46
		370°C	0,31
		480°C	0,29
-----			
1 jour Perte masse totale : 3,77 %	Déshydratation (eau faiblement liée et interfoliaire) Déshydroxylation (C-S-H)	103°C et 143°C	1,67
		221°C et 258°C	0,5
		372°C	0,34
		481°C	0,35
-----			
2 jours Perte masse totale : 3,92 %	Déshydroxylation (Portlandite et imogolite) Déméthylation (imogolite) Décarbonatation	100°C et 145°C	1,95
		222°C et 250°C	0,6
		370°C	0,26
		464°C	0,26
		580°C	0,32
-----			
3 jours Perte masse totale : 6,71 %		103°C et 160°C	3,76
		227°C et 254°C	0,86
		365°C	0,47
-----			
4 jours Perte masse totale : 17,8 %		448°C	0,7
		677°C	0,92
		115°C	11,91
-----			
7 jours Perte masse totale : 24,05 %		382°C	1,27
		497°C	3,36
		674°C	1,26
-----			
		122°C	16,49
		389°C	1,88
		511°C	4,16
-----			
		647°C	1,52

## A.5 Évolution de la composition de la solution interstitielle au cours de l'hydratation

### 1. Logiciel JCHESS et la base de données thermodynamiques CEMDATA 18

Le logiciel est JCHESS et la base de données associée est CEMDATA 18, développée par Lothenach et al.<sup>242</sup> JCHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) est un logiciel permettant de simuler l'état d'équilibre des systèmes aqueux complexes à partir d'une large base de données thermodynamiques chimiques (incluant notamment les données sur les ciments). La base de données CEMDATA 18, regroupe plusieurs données expérimentales et propriétés thermodynamiques publiées dans la littérature. Elle a notamment, été développée pour les matériaux solides hydratés dans les systèmes cimentaires et/ou minéraux, comme, les ciments Portland, les aluminates de calcium, les sulfoaluminates de calcium, les ciments mélangés, ainsi que les matériaux activés par les alcalins. Elle regroupe les données thermodynamiques des hydrates de ciment conventionnels tels que le phase C–S–H, les phases AFm, les zéolithes, les hydrogénats, les hydroxydes et les phases anhydres des ciments : C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, etc.<sup>242</sup> Les produits de solubilités des espèces aqueuses et minérales issus des données thermodynamiques de CEMDATA 18 sont conformes à celles répertoriées dans les bases de données de PSI/Nagra 01/01 et 12/07.<sup>403,404</sup>

Les objectifs premiers de JCHESS combiné à la base CEMDATA 18 sont de confirmer les résultats obtenus, notamment à partir des relevés de pH, mais aussi d'évaluer la possible précipitation de différents hydrates cimentaires dans la solution interstitielle.

Pour cela, le logiciel JCHESS se base sur les constantes d'équilibre K des réactifs et les données expérimentales obtenues, à savoir : les concentrations molaires des ions dans la solution interstitielle cimentaire, la température et le pH. À l'issue de la simulation, tous les hydrates cimentaires pouvant être obtenus sont présentés et associés à un indice de saturation. Cet indice de saturation, en fonction de sa valeur, traduit l'équilibre de la phase dans la solution porale, à savoir : sous-saturé, à l'équilibre ou sursaturé. (Équilibres 1 à 4) :

Supposons deux espèces (A) et (B) dont la réaction s'écrit :



La constante d'équilibre est définie telle que :

$$K_{sp} = \frac{[A^{m_a^+}]_{eq}^a \cdot [B^{m_b^-}]_{eq}^b}{A_a B_b (s)}, \text{ où } A_a B_b (s) = 1, \text{ le produit de solubilité d'un solide} \quad \text{Équilibre 2}$$

Avec,  $K_{sp}$  : la constante du produit de solubilité

$[X^+]_{eq}$  : activité de l'espèce X à l'équilibre (mol·L<sup>-1</sup>)

X : coefficient stœchiométrique de la réaction

À l'instant t, le produit de l'activité ionique (IAP) qui relie les ions (A) et (B) est :

$$IAP = (A)_t^a \times (B)_t^b \quad \text{Équilibre 3}$$

Donc, l'indice de saturation (IS) est calculé tel que :

$$\text{Indice saturation} = \log_{10} \frac{IAP}{K_{ps}} \quad \text{Équilibre 4}$$

*Indice saturation IS < 0 alors IAP < K<sub>ps</sub> → sous saturée*

*Indice saturation IS = 0 alors IAP = K<sub>ps</sub> → à l'équilibre*

*Indice saturation IS > 0 alors IAP > K<sub>ps</sub> → l sursaturée*

## 2. Dissolution du C<sub>3</sub>S

L'équilibre du rapport Ca/Si est expliqué avec la dissolution du C<sub>3</sub>S et à la précipitation des C-S-H et C-A-S-H, comme exposé dans les équilibres 5 à 7.

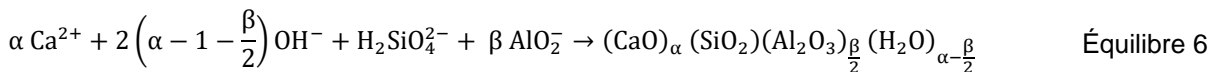
### Dissolution du silicate tricalcique



$$\text{Avec : } \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5 = 1 - x \quad ; \quad 3 \text{Ca}^{2+} = 3x \quad ; \quad 4 \text{OH}^- = 4x \quad ; \quad \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = x$$

L'inconnue x est le paramètre d'avancement de la première réaction

### Précipitation de la phase C-A-S-H



$$\text{Avec : } \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \gamma x \quad ; \quad \alpha \text{Ca}^{2+} = \alpha \gamma x \quad ; \quad 2 \left( \alpha - 1 - \frac{\beta}{2} \right) \text{OH}^- = 2 \left( \alpha - 1 - \frac{\beta}{2} \right) \gamma x$$

$$\text{Donc : } \{\text{Ca}\} : 3 \text{Ca}^{2+} - \alpha \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 3x - \alpha \gamma x \leftrightarrow (3 - \alpha \gamma)x$$

$$\{\text{Si}\} : x - \gamma x \leftrightarrow (1 - \gamma)x$$

$$\text{Soit : } \frac{\{\text{Ca}\}}{\{\text{Si}\}} = \frac{(3 - \alpha \gamma)x}{(1 - \gamma)x} = \frac{(3 - \alpha \gamma)}{(1 - \gamma)} \text{ où } 0 \leq \gamma \leq 1 \text{ et } 0,8 \leq \alpha \leq 1,7 \rightarrow \frac{\text{Ca}}{\text{Si}} \geq 3 \quad \text{Équilibre 7}$$

L'inconnue γ est le paramètre d'avancement de la réaction de précipitation du C-A-S-H. Lorsqu'il est égal à 0, il n'y a pas de précipitation tandis que pour une valeur égale à 1, toutes les phases dissoutes sont précipitées.

## A.6 Recensement des masses, volumes, rapports massiques des pâtes de ciment préparées dans le Chapitre 4

Tableau 35 : Masses et volumes prélevés pour la formulation des pâtes de ciment

% <sub>v/v</sub> hexadecane	% <sub>m</sub> imogolite hybride	m ciment (g)	m eau (g)	m imogolite (g)	V huile (ml)
5	0	8,37	3,35	0	0,355
	1	8,32	3,33	0,083	
	5	8,08	3,24	0,404	
	10	7,82	3,13	0,782	
10	0	8,18	3,27	0	0,705
	1	8,12	3,25	0,081	
	5	7,90	3,16	0,395	
	10	7,64	3,06	0,764	
15	0	7,99	3,20	0	1,06
	1	7,93	3,17	0,079	
	5	7,71	3,09	0,386	
	10	7,45	2,98	0,745	
20	0	7,79	3,12	0	1,415
	1	7,74	3,10	0,077	
	5	7,52	3,01	0,376	
	10	7,27	2,91	0,727	
25	0	7,60	3,04	0	1,765
	1	7,54	3,02	0,075	
	5	7,34	2,93	0,367	
	10	7,09	2,84	0,709	

Suite tableau 35.

<b>%<sub>v/v</sub> hexadecane</b>	<b>%<sub>m</sub> imogolite hybride</b>	<b>m ciment (g)</b>	<b>m eau (g)</b>	<b>m imogolite (g)</b>	<b>m huile (g)</b>
<b>30</b>	0	7,40	2,96	0	2,120
	1	7,35	2,94	0,073	
	5	7,15	2,86	0,357	
	10	6,91	2,76	0,691	
<b>35</b>	0	7,21	2,88	0	2,470
	1	7,16	2,86	0,072	
	5	6,96	2,78	0,348	
	10	6,73	2,69	0,673	
<b>40</b>	0	7,01	2,81	0	2,825
	1	6,96	2,79	0,070	
	5	6,77	2,71	0,339	
	10	6,55	2,62	0,655	
<b>45</b>	0	6,82	2,73	0	3,180
	1	6,77	2,71	0,068	
	5	6,58	2,63	0,329	
	10	6,36	2,55	0,636	

Tableau 36 : Données propres à la pesée de l'hexadecane : rapport entre la masse d'huile et la masse totale, teneurs volumiques d'hexadecane associées à la masse et au volume correspondants.

Rapport massique hexadecane/totale	% <sub>v/v</sub> hexadecane	m hexadecane (g)	V hexadecane (ml)
0,0228	5	0,274	0,355
0,0455	10	0,545	0,705
0,0682	15	0,819	1,060
0,0910	20	1,093	1,415
0,1137	25	1,364	1,765
0,1365	30	1,638	2,120
0,1592	35	1,910	2,470
0,1820	40	2,184	2,825
0,2048	45	2,458	3,180

## A.7 Effet du nombre de plan N de coupe dans les échantillons analysés par microtomographie-X

Dans le chapitre 4, les distributions en taille, volume, densité surfacique des objets (*i.e* gouttes et pores) ont été suivies sur des échantillons par microtomographie-X divisés en 10 plans N de même épaisseur suivant les axes Z et XY. Néanmoins, il est possible d'augmenter ou de diminuer le nombre de plans N, ce qui influe sur la sensibilité du calcul et la répartition des objets.

Dans cette annexe, nous présentons, la distribution des objets selon 5 et 15 coupes de plans N.

Tableau 37 : Caractéristiques des pâtes cimentaires analysées par microtomographie-X

Échantillon	% <sub>m</sub> d'imogolite hybride	% <sub>v/v</sub> d'hexadecane
3a	0	15
4a	1	15
3b	0	20
4b	1	20

### 1. Axe Z

Les distributions des objets dans un plan de coupe Z<sub>p</sub> suivant ce même axe sont présentées sur la Figure 120 pour N = 5 et 15, respectivement. Sur les figures, 0 et 5 sont les positions du fond et de la surface de l'échantillon, respectivement.

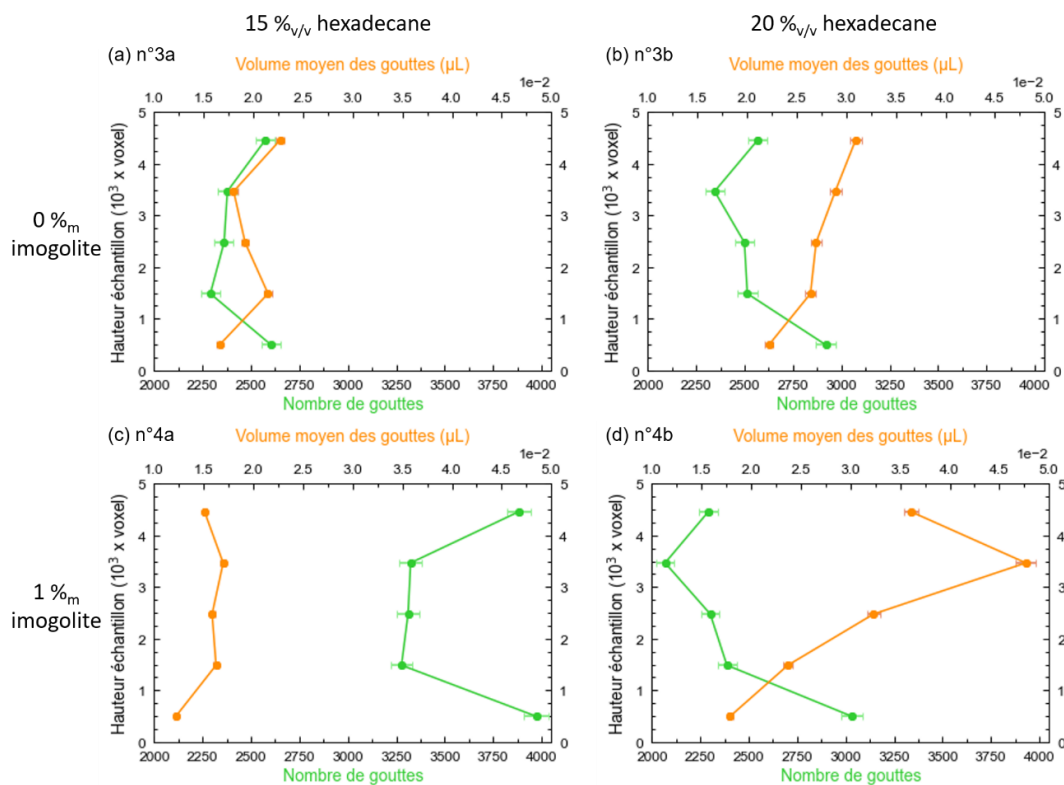
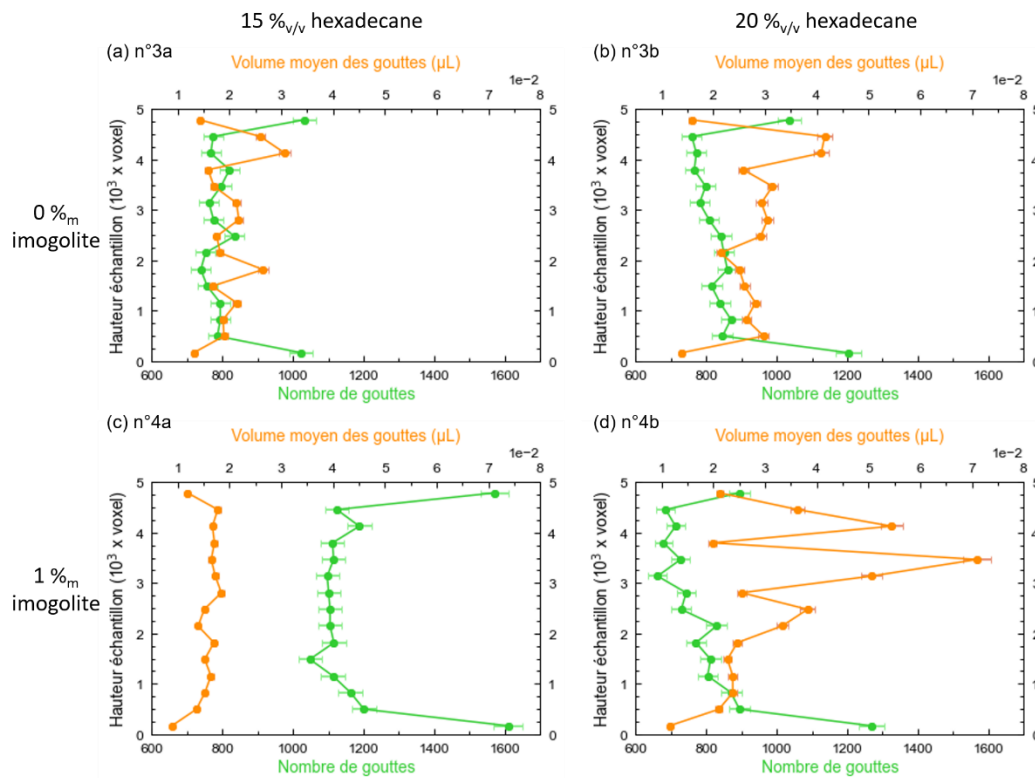


Figure 120 : Distribution selon l'axe Z (hauteur de l'échantillon). Nombre de plans N = 5.



Suite Figure 120 : Distribution selon l'axe Z (hauteur de l'échantillon). Nombre de plans  $N = 15$ .

## 2. Distribution selon l'axe XY

Les distributions des objets correspondant à la dispersion du centre de l'échantillon vers les bords, du nombre de gouttes par unité de surface et du volume moyen des gouttes contenues dans un plan de coupe XY sont présentées sur la Figure 121. Sur les figures, 0 et 14 sont les positions du centre et du bord de l'échantillon, respectivement.



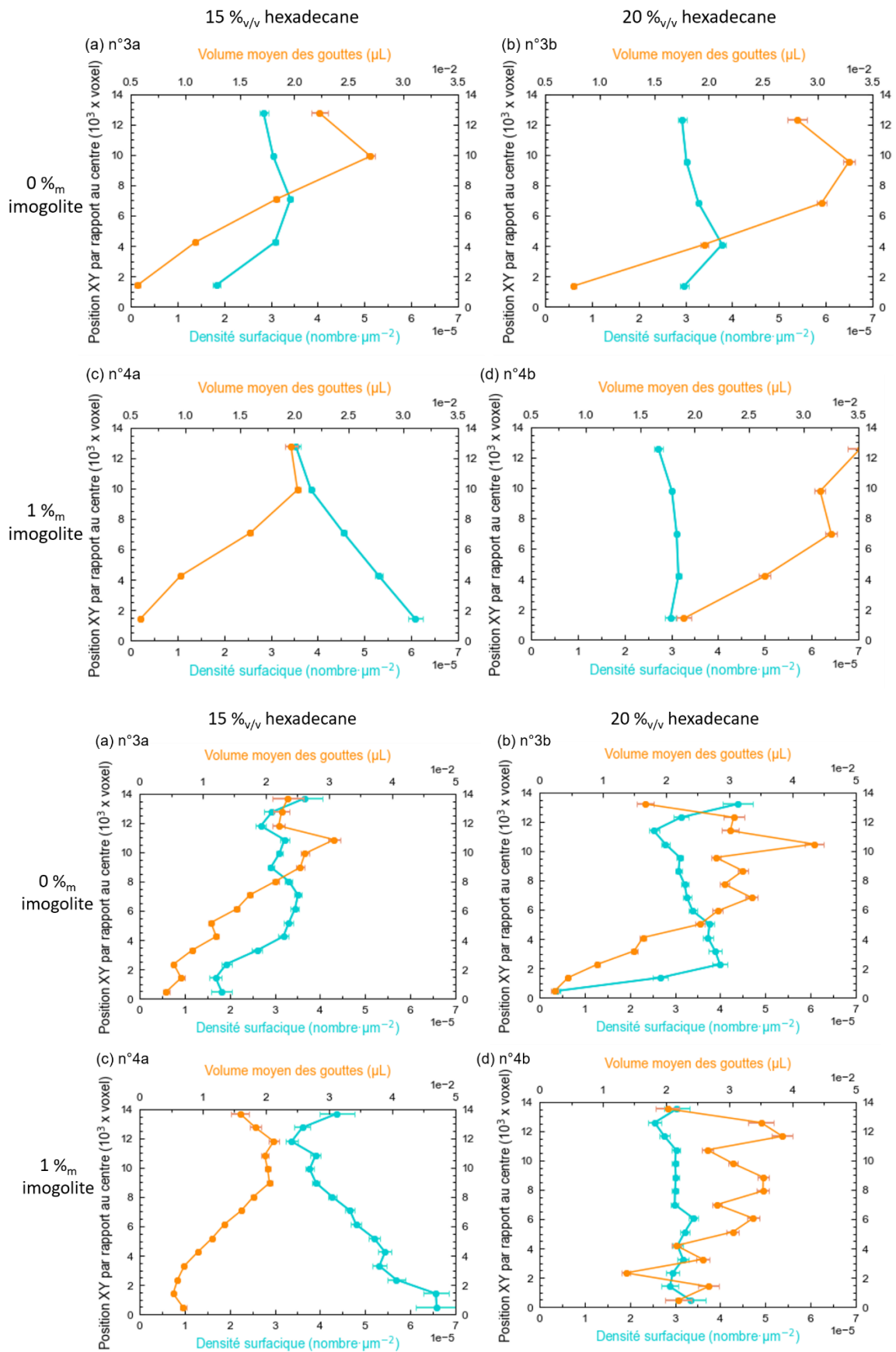


Figure 121 : Distribution selon les axes XY (dispersion du centre de l'échantillon vers les bords). Nombre de plans  $N = 5$  (haut) et  $N = 15$  (bas).

## A.8 Détermination du modèle de Powers modifié avec l'huile

Dans le chapitre 4, nous avons considéré un système cimentaire hypothétique de Powers modifié où l'huile est un composé inerte par rapport aux autres constituants. Pour simplifier la construction du diagramme, les constituants et les paramètres suivants sont sélectionnés :

- le C<sub>3</sub>S en tant que composé cimentaire afin d'obtenir une masse molaire et une densité cohérente avec la littérature. Les proportions des phases anhydres constituants le clinker du CEM I sont variables (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF), il est donc difficile d'en obtenir des caractéristiques ;
- les phases hydratées du C<sub>3</sub>S, soit les C-S-H et la portlandite (notée, CH) ;
- l'hexadecane avec des fractions volumiques de  $\Phi = 10, 20$  et  $30 \text{ \%}_{v/v}$ , selon le rapport :  $\frac{h}{t} = \frac{m_{\text{huile}}}{m_{\text{totale}}}$
- un rapport massique de l'imogolite tel que :  $\frac{i}{C_3S} = \frac{m_{\text{imogolite}}}{m_{C_3S}} = 0,01$
- un rapport E/C tel que :  $\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{ciment}}} = 0,4$ .

Les caractéristiques des composés sont résumées dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Caractéristiques des constituants pour la construction du modèle de Powers extraites de la littérature.<sup>125,390,391</sup>

Composés	Densités	Masses molaires (g·mol <sup>-1</sup> )
C <sub>3</sub> S	3,15	228
Eau	1,00	18
Hexadecane	0,77	227,2
C-S-H	2,01	74
CH	2,24	228,4
Imogolite hybride	2,70	196

Tout d'abord, nous déterminons, les masses de ciment (Éq.48), d'eau (Éq.49), d'imogolite hybride (Éq.50) et d'huile (Éq.51) à partir des paramètres précédents et d'une masse totale d'échantillon de 12,00 g. En supposant que la pâte de ciment ne contienne pas de porosité, il devient possible de convertir les masses en fractions volumiques initiales des composés.

$$m_{C_3S} = \frac{m_{\text{totale}} \times (1 - \frac{h}{t})}{1 + \frac{i}{C_3S} + \frac{E}{C}}; \text{ soit, } V_{C_3S(t=0)} = \frac{m_{C_3S}}{\rho_{C_3S}} \quad \text{Éq.48}$$

$$m_{\text{eau}} = m_{C_3S} \times \frac{E}{C}; \text{ soit, } V_{\text{eau}(t=0)} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{Éq.49}$$

$$m_{\text{imogolite}} = m_{C_3S} \times \frac{i}{C_3S}; \text{ soit, } V_{\text{imogolite}(t=0)} = \frac{m_{\text{imogolite}}}{\rho_{\text{imogolite}}} \quad \text{Éq.50}$$

$$m_{\text{huile}} = m_{\text{totale}} \times \frac{h}{t}; \text{ soit, } V_{\text{huile}(t=0)} = \frac{m_{\text{huile}}}{\rho_{\text{huile}}} \quad \text{Éq.51}$$

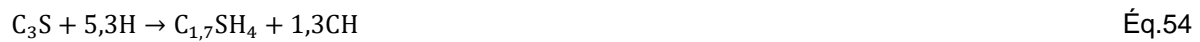
À partir des résultats de tomographie, nous savons que la quantité d'huile piégée sous forme de gouttes dans la pâte de ciment est en moyenne de l'ordre de 40 % (page 187), l'autre part crémant en surface. De cette manière, il est possible de calculer le volume d'huile présent sous forme de goutte dans la matrice de ciment (Éq.52), et par conséquent, le volume total du matériau (Éq.53).

$$V_{\text{huile piégée (t=0)}} = \frac{\Phi_{\text{goutte}} \times m_{\text{huile}}}{\rho_{\text{huile}}} \quad \text{Éq.52}$$

Avec la fraction volumique d'huile en goutte :  $\Phi_{\text{goutte}} = 0,4$

$$V_{\text{total (t=0)}} = V_{\text{C}_3\text{S (t=0)}} + V_{\text{eau (t=0)}} + V_{\text{imogolite (t=0)}} + V_{\text{huile piégée (t=0)}} \quad \text{Éq.53}$$

À l'issue de la préparation de la pâte, le  $\text{C}_3\text{S}$  va réagir avec l'eau. L'équation l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  proposait par Young et *al.* est (Éq.54) :<sup>249</sup>



L'eau liée, issue de l'hydratation des hydrates n'est pas représentée dans le modèle de Powers modifié mais elle est incluse dans la phase C-S-H.

Ensuite, les volumes de  $\text{C}_3\text{S}$ , des phases C-S-H et CH, d'eau, d'imogolite d'huile et total sont déterminés au cours du temps,  $t$ , pour un paramètre d'avancement de l'hydratation  $\alpha$  allant de 0 à 1 (Équations 55 à 61) :

$$V_{\text{C}_3\text{S}} = V_{\text{C}_3\text{S (t=0)}} \times (1 - \alpha) \quad \text{Éq.55}$$

$$V_{\text{C-S-H}} = \alpha \times V_{\text{C}_3\text{S (t=0)}} \times \left( \frac{M_{\text{C-S-H}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \times \frac{\rho_{\text{C}_3\text{S}}}{\rho_{\text{C-S-H}}} \right) \quad \text{Éq.56}$$

$$V_{\text{CH}} = 1,3 \alpha \times V_{\text{C}_3\text{S (t=0)}} \times \left( \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \times \frac{\rho_{\text{C}_3\text{S}}}{\rho_{\text{CH}}} \right) \quad \text{Éq.57}$$

$$V_{\text{eau}} = V_{\text{eau (t=0)}} - 5,2 \alpha \times V_{\text{C}_3\text{S (t=0)}} \times \left( \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \times \frac{\rho_{\text{C}_3\text{S}}}{\rho_{\text{eau}}} \right) \quad \text{Éq.58}$$

$$V_{\text{imogolite}} = V_{\text{imogolite (t=0)}} \quad \text{Éq.59}$$

$$V_{\text{huile}} = V_{\text{huile piégée (t=0)}} \quad \text{Éq.60}$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{C}_3\text{S}} + V_{\text{C-S-H}} + V_{\text{CH}} + V_{\text{eau}} + V_{\text{imogolite}} + V_{\text{huile}} \quad \text{Éq.61}$$

Le volume d'huile non

Au cours de l'hydratation, le volume poreux se forme tel que (Éq.62) :

$$V_{\text{pore}} = V_{\text{total (t=0)}} - V_{\text{total}} \quad \text{Éq.62}$$

Ces calculs de porosité permettent d'estimer si la quantité d'huile ressuée est compatible avec le volume poreux formé.

Sur les diagrammes de Powers, les pourcentages volumiques de chaque phase sont ramenés à un volume constant au cours de l'hydratatio

---

## Références bibliographiques

- (1) Andra. *Les déchets radioactifs : tout comprendre sur la radioactivité - Classification*. Andra. <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/tout-comprendre-sur-la-radioactivite/classification>.
- (2) Andra. *Étude Comparative de l'incinération Des Déchets TFA et Du Stockage Direct Au Cires*; EAMRPASSI18-0021/A PNGMDR 2016-18; 2018; pp 1–25.
- (3) Cyclife EDFgroup; Cyclife France; Cyclife Sweden; Cyclife Anthony Micallef. *Incineration : Radioactive Waste Management*, 2020.
- (4) ANDRA. *Rapport Du Groupe de Travail "Déchets Actuellement sans Filière de Gestion"*; Document technique PNGMDR 2013-2015; 2014; p 29.
- (5) Cantarel, V. *Etude de la synthèse de composites liquides organiques/géopolymère en vue du conditionnement de déchets nucléaires*, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016.
- (6) Reeb, C.; Pierlot, C.; Davy, C.; Lambertin, D. Incorporation of Organic Liquids into Geopolymer Materials - A Review of Processing, Properties and Applications. *Ceramics International* **2021**, *47* (6), 7369–7385. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.239>.
- (7) Lambertin, D.; Roose, A.; Frizon, F. Procédé pour préparer un matériau composite à partir d'un liquide organique et matériau ainsi obtenu, 2014.
- (8) Barneoud-Chapelier, A.; Causse, J.; Poulesquen, A. Synthesis of Geopolymer Emulsions. *Materials Letters* **2020**, *276*, 128188. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128188>.
- (9) Paria, S.; Yuet, P. K. Solidification–Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants Using Portland Cement: A Literature Review. *Environ. Rev.* **2006**, *14* (4), 217–255. <https://doi.org/10.1139/a06-004>.
- (10) Vipulanandan, C. Effect of Clays and Cement on the Solidification/Stabilization of Phenol-Contaminated Soils. *Waste Management* **1995**, *15* (5–6), 399–406. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(95\)00041-W](https://doi.org/10.1016/0956-053X(95)00041-W).
- (11) Riaz, M.; Zamorani, E. A Study of the Effects of 1,3,5-Trichlorobenzene Solidified in Cement. *Cement and Concrete Research* **1989**, *19* (1), 124–130. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90072-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90072-0).
- (12) Montgomery, D. M.; Sollars, C. J.; Perry, R.; Tarling, S. E.; Barnes, P.; Henderson, E. Treatment of Organic-Contaminated Industrial Wastes Using Cement-Based Stabilization/Solidification— I. Microstructural Analysis of Cement-Organic Interactions. *Waste Manag Res* **1991**, *9* (1), 103–111. <https://doi.org/10.1177/0734242X9100900115>.
- (13) Pollard, S. J. T.; Montgomery, D. M.; Sollars, C. J.; Perry, R. Organic Compounds in the Cement-Based Stabilisation/ Solidification of Hazardous Mixed Wastes—Mechanistic and Process Considerations. *Journal of Hazardous Materials* **1991**, *28* (3), 313–327. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(91\)87082-D](https://doi.org/10.1016/0304-3894(91)87082-D).
- (14) Eskander, S. B.; Abdel Aziz, S. M.; El-Didamony, H.; Sayed, M. I. Immobilization of Low and Intermediate Level of Organic Radioactive Wastes in Cement Matrices. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190* (1–3), 969–979. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.036>.
- (15) Walling, S. A.; Notman, S.; Watts, P.; Govan, N.; Provis, J. L. Portland Cement Based Immobilization/Destruction of Chemical Weapon Agent Degradation Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (24), 10383–10393. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01270>.
- (16) *Le conditionnement des déchets nucléaires*; Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Ed.; E-den; CEA Éd. "Le Moniteur": Gif-sur-Yvette Paris, 2008.
- (17) Cau Dit Coumes, C.; Fournier, M.; Ferry, C.; Lemont, F.; Gin, S. *Formation International School in Nuclear Engineering*, 2021.
- (18) IAEA. *Treatment and Conditioning of Radioactive Organic Liquids.*; TECDOC-656; Vienna, 1992.

- 
- (19) ANDRA. *Procédure d'interface Andra-Producteurs Décrivant l'ensemble Des Processus Permettant La Prise En Charge Des Colis de Déchets Radioactifs Sur Le CSA, Ainsi Que Les Modalités de Surveillance Des Colis.*; Document du SMI QUA PR AASC 18-0194; 2018.
- (20) Natali Sora, I.; Pelosato, R.; Botta, D.; Dotelli, G. Chemistry and Microstructure of Cement Pastes Admixed with Organic Liquids. *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, *22* (9–10), 1463–1473. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00473-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00473-3).
- (21) Clark, D. E.; Colombo, P.; Neilson, R. M. Jr. *Solidification of Oils and Organic Liquids*; BNL-51612, 6462993; 1982; p BNL-51612, 6462993. <https://doi.org/10.2172/6462993>.
- (22) Vejmelka, P.; Rudolph, G.; Kluger, W.; Köster, R. Le conditionnement par cimentation des déchets liquides radioactifs. *Conference paper* **1992**, 1–103.
- (23) Ashworth, R.; Brittain, K. H.; Lopez Ruiz, A.; Littlewort, C. J.; Harley, B. V. Some Investigations into the Use of Sugar as an Admixture to Concrete. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers* **1966**, *33* (3), 518–527. <https://doi.org/10.1680/iicep.1966.9099>.
- (24) Ramachandran, V. S. Hydration of Cement — Role of Triethanolamine. *Cement and Concrete Research* **1976**, *6* (5), 623–631. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90026-0).
- (25) Lorprayoon, V.; Rossington, D. R. Early Hydration of Cement Constituents with Organic Admixtures. *Cement and Concrete Research* **1981**, *11* (2), 267–277. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90068-5).
- (26) Eaton, H. C.; Walsh, M. B.; Tittlebaum, M. E.; Cartledge, F. K.; Chalasani, D. Organic Interference of Solidified/Stabilized Hazardous Wastes. *Environ Monit Assess* **1987**, *9* (2), 133–142. <https://doi.org/10.1007/BF00394346>.
- (27) Roy, A.; Eaton, H. C.; Tittlebaum, M. E. Phase Formation in Cement/Organic Mixtures. *Proceedings of the International Conference on Cement Microscopy* **1986**, 47–51.
- (28) Greenhalgh, W. O. *The Immobilization of Organic Liquid Waste*; HEDL-SA—3377-FP; Hanford Engineering Development Lab. Richland: Washington, 1985; pp 1–8.
- (29) Vaudey, C.-E.; Renou, S.; Porco, J.; Kelley, D.; Serrano, R. NOCHAR Polymers: An Aqueous and Organic Liquid Solidification Process for Cadarache LOR - 13195. **2013**, 1–16.
- (30) Galamboš, M.; Suchánek, P.; Roskopfová, O. Sorption of Anthropogenic Radionuclides on Natural and Synthetic Inorganic Sorbents. *J Radioanal Nucl Chem* **2012**, *293* (2), 613–633. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1717-y>.
- (31) Bergaya, F.; Lagaly, G. *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Chapter 1*; Developments in Clay Science; 2006; Vol. 1.
- (32) Bayoumi, T. A.; Saleh, H. M.; Eskander, S. B. Solidification of Hot Real Radioactive Liquid Scintillator Waste Using Cement–Clay Composite. *Monatsh Chem* **2013**, *144* (12), 1751–1758. <https://doi.org/10.1007/s00706-013-1065-9>.
- (33) Kale, R. C.; Ravi, K. A Review on the Impact of Thermal History on Compacted Bentonite in the Context of Nuclear Waste Management. *Environmental Technology & Innovation* **2021**, *23*, 101728. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101728>.
- (34) Park, C. K.; Noh, M. H.; Park, T. H. Rheological Properties of Cementitious Materials Containing Mineral Admixtures. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (5), 842–849. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.002>.
- (35) Picot, P.; Taché, O.; Malloggi, F.; Coradin, T.; Thill, A. Behaviour of Hybrid inside/out Janus Nanotubes at an Oil/Water Interface. A Route to Self-Assembled Nanofluidics? *Faraday Discuss.* **2016**, *191* (0), 391–406. <https://doi.org/10.1039/C6FD00034G>.
- (36) Pignie, M.-C. Séparation de charges induite par la courbure dans des nanotubes d'aluminosilicate, Université Paris-Saclay, 2022.
- (37) Puel, E.; Coumes, C. C. D.; Poulesquen, A.; Testard, F.; Thill, A. Pickering Emulsions Stabilized by inside/out Janus Nanotubes: Oil Triggers an Evolving Solid Interfacial Layer. *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, *647*, 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.102>.

- 
- (38) Nikitin, A. V.; Kondakova, Yu. V.; Sazonov, A. B. Combined Matrixes for Solidification of Organic Radioactive Liquid Wastes Containing Cs-137 and Sr-90. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2017**, *8* (5), 681–690. <https://doi.org/10.1134/S2075113317050227>.
- (39) Zhang, W.; Li, J.; Wang, J. Solidification of Spent Radioactive Organic Solvent by Sulfoaluminate and Portland Cements. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2015**, *52* (11), 1362–1368. <https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1076747>.
- (40) ANDRA. *Classification des déchets radioactifs et filières de gestion*. Inventaire national des matières et déchets radioactifs ANDRA. <https://inventaire.andra.fr/les-matieres-et-dechets-radioactifs/classification-des-dechets-radioactifs-et-filieres-de-gestion>.
- (41) Classification of Radioactive Waste. [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1419\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1419_web.pdf) (accessed 2022-02-16).
- (42) *Déchets (Articles L541–1 à L542–14). Chapitre Ier : Prévention et Gestion Des Déchets (Articles L541-1 à L541-50) et Chapitre II : Dispositions Particulières à La Gestion Durable Des Matières et Des Déchets Radioactifs (Articles L542-1 à L542-14)*.
- (43) *Predisposal Management of Organic Radioactive Waste*; Internationale Atomenergie-Organisation, Ed.; Technical reports series / International Atomic Energy Agency; International Atomic Energy Agency: Vienna, 2004.
- (44) Reeb, C. Synthesis and Characterization of Composite Materials Based on Alkali-Activated Materials Incorporating Mineral Oils for the Management of Tritiated Oils, Centrale Lille Institut, 2022.
- (45) IAEA. *Management of Radioactive Waste from Nuclear Applications*; IAEA-TCS-8; Vienna, 1997; p 100.
- (46) IAEA. *Selection of Efficient Options for Processing and Storage of Radioactive Waste in Countries with Limited Waste Generation*; TECDOC-1371; Vienna, 2003.
- (47) *Le cadre général de la législation et de la réglementation des activités nucléaires*. ASN autorité de sûreté nucléaire. <https://www.asn.fr/l-asn-reglemente/la-reglementation/le-cadre-general-de-la-legislation-et-de-la-reglementation-des-activites-nucleaires>.
- (48) EDF Cyclife; Zerroudi, A.; Micallef, A.; Justamon, A. *Rapport Annuel d'information Du Public Relatif Aux Installations Nucléaires Du Site de Centraco*; Bagnols-Sur-Cèze, 2020; pp 1–60.
- (49) *Mesures Générales de Protection de La Population Contre Les Rayonnements Ionisants.*; Vol. Articles R1333-1 à R1333-27.
- (50) Srinivas; Venkatesh; Wattal; Theyyunnji; Kartha; Tripathi. *Alkaline Hydrolysis Process for Treatment and Disposal of Purex Solvent Waste*; BARC/1994/E/019; Bombay, 1994; pp 1–33.
- (51) Federici, V.; Krisner, E.; Barnier, H.; Dozol, J. F.; Dubois, M. A.; Bachir, S.; Massiani, C.; Ambrosio, M. *Wet Oxidation in Nuclear Waste Treatment*; Atomic Energy Society of Japan: Japan, 1997.
- (52) Le Caër, S.; Dezerald, L.; Boukari, K.; Lainé, M.; Taupin, S.; Kavanagh, R. M.; Johnston, C. S. N.; Foy, E.; Charpentier, T.; Krakowiak, K. J.; Pellenq, R. J.-M.; Ulm, F. J.; Tribello, G. A.; Kohanoff, J.; Saúl, A. Production of H<sub>2</sub> by Water Radiolysis in Cement Paste under Electron Irradiation: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Cement and Concrete Research* **2017**, *100*, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.022>.
- (53) Chartier, D.; Sanchez-Canet, J.; Bessette, L.; Esnouf, S.; Renault, J.-P. Influence of Formulation Parameters of Cement Based Materials towards Gas Production under Gamma Irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **2018**, *511*, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.024>.
- (54) Yin, C.; Dannoux-Papin, A.; Haas, J.; Esnouf, S.; Renault, J.-P. Investigation of Mechanisms of Radiolytic H<sub>2</sub> Production in C-S-H: Influence of Water Content and Radiation Induced Defects. *Radiation Physics and Chemistry* **2022**, *191*, 109865. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109865>.
- (55) Bibler, Ned. E. Radiolytic Gas Generation in Concrete Made with Incinerator Ash Containing Transuranium Nuclides. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*; Northrup, C. J. M.,

- Ed.; Lewins, J., Becker, M., Series Eds.; *Advances in Nuclear Science & Technology*; Springer US: Boston, MA, 1980; pp 585–592. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3839-0\\_70](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3839-0_70).
- (56) Lea, F. M.; Desch, C. H. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold Ltd.; 1956.
- (57) Faucon, P.; Adenot, F.; Jacquinet, J. F.; Petit, J. C.; Cabrillac, R.; Jorda, M. Long-Term Behaviour of Cement Pastes Used for Nuclear Waste Disposal: Review of Physico-Chemical Mechanisms of Water Degradation. *Cement and Concrete Research* **1998**, *28* (6), 847–857. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00053-2).
- (58) Walkley, B.; Provis, J. L. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cements. *Materials Today Advances* **2019**, *1*, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>.
- (59) Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd ed.; T. Telford: London, 1997.
- (60) Powers, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *J American Ceramic Society* **1958**, *41* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13494.x>.
- (61) Perlot, C.; Verdier, J.; Carcassès, M. Influence of Cement Type on Transport Properties and Chemical Degradation: Application to Nuclear Waste Storage. *Mater Struct* **2007**, *39* (5), 511–523. <https://doi.org/10.1617/s11527-005-9020-9>.
- (62) Vodák, F.; Vydra, V.; Trtík, K.; Kapičková, O. Effect of Gamma Irradiation on Properties of Hardened Cement Paste. *Mater Struct* **2011**, *44* (1), 101–107. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9612-x>.
- (63) Kurdowski, W. *Cement and Concrete Chemistry*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>.
- (64) Bullard, J. W.; Jennings, H. M.; Livingston, R. A.; Nonat, A.; Scherer, G. W.; Schweitzer, J. S.; Scrivener, K. L.; Thomas, J. J. Mechanisms of Cement Hydration. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (12), 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>.
- (65) Scrivener, K. L.; Juilland, P.; Monteiro, P. J. M. Advances in Understanding Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- (66) Karamalidis, A. K.; Voudrias, E. A. Cement-Based Stabilization/Solidification of Oil Refinery Sludge: Leaching Behavior of Alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *148* (1–2), 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.032>.
- (67) Cullinane, J. M. *Petroleum Contaminated Soils, Volume I: An Evaluation of Organic Materials That Interfere with Stabilization/Solidification Processes*, Lewis publishers.; 1989; Vol. 1. <https://doi.org/10.1201/9780203742198>.
- (68) Trussell, S.; Spence, R. D. A Review of Solidification/Stabilization Interferences. *Waste Management* **1994**, *14* (6), 507–519.
- (69) Botta, D.; Dotelli, G.; Biancardi, R.; Pelosato, R.; Natali Sora, I. Cement–Clay Pastes for Stabilization/Solidification of 2-Chloroaniline. *Waste Management* **2004**, *24* (2), 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.10.005>.
- (70) Davidovits, J. Geopolymer Cement, a Review. *Geopolymer Science and Technics* **2013**, No. 21, 1–11.
- (71) Reeb, C.; Pierlot, C.; Davy, C.; Lambertin, D. Incorporation of Organic Liquids into Geopolymer Materials - A Review of Processing, Properties and Applications. *Ceramics International* **2021**, *47* (6), 7369–7385. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.239>.
- (72) Steins, P.; Poulesquen, A.; Diat, O.; Frizon, F. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir* **2012**, *28* (22), 8502–8510. <https://doi.org/10.1021/la300868v>.
- (73) Davidovits, J. Inorganic Polymerie New Materials. **1991**, *37*, 1633–1656.
- (74) Barbosa, V. F. F.; MacKenzie, K. J. D.; Thaumaturgo, C. Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. *International Journal of Inorganic Materials* **2000**, *2* (4), 309–317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).

- 
- (75) Barbosa, V. F. F.; MacKenzie, K. J. D. Synthesis and Thermal Behaviour of Potassium Sialate Geopolymers. *Materials Letters* **2003**, *57* (9–10), 1477–1482. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01009-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01009-1).
- (76) Burwell, Robert. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II : Heterogeneous Catalysis. *Pure and Applied Chemistry* **1976**, *46*, 71–90.
- (77) Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Mallicoat, S. W.; Kriven, W. M.; van Deventer, J. S. J. Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *269* (1–3), 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- (78) Maitland, C. F.; Buckley, C. E.; O'Connor, B. H.; Butler, P. D.; Hart, R. D. Characterization of the Pore Structure of Metakaolin-Derived Geopolymers by Neutron Scattering and Electron Microscopy. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (4), 697–707. <https://doi.org/10.1107/S0021889811021078>.
- (79) Cantarel, V.; Lambertin, D.; Poulesquen, A.; Leroux, F.; Renaudin, G.; Frizon, F. Geopolymer Assembly by Emulsion Templating: Emulsion Stability and Hardening Mechanisms. *Ceramics International* **2018**, *44* (9), 10558–10568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.079>.
- (80) Medpelli, D.; Seo, J.-M.; Seo, D.-K. Geopolymer with Hierarchically Meso-/Macroporous Structures from Reactive Emulsion Templating. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (1), 70–73. <https://doi.org/10.1111/jace.12724>.
- (81) Cantarel, V. Solidification/Stabilisation of Liquid Oil Waste in Metakaolin-Based Geopolymer. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, *464*, 16–19.
- (82) Cuccia, V.; Freire, C. B.; Ladeira, A. C. Q. Radwaste Oil Immobilization in Geopolymer after Non-Destructive Treatment. *Progress in Nuclear Energy* **2020**, *122*, 103246. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103246>.
- (83) Davy, C. A.; Hauss, G.; Planel, B.; Lambertin, D. 3D Structure of Oil Droplets in Hardened Geopolymer Emulsions. *Journal of the American Ceramic Society* **2019**, *102* (3), 949–954. <https://doi.org/10.1111/jace.16142>.
- (84) Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, J. S. J. Geopolymer Technology: The Current State of the Art. *J Mater Sci* **2007**, *42* (9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- (85) Geddes, D. A.; Ke, X.; Bernal, S. A.; Hayes, M.; Provis, J. L. Metakaolin-Based Geopolymers for Nuclear Waste Encapsulation. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, 2018; Vol. 16, pp 183–188. [https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9\\_29](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_29).
- (86) Chupin, F. Caractérisation de l'effet Des Irradiations Sur Les Géopolymères, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2015.
- (87) Palomo, A.; Palacios, M. Alkali-Activated Cementitious Materials: Alternative Matrices for the Immobilisation of Hazardous Wastes Part II. Stabilisation of Chromium and Lead. *Cement and Concrete Research* **2003**.
- (88) *France 2030 : Présentation Des Lauréats Sur La Thématique Nucléaire "Matières et Déchets Radioactifs"*; Dossier de presse; 2022; p 23.
- (89) Almbrok, M. H.; McLaughlan, R.; Vessalas, K. Investigation of Oil Solidification Using Direct Immobilization Method. *Conference paper* **2011**.
- (90) Shanahan, N.; Tran, V.; Williams, A.; Zayed, A. Effect of SCM Combinations on Paste Rheology and Its Relationship to Particle Characteristics of the Mixture. *Construction and Building Materials* **2016**, *123*, 745–753. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.094>.
- (91) Kononenko, O. A.; Gelis, V. M.; Milyutin, V. V. Incorporation of Bottoms from Nuclear Power Plants into a Matrix Based on Portland Cement and Silicic Additives. *At Energy* **2011**, *109* (4), 278–284. <https://doi.org/10.1007/s10512-011-9357-9>.



- 
- (92) Khan, S. A.; Riaz-ur-Rehman; Khan, M. A. Sorption of Cobalt on Bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **1996**, *207* (1), 19–37. <https://doi.org/10.1007/BF02036522>.
- (93) Manohar, D. M.; Noeline, B. F.; Anirudhan, T. S. Adsorption Performance of Al-Pillared Bentonite Clay for the Removal of Cobalt(II) from Aqueous Phase. *Applied Clay Science* **2006**, *31* (3–4), 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>.
- (94) CEA. *État d'avancement Des Études Sur Le Traitement Des Liquides Organiques Radioactifs Par Mélange à Des Polymères et Leur Acceptabilité à Centraco et Sur Les Centres de Stockage de l'Andra*; CEA/DPSN/DIR/2017-496; 2017; pp 1–5.
- (95) Cassidy, H. Oil Immobilization Program at Sellafield: An Innovative Approach. In *11th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Parts A and B*; ASMEDC: Bruges, Belgium, 2007; pp 1125–1132. <https://doi.org/10.1115/ICEM2007-7065>.
- (96) Kelley, D.; Campbell, D. Proven Technologies for the Treatment of Complex Radioactive Liquid Waste Streams; U.S. Department of Energy and International Case Studies. *ANS Topical Meeting on Decommissioning, Decontamination, & Reutilization (DD&R)* **2005**, 1–7.
- (97) Brunkow, W. G.; Govers, R.; Pietsch, C.; Kelley, D.; Krause, D. The Nochar® Technology Deployment Program, Providing a Proven Method Worldwide for Waste Solification and Stabilization. *Conférence* **2002**.
- (98) Bickford; Foote; Taylor. Sorbent Testing for the Solidification of Organic Process Waste Streams from the Radiochemical Engineering Development Center at Oak Ridge National Laboratory. *Conference : Waste Management Symposium* **2008**, No. INIS-US--10-WM-08114.
- (99) Tech Y Tech. Fiche Technique Nochar.
- (100) Murray, H. H. Overview — Clay Mineral Applications. *Applied Clay Science* **1991**, *5* (5–6), 379–395. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-Z](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-Z).
- (101) Sposito, G.; Skipper, N. T.; Sutton, R.; Park, S.; Soper, A. K.; Greathouse, J. A. Surface Geochemistry of the Clay Minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, *96* (7), 3358–3364. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358>.
- (102) Massaro, M.; Colletti, C.; Lazzara, G.; Riela, S. The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. *JFB* **2018**, *9* (4), 58. <https://doi.org/10.3390/jfb9040058>.
- (103) Ashby, N. P.; Binks, B. P. Pickering Emulsions Stabilised by Laponite Clay Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5640–5646. <https://doi.org/10.1039/b007098j>.
- (104) Yu, L.; Li, S.; Stubbs, L. P.; Lau, H. C. Rheological Investigation of Clay-Stabilized Oil-in-Water Pickering Emulsions for Potential Reservoir Applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2021**, *204*, 108722. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108722>.
- (105) Nasi, R. Hybrid Organic-Inorganic Nanotubes Effectively Adsorb Some Organic Pollutants in Aqueous Phase. *Applied Clay Science* **2020**, *9*.
- (106) Abend, S.; Bonnke, N.; Gutschner, U.; Lagaly, G. Stabilization of Emulsions by Heterocoagulation of Clay Minerals and Layered Double Hydroxides. *Colloid & Polymer Science* **1998**, *276* (8), 730–737. <https://doi.org/10.1007/s003960050303>.
- (107) Ayalew, A. A. A Critical Review on Clay-Based Nanocomposite Particles for Application of Wastewater Treatment. *Water Science and Technology* **2022**, *85* (10), 3002–3022. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.150>.
- (108) Singh, B. K.; Um, W. Application of Clay Materials for Sorption of Radionuclides from Waste Solutions. *Minerals* **2023**, *13* (2), 239. <https://doi.org/10.3390/min13020239>.
- (109) Rajec, P.; Mátel, L.; Orechovská, J.; Šúcha, J.; Novák, I. Sorption of Radionuclides on Inorganic Sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **1996**, *208* (2), 477–486. <https://doi.org/10.1007/BF02040065>.
- (110) Vieira, Y.; Netto, M. S.; Lima, É. C.; Anastopoulos, I.; Oliveira, M. L. S.; Dotto, G. L. An Overview of Geological Originated Materials as a Trend for Adsorption in Wastewater Treatment. *Geoscience Frontiers* **2022**, *13* (1), 101150. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101150>.

- 
- (111) Rojas-Ramírez, R. A.; Maciel, M. H.; de Oliveira Romano, R. C.; Pileggi, R. G.; Coelho, A. C. V. The Impact of Vermiculite Residual Fines in the Rheological Properties of Cement Pastes Formulated with Different Waste Contents. *Applied Clay Science* **2019**, *170*, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.017>.
- (112) Varlakov, A. P. Development of a Unified Technological Process for Cementing Solid Radwastes. *At Energy* **2011**, *110* (1), 38–44. <https://doi.org/10.1007/s10512-011-9388-2>.
- (113) Chang, T.-P.; Shih, J.-Y.; Yang, K.-M.; Hsiao, T.-C. Material Properties of Portland Cement Paste with Nano-Montmorillonite. *J Mater Sci* **2007**, *42* (17), 7478–7487. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1462-0>.
- (114) Vance, K.; Kumar, A.; Sant, G.; Neithalath, N. The Rheological Properties of Ternary Binders Containing Portland Cement, Limestone, and Metakaolin or Fly Ash. *Cement and Concrete Research* **2013**, *52*, 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007>.
- (115) Vance, K.; Aguayo, M.; Oey, T.; Sant, G.; Neithalath, N. Hydration and Strength Development in Ternary Portland Cement Blends Containing Limestone and Fly Ash or Metakaolin. *Cement and Concrete Composites* **2013**, *39*, 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>.
- (116) Matveenko, A. V.; Varlakov, A. P.; Zherebtsov, A. A.; Germanov, A. V.; Mikheev, I. V.; Kalmykov, S. N.; Petrov, V. G. Natural Clay Minerals as a Starting Material for Matrices for the Immobilization of Radioactive Waste from Pyrochemical Processing of SNF. *Sustainability* **2021**, *13* (19), 10780. <https://doi.org/10.3390/su131910780>.
- (117) Tironi, A.; Castellano, C. C.; Bonavetti, V. L.; Trezza, M. A.; Scian, A. N.; Irassar, E. F. Kaolinitic Calcined Clays – Portland Cement System: Hydration and Properties. *Construction and Building Materials* **2014**, *64*, 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065>.
- (118) Güneysi, E.; Gesoğlu, M.; Mermerdaş, K. Improving Strength, Drying Shrinkage, and Pore Structure of Concrete Using Metakaolin. *Mater Struct* **2008**, *41* (5), 937–949. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9296-z>.
- (119) Krøyer, H.; Lindgreen, H.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Hydration of Portland Cement in the Presence of Clay Minerals Studied by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectroscopy. *Advances in Cement Research* **2003**, No. 3.
- (120) Brykov, A. S.; Vasil'ev, A. S.; Mokeev, M. V. Hydration of Portland Cement in the Presence of Aluminum-Containing Setting Accelerators. *Russ J Appl Chem* **2013**, *86* (6), 793–801. <https://doi.org/10.1134/S1070427213060013>.
- (121) Ilyasov, A. G.; Medvedeva, I. N.; Korneev, V. I. Accelerants for the Setting and Hardening of Portland Cement Based on Aluminum Oxides and Hydroxides. *Metallurgist* **2008**, *52* (11–12), 738–743. <https://doi.org/10.1007/s11015-009-9123-6>.
- (122) Yoshinaga, N.; Aomine, S. Imogolite in Some Ando Soils. *Soil Science and Plant Nutrition* **1962**, *8* (3), 22–29. <https://doi.org/10.1080/00380768.1962.10430993>.
- (123) Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russell, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure. *Nature Physical Science* **1972**, *240* (104), 187–189. <https://doi.org/10.1038/phyci240187a0>.
- (124) Spósito, G. *The Chemistry of Soils*, 2nd ed.; Oxford University Press, 2008.
- (125) Picot, P. Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe: synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques, Université Paris-Sud, 2019.
- (126) Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S. High Resolution Electron Micrographs of Imogolite. **1970**, *8*, 487489.
- (127) Picot, P.; Liao, Y.; Barruet, E.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Exploring Hybrid Imogolite Nanotube Formation via Si/Al Stoichiometry Control. *Langmuir* **2018**, *34* (44), 13225–13234. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01075>.
- (128) Thill, A.; Maillet, P.; Guiose, B.; Spalla, O.; Belloni, L.; Chaurand, P.; Auffan, M.; Olivi, L.; Rose, J. Physico-Chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3780–3786. <https://doi.org/10.1021/ja209756j>.

- (129) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, No. 13, 462. <https://doi.org/10.1039/c39770000462>.
- (130) Wada, S.-I.; Kakuto, Y. Solubility and Standard Gibbs Free Energy of Formation of Natural Imogolite at 25°C and 1 Atm. *Soil Science and Plant Nutrition* **1999**, *45* (4), 947–953. <https://doi.org/10.1080/00380768.1999.10414344>.
- (131) Russell, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R. Imogolite : A Unique Aluminosilicate. *Clay Minerals* **1969**, *8*, 87–89.
- (132) Alvarez-Ramirez, F. Theoretical Study of (OH)3N2O3 MOH, M = C, Si, Ge, Sn and N = Al, Ga, In, with Imogolite-Like Structure. **2009**, *6* (5), 1120–1124. <https://doi.org/10.1166/jctn.2009.1152>.
- (133) Wada, S.-I.; Wada, K. Effects of Substitution of Germanium for Silicon in Imogolite. *Clays and Clay Minerals volume* **1982**, *30*, 123–128.
- (134) Avellan, A.; Levard, C.; Kumar, N.; Rose, J.; Olivi, L.; Thill, A.; Chaurand, P.; Borschneck, D.; Masion, A. Structural Incorporation of Iron into Ge–Imogolite Nanotubes: A Promising Step for Innovative Nanomaterials. *RSC Adv.* **2014**, *4* (91), 49827–49830. <https://doi.org/10.1039/C4RA08840A>.
- (135) Kang, D.-Y.; Zang, J.; Jones, C. W.; Nair, S. Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7676–7685. <https://doi.org/10.1021/jp2010919>.
- (136) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (2), 744–750. <https://doi.org/10.1039/C0CP00438C>.
- (137) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Le Caër, S. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, *11* (9), 4759–4773. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6>.
- (138) Sidorkin, V. F.; Shagun, V. A.; Pestunovich, V. A. Stereoelectronic Effects and the Problem of the Choice of Model Compounds for Organic Derivatives of a Pentacoordinated Silicon Atom (Taking Silatranes as an Example). *Russ Chem Bull* **1999**, *48* (6), 1049–1053. <https://doi.org/10.1007/BF02495999>.
- (139) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. Strain Energy Minimum and Vibrational Properties of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (3), 033401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.033401>.
- (140) Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A. Aqueous Dispersion State of Amphiphilic Hybrid Aluminosilicate Nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.022>.
- (141) Yamamoto, K.; Tatsumi, T. ZOL: A New Type of Organic–Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Framework. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 972–980. <https://doi.org/10.1021/cm7028646>.
- (142) Su, B. L.; Roussel, M.; Vause, K.; Yang, X. Y.; Gilles, F.; Shi, L.; Leonova, E.; Edén, M.; Zou, X. Organic Group-Bridged Hybrid Materials with a Faujasite X Zeolite Structure (ZOF-X). *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105* (1–2), 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.029>.
- (143) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Characterization of the Chemical Structures of Natural and Synthetic Aluminosilicate Gels and Sols by Infrared Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1979**, *43* (9), 1417–1420. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90135-2).
- (144) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. <https://doi.org/10.1021/cm503428q>.
- (145) Picot, P.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Dual Internal Functionalization of Imogolite Nanotubes as Evidenced by Optical Properties of Nile Red. *Applied Clay Science* **2019**, *178*, 105133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105133>.

- 
- (146) Lisuzzo, L.; Cavallaro, G.; Parisi, F.; Riela, S.; Milioto, S.; Lazzara, G. Colloidal Stability and Self-Assembling Behavior of Nanoclays. In *Clay Nanoparticles*; Elsevier, 2020; pp 95–116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00004-9>.
- (147) Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Parisi, F. Hydrophobically Modified Halloysite Nanotubes as Reverse Micelles for Water-in-Oil Emulsion. *Langmuir* **2015**, *31* (27), 7472–7478. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01181>.
- (148) Pignié, M.-C.; Patra, S.; Huart, L.; Milosavljević, A. R.; Renault, J. P.; Leroy, J.; Nicolas, C.; Sublemontier, O.; Le Caër, S.; Thill, A. Experimental Determination of the Curvature-Induced Intra-Wall Polarization of Inorganic Nanotubes. *Nanoscale* **2021**, *13* (46), 19650–19662. <https://doi.org/10.1039/D1NR06462B>.
- (149) Atefi, E.; Mann, J. A.; Tavana, H. Ultralow Interfacial Tensions of Aqueous Two-Phase Systems Measured Using Drop Shape. *Langmuir* **2014**, *30* (32), 9691–9699. <https://doi.org/10.1021/la500930x>.
- (150) Ma, H.; Luo, M.; Dai, L. L. Influences of Surfactant and Nanoparticle Assembly on Effective Interfacial Tensions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (16), 2207. <https://doi.org/10.1039/b718427c>.
- (151) Campanelli, J. R.; Wang, X. Dynamic Interfacial Tension of Surfactant Mixtures at Liquid–Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *213* (2), 340–351. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6149>.
- (152) Georgieva, D.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F.; Langevin, D. On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5565–5573. <https://doi.org/10.1021/la804240e>.
- (153) Mabille, C.; Leal-Calderon, F.; Bibette, J.; Schmitt, V. Monodisperse Fragmentation in Emulsions: Mechanisms and Kinetics. *Europhys. Lett.* **2003**, *61* (5), 708–714. <https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00133-6>.
- (154) Zhang, L.; Lei, Q.; Luo, J.; Zeng, M.; Wang, L.; Huang, D.; Wang, X.; Mannan, S.; Peng, B.; Cheng, Z. Natural Halloysites-Based Janus Platelet Surfactants for the Formation of Pickering Emulsion and Enhanced Oil Recovery. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 163. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36352-w>.
- (155) Mabille, C.; Schmitt, V.; Gorria, P.; Calderon, F. L.; Faye, V.; Deminiere, B.; Bibette, J. Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **2000**, *16*, 422–429. <https://doi.org/10.1021/la990850w>.
- (156) Kpogbemabou, D.; Lecomte-Nana, G.; Aimable, A.; Bienia, M.; Niknam, V.; Carrion, C. Oil-in-Water Pickering Emulsions Stabilized by Phyllosilicates at High Solid Content. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *463*, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.037>.
- (157) Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. Emulsions Stabilized with Solid Nanoparticles: Pickering Emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *439*, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>.
- (158) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4540–4547. <https://doi.org/10.1021/la0103822>.
- (159) Pickering, S. U. CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc., Trans.*, **1907**, *91*, 2001–2021. <https://doi.org/10.1039/CT9079102001>.
- (160) Wu, J.; Ma, G.-H. Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference. *Small* **2016**, *12* (34), 4633–4648. <https://doi.org/10.1002/smll.201600877>.
- (161) Lémery, E.; Briançon, S.; Chevalier, Y.; Bordes, C.; Oddos, T.; Gohier, A.; Bolzinger, M.-A. Skin Toxicity of Surfactants: Structure/Toxicity Relationships. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *469*, 166–179. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.019>.
- (162) Badmus, S. O.; Amusa, H. K.; Oyehan, T. A.; Saleh, T. A. Environmental Risks and Toxicity of Surfactants: Overview of Analysis, Assessment, and Remediation Techniques. *Environ Sci Pollut Res* **2021**, *28* (44), 62085–62104. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16483-w>.

- 
- (163) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. *Langmuir* **2000**, *16* (23), 8622–8631. <https://doi.org/10.1021/la000189s>.
- (164) Binks, B. P.; Clint, J. H. Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions. *Langmuir* **2002**, *18* (4), 1270–1273. <https://doi.org/10.1021/la011420k>.
- (165) Vignati, E.; Piazza, R.; Lockhart, T. P. Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6650–6656. <https://doi.org/10.1021/la034264l>.
- (166) Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. Some General Features of Limited Coalescence in Solid-Stabilized Emulsions. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *11* (3), 273–281. <https://doi.org/10.1140/epje/i2003-10018-6>.
- (167) Pawar, A. B.; Caggioni, M.; Ergun, R.; Hartel, R. W.; Spicer, P. T. Arrested Coalescence in Pickering Emulsions. *Soft Matter* **2011**, *7* (17), 7710. <https://doi.org/10.1039/c1sm05457k>.
- (168) Ribeiro, A.; Lopes, J. C. B.; Dias, M. M.; Barreiro, M. F. Pickering Emulsions Based in Inorganic Solid Particles: From Product Development to Food Applications. *Molecules* **2023**, *28* (6), 2504. <https://doi.org/10.3390/molecules28062504>.
- (169) Tao, S.; Jiang, H.; Wang, R.; Yang, C.; Li, Y.; Ngai, T. Ultra-Stable Pickering Emulsion Stabilized by a Natural Particle Bilayer. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (90), 14011–14014. <https://doi.org/10.1039/D0CC05690A>.
- (170) Ridet, L. Émulsions de Pickering: approche théorique et applications: analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux: obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- (171) French, D. J.; Taylor, P.; Fowler, J.; Clegg, P. S. Making and Breaking Bridges in a Pickering Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *441*, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.032>.
- (172) Pawar, A. B.; Caggioni, M.; Hartel, R. W.; Spicer, P. T. Arrested Coalescence of Viscoelastic Droplets with Internal Microstructure. *Faraday Discuss.* **2012**, *158*, 341. <https://doi.org/10.1039/c2fd20029e>.
- (173) Arditty, S. Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- (174) Giermanska-Kahn, J.; Laine, V.; Arditty, S.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets. *Langmuir* **2005**, *21* (10), 4316–4323. <https://doi.org/10.1021/la0501177>.
- (175) Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Holt, B. L.; Kuc, O.; Beaussoubre, P.; Wong, K. Compositional Ripening of Particle- and Surfactant-Stabilised Emulsions: A Comparison. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (9), 2219. <https://doi.org/10.1039/b918812f>.
- (176) *NF EN 197-1 : Ciment - Partie 1 : Composition, Spécifications et Critères de Conformité Des Ciments Courants*; Normes nationales et documents normatifs nationaux; NF EN 197-1; AFNOR, 2012; p 38.
- (177) Ollivier, J. P.; Vichot, A. *La Durabilité Des Bétons : Bases Scientifiques Pour La Formulation Des Bétons Durables Dans Leur Environnement*, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées.; 2008.
- (178) Aspdin, J. Portland Cement. British Patent 5022.
- (179) Scrivener, K.; Snellings, R.; Favier, A.; Li, X.; Avet, F.; Hu, Z.; Martirena, F. *MOOC : CementX: Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials*; Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- (180) Bentur, A. Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C3S Pastes. *J American Ceramic Society* **1976**, *59* (5–6), 210–213. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10935.x>.
- (181) De Noirfontaine, M.-N. Etude structurale et cristallographie des composés du ciment anhydre : le silicate tricalcique., Ecole polytechnique X, 2000.

- 
- (182) Haas, J.; Nonat, A. From C–S–H to C–A–S–H: Experimental Study and Thermodynamic Modelling. *Cement and Concrete Research* **2015**, *68*, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.020>.
- (183) Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Ben Haha, M.; Figi, R.; Wieland, E. Hydration of a Low-Alkali CEM III/B–SiO<sub>2</sub> Cement (LAC). *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (2), 410–423. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.008>.
- (184) Ollivier, J. P.; Baron, J. *La Durabilité Des Bétons : Bases Scientifiques Pour La Formulation Des Bétons Durables Dans Leur Environnement*, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.; 1996; Vol. 1.
- (185) Davidenko, T. Hydratation d'un Système Cimentaire Binaire Contenant Des Cendres Volantes de Biomasse, Université Sherbrooke, 2015.
- (186) Zhao, Q.; Tu, J.; Han, W.; Wang, X.; Chen, Y. Hydration Properties of Portland Cement Paste with Boron Gangue. *Advances in Materials Science and Engineering* **2020**, *2020*, e7194654. <https://doi.org/10.1155/2020/7194654>.
- (187) Jansen, D.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Lothenbach, B.; Neubauer, J. The Early Hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An Approach Comparing Measured Heat Flow with Calculated Heat Flow from QXRD. *Cement and Concrete Research* **2012**, *42* (1), 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001>.
- (188) Garboczi, E. J.; Bentz, D. P. Computer Simulation of the Diffusivity of Cement-Based Materials. *J Mater Sci* **1992**, *27* (8), 2083–2092. <https://doi.org/10.1007/BF01117921>.
- (189) Bentz, D. P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80* (1), 3–21. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x>.
- (190) Scrivener, K. L. The Microstructure of Anhydrous Cement and Its Effect on Hydration. *Proceeding Materials Research Society Symposia* **1987**, *85*, 39–46.
- (191) Pratt, P. L.; Ghose, A. Electron Microscope Studies of Portland Cement Microstructures during Setting and Hardening. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1983**, *310* (1511), 93–103. <https://doi.org/10.1098/rsta.1983.0069>.
- (192) Richardson, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (2), 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
- (193) Lothenbach, B.; Nonat, A. Calcium Silicate Hydrates: Solid and Liquid Phase Composition. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019>.
- (194) Steinour, H. H. The System CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O and the Hydration of the Calcium Silicates. **1947**, *3* (40), 391–460.
- (195) Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J American Ceramic Society* **1986**, *69* (6), 464–467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x>.
- (196) Nonat, A.; Mutin, J. C. Hydration and Setting of Cements. Proceedings of the International RILEM Workshop. **1991**, 110–116.
- (197) Lecoq, X. Etude de l'hydratation à Concentration Contrôlée Du Silicate Tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> et Des Caractéristiques de Ses Produits de Réaction. Thèse, Université de Bourgogne, Dijon, 1993.
- (198) Viallis-Terrisse, H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles., Université de Bourgogne, 2000.
- (199) Jennings, H. M. Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate. *J American Ceramic Society* **1986**, *69* (8), 614–618. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04818.x>.
- (200) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; San Nicolas, R.; Provis, J. L. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* **2013**, *29* (17), 5294–5306. <https://doi.org/10.1021/la4000473>.

- 
- (201) Grangeon, S.; Claret, F.; Linard, Y.; Chiaberge, C. X-Ray Diffraction: A Powerful Tool to Probe and Understand the Structure of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrates. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2013**, *69* (5), 465–473. <https://doi.org/10.1107/S2052519213021155>.
- (202) Nonat, A. The Structure and Stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1521–1528. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.035>.
- (203) Cho, B. H.; Chung, W.; Nam, B. H. Molecular Dynamics Simulation of Calcium-Silicate-Hydrate for Nano-Engineered Cement Composites—A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10* (11), 2158. <https://doi.org/10.3390/nano10112158>.
- (204) Klur, I. Etude Par RMN de La Structure Des Silicates de Calcium Hydratés, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1996.
- (205) Brunauer, S.; Kantro, D. L.; Weise, C. H. THE SURFACE ENERGY OF TOBERMORITE. *Can. J. Chem.* **1959**, *37* (4), 714–724. <https://doi.org/10.1139/v59-097>.
- (206) Chen, J. J.; Thomas, J. J.; Taylor, H. F. W.; Jennings, H. M. Solubility and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034>.
- (207) Garrault, S.; Nonat, A. Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8131–8138. <https://doi.org/10.1021/la011201z>.
- (208) Richardson, I. G. Tobermorite/Jennite- and Tobermorite/Calcium Hydroxide-Based Models for the Structure of C-S-H: Applicability to Hardened Pastes of Tricalcium Silicate,  $\beta$ -Dicalcium Silicate, Portland Cement, and Blends of Portland Cement with Blast-Furnace Slag, Metakaolin, or Silica Fume. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1733–1777. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034>.
- (209) Acher, L.; de Noirfontaine, M.-N.; Chartier, D.; Gorse – Pomonti, D.; Courtial, M.; Tusseau-Nenez, S.; Cavani, O.; Haas, J.; Dannoux-Papin, A.; Dunstetter, F. H<sub>2</sub> Production under Gamma Irradiation of a Calcium Aluminate Cement: An Experimental Study on Both Cement Pastes and Its Stable Hydrates. *Radiation Physics and Chemistry* **2021**, *189*, 109689. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109689>.
- (210) Garbev, K.; Beuchle, G.; Bornefeld, M.; Black, L.; Stemmermann, P. Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91* (9), 3005–3014. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02484.x>.
- (211) Garbev, K.; Bornefeld, M.; Beuchle, G.; Stemmermann, P. Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91* (9), 3015–3023. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x>.
- (212) Renaudin, G.; Russias, J.; Leroux, F.; Cau-dit-Coumes, C.; Frizon, F. Structural Characterization of C–S–H and C–A–S–H Samples—Part II: Local Environment Investigated by Spectroscopic Analyses. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (12), 3320–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.024>.
- (213) Roosz, C. Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H, Université de Poitiers, 2016.
- (214) Kirkpatrick, R. J. <sup>29</sup>Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Advn Cem Bas Mat* **1996**, *3*, 144–156.
- (215) Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, Springer Verlag.; 1985.
- (216) Kalousek, G. L. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite. *J American Ceramic Society* **1957**, *40* (3), 74–80. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x>.
- (217) Copeland, L. E.; Bodor, E.; Chang, T. N.; Weise, C. H. Reactions of Tobermorite Gel with Aluminates, Ferrites, and Sulfates. **1967**.

- (218) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. A New Aluminium-Hydrate Species in Hydrated Portland Cements Characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.010>.
- (219) Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Brydson, R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (9), 2285–2288. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07765.x>.
- (220) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (7), 2280–2287. <https://doi.org/10.1021/ic020607b>.
- (221) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C. Direct Observation of Aluminium Guest Ions in the Silicate Phases of Cement Minerals by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopy. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* **1994**, *90*.
- (222) Yang, S.-Y.; Yan, Y.; Lothenbach, B.; Skibsted, J. Incorporation of Sodium and Aluminum in Cementitious Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate C-(A)-S-H Phases Studied by  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (51), 27975–27995. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08419>.
- (223) Pardal, X.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Pochard, I.; Nonat, A.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1827–1836. <https://doi.org/10.1021/ic202124x>.
- (224) Abdolhosseini Qomi, M. J.; Ulm, F.-J.; Pellenq, R. J.-M. Evidence on the Dual Nature of Aluminum in the Calcium-Silicate-Hydrates Based on Atomistic Simulations. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05058.x>.
- (225) L'Hôpital, E. Aluminium and Alkali Uptake in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H), Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2014.
- (226) Nguyen, M. D. Modélisation Des Couplages Entre Hydratation et Dessiccation Des Matériaux Cimentaires à l'issue Du Décoffrage. Étude de La Dégradation Des Propriétés de Transfert, Ecole nationale des ponts et chaussées, 2009.
- (227) Busing, W. R.; Levy, H. A. Neutron Diffraction Study of Calcium Hydroxide. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26* (3), 563–568. <https://doi.org/10.1063/1.1743345>.
- (228) Desgranges, L.; Grebille, D.; Calvarin, G.; Chevrier, G.; Floquet, N.; Niepce, J.-C. Hydrogen Thermal Motion in Calcium Hydroxide:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1993**, *49* (5), 812–817. <https://doi.org/10.1107/S0108768193003556>.
- (229) Subramani, S.; Fernández, F.; Dos Santos, A. J.; Rio, M. D.; López, O. Effects of Moisture on Natural Calcite, Aragonite and Portlandite Building Limestones. *ADE* **2019**, *5* (1), 66. <https://doi.org/10.20868/ade.2019.3915>.
- (230) Moudilou, E. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires., Université d'Orléans, 2000.
- (231) Moore, A.; Taylor, H. F. W. Crystal Structure of Ettringite. **1968**, *218*, 1048–1049.
- (232) Okoronkwo, M. U.; Glasser, F. P. Strätlingite: Compatibility with Sulfate and Carbonate Cement Phases. *Mater Struct* **2016**, *49* (9), 3569–3577. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0740-1>.
- (233) Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F. P. The AFm Phase in Portland Cement. *Cement and Concrete Research* **2007**, *37* (2), 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.010>.
- (234) Mesbah, A.; Cau-dit-Coumes, C.; Frizon, F.; Leroux, F.; Ravaux, J.; Renaudin, G. A New Investigation of the  $\text{Cl}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  Substitution in AFm Phases: A New Investigation of the  $\text{Cl}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  Substitution in AFm Phases. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (6), 1901–1910. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04305.x>.
- (235) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.



- (236) Damidot, D.; Stronach, S.; Kindness, A.; Atkins, M.; Glasser, F. P. Thermodynamic Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Closed System at 25°C and the Influence of Na<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research* **1994**, *24* (3), 563–572.
- (237) Dilnesa, B. Z.; Lothenbach, B.; Renaudin, G.; Wichser, A.; Kulik, D. Synthesis and Characterization of Hydrogarnet Ca<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>4</sub>(3-y). *Cement and Concrete Research* **2014**, *59*, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.001>.
- (238) Erba, A.; Navarrete-López, A. M.; Lacivita, V.; D'Arco, P.; Zicovich-Wilson, C. M. Katoite under Pressure: An Ab Initio Investigation of Its Structural, Elastic and Vibrational Properties Sheds Light on the Phase Transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (4), 2660–2669. <https://doi.org/10.1039/C4CP04414B>.
- (239) Sacerdoti, M.; Passaglia, E. The Crystal Structure of Katoite and Implications within the Hydrogrossular Group of Minerals. *bulmi* **1985**, *108* (1), 1–8. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1985.7852>.
- (240) Lager, G. A.; Von Dreele, R. B. Neutron Powder Diffraction Study of Hydrogarnet to 9.0 GPa. *American Mineralogist* **1996**, *81* (9–10), 1097–1104. <https://doi.org/10.2138/am-1996-9-1006>.
- (241) Mériot, A. Structure et Réactivité Des Ferrites de Calcium Industriels (Brownmillerite) et de Leurs Hydrates, Vis-à-Vis Des Solutions Aqueuses Sulfatées, Institut Polytechnique de Paris, Paris, France, 2022.
- (242) Lothenbach, B.; Kulik, D. A.; Matschei, T.; Balonis, M.; Baquerizo, L.; Dilnesa, B.; Miron, G. D.; Myers, R. J. Cemdata18: A Chemical Thermodynamic Database for Hydrated Portland Cements and Alkali-Activated Materials. *Cement and Concrete Research* **2019**, *115*, 472–506. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>.
- (243) Nachbaur, L.; Mutin, J. C.; Nonat, A.; Choplin, L. Dynamic Mode Rheology of Cement and Tricalcium Silicate Pastes from Mixing to Setting. *Cement and Concrete Research* **2001**, *31* (2), 183–192. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00464-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00464-6).
- (244) Brouwers, H. J. H. *A Hydration Model of Portland Cement Using the Work of Powers and Brownyard*; Eindhoven University of Technology, 2011.
- (245) Feldman, R. F.; Sereda, P. J. A New Model for Hydrated Portland Cement and Its Practical Implications. *Conseil national de recherches du Canada* **1970**, *53* (819), 53–59.
- (246) Jennings, H. M. Refinements to Colloid Model of C-S-H in Cement: CM-II. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (3), 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>.
- (247) Muller, A. C. A. Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by 1H NMR, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2014.
- (248) Powers, T. C.; Brownyard, T. L. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **1946**, *43* (1–9), 469–504.
- (249) Young, J. F.; Hansen, W. Volume Relationships for C-S-H Formation Based on Hydration Stoichiometries. *MRS Online proceeding* **1986**, *85* (313–322). <https://doi.org/10.1557/PROC-85-313>.
- (250) Le Chatelier, H. *Recherches Expérimentales Sur La Constitution Des Mortiers Hydrauliques*, Dunod.; 1904.
- (251) Torrenti, J. M. ; Ollivier, J. P. La durabilité des bétons : bases scientifiques pour la formulation des bétons durables dans leur environnement. **2008**, *Chapitre 3 : La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert*, 1–60.
- (252) Tracz, T.; Zdeb, T. Effect of Hydration and Carbonation Progress on the Porosity and Permeability of Cement Pastes. *Materials* **2019**, *12* (1), 192. <https://doi.org/10.3390/ma12010192>.
- (253) Krus, M.; Hansen, K. K.; Künzel, H. M. Porosity and Liquid Absorption of Cement Paste. *Mat. Struct.* **1997**, *30* (7), 394–398. <https://doi.org/10.1007/BF02498561>.
- (254) Odler, I.; Köster, H. Investigations on the Structure of Fully Hydrated Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes. II. Total Porosity and Pore Size Distribution. *Cement and Concrete Research* **1986**, *16* (6), 893–901. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90013-X).

- (255) Punurai, W.; Jarzynski, J.; Qu, J.; Kim, J.-Y.; Jacobs, L. J.; Kurtis, K. E. Characterization of Multi-Scale Porosity in Cement Paste by Advanced Ultrasonic Techniques. *Cement and Concrete Research* **2007**, *37* (1), 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.016>.
- (256) Roy, D. M.; Brown, P. W.; Ski, D.; Scheetz, E.; May, W. *Concrete Microstructure Porosity and Permeability*; Strategic Highway Research Program National Research Council Washington, DC SHRP-C-628; 1993; pp 1–90.
- (257) Chen, X.; Wu, S.; Zhou, J. Experimental Study and Analytical Model for Pore Structure of Hydrated Cement Paste. *Applied Clay Science* **2014**, *101*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.031>.
- (258) Lin, M.; MacKenzie, D. R. *Tests of Absorbents and Solidification Techniques for Oil Wastes*; NUREG/CR-2977, BNL-NUREG-51589, 5533698; 1983; p NUREG/CR-2977, BNL-NUREG-51589, 5533698. <https://doi.org/10.2172/5533698>.
- (259) Volkova, T. S.; Samus', M. A.; Tananaev, I. G. Influence of the Compound Composition on Its Strength in Cementation of Spent Oils. *Radiochemistry* **2019**, *61* (6), 759–762. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060201>.
- (260) Manohar, S.; Sasidharan, Sathi. N. *Immobilisation of Alpha Contaminated Lubricating Oils in Cement Matrix*; BARC/2000/E/036; Government of India: Bhabha atomic research centre, 2000; pp 1–22.
- (261) Li, Y.; Zeng, X.; Zhou, J.; Liu, H.; Gu, Y.; Pan, Z.; Zeng, Y.; Zeng, Y. Incorporation of Disposed Oil-Contaminated Soil in Cement-Based Materials. *Resources, Conservation and Recycling* **2020**, *160*, 104838. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104838>.
- (262) Skipper, D. G.; Eaton, H. C.; Cartledge, F. K.; Tittlebaum, M. E. Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Analysis of Type I Portland Cement Pastes Containing Parachlorophenol. **1987**, *17* (6), 851–863.
- (263) Binks, B. P.; Cho, W.; Fletcher, P. D. I.; Petsev, D. N. Stability of Oil-in-Water Emulsions in a Low Interfacial Tension System. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1025–1034. <https://doi.org/10.1021/la990952m>.
- (264) Binks, B. P.; Rodrigues, J. A. Double Inversion of Emulsions By Using Nanoparticles and a Di-Chain Surfactant. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (28), 5389–5392. <https://doi.org/10.1002/anie.200700880>.
- (265) Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaidis, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles. *Science* **2002**, *298* (5595), 1006–1009. <https://doi.org/10.1126/science.1074868>.
- (266) Panhuis, M. in het; N. Paunov, V. Assembling Carbon Nanotubosomes Using an Emulsion-Inversion Technique. *Chemical Communications* **2005**, *0* (13), 1726–1728. <https://doi.org/10.1039/B417901C>.
- (267) Cai, X.; Li, C.; Tang, Q.; Zhen, B.; Xie, X.; Zhu, W.; Zhou, C.; Wang, L. Assembling Kaolinite Nanotube at Water/Oil Interface for Enhancing Pickering Emulsion Stability. *Applied Clay Science* **2019**, *172*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.021>.
- (268) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *100–102*, 503–546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6).
- (269) Destribats, M.; Lapeyre, V.; Wolfs, M.; Sellier, E.; Leal-Calderon, F.; Ravaine, V.; Schmitt, V. Soft Microgels as Pickering Emulsion Stabilisers: Role of Particle Deformability. *Soft Matter* **2011**, *7* (17), 7689. <https://doi.org/10.1039/c1sm05240c>.
- (270) Feng, X.; Dai, H.; Ma, L.; Fu, Y.; Yu, Y.; Zhou, H.; Guo, T.; Zhu, H.; Wang, H.; Zhang, Y. Properties of Pickering Emulsion Stabilized by Food-Grade Gelatin Nanoparticles: Influence of the Nanoparticles Concentration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2020**, *196*, 111294. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111294>.
- (271) Ghavidel, N.; Fatehi, P. Pickering/Non-Pickering Emulsions of Nanostructured Sulfonated Lignin Derivatives. *ChemSusChem* **2020**, *13* (17), 4567–4578. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000965>.

- (272) Gonzalez Ortiz, D.; Pochat-Bohatier, C.; Cambedouzou, J.; Bechelany, M.; Miele, P. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering* **2020**, *6* (4), 468–482. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017>.
- (273) Zhou, J.; Qiao, X.; Binks, B. P.; Sun, K.; Bai, M.; Li, Y.; Liu, Y. Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3308–3316. <https://doi.org/10.1021/la1036844>.
- (274) Langevin, D.; Argillier, J.-F. Interfacial Behavior of Asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2016**, *233*, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>.
- (275) Parajuli, S.; Dorris, A. L.; Middleton, C.; Rodriguez, A.; Haver, M. O.; Hammer, N. I.; Ureña-Benavides, E. Surface and Interfacial Interactions in Dodecane/Brine Pickering Emulsions Stabilized by the Combination of Cellulose Nanocrystals and Emulsifiers. *Langmuir* **2019**, *35* (37), 12061–12070. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01218>.
- (276) Dupont, H.; Maingret, V.; Schmitt, V.; Héroguez, V. New Insights into the Formulation and Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Natural Organic Particles. *Macromolecules* **2021**, *54* (11), 4945–4970. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00225>.
- (277) Perro, A.; Meunier, F.; Schmitt, V.; Ravaine, S. Production of Large Quantities of “Janus” Nanoparticles Using Wax-in-Water Emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *332* (1), 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.027>.
- (278) Lazzara, G.; Cavallaro, G.; Panchal, A.; Fakhrullin, R.; Stavitskaya, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. An Assembly of Organic-Inorganic Composites Using Halloysite Clay Nanotubes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2018**, *35*, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.002>.
- (279) Lisuzzo, L.; Cavallaro, G.; Parisi, F.; Milioto, S.; Lazzara, G. Colloidal Stability of Halloysite Clay Nanotubes. *Ceramics International* **2019**, *45* (2), 2858–2865. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.289>.
- (280) Lagaly, G.; Reese, M.; Abend, S. Smectites as Colloidal Stabilizers of Emulsions I. Preparation and Properties of Emulsions with Smectites and Nonionic Surfactants. **1999**, 21.
- (281) CEA-IRAMIS-LIONS. Python for Small Angle X-Ray Scattering Data Acquisition, Treatment and Computation of Model SAXS Intensities. <https://pypi.org/project/pySAXS/>.
- (282) Taché, O.; Rouzière, S.; Joly, P.; Amara, M.; Fleury, B.; Thill, A.; Launois, P.; Spalla, O.; Abécassis, B. MOMAC: A SAXS/WAXS Laboratory Instrument Dedicated to Nanomaterials. *J Appl Crystallogr* **2016**, *49* (5), 1624–1631. <https://doi.org/10.1107/S1600576716012127>.
- (283) Egashira, K. Effects of Adsorbed Ions on the Viscosity of Allophane and Imogolite Clay Suspensions. **1978**, *5* (3), 137–144.
- (284) Tsujimoto, Y.; Yoshida, A.; Kobayashi, M.; Adachi, Y. Rheological Behavior of Dilute Imogolite Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *435*, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.041>.
- (285) Donkai, N.; Inagaki, H.; Kajiwara, K.; Urakawa, H.; Schmidt, M. Dilute Solution Properties of Imogolite. *Makromol. Chem.* **1985**, *186* (12), 2623–2638. <https://doi.org/10.1002/macp.1985.021861223>.
- (286) Finn, R. Capillary Surface Interfaces. *Notices of the AMS* **1999**, *46* (7), 770–781.
- (287) Reeve, P.; Amigoni, S. La Rhéologie : Un Outil Précieux Pour La Formulation Cosmétique. L'actualité chimique. 2008.
- (288) Verdier, C. Cours de Rhéologie.
- (289) Mason, T. G. Rheology of Soft Materials, 2006.
- (290) Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Le Caër, S.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environ. Sci.: Nano* **2021**, *8* (9), 2523–2541. <https://doi.org/10.1039/D1EN00405K>.

- 
- (291) Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A. Self-Supporting Thin Films of Imogolite and Imogolite-like Nanotubes for Infrared Spectroscopy. *Applied Clay Science* **2018**, *164*, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.005>.
- (292) Shimomura, M.; Kyotani, H.; Kaito, A. Methyl Rocking Vibrational Modes of Poly(Dimethylsilane). *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7604–7606. <https://doi.org/10.1021/ma970542+>.
- (293) Guimarães, L.; Enyashin, A. N.; Frenzel, J.; Heine, T.; Duarte, H. A.; Seifert, G. Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS Nano* **2007**, *1* (4), 362–368. <https://doi.org/10.1021/nn700184k>.
- (294) Hopkins, A. B.; Stillinger, F. H.; Torquato, S. Dense Sphere Packings from Optimized Correlation Functions. *Phys. Rev. E* **2009**, *79* (3), 031123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031123>.
- (295) Leal-Calderon, F.; Thivilliers, F.; Schmitt, V. Structured Emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2007**, *12* (4–5), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.003>.
- (296) Torquato, S.; Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (10), 2064–2067. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2064>.
- (297) Gotoh, K.; Finney, J. L. Statistical Geometrical Approach to Random Packing Density of Equal Spheres. *Nature* **1974**, *252* (5480), 202–205. <https://doi.org/10.1038/252202a0>.
- (298) Bernal, J. D.; Mason, J. Co-Ordination of Randomly Packed Spheres. *Nature* **1960**, *188*, 910–911. <https://doi.org/10.1038/188911a0>.
- (299) Berryman, J. G. Random Close Packing of Hard Spheres and Disks. *Phys. Rev. A* **1983**, *27* (2), 1053–1061. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.27.1053>.
- (300) Mason, T. G.; Lacasse, M.-D.; Grest, G. S.; Levine, D.; Bibette, J.; Weitz, D. A. Osmotic Pressure and Viscoelastic Shear Moduli of Concentrated Emulsions. **1997**, *56* (3), 3150–3166.
- (301) Clusel, M.; Corwin, E. I.; Siemens, A. O. N.; Brujić, J. A ‘Granocentric’ Model for Random Packing of Jammed Emulsions. *Nature* **2009**, *460* (7255), 611–615. <https://doi.org/10.1038/nature08158>.
- (302) Nikiforidis, C. V.; Scholten, E. High Internal Phase Emulsion Gels (HIPE-Gels) Created through Assembly of Natural Oil Bodies. *Food Hydrocolloids* **2015**, *43*, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.030>.
- (303) Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechézelles, J.-F.; Giermanska, J.; Héroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V. Pickering Emulsions with Stimulable Particles: From Highly- to Weakly-Covered Interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (48), 6455. <https://doi.org/10.1039/b710226g>.
- (304) Yarranton, H. W.; Hussein, H.; Masliyah, J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **2000**, *228*, 52–63.
- (305) Yeung, A.; Zhang, L. Shear Effects in Interfacial Rheology and Their Implications on Oscillating Pendant Drop Experiments. *Langmuir* **2006**, *22* (2), 693–701. <https://doi.org/10.1021/la051795w>.
- (306) Yeung, A.; Dabros, T.; Czarnecki, J.; Masliyah, J. On the Interfacial Properties of Micrometre-Sized Water Droplets in Crude Oil. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, *455* (1990), 3709–3723. <https://doi.org/10.1098/rspa.1999.0473>.
- (307) Wu, B.; Yang, C.; Xin, Q.; Kong, L.; Eggersdorfer, M.; Ruan, J.; Zhao, P.; Shan, J.; Liu, K.; Chen, D.; Weitz, D. A.; Gao, X. Attractive Pickering Emulsion Gels. *Advanced Materials* **2021**, *33* (33), 2102362. <https://doi.org/10.1002/adma.202102362>.
- (308) Knoche, S.; Vella, D.; Aumaitre, E.; Degen, P.; Rehage, H.; Cicuta, P.; Kierfeld, J. Elastometry of Deflated Capsules: Elastic Moduli from Shape and Wrinkle Analysis. *Langmuir* **2013**, *29* (40), 12463–12471. <https://doi.org/10.1021/la402322g>.
- (309) Beverung, C. J.; Radke, C. J.; Blanch, H. W. Protein Adsorption at the Oilwater Interface: Characterization of Adsorption Kinetics by Dynamic Interfacial Tension Measurements. **1999**, *22*.

- 
- (310) Rane, J. P.; Harbottle, D.; Pauchard, V.; Couzis, A.; Banerjee, S. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Oil–Water Interface and Nanoaggregation in the Bulk. *Langmuir* **2012**, *28* (26), 9986–9995. <https://doi.org/10.1021/la301423c>.
- (311) Jeribi, M.; Almir-Assad, B.; Langevin, D.; Hénaut, I.; Argillier, J. F. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *256* (2), 268–272. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8660>.
- (312) Serrien, G.; Geeraerts, G.; Ghosh, L.; Joos, P. Dynamic Surface Properties of Adsorbed Protein Solutions: BSA, Casein and Buttermilk. *Colloids and Surfaces* **1992**, *68* (4), 219–233. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80208-J](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80208-J).
- (313) Dávila, J. L.; d'Ávila, M. A. Laponite as a Rheology Modifier of Alginate Solutions: Physical Gelation and Aging Evolution. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *157*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.057>.
- (314) Barnes, H. A. Rheology of Emulsions — a Review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *91*, 89–95. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02719-U](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02719-U).
- (315) Derkach, S. R. Rheology of Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, *151* (1–2), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001>.
- (316) Dickinson, E. Milk Protein Interfacial Layers and the Relationship to Emulsion Stability and Rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2001**, *20* (3), 197–210. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(00\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(00)00204-6).
- (317) Dreher, T. M.; Glass, J.; O'Connor, A. J.; Stevens, G. W. Effect of Rheology on Coalescence Rates and Emulsion Stability. *AIChE J.* **1999**, *45* (6), 1182–1190. <https://doi.org/10.1002/aic.690450604>.
- (318) Griffith, C.; Daigle, H. Manipulation of Pickering Emulsion Rheology Using Hydrophilically Modified Silica Nanoparticles in Brine. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *509*, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.100>.
- (319) Langevin, D. Influence of Interfacial Rheology on Foam and Emulsion Properties. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *88* (1–2), 209–222. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00045-2).
- (320) Lu, Y.; Qian, X.; Xie, W.; Zhang, W.; Huang, J.; Wu, D. Rheology of the Sesame Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Cellulose Nanofibers. *Food Hydrocolloids* **2019**, *94*, 114–127. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.001>.
- (321) Pal, R. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE J.* **1996**, *42* (11), 3181–3190. <https://doi.org/10.1002/aic.690421119>.
- (322) Princen, H. M. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, *91* (1), 16.
- (323) Torres, L. G.; Iturbe, R.; Snowden, M. J.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A. Preparation of o/w Emulsions Stabilized by Solid Particles and Their Characterization by Oscillatory Rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *302* (1–3), 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.009>.
- (324) Dupont, H.; Laurichesse, E.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Green Hydrophilic Capsules from Cellulose Nanocrystal-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization: Morphology Control and Spongelike Behavior. *Biomacromolecules* **2021**, *22* (8), 3497–3509. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00581>.
- (325) Suman, K.; Mittal, M.; Joshi, Y. M. Effect of Sodium Pyrophosphate and Understanding Microstructure of Aqueous LAPONITE<sup>®</sup> Dispersion Using Dissolution Study. *J. Phys.: Condens. Matter* **2020**, *32* (22), 224002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab724d>.
- (326) Pujala, R. K.; Joshi, N.; Bohidar, H. B. Spontaneous Evolution of Self-Assembled Phases from Anisotropic Colloidal Dispersions. *Colloid Polym Sci* **2015**, *293* (10), 2883–2890. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3651-3>.

- (327) Joshi, Y. M.; Reddy, G. R. K.; Kulkarni, A. L.; Kumar, N.; Chhabra, R. P. Rheological Behaviour of Aqueous Suspensions of Laponite: New Insights into the Ageing Phenomena. *Proc. R. Soc. A* **2008**, *464* (2090), 469–489. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.0250>.
- (328) Yue, X.; Subraveti, S. N.; John, G.; Raghavan, S. R. Phase-Selective Gelation of the Water Phase in an Oil–Water Mixture: An Approach Based on Oil-Activated Nanoparticle Assembly in Water. *Langmuir* **2021**, *37* (27), 8107–8114. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00647>.
- (329) Ovarlez, G.; Cohen-Addad, S.; Krishan, K.; Goyon, J.; Coussot, P. On the Existence of a Simple Yield Stress Fluid Behavior. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2013**, *193*, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2012.06.009>.
- (330) Ovarlez, G.; Mahaut, F.; Deboeuf, S.; Lenoir, N.; Hormozi, S.; Chateau, X. Flows of Suspensions of Particles in Yield Stress Fluids. *Journal of Rheology* **2015**, *59* (6), 1449–1486. <https://doi.org/10.1122/1.4934363>.
- (331) Khatoun, N.; Chu, M. Q.; Zhou, C. H. Nanoclay-Based Drug Delivery Systems and Their Therapeutic Potentials. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8* (33), 7335–7351. <https://doi.org/10.1039/D0TB01031F>.
- (332) Shikinaka, K.; Kaneda, K.; Mori, S.; Maki, T.; Masunaga, H.; Osada, Y.; Shigehara, K. Direct Evidence for Structural Transition Promoting Shear Thinning in Cylindrical Colloid Assemblies. *Small* **2014**, *10* (9), 1813–1820. <https://doi.org/10.1002/smll.201303360>.
- (333) Baumgarten, W.; Dörner, J.; Horn, R. Microstructural Development in Volcanic Ash Soils from South Chile. *Soil and Tillage Research* **2013**, *129*, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.still.2013.01.007>.
- (334) Picot, P.; Thill, A.; Coradin, T.; Malloggi, F.; Taché, O. Supporting Information for : Behaviour of Hybrid inside/out Janus Nanotubes at an Oil/Water Interface. A Route to Selfassembled Nanofluidic? **2016**, 1–6.
- (335) Fouilloux, S.; Malloggi, F.; Daillant, J.; Thill, A. Aging Mechanism in Model Pickering Emulsion. *Soft Matter* **2016**, *12* (3), 900–904. <https://doi.org/10.1039/C5SM02134K>.
- (336) Wu, T.; Wang, H.; Jing, B.; Liu, F.; Burns, P. C.; Na, C. Multi-Body Coalescence in Pickering Emulsions. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 5929. <https://doi.org/10.1038/ncomms6929>.
- (337) Cates, M. E.; Bocquet, L.; Quere, D.; Witten, T. A.; Cugliandolo, L. F. Soft Interfaces: Lecture Notes of the Les Houches Summer School. Chapter: Complex Fluids: The Physics of Emulsions. *Oxford University Press* **2012**, *98*, 317–358. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198789352.003.0010>.
- (338) Bocquet, L.; Charlaix, E. Nanofluidics, from Bulk to Interfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (3), 1073–1095. <https://doi.org/10.1039/B909366B>.
- (339) Leal-Calderon, F.; Schmitt, V. Solid-Stabilized Emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, *13* (4), 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.09.005>.
- (340) Owoseni, O.; Nyankson, E.; Zhang, Y.; Adams, S. J.; He, J.; McPherson, G. L.; Bose, A.; Gupta, R. B.; John, V. T. Release of Surfactant Cargo from Interfacially-Active Halloysite Clay Nanotubes for Oil Spill Remediation. *Langmuir* **2014**, *30* (45), 13533–13541. <https://doi.org/10.1021/la503687b>.
- (341) Zhao, L. Z. Recent Advances in Clay Mineral-Containing Nanocomposite Hydrogels. *Soft Matter* **2015**, *11*, 9229–9246.
- (342) AFNOR. *Méthodes d'essai Des Ciments - Partie 9 : Chaleur d'hydratation - Méthode Semi-Adiabatique*; Normes nationales et documents normatifs nationaux; NF EN 196-9; 2010; pp 1–22.
- (343) Zhang, J.; Scherer, G. W. Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research* **2011**, *41* (10), 1024–1036. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.
- (344) Rodríguez-Carvajal, J. An Introduction to the Program : Fullprof, 2001.

- 
- (345) Frontera, C.; Rodríguez-Carvajal, J. FullProf as a New Tool for Flipping Ratio Analysis. *Physica B: Condensed Matter* **2003**, 335 (1–4), 219–222. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(03\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00241-2).
- (346) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 56 (4), 1776–1777. <https://doi.org/10.1063/1.1677439>.
- (347) *Round Robin Test for Defining an Accurate Protocol to Measure the Pore Fluid PH of Low-PH Cementitious Materials in Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*; Bart, F., Cau-di-Coumes, C., Frizon, F., Lorente, S., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3445-0>.
- (348) Pignié, M.-C.; Shcherbakov, V.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Carteret, C.; Denisov, S.; Mostafavi, M.; Thill, A.; Le Caër, S. Confined Water Radiolysis in Aluminosilicate Nanotubes: The Importance of Charge Separation Effects. *Nanoscale* **2021**, 13 (5), 3092–3105. <https://doi.org/10.1039/D0NR08948F>.
- (349) Scrivener, K. L. The Development of Microstructure during the Hydration of Portland Cement, Université de Londres, Imperial College of Science and Technology, 1984.
- (350) Manić, V.; Miljković, Lj.; Djurić-Stanojević, B. The 1HT 1 Study of the Influence of Clay Addition on Portland Cement Hydration. *Appl. Magn. Reson.* **1997**, 13 (1–2), 231–239. <https://doi.org/10.1007/BF03161983>.
- (351) Dhaini, A. Etude d'adsorption Aux Interfaces Mixtes Hydrophiles et Hydrophobes de Nanotubes d'imogolite Pures et Hybrides. Combinaison d'approches Thermodynamiques et Optiques Pour Sonder Les Interactions et l'organisation Moléculaires, Université de Montpellier, 2023.
- (352) Scrivener, K.; Ouzia, A.; Juilland, P.; Kunhi Mohamed, A. Advances in Understanding Cement Hydration Mechanisms. *Cement and Concrete Research* **2019**, 124, 105823. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>.
- (353) Vigil de la Villa Mencía, R.; Frías, M.; Ramírez, S. M.; Carrasco, L. F.; Giménez, R. G. Concrete/Glass Construction and Demolition Waste (CDW) Synergies in Ternary Eco-Cement-Paste Mineralogy. *Materials* **2022**, 15 (13), 4661. <https://doi.org/10.3390/ma15134661>.
- (354) Baquerizo, L. G.; Matschei, T.; Scrivener, K. L.; Saeidpour, M.; Wadsö, L. Hydration States of AFm Cement Phases. *Cement and Concrete Research* **2015**, 73, 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
- (355) Wang, B.; Yao, W.; Stephan, D. Preparation of Calcium Silicate Hydrate Seeds by Means of Mechanochemical Method and Its Effect on the Early Hydration of Cement. *Advances in Mechanical Engineering* **2019**, 11 (4), 1687814019840586. <https://doi.org/10.1177/1687814019840586>.
- (356) Georget, F.; Lothenbach, B.; Wilson, W.; Zunino, F.; Scrivener, K. L. Stability of Hemcarbonate under Cement Paste-like Conditions. *Cement and Concrete Research* **2022**, 153, 106692. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106692>.
- (357) Runčevski, T.; Dinnebier, R. E.; Magdysyuk, O. V.; Pöllmann, H. Crystal Structures of Calcium Hemcarboaluminate and Carbonated Calcium Hemcarboaluminate from Synchrotron Powder Diffraction Data. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **2012**, 68 (5), 493–500. <https://doi.org/10.1107/S010876811203042X>.
- (358) Scrivener, K. L.; Füllmann, T.; Gallucci, E.; Walenta, G.; Bermejo, E. Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods. *Cement and Concrete Research* **2004**, 34 (9), 1541–1547. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.014>.
- (359) Villain, G.; Thiery, M.; Platret, G. Measurement Methods of Carbonation Profiles in Concrete: Thermogravimetry, Chemical Analysis and Gammadensimetry. *Cement and Concrete Research* **2007**, 37 (8), 1182–1192. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.015>.
- (360) Thiery, M. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Ecole des Ponts ParisTech, 2005.

- (361) Zanzottera, C.; Vicente, A.; Celasco, E.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B. Physico-Chemical Properties of Imogolite Nanotubes Functionalized on Both External and Internal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (13), 7499–7506. <https://doi.org/10.1021/jp301177q>.
- (362) Zanzottera, C.; Vicente, A.; Armandi, M.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B. Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (44), 23577–23584. <https://doi.org/10.1021/jp3090638>.
- (363) Hadj Sadok, R.; Maherzi, W.; Benzerzour, M.; Lord, R.; Torrance, K.; Zambon, A.; Abriak, N.-E. Mechanical Properties and Microstructure of Low Carbon Binders Manufactured from Calcined Canal Sediments and Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS). *Sustainability* **2021**, *13* (16), 9057. <https://doi.org/10.3390/su13169057>.
- (364) *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 0 ed.; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds.; CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- (365) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C. Quantification of Calcium Silicate Phases in Portland Cements by <sup>29</sup>Si MAS NMR Spectroscopy. *Faraday Trans.* **1995**, *91* (24), 4423. <https://doi.org/10.1039/ft9959104423>.
- (366) Bishop, M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(Methylene)Triphosphonate. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (16), 3074–3088. <https://doi.org/10.1021/cm0302431>.
- (367) Pustovgar, E.; Sangodkar, R. P.; Andreev, A. S.; Palacios, M.; Chmelka, B. F.; Flatt, R. J.; d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. Understanding Silicate Hydration from Quantitative Analyses of Hydrating Tricalcium Silicates. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 10952. <https://doi.org/10.1038/ncomms10952>.
- (368) Li, Q.; Hurt, A. P.; Coleman, N. J. The Application of <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy to the Analysis of Calcium Silicate-Based Cement Using Biodentine™ as an Example. *JFB* **2019**, *10* (2), 25. <https://doi.org/10.3390/jfb10020025>.
- (369) Bonelli, B.; Bottero, I.; Ballarini, N.; Passeri, S.; Cavani, F.; Garrone, E. IR Spectroscopic and Catalytic Characterization of the Acidity of Imogolite-Based Systems. *Journal of Catalysis* **2009**, *264* (1), 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.003>.
- (370) Kangni-Foli, E. Study of the Kinetics Rates of Low Alkalinity Cementitious Materials Carbonation: Impact on the Microstructure, the Gas Transport and the Mechanical Properties. **2019**, 1–155.
- (371) Faucon, P.; Delagrave, A.; J. C. Petit,; Richet, C.; Marchand, J. M.; Zanni, H. Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C–S–H) Depending on Their Ca/Si Ratio. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (37), 7796–7802. <https://doi.org/10.1021/jp990609q>.
- (372) Sun, G. K.; Young, J. F.; Kirkpatrick, R. J. The Role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.002>.
- (373) Kunhi Mohamed, A.; Moutzouri, P.; Berruyer, P.; Walder, B. J.; Siramanont, J.; Harris, M.; Negroni, M.; Galmarini, S. C.; Parker, S. C.; Scrivener, K. L.; Emsley, L.; Bowen, P. The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Aluminate Silicate Hydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (25), 11060–11071. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02988>.
- (374) Padilla-Encinas, P.; Palomo, A.; Blanco-Varela, M. T.; Fernández-Jiménez, A. Calcium Sulfoaluminate Clinker Hydration at Different Alkali Concentrations. *Cement and Concrete Research* **2020**, *138*, 106251. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106251>.
- (375) Faucon, P.; Charpentier, T.; Bertrandie, D.; Nonat, A.; Virlet, J.; Petit, J. C. Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (15), 3726–3733. <https://doi.org/10.1021/ic9800076>.
- (376) Brunet, F.; Charpentier, T.; Chao, C. N.; Peycelon, H.; Nonat, A. Characterization by Solid-State NMR and Selective Dissolution Techniques of Anhydrous and Hydrated CEM V Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **2010**, *40* (2), 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.005>.



- (377) Minet, J.; Abramson, S.; Bresson, B.; Franceschini, A.; Van Damme, H.; Lequeux, N. Organic Calcium Silicate Hydrate Hybrids: A New Approach to Cement Based Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (14), 1379. <https://doi.org/10.1039/b515947d>.
- (378) Barret, P.; Ménétrier, D.; Bertrandie, D. Mechanism of C3S Dissolution and Problem of the Congruency in the Very Initial Period and Later On. *Cement and Concrete Research* **1983**, *13* (5), 728–738. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90064-9).
- (379) Champenois, J.-B. Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium De la spéciation du bore au retard à l'hydratation. **2012**, 1–295.
- (380) Nývlt, J. The Ostwald Rule of Stages. *Cryst. Res. Technol.* **1995**, *30* (4), 443–449. <https://doi.org/10.1002/crat.2170300402>.
- (381) Threlfall, T. Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7* (6), 1017–1027. <https://doi.org/10.1021/op030026l>.
- (382) Minard, H. Etude Intégrée Des Processus d'hydratation, de Coagulation, de Rigidification et de Prise Pour Un Système C3S-C3A-Sulfates-Alcalins, Université de Bourgogne, 2003.
- (383) Begarin, F. Etude de Paramètres Endogènes et Exogènes Au Ciment Portland Oridnaire Influençant l'hydratation de Sa Phase Principale: Le Silicate Tricalcique, Université de Bourgogne, 2012.
- (384) Wagner, D.; Bellmann, F.; Neubauer, J. Influence of Aluminium on the Hydration of Triclinic C3S with Addition of KOH Solution. *Cement and Concrete Research* **2020**, *137*, 106198. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106198>.
- (385) ANDRA. *Prise En Charge Des Déchets Dangereux Au CIRES: Règles Concernant La Réalisation Des Tests de Potentiel Polluant, de Prise En Charge de Déchets Souillés Par de La Graisse, et de Déchets Dangereux Stabilisés Par Encoquage*; DOI/ASC/20-0580; Service Acceptations et Spécifications Colis - Pôle Sûreté, 2020; pp 1–15.
- (386) Nataraja, M. C.; Jayaram, M. A.; Ravikumar, C. N. Prediction of Early Strength of Concrete: A Fuzzy Inference System Model. *International Journal of Physical Sciences* **2006**, *1* (2), 047–056.
- (387) Callau, M. Revêtements glissants sans fluor à base de siloxanes: une structuration multi-échelles de polymères dépendante de l'humidité, Université Paris-Saclay, 2022.
- (388) CEREGE. Microtomographe RX : Imagerie 3D, Analyse de La Structure Interne.
- (389) Lu, S.; Landis, E. N.; Keane, D. T. X-Ray Microtomographic Studies of Pore Structure and Permeability in Portland Cement Concrete. *Mater Struct* **2007**, *39* (6), 611–620. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9099-7>.
- (390) Bracelo, L. *Early Age Cracking in Cementitious Systems : Chemical Shrinkage*; RILEM Technical Committee 181-EAS; Lafarge Laboratoire Central de Recherche, 2002; pp 19–25.
- (391) Cuesta, A.; Zea-Garcia, J. D.; Londono-Zuluaga, D.; De La Torre, A. G.; Santacruz, I.; Vallcorba, O.; Dapiaggi, M.; Sanfélix, S. G.; Aranda, M. A. G. Multiscale Understanding of Tricalcium Silicate Hydration Reactions. *Sci Rep* **2018**, *8* (1), 8544. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26943-y>.
- (392) Köster, H.; Odler, I. Investigations on the Structure of Fully Hydrated Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes. I. Bound Water, Chemical Shrinkage and Density of Hydrates. *Cement and Concrete Research* **1986**, *16* (2), 207–214. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90137-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90137-7).
- (393) Allen, A. J.; Thomas, J. J.; Jennings, H. M. Composition and Density of Nanoscale Calcium–Silicate–Hydrate in Cement. *Nature Mater* **2007**, *6* (4), 311–316. <https://doi.org/10.1038/nmat1871>.
- (394) Bossa, N.; Chaurand, P.; Vicente, J.; Borschneck, D.; Levard, C.; Aguerre-Chariol, O.; Rose, J. Micro- and Nano-X-Ray Computed-Tomography: A Step Forward in the Characterization of the Pore Network of a Leached Cement Paste. *Cement and Concrete Research* **2015**, *67*, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.007>.
- (395) Rattanasak, U.; Kendall, K. Pore Structure of Cement/Pozzolan Composites by X-Ray Microtomography. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (4), 637–640. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.022>.

- 
- (396) Sugiyama, T.; Promentilla, M. A. B.; Hitomi, T.; Takeda, N. Application of Synchrotron Microtomography for Pore Structure Characterization of Deteriorated Cementitious Materials Due to Leaching. *Cement and Concrete Research* **2010**, *40* (8), 1265–1270. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.009>.
- (397) Gallucci, E.; Scrivener, K.; Groso, A.; Stampanoni, M.; Margaritondo, G. 3D Experimental Investigation of the Microstructure of Cement Pastes Using Synchrotron X-Ray Microtomography (MCT). *Cement and Concrete Research* **2007**, *37* (3), 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.012>.
- (398) Cook, R. A.; Hover, K. C. Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (6), 933–943. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00083-6).
- (399) Chemmi, H. Diffusion multi-échelle et sorption hydrique dans les matériaux cimentaires, Ecole Polytechnique X, 2011.
- (400) ANDRA; Muller, J.; Tetart, F. *Conditions d'acceptation spécifiques aux colis de déchets dangereux TFA encoqués*; DIGE/AC/RSC/21-0052; 2021.
- (401) Lafond, E. Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire, Université de Bourgogne, 2013.
- (402) Schiff, L. I.; Snyder, H. Theory of the Quadratic Zeeman Effect. *Phys. Rev.* **1939**, *55* (1), 59–63. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.55.59>.
- (403) Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. *Radiochimica Acta* **2002**, *90* (9–11), 805–813. [https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11\\_2002.805](https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.805).
- (404) Thoenen, T.; Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E. The PSI Nagra Chemical Thermodynamic Database 12-07. **2014**, 445.



---

# Publications et congrès

## Publication :

Puel, E., Cau Dit Coumes, C., Poulesquen, A., Testard, F., Thill, A. (2023).

Pickering emulsions stabilized by inside/out Janus nanotubes: Oil triggers an evolving solid interfacial layer. *Journal of Colloid And Interface Science*, 647, 478-487. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.102>

## Proceeding de congrès :

**NUWCEM: 4<sup>th</sup> International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes**

Conférence internationale à Avignon du **4 au 6 mai 2022**.

Puel, E., Cau Dit Coumes, C., Poulesquen, A., Testard, F., Thill, A. (2023).

Aluminosilicate nanomaterials for the encapsulation of organic waste in a cementitious matrix

## Congrès :

### **Présentations orales :**

#### **Club émulsion 37<sup>ème</sup> édition**

Thématique : Physico-chimie des émulsions/milieus dispersés

Conférence nationale à Sorbonne université – **9 et 10 juin 2022**.

*Titre de la présentation : Émulsion de Pickering stabilisée par une nano-argile tubulaire (imogolite hybride) : Création d'une couche interfaciale solide évolutive*

#### **C'nano : the nanoscience meeting**

Thematic session : Nanochemistry, nanoparticles, nanocatalysis

Conférence internationale à Poitiers du **15 au 17 mars 2023**.

*Titre de la présentation : Pickering emulsions stabilized by an inside/out Janus nanotubes aluminosilicate: oil propagation into a gel-like network*

#### **Material Research Society MRS Spring Meeting and Exhibit, 50 years**

Symposium: NM01.04: Janus Nanomaterials – Application

Conférence internationale à San Francisco du **10 au 14 avril 2023**.

*Titre de la présentation : Interactions and Chemical Reactivities Between a Janus Tubular Aluminosilicate and the Cement Matrix— Case of Nuclear Waste Stabilization*

### **Poster :**

**NUWCEM: 4<sup>th</sup> International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes**

Conférence internationale à Avignon du **4 au 6 mai 2022**.

*Titre du poster : Aluminosilicate nanomaterials for the encapsulation of organic waste in a cementitious matrix*