



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

Nancy-Université
INPL

Ecole Nationale Supérieure
de Géologie

Laboratoire Environnement et Minéralurgie
UMR CNRS 7569

Thèse

Présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Géosciences

par

Christian BLACHIER

**Analyse des interactions entre diverses argiles et
des polymères spécifiques, en milieu cimentaire,
en présence de superplastifiants**

Soutenue publiquement le 3 juillet 2009 devant la commission d'examen

Frédéric VILLIERAS

Président

Henri VANDAMME

Rapporteur

Albert MAGNIN

Rapporteur

Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE

Examineur

Alain JACQUET

Examineur

Christophe BARAVIAN

Invité

Martin MOSQUET

Invité

Laurent MICHOT

Directeur de thèse

Remerciement

Je tiens d'abord à remercier Mr. Frédéric Villiéras, Directeur de Recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Mr. Henri Vandamme (ESPCI, Paris), Mr. Albert Magnin (Université Joseph Fourier, Grenoble) pour avoir trouvé le temps nécessaire pour rapporter ce travail. Par la même, j'adresse mes très sincères remerciements à Mr Jean-Baptiste d'Espinose de la Caillerie (ESPCI, Paris) pour avoir accepté d'être examinateur dans ce jury. Qu'ils trouvent dans ces lignes le témoignage de ma gratitude pour les observations et les commentaires très constructifs qu'ils ont pu formuler au cours de ces examens.

J'adresse également mes très sincères remerciements à Mr. Alain Jacquet et Mr. Martin Mosquet d'une part pour avoir bien voulu faire partie de ce jury et d'autre part pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse. A travers ces personnes je tiens à saluer la société Lafarge qui a financé cette thèse et l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail par leurs conseils précieux tout au long de ces trois années. Je tiens ainsi à remercier Paul Acker, Sébastien Georges, Emmanuel Villard, Olivier Watt, Serge Ghilardi, Hakimi Yahiaoui, Nathalie Thévenon mais aussi toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et que je remercie pour leur aide, pour leur accueil et pour leur gentillesse.

Comment ne pas remercier deux personnes sans qui cette thèse n'aurait jamais eu sans doute la même réussite mais surtout la même saveur. Je tiens ainsi à adresser ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Laurent Michot et -même si il ne l'est pas sur le papier- mon codirecteur Christophe Baravian. C'est avec surprise que j'ai découvert ces deux personnages, poussant dans les deux cas la porte d'un bureau enfumé. Dès les premiers instants, la simplicité de leur accueil, leur franc-parler et leur humour m'ont rassuré. Leur enthousiasme permanent et communicatif ainsi que leur passion pour les sciences ont été un formidable moteur qui m'a guidé pendant ces trois années et je les remercie d'avoir cultivé en moi cet esprit critique et cette rigueur qui caractérisent leur travail. Mais au delà des sciences, j'aimerais également souligner la qualité humaine dont ils font preuve et leur attention particulière dans les bons comme dans les moins bons moments. A l'issue de cette thèse, je ressens différents. Je suis devenu accroc au café en leur présence, mais surtout je retiendrai d'eux le plaisir du travail de recherche et la volonté de s'amuser avec les sciences.

Dans la suite des personnes sans qui ce travail n'aurait jamais été le même et sans qui ce séjour à Nancy aurait eu un tout autre accent, je tiens chaleureusement à saluer tout le LEM. Mes premiers a priori sur cette ville du grand nord aux hivers sibériens sont vite tombés lorsque j'ai rencontré les « lemmiens ». Je tiens notamment à remercier Solange Maddi (j't'embrasse même m'dame Solange) pour toute sa générosité et sa sympathie. Je tiens également à remercier mes compagnons argileux, rhéologues, synchrotronien et conférenciers : la chapronne Isabelle Bihannic, la championne Camille Rivard et le bibliographe (Sciencedirect et l'ACS à lui tout seul) Erwan Paineau. Une mention spéciale à ma collègue de bureau Caroline Duriez qui a eu la dure tâche de supporter les montées de décibel des playlists « deezer » durant les traitements de données et surtout la rédaction de ce manuscrit. Heureusement que la rédaction s'est terminée ou nous aurions succombé à une overdose de caféine!! Merci également à Martine Galmiche et Christine Joly ainsi qu'à Céline Caillet et Yves Waldvogel pour leur aide dans les analyses et leur bonne humeur dans le laboratoire. Plus généralement, je tiens à remercier tout le LEM pour ses qualités humaines, sa compétence scientifique et son dynamisme. Ainsi, je tiens à saluer Djamil, Marie-Eve, Lydia, Reem, les Pelletiers, Karine, Angelina, Odile, Fabien, Jacques, Bruno, Jérôme, Amal, Guillaume, Mukendi, Catalina, ainsi que tout le personnel du LEM. Un grand merci également au peuple du « Labo d'en face », Seb, Flo, Julien, David et Monique.

Finalement, je voudrais citer et remercier ma fiancée, Jennifer, qui a tout d'abord quitter une région ensoleillée pour me rejoindre à Nancy et qui m'a ensuite encouragé tout au long de cette aventure. Si ce manuscrit voit le jour aujourd'hui, c'est aussi grâce à elle, grâce à son soutien et sa complicité.

Avec une certaine émotion je finalise aujourd'hui ce manuscrit. La fin d'une aventure d'un peu plus de trois ans, prenante, passionnante, parfois stressante, qui restera un très bon moment. Je vous confie donc un résumé de ces trois années en espérant qu'il vous soit utile.

Bonne lecture, Christian Blachier

Sommaire

Table des figures	11
Tables des tableaux	15
Chapitre 1 : Etat de l'art et Orientation de l'Etude	19
I- Argiles	20
I-1 Origine et Structure	20
I-2 Classification des argiles	21
I-3 Charge de surface	24
I-4 Feuillet, cristaux et agrégats	26
I-5 Système argile –eau	27
I.6 Flocculation	29
I-7 Propriétés d'adsorption	30
I-8 Conclusion	36
II- Béton	37
II-1 Généralités	37
II-2 Constituants des bétons	37
II-3 Propriétés d'usage des bétons	40
II-4 Optimisation des formulation bétons	43
II-5 Conclusion	46
III- Synthèse et Orientation de l'étude	47
III-1 Présence d'argile dans les bétons	47
III-2 Orientation de l'étude	50
Références	54
Chapitre 2 : Matières Premières et Caractérisations	65
I- Argiles	66
I-1 Matières premières	66
I-2 Purification	66
I-3 Caractérisations	67
I-4 Conclusions	86
II- Polymère	87
II-1 Généralités	87
II-2 Dosage du Carbone Organique Total	88
II-3 Spectroscopie infrarouge	89
II-4 Propriétés du polycation en milieu aqueux	90
II-5 Conclusions	97
Références	99

Chapitre 3 : Propriétés d'Adsorption sur les Minéraux Argileux	105
I- Adsorption d'un Polycation sur les minéraux argileux	106
I-1 Mesure d'adsorption : Méthode des restes	106
I-2 Protocole	106
I-3 Méthodes de Caractérisation	107
I-4 Cinétique d'adsorption	108
I-5 Adsorption d'un polycation à pH naturel	109
I-6 Adsorption d'un polycation à pH basique	139
I-7 Conclusions	146
II- Compétition d'Adsorption entre Polycation et Superplastifiant	148
II-1 Propriétés d'adsorption des PCP sur les minéraux argileux	148
II-2 Protocole	149
II-3 Compétition d'adsorption	149
III-4 Conclusions	156
Références	157
Chapitre 4 : Etude Rhéologique de Mélanges Sable- Argile	165
I- Bibliographie	166
I-1 Rhéologie	166
I-2 Modèle de sphères dures	168
I-3 Application du modèle de sphères dures aux particules anisotropes	173
II- Matériels et méthodes	175
II-1 Comportement rhéologique des suspensions argileuses	175
II-2 Suspensions granulaires	176
III- Caractérisation rhéologique en milieu modèle	181
III-1 Rhéologie des systèmes granulaires en milieu modèle	181
III-2 Propriétés rhéologiques des suspensions d'argile en milieu modèle	190
III-3 Modélisation de l'impact des argiles dans les systèmes granulaires	195
IV- Caractérisation rhéologique en milieu aqueux	199
IV-1 Etude rhéologique des suspensions d'argile	199
IV-2 Rhéologie des systèmes granulaires en milieu aqueux	201
IV-3 Influence de l'anisotropie sur les propriétés rhéologiques	202
IV-4 Insertion d'argile d'anisotropie variable	205
V- Conclusions	207
Références	208
Chapitre 5 : Conclusions et Applications Industrielles	215
I- Conclusions	215
II- Discussions et Applications Industrielles	218
Références	220

Table des figures

Figure 1.1 : Représentation schématique d'un feuillet élémentaire d'argile de type (a) 1 :1 et (b) 2 :1	21
Figure 1.2 : Schématisation de la structure de différents minéraux argileux : (a) Kaolinite, (b) Montmorillonite, (c) Illite	23
Figure 1.3 : propriétés acido-basiques des surfaces latérales	25
Figure 1.4 : Espaces poreux dans les matériaux argileux [Touret, 1990]	27
Figure 1.5 : type d'association des feuillets d'argile d'après [Van Olphen, 1964] : dispersion (a), agrégation face-face (b), association bord-face (c), bord-bord (d)	28
Figure 1.6 : Adsorption sur les surfaces latérales (a) Phosphate (b) OrganoSilane	31
Figure 1.7 : Représentation de l'échange cationique : adsorption de n-alkylammonium	33
Figure 1.8 : représentation de l'adsorption de molécule polaire : adsorption d'alcool	34
Figure 1.9 : mesure d'ouvrabilité (a) au cône d'Abrams ou Slump test (b) au maniabilitmètre	41
Figure 1.10 : interprétation physique de la contrainte seuil et de la viscosité plastique (modèle de Bingham)	42
Figure 1.11 : (a) Porosité d'un mélange binaire en fonction de la fraction volumique en grosses particules pour différents ratio de taille (b) Evolution de l'empilement en fonction de la fraction volumique en grosses particules	44
Figure 1.12 : Exemple de plastifiants et superplastifiants utilisés dans les bétons	45
Figure 1.13 : Variation de la Valeur de Bleu (VB) d'un sable pollué en argile suivant la nature de l'argile (données Lafarge LCR)	48
Figure 1.14 : Evolution de l'étalement d'un béton Agilia[®] (a) et B25[®] (b) en présence d'argile (données Lafarge LCR)	49
Figure 1.15 : Structure du Polycation F25	50
Figure 2.1 : protocole de purification des argiles	67
Figure 2.2 : Spectres DRIFT des argiles (a) montmorillonite, (b) illite et (c) kaolinite, non purifiées, échangées Na⁺ et Ca²⁺	70
Figure 2.3 : Diffractogrammes X des différents matériaux non purifiées, échangées Na⁺ et Ca²⁺ : (a) montmorillonite, (b) illite, (c) kaolinite et (d) traitement à l'éthylène glycol	73
Figure 2.4 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de Ca-Montmorillonite	76
Figure 2.5 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de	76
Figure 2.6 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de Ca-Kaolinite	76
Figure 2.7 : Micrographie des particules d'argile vues selon la tranche (a) Ca-Montmorillonite, (b) Ca-Illite, (c) Ca-Kaolinite	77
Figure 2.8 : Evolution du potentiel ζ en fonction du pH (a) Montmorillonite, (b) Illite et (c) Kaolinite	80
Figure 2.9 : Synthèse du polycation F25	87
Figure 2.10 : Principe général de fonctionnement de l'analyseur C.O.T.	89
Figure 2.11 : spectres FTIR-ATR des polymère F25 et AT61	89
Figure 2.12 : Evolution de la conductivité d'une solution de F25 lors de l'ajout de différentes solutions salines	92
Figure 2.13 : Evolution de la conductivité d'une solution de F25 lors de l'ajout de solutions de Sodium Dodécylsulfate ou de nitrate d'argent	93

Figure 2.14 : Evolution de la charge du polycation F25 en fonction du pH	94
Figure 2.15 : (a) Titration acido-basique d'une solution à 1g/l de F25 (NaCl 1mM) par la soude 0.1M et (b) acidité recalculée en meq en fonction du pH	95
Figure 2.16 : Spectres RMN ¹ H du F25 à pH (a) 6 et (b) 12	97
Figure 3.1 : Cinétique d'adsorption du polycation F25 sur la Ca-Montmorillonite (suspensions 10 g/l)	108
Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption du polycation F25 sur les différentes argiles (pH 8-8.5, concentration en argile de 10g/l)	110
Figure 3.3 : Adsorption du F25 sur les différentes argiles (pH8-8.5, 10g/l d'argile)	111
Figure 3.4 : Adsorption en charge du F25 sur les différentes argiles (pH8-8.5, 10g/l d'argile)	112
Figure 3.5 : Illustration schématique de la conformation d'un polycation adsorbé sur une surface anionique fortement chargée (a) et faiblement chargée (b) [Breen, 1999 ; Claesson, 1994]	112
Figure 3.6 : Evolution de la quantité de Na ⁺ échangé durant l'adsorption du polycation F25 sur la Na montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile)	114
Figure 3.7 : Evolution de la CEC durant l'adsorption du polycation F25 sur la Na-montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile)	114
Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption du polycation F25 sur la Ca et Na-montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile) en échelle semi logarithmique	115
Figure 3.9 : Diffractogrammes de Rayons X lors de l'adsorption du polycation F25 sur la Ca-montmorillonite (a) et la Na-montmorillonite (b)	117
Figure 3.10 : Principe de fonctionnement d'un synchrotron	118
Figure 3.11 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Na et Ca-montmorillonite à 50g/l	121
Figure 3.12 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Ca-illite et de Ca-kaolinite à 50g/l	122
Figure 3.13 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique en argile pour des suspensions de Na-montmorillonite et de Na-illite	124
Figure 3.14 : idem figure 3.13 en représentation $d=f(1/\phi)$	124
Figure 3.15 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Ca et de Na-montmorillonite à 50g/l traitée avec 12.5% de polycation F25	125
Figure 3.16 : diffusion des rayons X aux grands angles en fonction du ratio polymère F25 / argile pour la Na (a) et Ca-montmorillonite (b)	126
Figure 3.17 : Spectres DRIFT de la Na-montmorillonite en fonction de la quantité de F25 introduit (en % de polymère introduit /masse d'argile)	129
Figure 3.18 : Evolution des spectres DRIFT du polycation F25 adsorbé sur la Na-montmorillonite pour différents taux de traitement (en % de polymère introduit /masse d'argile) et spectre FTIR-ATR du polymère non adsorbé (Free F25)	130
Figure 3.19 : Corrélation entre l'aire de la bande d'absorption à 1480 cm ⁻¹ déterminée d'après la figure 3.18 et la quantité de F25 adsorbée déterminée d'après la figure 3.3	131
Figure 3.20 : Evolution des spectres DRIFT du polycation F25 adsorbé sur la Na-illite pour différents taux de traitement (en % de polymère introduit /masse d'argile)	132
Figure 3.21 : idem à la figure 3.18 entre 1500 et 1750 cm ⁻¹	133
Figure 3.22 : évolution de l'intensité de la bande d'absorption à 1635 cm ⁻¹ en fonction de la concentration en F25 initiale	133
Figure 3.23 : Evolution du potentiel zeta ζ (en mV) en fonction de la quantité de F25 adsorbé (% CEC) pour la Ca-montmorillonite, Ca-illite et Ca-kaolinite	134

Figure 3.24 : Photo d'une suspension de Ca-montmorillonite (10g/L) en fonction de la quantité d'inertant introduit	135
Figure 3.25 : Turbidité résiduelle (exprimée en % de la turbidité initiale) de suspensions à 2 g/l d'argile en fonction de la concentration en inertant (en % F25 introduit / argile)	136
Figure 3.26 : idem figure 3.27 en fonction de la quantité de F25 adsorbée (en % de la CEC)	136
Figure 3.27 : Adsorption du Polycation F25 sur la Na-Montmorillonite pour différents rapports liquide sur solide (E/S)	138
Figure 3.28 : Adsorption du polycation F25 sur la (a) Ca-montmorillonite, illite et kaolinite en fonction de la quantité d'inertant introduite (pH 11.5 par NaOH, 10g/l d'argile) (b) Na-montmorillonite, illite et kaolinite en fonction de la quantité d'inertant introduite (pH 11.5 par Ca(OH) ₂ , 10g/l d'argile)	142
Figure 3.29 : Evolution de la quantité de Ca ²⁺ échangée durant l'adsorption du polycation F25 sur la Ca-montmorillonite (pH 11.5 ajusté à la soude, 10g/l argile)	143
Figure 3.30 : Représentation en charge de l'adsorption du polycation F25 sur les argiles calcaïques à pH 11.5	144
Figure 3.31 : Evolution du potentiel ζ de la Ca-montmorillonite en fonction du pH pour différents taux de traitement en inertant	145
Figure 3.32 : Evolution du potentiel zeta ξ (en mV) en fonction de la quantité de F25 adsorbé (% CEC) pour la Ca-montmorillonite, Ca-illite et Ca-kaolinite à pH 12	146
Figure 3.33 : Spectres DRIFT de la Ca-montmorillonite et de la montmorillonite pré-adsorbé avec 20% en PCP AT61 en fonction de quantité de F25 introduit	151
Figure 3.34 : Evolution des spectres Infrarouge soustraits de l'argile pour la Ca-montmorillonite traitée à l'AT61 (20%) lors de l'ajout progressif d'inertant	152
Figure 3.35 : idem figure 3.34 après soustraction du spectre IR obtenu au taux de traitement inférieur en polycation F25	153
Figure 3.36 : Evolution des spectres Infrarouge soustraits de l'argile pour la Ca-illite traitée à l'AT61 (10%) lors de l'ajout progressif d'inertant	154
Figure 3.37 : idem figure 3.36 après soustraction du spectre IR obtenu au taux de traitement inférieur en polycation F25	154
Figure 3.38 : Diffractogrammes de rayons X de la Ca-montmorillonite pré-adsorbée avec 20% de PCP AT61 lors de l'addition de polycation F25	155
Figure 4.1 : Lois de comportements rhéologiques élémentaires	167
Figure 4.2 : Représentation de l'encombrement géométrique d'une suspension en fonction de la fraction volumique	170
Figure 4.3 : Evolution de la viscosité relative (η_r) en fonction de la fraction volumique (ϕ) suivant les différents modèles. Modèle de Quemada calculé pour $\phi_m = 0.63$ et 0.74	171
Figure 4.4 : Volume effectif d'un objet anisotrope en libre rotation	173
Figure 4.5 : Géométrie Cône-Plan	176
Figure 4.6 : Photographies des différents granulats obtenues par microscopie optique : F1 fraction 0.5-1mm (a), F2 fraction 0.1-0.5mm (b) et F3 filler BL200 (c)	178
Figure 4.7 : Courbe viscosité – contrainte d'une solution de Emkarox [®] 25%	180
Figure 4.8 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions granulaires à différentes fractions volumiques solides. Symboles gris : courbes d'écoulement ; symboles bleus : reproductibilité ; courbes noires : modèle ajusté	182
Figure 4.9 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction de la fraction volumique d'une suspension granulaire sans argile	184

Figure 4.10 : courbes viscosité contrainte de suspensions granulaires à différentes fractions volumiques en présence de 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 5% (d) de montmorillonite	185
Figure 4.11 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de kaolinite (a), d'illite (b) et de montmorillonite (c)	186
Figure 4.12 : Viscosité relative à Pe infini en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de kaolinite (a), d'illite (b) et de montmorillonite (c)	187
Figure 4.13 : Courbes d'écoulement d'une suspension granulaire ($\phi = 0.59$) en fonction de la nature de l'argile introduite (3% en masse)	187
Figure 4.14 : Diffractogramme de Rayons X de la HK-montmorillonite	189
Figure 4.15 : Contrainte seuil (a) et viscosité relative à Pe infini (b) en fonction de la fraction volumique lors de l'addition HK-montmorillonite au mélange granulaire	189
Figure 4.16 : courbes viscosité-contrainte de suspensions d'argile à différentes fractions volumiques. (a) Ca-montmorillonite, (b) Ca-illite, (c) Ca-kaolinite. Courbes noires : modèles de viscosité ajustés	191
Figure 4.17 : Evolution de la contrainte seuil (a) et de la viscosité aux cisaillements infinis (b) en fonction de la fraction volumique pour des suspensions de Ca-montmorillonite, illite et kaolinite dans le Emkarox 25%	192
Figure 4.18 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique réelle et effective pour des suspensions de Ca montmorillonite (a), illite (a) et kaolinite (c) dans le Emkarox 25%	193
Figure 4.19 : Evolution du rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ en fonction de la contrainte appliquée pour les différentes suspensions d'argile dans le Emkarox 25%	194
Figure 4.20 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de ϕ_{eff} lors de l'addition de montmorillonite (a), illite (b) et kaolinite (c) au mélange granulaire	197
Figure 4.21 : Courbes viscosité – contrainte d'une suspension granulaire ($\phi = 0.59$) en fonction de la nature des colloïdes introduits (3% en masse)	198
Figure 4.22 : Courbes viscosité-contrainte de suspensions d'argile à différentes fractions volumiques. (a) Ca montmorillonite, (b) illite et (c) kaolinite	200
Figure 4.23 : Evolution de la contrainte seuil (a) et de la viscosité relative aux cisaillements infinis (b) en fonction de la fraction volumique	200
Figure 4.24 : Perte d'étalement (en %) d'une suspension granulaire en fonction de la nature et de la quantité d'argile introduite	201
Figure 4.25 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique réelle et effective pour des suspensions de Ca montmorillonite (a), illite (a) et kaolinite (c) dans l'eau distillée	203
Figure 4.26 : Evolution des courbes viscosité-contrainte (a) et viscosité aux cisaillements infinis – fraction volumique (b) pour des suspensions de Na-montmorillonite	204
Figure 4.27 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de montmorillonite de différentes tailles en milieu Emkarox	205
Figure 5.1 : Schéma récapitulatif de l'impact des argiles dans les bétons	217

Tables des tableaux

Tableau 1.1 : Classification des phyllosilicates, x représentant la charge de la demi maille	23
Tableau 2.1 : CEC en milliéquivalent pour 100g d'argile (séchée à 105°C)	82
Tableau 2.2 : Teneurs pondérales en pourcentage d'oxyde déterminées par analyses chimiques en roche totale (ICP-AES)	83
Tableau 2.3 : Formules structurales et CEC_{cal}	84
Tableau 2.4 : Surface spécifique interne et totale	86
Tableau 3.1 : récapitulatif des différents paramètres obtenus par SAXS-WAXS pour les différentes argiles étudiées (* nature du cation compensateur avant adsorption du F25)	128

Chapitre 1 :
Etat de l'art et Orientation de l'étude

Chapitre 1 : Etat de l'art et Orientation de l'Etude

Afin de mieux comprendre la problématique industrielle développée dans cette thèse, ce premier chapitre a pour objectif de définir le cadre de notre étude. Ce chapitre s'attachera plus particulièrement à justifier l'approche expérimentale choisie pour comprendre les mécanismes de nocivité des argiles dans les bétons.

En premier lieu, nous présenterons dans ce chapitre la structure et les propriétés des matériaux argileux. Nous distinguerons notamment trois familles d'argile que sont les Montmorillonites, les Illites et les Kaolinites. Leurs propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion en milieu aqueux seront alors discutées au cours d'une synthèse bibliographique. De la même façon, un point sur les différents mécanismes d'adsorption des composés organiques à leurs surfaces sera effectué.

Par la suite, ce mémoire abordant la problématique de l'insertion d'argile dans les bétons, nous rappellerons ce qu'est ce matériau et quels en sont ses constituants. Nous détaillerons alors le rôle de chacun d'eux en soulignant leur intérêt. Nous définirons également les propriétés d'usage que doit avoir un béton. Une attention toute particulière sera portée sur l'ouvrabilité, paramètre caractérisant la facilité d'application d'un béton. L'effet des argiles dans les bétons sera finalement présenté, révélant le fort impact de ce type de minéraux sur le comportement rhéologique.

On terminera ce chapitre par une description de l'orientation de l'étude exprimant les différents axes de recherche de cette thèse et leurs objectifs.

I- Argiles

I-1 Origine et Structure

Terme désignant la famille des minéraux phyllosilicates hydratés, les argiles sont formées de particules lamellaires ou fibreuses de petite taille [Milot, 1964, Meunier, 2002]. Il est ainsi souvent convenu que les matériaux argileux représentent la fraction colloïdale d'un sol, c'est à dire les particules de taille inférieure à $2\mu\text{m}$. D'origine détritique, l'argile se forme dans les couches supérieures de l'écorce terrestre par altération des roches au contact de l'eau (altération hydrothermale) et de l'atmosphère (altération de surface). En profondeur, les argiles subissent sous l'effet de pressions et de températures élevées de nouvelles transformations chimiques et structurales conduisant à la création de minéraux argileux variés. Présent en grande quantité sur la planète, à l'état brut ou de manière plus diffuse dans les sols (quelques %), les argiles sont notamment à l'origine de la plasticité des sols de part leur caractère lamellaire et leurs propriétés d'hydratation.

Au plan structural, les particules d'argile s'organisent par empilement de feuillets élémentaires, structures répétitives de couches tétraédriques silicatées (SiO_4^{4-}) et octaédriques le plus souvent alumineuses (minéraux dioctaédriques) mais pouvant être magnésiennes (minéraux trioctaédriques). Dans cette configuration, les atomes d'oxygènes représentent le sommet de ces géométries tandis que les cations Si^{4+} et Al^{3+} se situent au centre (figure 1.1). Chaque tétraèdre est lié à ses voisins par trois oxygènes, définissant un plan basal noté (001). Le dernier oxygène, dit apical, pointe perpendiculairement à ce plan et participe à la constitution de la couche octaédrique. Les octaèdres sont pour leur part constitués de six groupements OH^- ou O^{2-} couchés sur deux faces triangulaires.

L'organisation des couches tétraédriques et octaédriques revêt une importance considérable dans la structure de l'argile. On distingue ainsi les feuillets de type 1 :1 (ou TO) formés d'une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique, et les feuillets de type 2 :1 (ou TOT) où deux couches tétraédriques encadrent un plan octaédrique. L'agencement et la nature des feuillets décrivent de ce fait une grande variété de minéraux à l'aspect et aux propriétés très différents. De plus, des substitutions d'atome dans le réseau cristallin peuvent exister (substitutions isomorphiques) conférant aux feuillets une charge de surface négative.

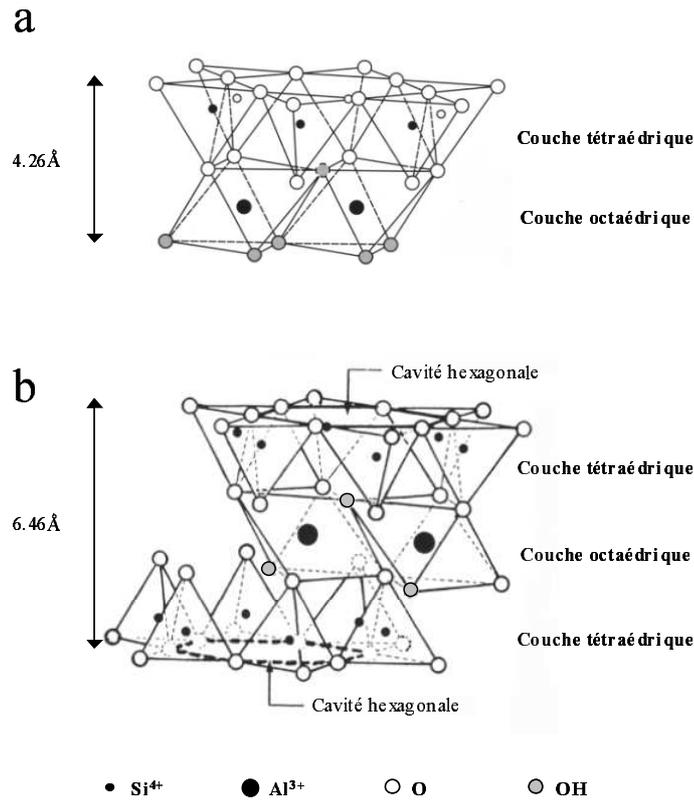


Figure 1.1 : Représentation schématique d'un feuillet élémentaire d'argile de type (a) 1 : 1 et (b) 2 : 1

I-2 Classification des argiles

Les minéraux argileux se classent suivant trois paramètres : le mode d'occupation des octaèdres par les cations (di ou trioctaédriques), le type de feuillet (TO ou TOT) et la charge du feuillet. Le tableau 1.1 présente quelques exemples de phyllosilicates argileux classés suivant cette nomenclature [Decarreau, 1990].

I-2-a Les phyllosilicates de type 1 : 1 (TO)

Les argiles de type 1 : 1 sont constituées d'une succession de feuillets de nature TO (Figure 1.2 a). La juxtaposition de feuillets de ce type met en vis-à-vis un atome d'oxygène du plan tétraédrique avec un hydroxyle du plan octaédrique. La cohérence de l'assemblage est alors assurée par des liaisons hydrogènes suffisamment fortes pour maintenir les deux feuillets reliés. La distance entre les feuillets (interfeuillet) est alors celle des liaisons

hydrogènes. Dans cette structure, la distance basale (d_{001}) est de 0.72nm. La kaolinite est le représentant majoritaire de cette classe de minéraux [Brindley & Robinson, 1946].

I-2-b Les phyllosilicates de type 2 :1 (TOT)

La succession de feuillets du type 2 :1 met en vis-à-vis les atomes d'oxygène des deux plans de tétraèdres silicatés. Les forces de cohésion ne sont alors que des forces de Van der Waals. En l'absence de substitutions isomorphiques, le déficit de charge nul conduit à des minéraux sans couche interfoliaire ne pouvant donc être hydratés. La distance basale est alors de 0.92nm (pyrophyllite ou talc). Dans le cas contraire, la neutralité électrique aux surfaces des plans de tétraèdres est possible par l'intercalation de cations échangeables entre les feuillets (Figure 1.2 b). L'espace interfoliaire est alors accessible aux molécules d'eau, conférant à ce type d'argile des propriétés d'hydratation importantes (gonflement cristallin). Ce type de matériau, nommé argile gonflante, développe également, de part la présence d'un interfeuille accessible, des surfaces spécifiques très importantes. Toutefois, si la charge négative est élevée et le cation compensateur adapté, les feuillets sont fortement liés. C'est notamment le cas avec le cation potassium dont l'encombrement est juste suffisant pour se loger dans la cavité hexagonale (Figure 1.2 c). Aucune expansion de la couche interfoliaire n'est alors possible. La distance basale est par conséquent maintenue à 0.96nm. Des minéraux tel que l'illite représentent cette dernière famille.

I-2-c Minéraux interstratifiés

Les interstratifiés sont des minéraux composés de l'empilement de feuillets de composition différente. Les interstratifiés à 2 composants tels que les illite/smectite, kaolinite/smectite, ou encore vermiculite/chlorite sont les plus souvent décrits dans la littérature. Suivant le mode de succession des feuillets, on définira les interstratifiés ordonnés (séquence régulière et répétitive des feuillets) et désordonnés (aucune loi d'alternance des feuillets). La présence d'interstratifiés dans les sols pose notamment de nombreux problèmes d'analyse et de quantification des argiles.

Groupe	Type de feuillet	Nature de l'octaèdre	Charge du feuillet	Nom du minéral
Kaolin Serpentine	1:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Kaolinite , dickite Chrysotile, berthiérine
Pyrophyllite Talc	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Pyrophyllite Talc
Smectite	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0,2-0,6$	Montmorillonite , beidellite, nontronite Saponite, hectorite
Vermiculite	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0,6-0,9$	Vermiculite dioctaédrique Vermiculite trioctaédrique
Micas	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 1$	Muscovite, illite Biotite, phlogopite
Micas durs	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 2$	Margarite Clintonite
Chlorite	2:1:1	dioctaédrique di-trioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 1$	Donbassite Cookeite, sudoite Clinochlore, chamosite

Tableau 1.1 : Classification des phyllosilicates, x représentant la charge de la demi maille

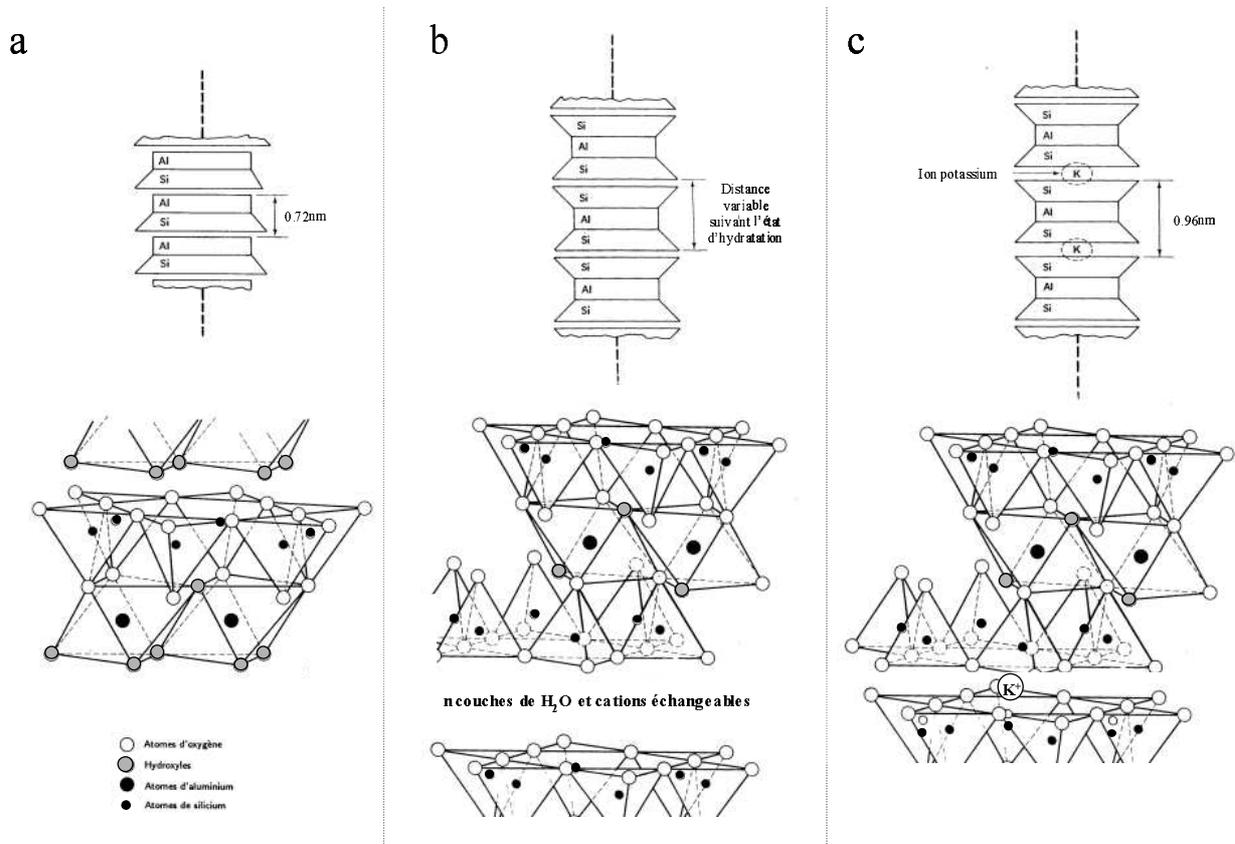


Figure 1.2 : Schématisation de la structure de différents minéraux argileux : (a) Kaolinite, (b) Montmorillonite, (c) Illite

I-3 Charge de surface

L'organisation structurale des argiles nous amène à distinguer deux grands types de surface : les faces basales majoritaire (plan 001) et les surfaces latérales correspondant aux bordures des feuillets. La charge de surface y est alors de nature différente, la face basale développant une charge négative permanente due aux substitutions isomorphiques dans la maille cristalline et les faces latérales des charges pH dépendantes en raison de la présence de groupements silanol et aluminol.

I-3-a Faces basales

La charge négative permanente de surface des argiles est due à des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. C'est plus particulièrement le cas des smectites et des illites, les kaolinites ne présentant pas ou peu de substitutions. Les cations occupant les cavités octaédriques (Al^{3+}) et tétraédriques (Si^{4+}) peuvent être remplacés par des cations de nature différente mais de taille voisine. En position tétraédrique, Si^{4+} peut ainsi être remplacé par Al^{3+} et en position octaédrique Al^{3+} par Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou encore Ti^{4+} . Sans apporter de modifications structurales importantes, ces substitutions contribuent à créer un déficit de charge dans les feuillets argileux présentant de telles substitutions. On parle alors de charge diffuse.

Des cations compensateurs sont par conséquent présents dans l'espace interfoliaire, à proximité des cavités hexagonales formées par le réseau tétraédrique. Ces cations peuvent être inorganiques (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} ou encore Li^+ ou Al^{3+}) ou organique (NH_4^+). L'aptitude de déplacement de ces cations permet alors de déterminer la charge d'une argile à travers sa Capacité d'Echange Cationique (CEC) qui sera définie plus précisément dans la suite de ce rapport. Dans le cas des smectites, la nature du cation interfoliaire détermine en outre les capacités d'hydratation [Hight, 1962]. La distance interfoliaire varie par conséquent en fonction de la quantité d'eau absorbée et du cation compensateur.

I-3-b Faces latérales

Les bords des feuillets d'argile sont caractérisés par des faces latérales correspondant aux liaisons rompues des plans de silice et d'alumine. Les sites de bordure sont donc constitués de

groupements silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH) pouvant s'ioniser selon le pH de la solution [Tombacz, 2006 ; Bourg, 2007]. La charge latérale des argiles est ainsi considérée comme pH-dépendant contrairement aux faces basales qui ont une charge permanente. Le caractère acido-basique des groupements silanol ou aluminol (M-OH) peut ainsi être rapproché de celui des oxydes minéraux (figure 1.3). Le pH de charge nulle (pcn) est alors d'environ 3 pour les motifs silanols et 8.5 pour les aluminols. Les faces latérales sont donc chargées positivement aux pH inférieurs à 3 et négativement aux pH basiques. Entre ces deux pH, les argiles présentent une charge latérale mixte, les couches siliceuses étant chargées négativement et les faces alumineuses positivement. Du fait de ces charges, l'adsorption d'anions et de cations est également possible sur les faces latérales. Elles participent donc à la CEC mais décrivent aussi un Capacité d'Echange Anionique. Malgré tout, la faible proportion de surface latérale ne permet pas de modifier la charge globale de l'argile qui est toujours négative. Les bordures de feuillet représentent ainsi moins de 2% de la surface totale d'une montmorillonite et environ 20% de celle d'une kaolinite bien cristallisée [Carty, 1999 ; Tombacz, 2006 ; Wan et Tokunaga, 2002].

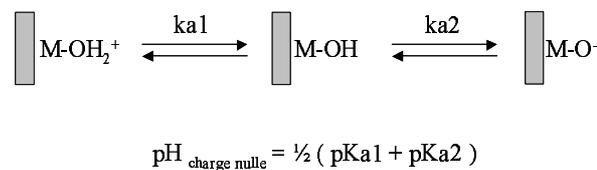


Figure 1.3 : propriétés acido-basiques des surfaces latérales

En complément de l'acidité classique selon Brönsted caractérisant la susceptibilité d'une substance à donner un proton, ces surfaces peuvent également être considérées comme des acide de Lewis. Dans ce cas, le caractère accepteur-donneur d'électron rentre en compte. Le motif M (Al ou Si) du groupement M-OH agit alors comme un acide accepteur d'électrons et peut ainsi lier des bases (donneur d'électron) comme OH⁻ ou d'autre ligand.

I-3-c Cas des kaolinites

La kaolinite, organisée en feuillet TO, présente deux particularités par rapport aux argiles du type TOT. Du fait de leur structure, les cristaux de kaolinite possèdent tout d'abord deux plans basales de nature différente : une face siliceuse et une face alumineuse. Cette dernière est composés d'hydroxydes de surface Al-OH protonables. Néanmoins, la nature de cette

liaison diffère de celle des hydroxydes des faces latérales qui correspondent à des liaisons rompues. Ces deux types d'hydroxyde exprime par conséquent des propriétés légèrement différentes. Celles ci seraient en partie attribuables au caractère acide-base de lewis plus prononcé des faces basales [Carty, 1999, Tombacz, 2006]. Dans un second temps, la kaolinite est caractérisée par une quasi absence de substitutions isomorphiques dans sa structure cristalline si bien que les faces basales se trouvent peu chargées. L'essentiel de sa charge est donc lié au caractère acido-basique de ces surfaces.

I-4 Feuillet, cristaux et agrégats

Une des caractéristiques majeures des argiles réside dans leurs propriétés d'organisation multi - échelle. L'assemblage élémentaire des feuillets conduit ainsi à distinguer les cristaux, particules inférieures à quelques centaines de nanomètres, des agrégats dont la taille peut atteindre la dizaine de micromètres. La nature des interactions et des arrangements de particules aux différentes échelles est alors à l'origine de matériaux aux caractéristiques très variables (rhéologie, hydratation [Touret, 1990 ; Luckham, 1999]).

Les cristaux sont composés d'un empilement de feuillets dont le nombre détermine leur épaisseur. La longueur des cristaux est quand à elle dépendante du processus de croissance cristalline. Les modalités de l'empilement ainsi que la nature des feuillets déterminent alors le type de l'argile comme nous l'avons vu précédemment. D'une façon générale, les smectites sont des cristallites de très faible épaisseur comprenant un à quelques feuillets (quelques nm) suivant la nature du cation compensateur ainsi que son état d'hydratation (gonflement cristallin). Elles peuvent avoir des morphologies variables suivant leur nature : disque (Montmorillonite et Beidellite) ou latte (Nontronite). Les kaolinites se présentent le plus souvent sous la forme de cristaux hexagonaux dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de nm (une centaine de feuillets) en raison des forces interparticulaires de type liaisons hydrogènes rencontrées dans cette structure [Brindley & Robinson, 1946]. Les cristaux de kaolinites ne sont pas sujets au gonflement cristallin car, comme les illites, ils ne présentent pas d'interfeuille hydratable. Les illites forment des structures intermédiaires dont la cristallinité peut varier de 15 à 80 feuillets [Kübler and Jaboyedoff, 2000]. Les cristaux d'argiles sont ainsi caractérisés par une anisotropie élevée. Les faces latérales représentent par conséquent une faible partie de la surface totale des particules d'argile, les surfaces basales étant prédominantes.

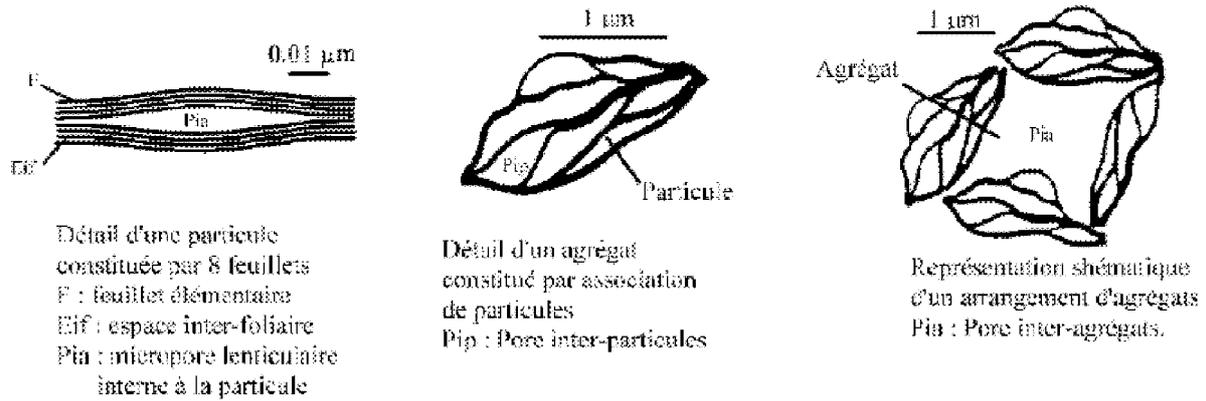


Figure 1.4 : Espaces poreux dans les matériaux argileux [Touret, 1990]

A l'échelle supérieure les cristaux s'organisent en agrégats de grande taille dont la structure peut être très variable (porosité, type d'agencement) [Touret, 1990, Luckham, 1999]. Dans les systèmes secs ou peu humides, les particules s'orientent parallèlement en raison des forces répulsives, donnant lieu à des assemblages primaires se structurant eux même en agglomérats de plus grande taille laissant place à un réseau poreux à toutes les échelles (Figure 1.4) . On peut alors distinguer, l'espace interfoliaire, la porosité interparticulaire et la porosité inter-agrégats [Touret, 1990]. L'organisation de la microstructure des argiles (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut ainsi être considérée qu'en prenant en compte le type d'agencement des particules et l'espace poreux du système.

I-5 Système argile –eau

Due à leur affinité remarquable pour l'eau, les particules d'argile sont susceptibles de retenir une grande quantité d'eau. En milieu aqueux, les argiles peuvent ainsi former pour des conditions d'hydratation croissantes un solide hydraté, un gel ou une suspension.

Au premier stade de l'hydratation, la charge de surface des feuillets d'argile et les cations compensateurs jouent un rôle prépondérant dans les interactions argile-eau. Plus particulièrement , le gonflement cristallin écarte les feuillets de plusieurs couches d'eau dans le cas des smectites. Les particules seront alors plus ou moins épaisses selon la nature du cation compensateur et le nombre de couches d'eau intercalées. Pour des états d'hydratation faibles, les smectites gonflent alors par hydratation de couches d'eau successives dans

l'interfeuillelet pouvant atteindre 4 couches d'eau dans le cas des cations compensateurs divalents, et l'exfoliation complète dans le cas des cations monovalents [Hight, 1962]. Contrairement aux montmorillonites, les illites et les kaolinites ne sont pas soumises au gonflement cristallin, l'énergie de cohésion entre les feuillettes étant suffisamment forte pour empêcher l'aptitude à l'hydratation de ce type de phyllosilicates.

Lorsque l'hydratation se poursuit, l'eau comble d'abord la porosité inter-agrégat, puis au delà sépare les particules d'argile. Elles interagissent néanmoins entre elles en créant des gels aux propriétés viscoélastiques importantes pour de faibles concentrations en solide. Cette faculté de gélification des argiles est utilisée dans de nombreuses applications industrielles (industries alimentaires et cosmétiques, boues de forage...). Toutefois, les mécanismes de formation et les structures de ces gels sont encore mal connus et mettent en conflit deux théories. La première prédit des interactions prédominantes de type bord-face conduisant à des structures du type « château de cartes » (Figure 1.5 c, d [Van Olphen, 1977]) alors que la seconde envisage des interactions préférentielles répulsives de type face-face [Callaghan, 1974, Michot, 2008]. Récemment, des travaux comme ceux de Michot *et al* (2008) ont toutefois clairement attribué la formation des gels argileux à ces interactions répulsives à grandes distances entre les doubles couches électriques des feuillettes d'argile dans le cas des gels de smectites sodiques formés pour des fractions volumiques en argile de quelques pourcents.

Une dilution plus poussée des matériaux argileux conduit à l'obtention de suspensions colloïdales d'argile dont la stabilité peut être discutée en fonction de la charge de la particule, de la nature du cation compensateur et du type d'empilement des feuillettes.

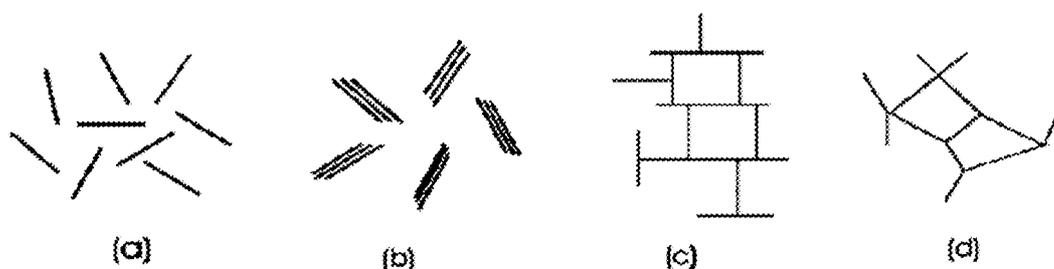


Figure 1.5 : type d'association des feuillettes d'argile d'après [Van Olphen, 1964] : dispersion (a), agrégation face-face (b), association bord-face (c), bord-bord (d)

I.6 Flocculation

La stabilité des suspensions colloïdales d'argile est principalement due à la charge de surface négative de ses feuillets. Les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques et n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer. Cependant, de nombreux facteurs peuvent affecter cette dispersion en favorisant l'agglomération. Il se forme ainsi des floccs sous l'influence de la concentration des particules d'argile, de la salinité et du pH du milieu ou encore de la présence de flocculants (matériaux organiques ou hydroxydes). La flocculation résulte le plus souvent d'une diminution des forces de répulsion interparticulaires par écrantage de la charge de surface des feuillets d'argile (diminution de la double couche électronique). Toutefois, l'utilisation de flocculants organiques peut conduire à la formation de floccs par interaction stérique.

De manière similaire au cas des gels, la structure et les mécanismes de flocculation des argiles sont encore largement discutés dans la littérature. Une première approche développée par Van Olphen (1977) met en avant la formation d'édifices tridimensionnels par association de type bord-face même si de tels associations semblent improbable aux pH élevés en raison de la charge négative des surfaces latérales et basales. D'autres études menées par microscopie électronique et caractérisations rhéologiques tendent à montrer une agrégation de type face-face par recouvrement partiel des surfaces basales [Vali & Bachmann, 1988 ; Brandenburg, 1988]. Enfin, la flocculation des argiles par association bord-bord est privilégiée par certains auteurs considérant les surfaces latérales comme des zones présentant un potentiel électrostatique minimal [Norrish, 1954 ; M'Ewen & Pratt, 1957].

Les nombreux débats portant sur cette problématique semblent toutefois être liés à la nature extrêmement variable des phénomènes de flocculation en fonction de la nature, de la charge et du type d'argile considéré ainsi que des conditions de flocculation. De récentes études ont ainsi montré que les floccs se forment par association d'agrégats primaires en association face-face en créant des structures diverses suivant la nature de l'argile et son environnement [De Krester, 1998]. Il apparaît que les floccs peuvent former des réseaux poreux ou denses, être stables ou fragiles, longitudinales ou sphériques [Gregory, 1995, Pignon, 1998]. La dimension fractale des floccs renseigne alors sur leur degré de compaction.

I-7 Propriétés d'adsorption

De par leur grande surface spécifique, les argiles sont de très bons adsorbats pour les composés organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette capacité d'adsorption forte est utilisée depuis longtemps dans de nombreux domaines industriels [Swartzen-Allen et Matijevic, 1974 ; Theng, 1982 ; Burchill et Al, 1983].

L'emploi de substances organiques est plus particulièrement intéressant dans les applications nécessitant la maîtrise de la rhéologie des dispersions d'argile comme l'industrie minière (boue de forage [Hogg, 2000, Mpofu, 2004]), formulations cosmétiques ou peintures. La floculation des argiles au moyen de polymères est un procédé également répandu permettant par exemple la rétention de charges minérales pour la fabrication du papier [Ovenden, 2002] ou encore le traitement de l'eau [McFarlane, 2008 ; Sabah, 2002]. Les interactions polymères argiles permettent ainsi l'amélioration des propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales et de leur capacité d'agrégation [Black et al, 1962, Lagaly, 2003]. A ce titre, de nombreuses études ont été entreprises pour identifier les mécanismes d'adsorption des différentes molécules sur les surfaces argileuses.

L'adsorption de composés inorganiques sur les argiles est également un domaine de recherche important [Lagaly, 1999, Park, 2004 ; Herrera, 2004 ; Michot, 1993]. Dans ce cadre, l'utilisation d'argiles greffées revêt un intérêt tout particulier permettant notamment la création de phyllosilicates hydrophobes organophiles utilisés comme précurseur dans des mécanismes d'adsorption de polluants ou de polymérisation de nanomatériau.

Compte tenu de la grande variété de molécules s'adsorbant sur les argiles, une approche au cas par cas se révèle difficile et peu claire. De manière générale on admet que l'adsorption est liée à l'existence de différents sites réactionnels de surface. Nous nous proposons donc de présenter les propriétés d'adsorption des argiles au travers des différents mécanismes d'adsorption à leurs surfaces. On distinguera les trois mécanismes principaux que sont la chimisorption sur les faces latérales, l'adsorption par échange cationique et par échange de solvant sur les faces basales et des phénomènes plus spécifiques comme l'adsorption par liaisons hydrogènes, par pontage et par transfert de charge.

I-7-a Adsorption sur les faces latérales

Comme nous l'avons vu précédemment, les faces latérales des argiles sont composées de groupements aluminol et silanol dont le degré de protonation est dépendant du pH. Elles possèdent par conséquent un caractère acide selon Bronsted et sont susceptibles de réagir avec certaines molécules comme les phosphates et ses dérivés [Swartzen-Allen, 1974 ; Gimsing et Borggaard 2001] ou les organosilanes contenant des agents de couplage Si-X (X= OR ou Cl) [Ruiz-Hitzky and Van Meerbeek, 1978]. Par un mécanisme d'échange de ligand ou d'échange anionique, une liaison covalente se crée alors entre la molécule et la surface: on parle de chimisorption (figure 1.6) .

Dans le cas des phosphates, l'échange de ligand s'effectue au niveau des groupements aluminol (Figure 1.6a). Il est notable que l'adsorption d'ions phosphates stabilise les suspensions argileuses en favorisant leur dispersion. Les organosilanes quand à eux s'adsorbent au niveau des groupements silanols de surface. Une liaison siloxane Si-O-Si se crée par l'intermédiaire d'une réaction pouvant s'assimiler à une substitution nucléophile de l'agent de couplage (Figure 1.6b). La greffe des argiles par ces composés facilite alors l'intercalation de molécules organiques. Ce procédé est ainsi très utilisé dans le domaine des nanocomposites. De la même manière, d'autres composés tels que les isocyanates (R-CNO) ou les époxydes peuvent également créer des liaisons avec les groupements silanols.

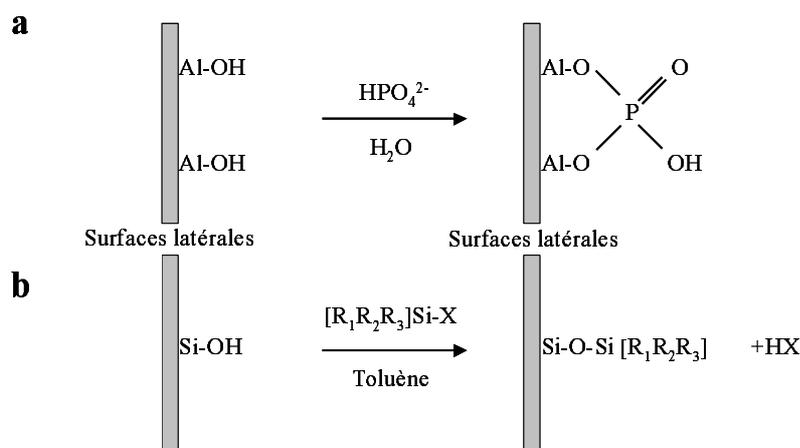


Figure 1.6 : Adsorption sur les surfaces latérales (a) Phosphate (b) OrganoSilane

I-7-b Adsorption par Echange cationique

L'adsorption des composés cationiques sur les minéraux argileux a été largement étudiée depuis la moitié du 20^{ème} siècle comme en témoigne la très nombreuse bibliographie sur ce sujet. C'est notamment le cas des molécules contenant un groupement ammonium dont les mécanismes d'adsorption ont été déterminés dès 1959 par Mc Atee. Toutefois, la variabilité des molécules cationiques et plus particulièrement leur effet sur la stabilité colloïdale des suspensions d'argile font de l'étude des interactions entre les argiles et ces composés un champ de recherche encore important.

Du fait de la charge de surface négative des particules d'argile, les molécules cationiques s'adsorbent aisément sur ce type de minéraux. Les mécanismes d'adsorption sont alors majoritairement liés aux interactions électrostatiques (forces coulombiennes) entre la charge diffuse de surface et la charge cationique de la molécule (Figure 1.7). Ce type d'adsorption est par conséquent caractérisé par un échange cationique entre la molécule adsorbée et les cations compensateurs [Mc Atee, 1959, Laura, 1975]. Dans le cas de la montmorillonite, les molécules cationiques s'adsorbent également dans l'interfeuillet, la surface de l'argile étant par conséquent totalement disponible : on parle alors d'intercalation. Les adsorptions de colorants du type Bleu de Méthylène ou de tensioactifs n-alkylammonium de faible poids moléculaire sont représentatives de ce type d'interactions et permettent la détermination de la charge de surface et de la surface spécifique des argiles [Kahr et Madsen, 1995].

Toutefois, la nature des molécules cationiques et notamment la présence de chaînes alkyles joue un rôle important dans les propriétés d'adsorption et les mécanismes de floculation des argiles. Ces différences sont principalement attribuables à la conformation des molécules adsorbées et à la possibilité d'interaction entre les chaînes non chargées et la surface. C'est principalement le cas des alkylammonium dont la longueur des chaînes alkyles détermine la conformation finale des molécules adsorbées dans l'interfeuillet.

Des polycations inorganiques peuvent également s'adsorber dans l'interfeuillet selon le même procédé. Le cas le plus rencontré dans la littérature est celui de l'oligomère Al_{13} de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7+x)+}$ [Michot, 1993]. Son utilisation dans le cadre des argiles pontées en association avec des polymères organiques permet notamment l'obtention

d'argile organophile d'intérêt dans le domaine des nanocomposites et du traitement des polluants. Elles permettent notamment l'adsorption de composés non polaires.

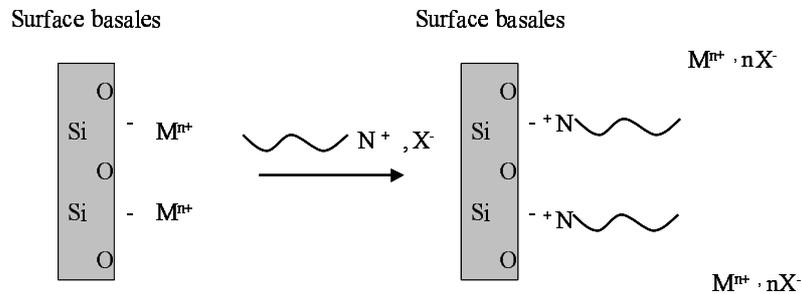


Figure 1.7 : Représentation de l'échange cationique : adsorption de n-alkylammonium

I-7-c Adsorption par Echange de solvant

De nombreux composés non chargés interagissent avec les surfaces argileuses. Cette adsorption de molécules neutres peut résulter de différents types d'interaction : liaisons hydrogènes, force de Van der Waals, interactions hydrophobes.

Plus spécifiquement, il apparaît que les molécules polaires comme les alcools, les cétones ou les éthers s'intercalent facilement dans les argiles gonflantes en déplaçant l'eau d'hydratation des cations compensateurs [Dowdy et Mortland, 1968 ; Eltantawy, 1972 ; Brindley, 1969]. Cette propriété peut s'interpréter par le concept des acides et bases forts et faibles [Auboirieux, 1998, Sullivan, 1977]. Ce modèle est également appelé concept HSAB pour Hard and Soft Acids and Bases. Les composés contenant des fonctions alcool ou cétone sont alors considérés comme des bases fortes pouvant dans le cas de cations durs comme Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , substituer les molécules d'eau (Fig. 1.8). Les amines en revanche, considérées comme des bases faibles, peuvent déplacer l'eau d'hydratation des cations faibles comme Cu^{2+} ou Zn^{2+} . L'adsorption de telles molécules est alors assimilable à une compétition avec les molécules de solvant comme l'eau pour hydrater les cations compensateurs.

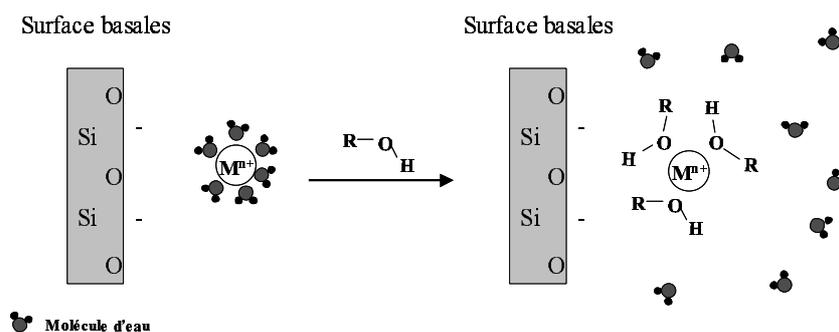


Figure 1.8 : représentation de l'adsorption de molécule polaire : adsorption d'alcool

Dans le cas des polymères contenant des motifs polaires comme les Polyoxyéthylène (PEO) ou les Polyéthylenglycols (PEG), l'adsorption est principalement un processus d'ordre entropique [Parfitt et Greenland, 1970]. Ce gain d'entropie est lié à la libération de nombreuses molécules d'eau durant l'adsorption d'espèces de poids moléculaire élevé. De manière générale, l'adsorption de molécules polyfonctionnelles est favorisée par le nombre de liaisons polymère-surface. L'énergie totale d'adsorption est alors importante malgré des énergies d'interaction segment – site d'adsorption parfois faibles. Les polymères adoptent le plus souvent, du fait de ces interactions multiples, des conformations différentes en solution ou adsorbés. L'accessibilité aux surfaces, la solubilité du polymère ainsi que les effets stériques sont autant de paramètres pouvant limiter les processus d'adsorption.

I-7-d Adsorption par liaisons hydrogènes

Les motifs alkyles peuvent également s'adsorber sur les surfaces siloxanes des feuillets par l'intermédiaire des forces de Van der Waals entre les groupements méthyles et les oxygènes de la couche silicatée [Michot, 1993 ; Su et Shen, 2009]. Néanmoins ce type d'accroche est peu favorable et nécessite la présence de groupements fonctionnels complémentaires assurant une adsorption forte. On peut notamment retrouver ce type d'adsorption en présence d'ions alkylammonium de petite masse moléculaire. Le processus d'accroche est alors principalement assuré par l'échange cationique, mais la proximité entre la surface et les chaînes alkyles permet la formation d'une monocouche à la surface de l'argile. Lorsque les molécules atteignent une taille trop importante, les forces de Van der Waals entre chaînes

alkyles deviennent préférentielles, conduisant à la formation de double couche hydrophobe non adsorbée [Bonczek, 2002].

I-7-e Adsorption par pontage cationique

Peu d'études font état de l'adsorption de molécules anioniques par les argiles. Du fait de la charge de surface négative des phyllosilicates aux pH neutres et basiques, l'adsorption de ce type de molécules est en effet limitée par la répulsion électrostatique. Cependant, en présence de cations multivalents, une adsorption est possible entre groupes anioniques et charges négatives des argiles par mécanisme de « pontage » [Mortensen, 1962]. C'est plus particulièrement le cas aux surfaces latérales, aucune adsorption dans l'interfeuillet n'étant signalée dans la littérature [Theng, 1982]. Ces résultats sont confirmés par des études plus récentes portant sur la détermination des mécanismes d'adsorption des Polyoxyéthylènes et des acides polyacryliques (PAA) sur les argiles. Il a ainsi pu être démontré que l'adsorption du PAA se fait uniquement sur les faces latérales et en aucun cas sur les faces basales [Billingham, 1997 ; Mahaoui, 2008].

I-7-f Adsorption par transfert de charge

L'adsorption de composés aromatiques est également reportée dans la littérature en présence de cations de métaux de transition dans l'interfeuillet des argiles. L'adsorption conduit alors à un déplacement d'une partie de l'eau d'hydratation du cation. L'interaction des électrons π du cycle aromatique avec l'ion métallique conduit alors au transfert d'un électron de cette molécule vers le cation. L'aromaticité est ainsi perdue au profit de la formation d'un radical stabilisé et le cation métallique est réduit. Ce type d'adsorption induit notamment, du fait du transfert de charge, un changement de coloration du composé adsorbé. L'intercalation de vapeurs de benzène dans les Cu^{2+} -montmorillonites en est un bon exemple, le complexe passant d'une couleur jaune à rouge durant la réaction d'oxydoréduction [Doner et Mortland, 1969]. De nombreux autres composés aromatiques s'absorbent de manière identique dans l'interfeuillet en présence de cations Fe^{3+} comme la benzidine [Theng, 1971]. Dans ce cas, un transfert de charge s'effectue également sur les face latérales, l'atome d'aluminium de la couche octaédrique jouant le rôle d'accepteur d'électron.

I-8 Conclusion

Les argiles sont des minéraux lamellaires de très petites tailles particulièrement abondants dans les sols. Structurées en feuillets, les particules d'argile sont caractérisées par une surface spécifique importante et des capacités d'adsorption et d'hydratation fortes. Choisies comme représentatives des principales argiles que l'on peut trouver dans la nature, la Montmorillonite, l'Illite et la Kaolinite seront utilisées dans cette étude, même s'il existe de nombreuses autres familles d'argile. La nature et le mode de succession des feuillets sont les différences structurales les plus notables entre ces minéraux. Toutefois, de par la présence d'un interfeuille hydratable dans le cas de la montmorillonite et d'une surface alumineuse accessible dans le cas de la kaolinite, ces trois argiles ont des propriétés très variables. Les surfaces spécifiques développées sont notamment très différentes, les montmorillonites possédant des surfaces totales pouvant atteindre $700\text{m}^2/\text{g}$, alors que les illites présentent des surfaces de $100\text{m}^2/\text{g}$ et les kaolinites $20\text{m}^2/\text{g}$. De ce fait, et considérant les types d'interactions interparticulaires, ces argiles présentent des comportements d'hydratation, de dispersion et d'adsorption très distincts. Ces différences seront à la base de l'étude des mécanismes de nocivité des argiles dans les bétons.

II- Béton

II-1 Généralités

Produit utilisé à grande échelle, le béton est le matériau de construction par excellence. Sa production est aujourd'hui estimée à 7 milliards de tonnes par an, faisant de lui le produit le plus consommé au monde après l'eau.

Le béton est un matériau hétérogène principalement composé d'un mélange de granulats (graviers et sables), de liant (ciment) et d'eau. Initialement liquide ou pâteux, il peut être manipulé et mis en place aisément dans un premier temps, puis change progressivement d'état pour devenir solide et résistant. Ce durcissement, aussi appelé prise, s'effectue au travers de la réaction entre les grains de ciment et l'eau aboutissant à la formation d'hydrates. Les granulats servent alors de matrice.

Les formulations bétons font également intervenir de nombreux autres constituants tels que les adjuvants ou les ajouts minéraux. Leur utilisation permet d'obtenir des bétons aux propriétés bien définies en modifiant l'ouvrabilité, la prise ou la résistance du béton. Il apparaît dès lors que le comportement du béton de l'état frais (rhéologie) jusqu'à l'état solide (résistance) est dépendant de la nature des constituants utilisés.

II-2 Constituants des bétons

II-2-a Ciment

Le ciment est la partie réactive du béton. Même si il existe différents types de ciments, le Portland est le plus couramment utilisé. Le clinker, son composant majoritaire (>95% d'un ciment Portland), résulte de la calcination à 1450°C d'un mélange de roche calcaire et d'argile dans un rapport 80 et 20% respectivement. Les quatre phases majoritaires constituant le clinker sont le silicate tricalcique ou alite (C3S), le silicate dicalcique ou bélite (C2S), l'aluminate de calcium (C3A) et l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF).

En présence d'eau le clinker réagit par des phénomènes de dissolution - précipitation complexes pour former des hydrates comme les silicates de calcium hydratés (CSH) [Klein, 1914]. Ces hydrates se regroupent alors sous forme d'amas qui en s'associant par un mécanisme de percolation vont former progressivement un réseau liant les grains de sables entre eux et donner sa résistance au béton. La prise du ciment résultant de ces réactions d'hydratation se poursuit alors jusqu'à épuisement des réactifs.

II-2-b Granulats

Moins coûteux que le ciment, les granulats sont des fragments de roche de taille comprise entre 0 et 40mm servant de matrice au béton. Ils en représentent alors 65 à 70% du volume total. D'origine alluvionnaire, issus de matériaux recyclés ou extraits de carrière de roches massives, les granulats peuvent présenter des caractéristiques de taille, de morphologie ou de nature chimique très différentes. La caractérisation des granulats est ainsi nécessaire afin d'appréhender au mieux les propriétés rhéologiques et mécaniques du béton (écoulement, résistance à la compression). La présence d'impuretés est également un paramètre important à maîtriser afin de s'assurer qu'elles ne réagissent pas avec le liant ou n'interfèrent pas de quelque manière que se soit sur les propriétés du matériau.

Dans les formulations béton, les granulats sont utilisés par mélange de différentes tailles de sables et graviers. L'obtention d'un spectre granulométrique étendu et contrôlé améliore ainsi la compacité du matériau et par conséquent sa résistance [De Larrard et Sedran, 1999]. Reposant sur les modèles d'empilement granulaire développés dès l'antiquité par Apollonios de Perga, cet assemblage permet de minimiser les vides dans le matériau et par conséquent de réduire la quantité d'eau et de ciment nécessaire tout en garantissant des performances mécaniques optimales. La panoplie des granulats est aujourd'hui complétée par des additions de minéraux très fins tels que les fillers et les cendres volantes destinées à augmenter la compacité pour obtenir des bétons hautes performances.

II-2-c Eau

L'eau est un élément essentiel des formulations bétons, jouant à la fois le rôle d'activateur de prise et de fluidifiant. Dans ce cadre, la quantité d'eau initiale du système est une donnée

primordiale de la formulation, influençant les propriétés du béton à l'état frais et à l'état solide.

Dans un premier temps, l'eau permet l'espacement des granulats en diminuant la fraction volumique solide, facilitant ainsi l'écoulement du béton à l'état frais. La quantité d'eau introduite est par conséquent choisie afin de garantir au matériau les caractéristiques rhéologiques désirées : l'ouvrabilité. Il est ainsi fréquent d'introduire une quantité d'eau supérieure à celle nécessaire aux réactions d'hydratation.

L'eau agit ensuite comme un agent hydratant conduisant à la prise du ciment comme nous l'avons décrit précédemment. La formation d'hydrates entre les granulats conduit alors à la création d'un réseau conférant au béton ses propriétés mécaniques. Les réactions d'hydratation se poursuivent alors jusqu'à épuisement complet des réactifs.

Finalement, l'eau en excès s'évapore en créant une porosité dans le matériau. De ce fait, des ajouts en eau trop importants diminuent les propriétés mécaniques et la durabilité du béton. L'ouvrabilité ne peut par conséquent être établie par des ajouts d'eau inconsidérés. La teneur en eau en fonction de la quantité de ciment est ainsi réglementée pour chaque type de béton par la norme NF EN 206-1.

II-2-d Adjuvants

L'évolution récente des formulations bétons vers des produits techniques répondants à des cahiers des charges ambitieux n'a pu se faire qu'à travers l'utilisation des adjuvants [Planck, 2006 et 2007]. Additifs le plus souvent organiques ajoutés au mélange lors du malaxage, leur utilisation a ainsi permis l'amélioration des conditions d'utilisation et des propriétés d'usage des bétons. Pour cela, ils agissent en modifiant ses caractéristiques à l'état frais comme à l'état solide. Pouvant agir comme retardateur ou activateur de prise, plastifiant ou encore agent hydrofuge, ils permettent alors d'optimiser les formulations bétons aux impératifs techniques de chaque chantier.

Les plastifiants et superplastifiants sont notamment à l'origine d'avancés considérables dans les domaines de la construction au cours des vingt dernières années. Molécules organiques aux propriétés défloculantes, ces adjuvants permettent l'obtention de bétons aux

performances mécaniques élevées en augmentant la compacité du matériau et en limitant ainsi la teneur en eau. Ils apportent également un gain d'ouvrabilité très important et renforcent la durabilité des bétons. Issus de ces techniques, les bétons hautes performances et autoplaçants sont aujourd'hui des outils de choix dans la construction de nombreux ouvrages.

D'autres adjuvants, *retardateurs et accélérateurs de prise*, sont également additionnés aux bétons afin de maîtriser les cinétiques de prise du ciment. Leur rôle est alors de garantir un contrôle dans le temps de la tenue du béton, évitant par exemple la prise au cours de la livraison (retardateur) ou en activant les réactions d'hydratation pour réduire la durée d'un coffrage (accélérateur). Enfin, des adjuvants existent donnant aux bétons des caractéristiques de durabilité, de solidité ou d'esthétisme spécifiques.

II-3 Propriétés d'usage des bétons

Pour répondre au mieux aux impératifs techniques des chantiers, les bétons doivent présenter des spécificités de mise en œuvre, de résistance et de durabilité. De ce fait, le fournisseur doit produire un béton de qualité correspondant aux attentes des clients. Il doit notamment trouver un compromis ouvrabilité / résistance optimale en ajustant finement sa formulation.

II-3-a Ouvrabilité

Le plus souvent, la formulation d'un béton se conçoit en prenant en compte ses conditions de transport, de mise en œuvre et de serrage. Suivant les cas, les bétons pourront ainsi être pompés, coulés, projetés, vibrés, piqués ou encore autonivelants. Ils nécessiteront par conséquent des propriétés rhéologiques différentes d'un chantier et d'une application à l'autre. L'ouvrabilité caractérise alors la consistance et/ou la fluidité du béton à l'état frais. Elle définit plus généralement l'ensemble des qualités pratiques que doit posséder un béton pour être transporté et mis en place facilement et sans malfaçons.

Répondant à plusieurs critères, l'ouvrabilité peut être ainsi déterminée de multiples façons. L'affaissement au cône d'Abrams ou « Slump Test » est toutefois l'essai le plus fréquemment utilisé pour mesurer ce paramètre. Il consiste en une mesure de la hauteur d'affaissement d'un béton introduit dans une géométrie tronconique lors de son démoulage

(fig. 1.9a). Cette hauteur sera alors représentative de la consistance du béton. Pour l'ouvrabilité de bétons très fluides comme les bétons autoplaçants (BAP), la mesure s'effectue en prenant en compte le diamètre de la galette obtenue. On obtient alors une mesure d'étalement. D'autres tests comme le maniabilimètre existent mettant en jeu des tables de vibrations et permettant de rendre compte du serrage sur chantier (fig 1.9b). Dans ce cas, on mesure le temps nécessaire au béton pour s'étaler dans un coffrage.

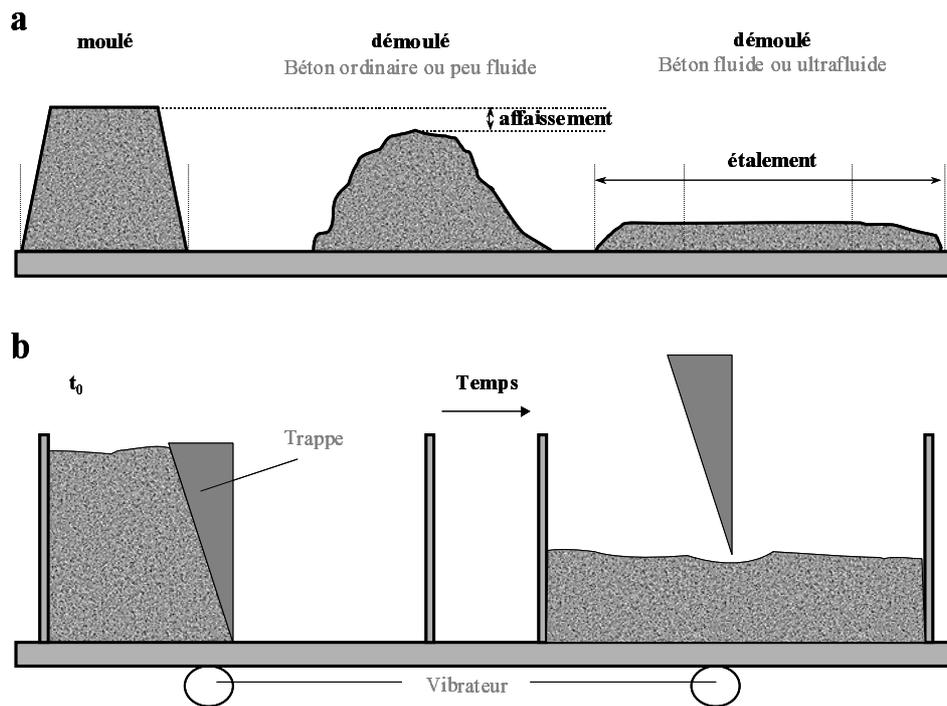


Figure 1.9 : mesure d'ouvrabilité (a) au cône d'Abrams ou Slump test (b) au maniabilimètre

Néanmoins, de nombreux auteurs soulignent le fait que l'ouvrabilité ne peut exprimer tout à fait les propriétés d'écoulement d'un béton [De Larrard, 2000 ; Domone, 1999 ; Banfill, 1994]. Le béton est ainsi considéré comme un matériau intermédiaire entre un fluide et un système granulaire humide. Il est par conséquent assimilable à un fluide de type Bingham caractérisé par deux paramètres indépendants : la contrainte seuil liée au squelette granulaire (friction entre grains) et la viscosité plastique témoignant des propriétés d'écoulement de la partie liquide (eau + particule fine) (fig 1.10). Ainsi, il a été constaté que des mesures d'affaissement au cône d'Abrams ou des essais d'écoulement au maniabilimètre peuvent parfois donner des résultats contradictoires [Baron, 1982 ; Le, 2007]. La mesure d'ouvrabilité au cône d'Abrams est alors principalement représentative de la contrainte seuil, celle au

maniabilimètre de la viscosité plastique. Les formulations bétons intègrent ces deux facteurs en optimisant à chaque application la compacité du mélange granulaire et la viscosité de la phase suspendante.

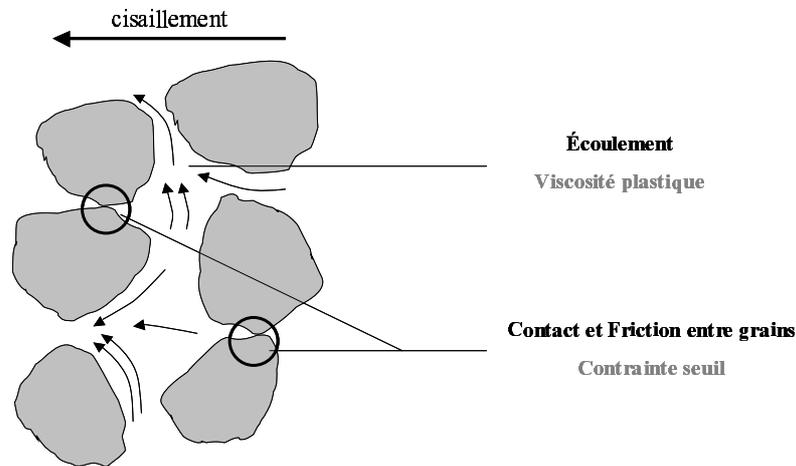


Figure 1.10 : interprétation physique de la contrainte seuil et de la viscosité plastique (modèle de Bingham)

II-3-b Résistance mécanique

Principale propriété des bétons, la résistance mécanique est initialement due aux réactions d'hydratation des composants du ciment avec l'eau. Le réseau formé par les hydrates est responsable du durcissement de la pâte de ciment et de la résistance finale du matériau. La pâte de ciment durcie enrobe alors les granulats qui servent de matrice dans le béton. La liaison pâte de ciment / granulats est une zone particulière où les hydrates formés sont différents du cœur de la pâte, créant une interface plus poreuse générant des zones de faiblesse à la résistance.

La résistance d'un béton se mesure classiquement par un test de résistance à la compression à 28 jours. Cet essai normalisé est réalisé sur cylindre et sur cube de béton à la fois, définissant des classes de bétons représentatives des performances mécaniques du matériau. La résistance à la traction est en revanche beaucoup plus faible.

II-4 Optimisation des formulation bétons

L'élaboration de bétons aux propriétés techniques élevées nécessite une approche granulométrique de ce matériau. Afin de mieux cerner cette problématique, ce paragraphe décrit plus précisément la notion de compacité granulaire et ses implications sur les propriétés d'usage du béton. Nous verrons ensuite comment les dernières avancées techniques comme l'utilisation d'adjuvants spécifiques contribuent à l'amélioration de cet empilement.

II-4-a Notion de compacité granulaire

Suspension majoritairement granulaire, le béton peut être appréhendé comme un matériau constitué d'un squelette de grains dont l'empilement détermine les propriétés physiques. Le contrôle du spectre granulométrique des matériaux utilisés revêt par conséquent une importance toute particulière dans sa formulation. L'assemblage maîtrisé de grains de différentes tailles permet en effet l'obtention de systèmes compacts où les vides sont limités (Fig 1.11). Le pourcentage de chaque sable de classe granulométrique différente doit ainsi être optimisé pour maximiser la compacité du système et pour cela, le formulateur dispose de courbes granulométriques optimales pour ses mélanges. La quantité d'eau nécessaire pour combler la porosité intergranulaire est par conséquent réduite et à quantité d'eau égale, plus d'eau est disponible pour l'écartement des grains. Le système gagne alors en fluidité malgré l'augmentation de la fraction volumique solide.

L'utilisation de systèmes très compacts permet également l'amélioration des résistances mécaniques. De la même manière que précédemment, la réduction de la quantité d'eau permet de minimiser la porosité de la pâte de ciment durcie en concentrant les hydrates formés. Ce système au volume poreux réduit permet d'augmenter la résistance à la compression globale du matériau. Une quantité minimale d'eau est toutefois nécessaire à l'hydratation complète des phases réactives du clinker. Maximiser la compacité permet ainsi d'augmenter à la fois l'ouvrabilité et la résistance d'un béton à teneur en eau identique. Dans cette optique l'utilisation de fractions granulaires fines (fillers) et ultrafines (cendres volantes, fumée de silice...) a permis l'élaboration de nouveaux bétons aux propriétés d'ouvrabilité et de résistance très élevées au cours des vingt dernières années (Bétons Hautes et Très Hautes Performances). Les particules fines jouent alors le rôle de lubrifiant du système en écartant les grosses particules, en comblant la porosité intergranulaire et en réduisant la quantité d'eau

nécessaire à la fluidité du béton à l'état frais. Après la prise, les fines contribuent à l'augmentation de la compacité du système et permettent l'obtention de bétons aux résistances à la compression très importantes.

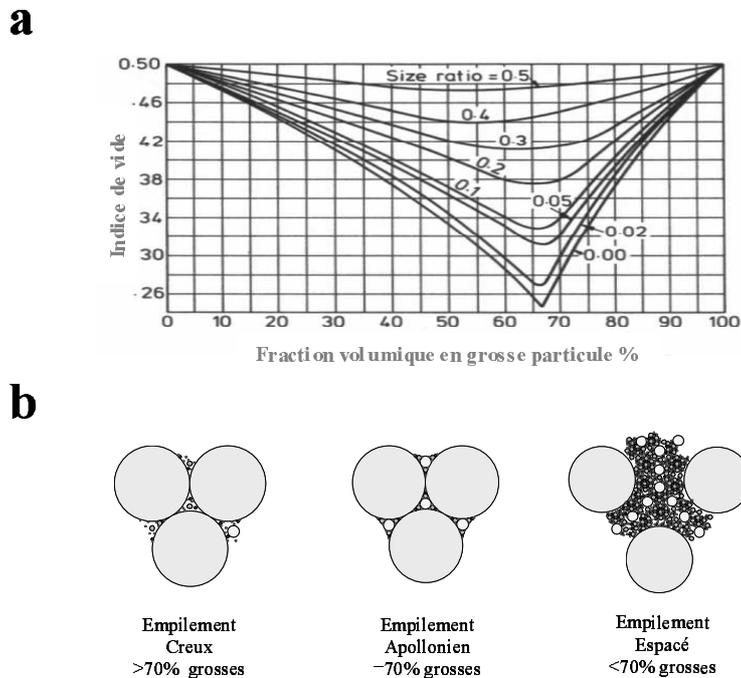


Figure 1.11 : (a) Porosité d'un mélange binaire en fonction de la fraction volumique en grosses particules pour différents ratio de taille (b) Evolution de l'empilement en fonction de la fraction volumique en grosses particules

II-4-b Rôle des plastifiants et superplastifiants

Additifs anioniques ajoutés lors du malaxage, les plastifiants sont principalement des défloculants du ciment et de ses hydrates [Planck, 2006 et 2007]. De par sa préparation et sa nature, le clinker présent dans le ciment floccule lorsqu'il est introduit dans un milieu aqueux ainsi que les hydrates premièrement formés. L'agglomération de ces particules emprisonne de l'eau qui n'est alors plus disponible pour écouler le béton. La défloculation du ciment participe à la restitution de cette eau au système et améliore les propriétés rhéologiques à quantité d'eau constante. Ces molécules ont également un effet dispersant important sur les autres particules fines du béton comme les fillers calcaires ou siliceux. L'emploi de plastifiants ou de superplastifiants permet donc d'obtenir des bétons très fluides sans ajout d'eau. Par la même, ces bétons présentent de fait une compacité très élevée en raison de la

diminution de la quantité d'eau. La prise du ciment donne en effet naissance à un réseau d'hydrates très peu poreux garantissant des résistances élevées à la compression.

L'effet dispersif des différentes molécules utilisées est cependant variable. On peut dès lors caractériser deux familles de bétons qui sont les bétons classiques, faiblement adjuvés comme le béton B25, et les bétons techniques, bénéficiant d'adjuvations complexes. Ces derniers sont plus coûteux mais présentent une très grande ouvrabilité ainsi que des résistances mécaniques importantes. Les superplastifiants comme les PCP (Poly Carboxylate Polyoxyéthylènes, Fig. 1.12) sont au cœur de ces formulations. Adsorbés sur les différentes phases du ciment et sur les hydrates premièrement formés par interaction électrostatique entre la charge de surface positive de ces particules et la charge négative des groupements carboxylates, ces polymères agissent principalement par un mécanisme de dispersion due à la gêne stérique engendrée par les chaînes latérales PolyOxyEthylène (POE). L'introduction des PCP dans le béton a permis depuis 20 vingt ans son développement vers des matériaux de très grande fluidité, au temps de prise contrôlé et possédant de très hautes performances mécaniques. On peut par exemple citer le cas des bétons autoplacants de type Agilia® dont les propriétés d'ouvrabilité très importantes due à la présence de PCP permettent une mise en place grandement facilitée en garantissant des résistances élevées. Ces bétons très fluides ne nécessitent plus d'être vibrés durant la mise en œuvre et permettent la réalisation d'ouvrage de génie civil à forte densité d'armature où les bétons classiques ne peuvent s'écouler [Cussigh, 2007].

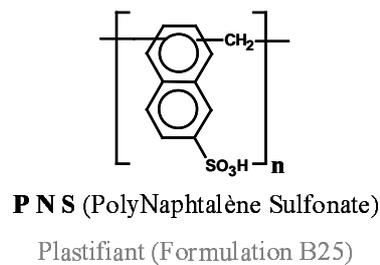
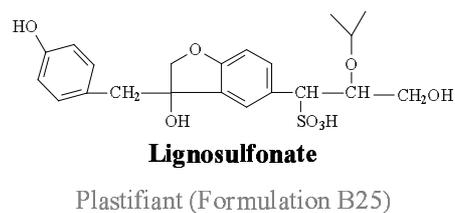
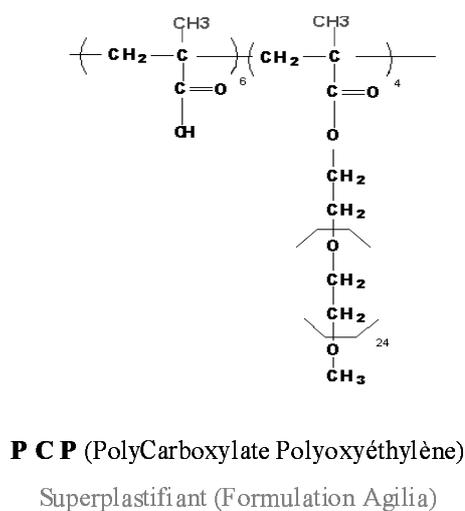


Figure 1.12 : Exemple de plastifiants et superplastifiants utilisés dans les bétons

II-5 Conclusion

Contrairement aux idées reçues le béton est un matériau complexe nécessitant une maîtrise avancée tant des constituants que de la formulation. Afin d'augmenter ses propriétés au jeune âge (rhéologie) comme à l'état durci (résistance), sa composition fait ainsi l'objet d'une attention particulière. L'évolution récente des formulations a ainsi permis l'obtention de nouveaux bétons aux ouvrabilités et aux résistances très élevées grâce à l'optimisation des empilement granulaire et à l'utilisation des superplastifiants. Maîtrise de la granulométrie des granulats, adjuvantage complexe, qualité des ciments ou encore ajouts de minéraux ultrafins sont donc autant de facteurs à contrôler pour obtenir des bétons aux propriétés avancées.

III- Synthèse et Orientation de l'étude

Répondant aux problématiques de la présence d'argiles dans les granulats utilisés pour la conception des bétons, cette thèse a pour but de mieux appréhender les raisons de leur effet. Cette partie introduit plus précisément le contexte industriel de notre étude ainsi que la démarche scientifique qui sera la notre durant cette thèse.

III-1 Présence d'argile dans les bétons

L'argile est une impureté pouvant être présente dans les granulats utilisés pour la confection du béton. De part ces capacités d'adsorption et d'hydratation importantes, la présence de ce type de minéraux influence grandement le comportement d'ouvrabilité des bétons. Depuis longtemps cet effet est connu si bien que la quantité d'argile présente dans un sable pour béton est contrôlée (EN 933-9). Cette norme décrivant la quantification des fines d'un sable par dosage au bleu de méthylène spécifie la teneur en argile maximale pour les granulats. Le principe de cet essai repose sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles. On mesure alors la Valeur de Bleu (VB) correspondant à la quantité de bleu de méthylène nécessaire pour obtenir la coloration de la solution, c'est à dire la saturation des surfaces argileuses. La norme préconise une VB maximum au delà de laquelle le sable ne peut être utilisé. Cette valeur est égale à 1g de Bleu de méthylène par kg de sable dans les granulats destinés au béton. Même si cet essai ne permet pas de distinguer la nature de l'argile présente, la quantité d'argile totale autorisée ne peut ainsi excéder quelques pourcents. Cette valeur est cependant très sensible au type d'argile et à VB identique on peut retrouver des sables contenant peu de montmorillonite (forte surface spécifique) ou beaucoup de kaolinite (faible capacité d'adsorption) comme en témoigne la figure 1.13.

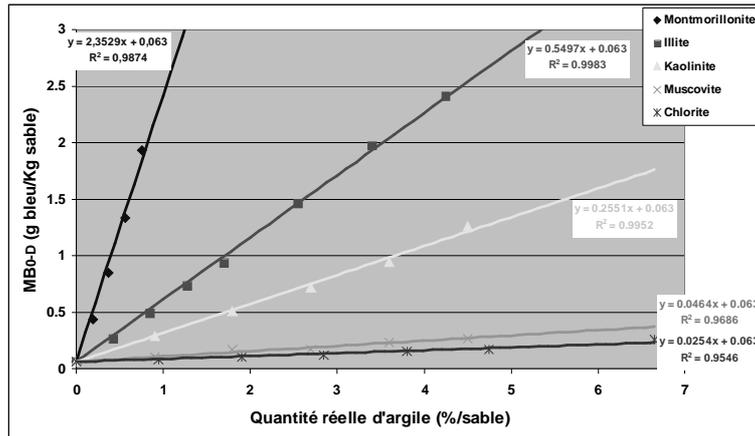


Figure 1.13 : Variation de la Valeur de Bleu (VB) d'un sable pollué en argile suivant la nature de l'argile (données Lafarge LCR)

L'évolution récente des formulations bétons vers des produits techniques optimisant la mise en œuvre, les propriétés mécaniques ou l'impact environnemental, a toutefois mis en lumière des problèmes jusque là mineurs. Ainsi, dans le cadre des mortiers de béton Agilia® dans un premier temps, la présence de faibles quantités d'argile dans les granulats s'est révélée très néfaste. Elle provoque notamment une perte considérable de l'ouvrabilité du béton en présence de granulats respectant pourtant la norme (Fig. 1.14a). Des tests d'étalement réalisés en présence d'argile montrent ainsi que ce béton initialement très fluide (250mm d'étalement au cône d'Abrams) perd la totalité de ses propriétés d'étalement pour seulement 0.5% de montmorillonite et 1.5% d'illite. Quelques pourcents des autres argiles comme la kaolinite suffisent également à diminuer de manière conséquente la fluidité d'un béton à l'état frais.

Dans le cas des bétons classiques plus faiblement adjuvantés, la présence d'argile se traduit également par des pertes d'ouvrabilité. Celle ci sont toutefois moins importantes que celles observées dans le cadre des bétons techniques de type Agilia® (fig. 1.14b). La montmorillonite est alors l'argile présentant le plus fort impact, entraînant une perte totale d'ouvrabilité pour une quantité en argile avoisinant les 1.5%. La kaolinite et l'illite présentent ici une nocivité semblable caractérisée par une diminution de moitié de l'étalement pour 2% d'argile. Il apparaît ainsi que de manière générale les argiles influencent fortement l'ouvrabilité des bétons. Cet impact est plus important pour les bétons très fluides où l'adjuvantation tient un rôle prépondérant.

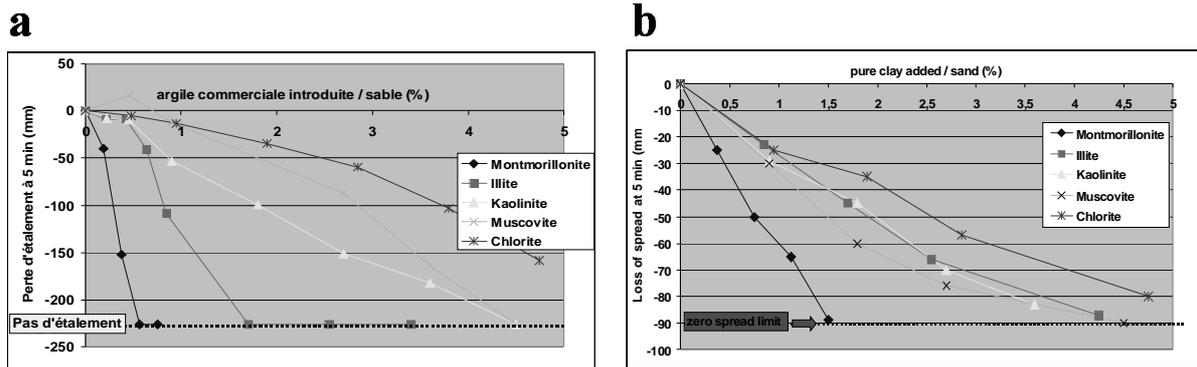


Figure 1.14 : Evolution de l'étalement d'un béton Agilia® (a) et B25® (b) en présence d'argile (données Lafarge LCR)

Axée sur les bétons de type Agilia® où l'influence des argiles est plus marquée, une première approche a conduit à incriminer les propriétés d'adsorption considérables de ce type de minéraux vis à vis des polymères comme les superplastifiants. Cette adsorption a par ailleurs été démontrée dans le cadre de la thèse de J. Mahaoui (2008) abordant les interactions PCP / montmorillonite. Il a ainsi pu être établi que les PCP sont adsorbés sur les smectites au travers de deux mécanismes distincts. Les motifs carboxylates chargés négativement s'adsorbent uniquement sur les surfaces latérales pH-dépendantes par pontage avec les ions Calcium alors que l'adsorption majoritaire est liée à l'intercalation des groupes POE dans l'interfeuillet.

La consommation d'adjuvants par les argiles conduit ainsi, suivant ce schéma, à une baisse de la quantité de fluidifiant disponible pour le système. L'ouvrabilité du béton s'en trouve donc diminuée. Pour retrouver une fluidité correcte il est alors nécessaire d'ajouter de l'eau au béton ou de surdoser le superplastifiant. Dans le premier cas, la résistance finale du béton se trouve altérée du fait de l'augmentation de la porosité du matériau à l'état durci. Cette solution est par conséquent proscrite mais est parfois utilisée malgré tout sur chantier par les ouvriers. Le surdosage en plastifiant quand à lui entraîne un surcoût pour le béton. Pour répondre à cette problématique une solution d'inertage a alors été proposée. Celle ci consiste à neutraliser les interactions PCP / argile en pré-adsorbant à la surface de ces dernières une molécule sacrificielle. Le rôle de cette molécule dite inertante est d'empêcher la consommation de superplastifiant par les argiles.

Dès lors, de nombreuses familles de polymères et de molécules ont été testées afin de déterminer celles correspondant le mieux aux attentes de Lafarge, à savoir, un inertage satisfaisant et un coût de traitement raisonnable. Par des tests d'étalement, il est apparu que des polymères cationiques sont le meilleur compromis. Ils présentent d'une part un coût raisonnable et permettent d'autre part des conservations d'étalements corrects pour des quantités faibles d'inertant. En l'état actuel des choses, la molécule la plus performante est le F25, un polycation de type ammonium quaternaire dont la structure est représentée sur la figure 1.15.

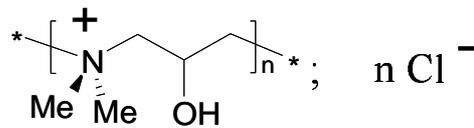


Figure 1.15 : Structure du Polycation F25

Utilisée en prétraitement des sables sales, cette solution d'inertage a été testée avec succès industriellement dans le cas des bétons techniques de type Agilia[®]. On retrouve ainsi une ouvrabilité satisfaisante en présence d'argile. Néanmoins, les mécanismes de ce traitement ne sont pas encore complètement compris. Il apparaît plus particulièrement que le dosage optimal en inertant est relativement comparable d'une argile à l'autre alors que les niveaux d'adsorption sur les différentes argiles sont très différents. De plus, la généralisation de ce traitement aux bétons classiques n'a donné aucun résultat. La solution d'inertage appliquée aux bétons de type B25 ne montre ainsi qu'une faible efficacité voir aucun effet.

III-2 Orientation de l'étude

Prenant note des travaux antérieurs réalisés, la problématique d'inertage des argiles présente de nombreux points d'interrogation. Les principales questions que l'on peut dégager se rapportent essentiellement aux mécanismes de l'inertage dans le cas des bétons techniques de type Agilia[®] et la non efficacité de ce traitement sur les bétons classiques.

Tout d'abord, il apparaît que les quantités de molécules polycationiques adsorbées peuvent être très variables suivant les argiles. Pourtant, les réalités du traitement montrent que les teneurs en inertant nécessaire pour neutraliser l'effet « perte d'ouvrabilité » ne sont pas en

rapport avec ces valeurs mais sont relativement similaires d'une argile à l'autre. Ces observations tendent à montrer que l'inertage présente un mécanisme d'action plus complexe qu'il n'y paraît. L'adsorption n'est par conséquent pas le seul paramètre expliquant l'effet des argiles dans ces systèmes. La structuration des argiles en milieu aqueux, la disponibilité des surfaces en milieu cimentier ou encore la stabilité de l'inertant dans ses conditions d'utilisation sont par conséquent des paramètres à mieux appréhender pour comprendre ce traitement.

Dans un second temps, la non efficacité du traitement d'inertage pour les bétons classiques plus faiblement adjuvés soulève les mêmes interrogations. Il apparaît plus spécifiquement que l'effet variable des argiles sur l'ouvrabilité des bétons d'une formulation à l'autre ne permet pas une approche simple des mécanismes de nocivité des argiles. De fait, le phénomène d'adsorption ne peut pas être considéré comme la seule raison de l'influence des argiles sur l'ouvrabilité des bétons. Il convient donc de comprendre plus précisément leur effet afin de proposer une voie de traitement plus robuste et plus universelle pour les bétons. Pour cela, les propriétés de structuration fortes des argiles en milieu aqueux devront être discutées afin de mieux comprendre cette problématique.

La thèse présente devra par conséquent répondre à ces deux interrogations en ne se focalisant plus uniquement sur l'étude des phénomènes d'adsorption, mais en se penchant sur l'organisation des argiles dans les formulations de mortier de béton. Cette facette encore inexplorée des problématiques d'inertage devra de fait prendre en compte les argiles comme des éléments constitutifs du matériau global influençant par conséquent sa rhéologie. L'étude des caractéristiques d'adsorption de l'inertant reste toutefois indispensable pour optimiser le traitement par inertage. Ainsi, avant tout chose, cette thèse s'efforcera à consolider les connaissances des mécanismes d'accroche de la molécule « neutralisante » F25 sur les surfaces argileuses. Au-delà de cette compréhension, l'adsorption préférentielle de l'inertant face au superplastifiant devra être mise en évidence.

Pour conclure et résumer, cette thèse s'axera autour de deux objectifs distincts :

✓ **Comprendre les principes de la réussite du traitement d'inertage** : appréhender les mécanismes d'adsorption du polymère cationique F25 sur les surfaces argileuses et étudier la compétition d'adsorption vis-à-vis des superfluidifiants utilisés industriellement.

✓ **Mieux comprendre l'effet des argiles:** Expliquer les différences entre les mesures d'adsorption et les teneurs en polycation utilisées industriellement et déterminer les facteurs de nocivité des argiles autres que l'adsorption.

III-2-a Etude des interactions polymères / argile

Partant des observations pratiques de perte d'ouvrabilité des mortiers de bétons en présence d'argile, l'optimisation du traitement a principalement résidé dans des mesures d'étalements. Si des résultats positifs découlent de ces mesures, l'étude des mécanismes de fixation du F25 sur les argiles ne les explique pas encore. Ainsi, les quantités d'inertant à ajouter pour annuler l'effet des argiles ne concordent pas avec les mesures d'adsorption sur les argiles brutes. Ces mesures d'adsorption restent néanmoins un outil indispensable à la compréhension du phénomène. Les interactions entre les différents polymères et les surfaces argileuses ne peuvent en effet s'appréhender qu'à travers ce type de manipulation et c'est sous cette approche que débute cette thèse.

Adsorption du polycation F25 : Les travaux antérieurs ont permis une visualisation quantitative de l'adsorption sur les argiles. Néanmoins un travail important reste à accomplir pour comprendre précisément les mécanismes d'accroche de cet inertant sur les phyllosilicates. Ainsi, dans un premier temps et après avoir purifié les argiles, nous étudierons l'adsorption du F25 au travers de l'analyse des isothermes d'adsorption, de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction et diffusion des rayons X aux moyens et petit angles. L'influence du rapport Eau/ Solide et des conditions de pH seront alors discutées.

A cette démarche viendront s'ajouter des mesures de charges de surface des argiles en fonction de l'adsorption ainsi qu'un suivi de la floculation nous renseignant sur les propriétés dispersantes de la molécule cationique. A terme, cette étude vise à déterminer le type d'adsorption du polycation.

Compétition inertant / superfluidifiant : Les formulations bétons font intervenir une grande variété de matériaux et d'adjuvants. En conséquence, une compétition d'adsorption vis-à-vis de chaque surface et de chaque molécule s'organise. Cette réalité est la même pour le polycation F25 nouvellement introduit. Si les essais industriels montrent son efficacité

neutralisante pour les argiles vis-à-vis des superplastifiants, il est nécessaire de prouver que cette molécule empêche l'adsorption des superplastifiants de type PCP. Pour cela, nous étudierons la compétition d'adsorption entre ces deux molécules.

Les mesures d'adsorption nécessitant des moyens sensibles et spécifiques de caractérisation des polymères, nous devons dans un premier temps établir une technique de dosage pour chaque polymère. Ensuite, l'étude de compétitivité reposera essentiellement sur un suivi infrarouge de l'adsorption en présence des deux polymères d'intérêt.

III-2-b Etude des interactions eau / argile

Comme l'ont montrée des résultats préliminaires à cette thèse, la compréhension des mécanismes de traitement des sables sales par l'inertage au F25 ne peut pas se résumer aux seules mesures d'adsorption. L'existence de facteurs de nocivité autres est donc à déterminer. De par leur nature, les argiles interagissent fortement avec l'eau. La structuration des matériaux argileux et leur organisation semblent donc plus particulièrement être des facteurs pouvant influencer la rhéologie des bétons. Il est de ce fait notable que l'organisation à l'échelle microscopique d'une impureté contenue dans le sable a une influence sur le comportement macroscopique de la pâte. Ainsi, l'ouvrabilité des bétons sans adjuvant est également sensible à la présence d'argile.

La détermination de ces caractéristiques de structure argileuse est toutefois complexe : gonflement, laminage, floculation, dispersion par les polymères, surface accessible... bien des phénomènes peuvent être à l'origine de la nocivité des argiles. Pour mieux discriminer ces phénomènes, nous développerons tout d'abord un moyen de mesure fine des paramètres rhéologiques d'une suspension granulaire puis nous identifierons précisément l'influence de chaque argile. En parallèle, la caractérisation des argiles par microscopie électronique à transmission, diffusion des rayons X aux petits et moyens angles et rhéologie des suspensions argileuses nous permettra de mieux comprendre l'influence des interactions eau / argile dans les bétons. A terme, cette approche a pour but de déterminer à l'échelle du feuillet, du cristal et de l'agrégat les paramètres contrôlant la nocivité des argiles.

Références

Acker p. Les principaux mécanismes physico chimiques comportement mécanique du béton : apport de l'approche physico chimique, LPC 152 , paris 1988, pp 1-34

Auboiroux M., Melou F., Bergaya F., Touray J.C., Hard and soft acid-base model applied to bivalent cation selectivity on a 2 :1 clay mineral, *Clays and Clay minerals* (1998) 46, 5, 546-555

Banfill P.F.G., Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials, *Constr. Build. Mat.* (1994) 8, 43-50

Baron, J., La nécessité d'une démarche pragmatique : idée de maniabilité et sa mise en pratique (dans « Le béton hydraulique : connaissance et pratique »), Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris

Billingham J., Breen C., Yarwood J., Adsorption of polyamine, polyacrylic and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR, *Vibrational Spectroscopy* (1997) 14, 19-34

Black, A.P., Birkner F.B., Morgan J.J., The effect of polymer adsorption on the electrokinetic stability of dilute clay suspensions, *J. of Colloid and Interface science* (1966) 21, 626-648

Bonczek J.L., Harris W.G., Nkedi-Kizza P., Monolayer to bilayer transitional arrangements of HDTMA cations on Na-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* (2002) 50, 1, 11-17

Bourg I. C., Sposito G., Bourg A. C. M., modelling the acid-base surface chemistry of montmorillonite, *Journal of colloid and interface science* (2007) 312, 297-310

Brandenburg U. and Lagaly G., Rheological properties of sodium Montmorillonite dispersions, *Applied Clay Sci.* (1988) 3, 263-279

Brindley G.W. and Robinson K., Structure of Kaolinite, *Miner; Mag.* (1946) 27, 242-253

Brindley G.W., Wiewiora K., Wiewiora A., Intracrystalline swelling montmorillonite in some water-organic mixture, *American Mineralogist* (1969) 6, 237-259

Burchill S., Hall P.L., Harrison R., Hayes M.H.B., Langford J.I., Livingston W.R., Smedley R.J., Ross D.K., Tuck J.J., Smectite-polymer interactions in aqueous systems, *Clay Minerals* (1983) 18, 373-397

Callaghan I. C., Otterwill R. H., Interparticle forces in montmorillonite gels, *Faraday Discussions of the Chemical Society* (1974) 57, 110-118

Carty W.M., Colloidal nature of kaolinite, *American Ceramic Society Bulletin* (1999) 78, 8, 72-76

Cussigh F., Bétons Auto-plaçants (BAP), *Technique de l'Ingénieur C 2 217*, 11-2007

De Krester R.G., Scales P.J., Boger D.V., Surface chemistry-rheology inter-relationship in clay suspensions, *Colloid Surf. A* (1998) 137, 307-318

De Larrard F. et Sedran T., Une nouvelle approche de la formulation des bétons, *Les annales du bâtiment et des travaux publics*, n°6, pp 39-54, déc. 1999

De Larrard F., Structure granulaires et formulation des bétons, *Etudes des Ponts et Chaussées*, OA16, Paris (2000)

Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), *Matériaux argileux : structure, propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et cristallographie, Paris, 1990

Domone P.L.G., Yongmo X., Banfill P.F.G., Developments of the two-point workability test for high-performance concrete, *Mag. Concr. Res.* (1999) 51, 3, 171-179

Doner H.E., Mortland M.M., Benzene complexe with Cu(II)-montmorillonite, *Science* (1969) 66, 1406-1407

Dowdy R.H., Mortland M.M., Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces, II Ethylene glycol, *Soil Science* (1968) 105, 36-43

Eltantawy I.M., Arnold P.W., Ethylene glycol sorption by homoionic montmorillonites, *Journal Soil Science* (1974) 25, 99-110

Gimsing A.L., Borggaard O.K., Effect of KCl and CaCl₂ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosphate and phosphate on goethite, *Clays and Clay Minerals* (2001) 49, 3, 270-275

Gregory J., Chung H., Continuous monitoring of floc properties in stirred suspensions, *J. Watre SRT – aqua* (1995) 44, 3, 125-131

Herrera N. N., Letoffe J.M., Putaux J.L., David L., Bourgeat-Lami E., Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of Water-based Polymer/clay Nanocomposite, *Langmuir* (2004) 20, 1564-1571

Hight Jr. R., Higdon W. T., Darley H. C. H., Schmidt P. W., Small angle X-ray scattering from montmorillonite clay suspensions, II *The Journal of Chemical Physics* (1962) 37, 3, 502-510

Hogg R., Flocculation and dewatering, *Int. J. Miner. Process.* (2000) 58, 223-236

Kahr G., Madsen F.T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Applied Clay Science* (1995) 9, 327-336

Kelin A. A., Phillips A.J., The hydration of Portland cement, *US Bureau of Standards Notes*, (Nov. 1914) 178, 5, 635-639

Kübler B., Jaboyedoff M., Illite cristallinity, *C. R. Acad. Sci. Paris, Science de la Terre et des planètes*, 331 (2000) 75-89

Lagaly G., Introduction: from clay minerals – polymer interactions to clay mineral – polymer nanocomposites, *Applied Clay Science* (1999) 15, 1-9

Lagaly G., Ziesmer S., Colloid chemistry of clay: the coagulation of montmorillonite dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science* (2003) 100-102, 105-128

Laura R. D., Adsorption of EDA on montmorillonite saturated with different cation; *Clays and clay minerals* (1975) 23, 61-69

Le Chatelier H., Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Vve Ch. Dunod Editeur, Paris, 1904

Le Ngoc-Dong, Amélioration de la Régularité du Béton en Production, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007

Luckham P. F., Rossi F., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science* (1999) 82, 43-92

M'Ewen M.B. and Pratt M.I., the gelation of montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.* (1957) 53, 535-547

Mahaoui J., Thèse Université de Montpellier, Lammi, France, 2008

Mc Atee J. L., Inorganic-organic Cation exchange on montmorillonite; *The American Mineralogist* (1959) 44, 1230-1236

McFarlane A., Yeap K.Y., Bremmell K., Addai-Mensah J., The influence of flocculant adsorption kinetics on the dewaterability of kaolinite and smectite clay mineral dispersions, *Colloids and Surfaces A* (2008) 317, 39-48

Meunier A., Argiles, GB Science Publisher, Paris, 2002

Michot L. J., Cointercalation of Al13 Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay; *Langmuir* (1993) 9, 1794-1800

Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P., Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2, Gel structure and mechanical properties, *Langmuir* (in press)

Millot G., Géologie des Argiles : Altération Sédimentologie Géochimie, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1964

Mortensen J.L., (1962) Adsorption of hydrolysed polyacrylonitrile on kaolinite: in *Clays and Clay Minerals*, Proc. 9th Nat. Conf., West Lafayette, Indiana, 1960, Ada Swineford, Ed., Pergamon Press, New York, 530-545

Mpofu P., Addai-Mensah J., Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions : effect of polymer structure type, *Minerals Engineering* (2004) 17, 411-423

Norrish K., The swelling of Montmorillonite, *Disc. Fraday Soc.* (1954) 18, 120-134

Ovenden C., Xiao H., Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems, *Colloids and Surfaces* (2002) 197, 225-234

Parfitt R.L. and Greenland D.J., The adsorption of PEG on clay minerals, *Clay Minerals* (1970) 8, 305-315

Park M., Shim I.K., Jung E.Y., Choy J.H., Modification of external surface of laponite by silane grafting, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2004) 65, 499-501

Pignon F., Magnin A., Piau J.M., Thixotropic behavior of clay dispersions: combination of scattering and rheometric techniques, *Journal of Rheology* (1998) 42, 6, 1349-1373

Planck J., Chatziagorastou P. Hirsch C., New model describing distribution of adsorbed superplasticizer on the surface of hydrating cement grain, *Journal of Building Materials* (2007) 10, 1, 7-13

Planck J., Hirsch C., Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research* (2007) 37, 537-542

Sabah E., Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites; *Water Research* (2002) 36, 3957-3964

Su C.C., Shen Y.H., Adsorption of polyethyleneoxyde on smectite: effect of layer charge, *Journal of colloid and Interface Science* (2009) 332, 11-15

Sullivan P.J., The principle of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils, *Soil Science* (1977) 124, 117-121

Swartzen-Allen S.L. and Matijevic E, Surface and colloid chemistry of clays, *Chemical Reviews* (1974) 74, 3, 385-400

Theng B.K.G., Clay-polymer interactions: summary and perspectives, *Clays and Clay Minerals* (1982) 30, 1, 1-10

Tombacz E., Szekeres M., Surface heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Applied clay science* (2006) 34, 105-124

Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y., Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau, *Clay Minerals* (1990) 25, 217-233

Vali H. and Bachmann L., Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions, *J Colloid Interface Sci.* (1988) 126, 278-291

Van olphen H., Internal mutual flocculation in clay suspensions, *Journal of colloid science* (1964) 19, 313-322

Wan J., Tokunaga T.K., Partitioning of clay colloids at air-water interface, *J. Colloid and Interface Science* (2002) 247, 1, 54-61

Chapitre 2 :
Matières Premières et Caractérisations

Chapitre 2 : Matières Premières et Caractérisations

En amont des études d'adsorption et de rhéologie, il est nécessaire de caractériser les produits utilisés. Ces analyses serviront notamment à interpréter les résultats qui seront obtenus par la suite. Compte tenu de ces caractérisations nous pourrions formuler des hypothèses quant aux mécanismes d'adsorption de l'inertant sur les argiles tout d'abord, puis mieux appréhender les facteurs responsables de la nocivité de ces minéraux dans les bétons.

Dans un premier temps, ce chapitre abordera la caractérisations des minéraux argileux. Différentes techniques d'analyse seront ici présentées afin de caractériser les trois argiles de notre étude. Celles-ci ont pour but d'une part de déterminer leur nature minéralogique ainsi que la présence d'éventuelles impuretés et d'autre part d'établir leurs propriétés de charge, de surface et de taille. Ces différentes données nous permettront de comprendre l'influence de ces minéraux dans les bétons.

Par la suite, la stabilité du polycation F25 en solution a été analysée. Plus particulièrement des interactions spécifiques entre ce composé et différents anions ont été recherchées. Sa stabilité en fonction du pH ainsi que sa charge ont également été étudiées dans le but d'expliquer l'efficacité mais aussi les limites du traitement d'inertage.

I- Argiles

I-1 Matières premières

Les argiles fournies par Lafarge sont la Montmorillonite bleue de Sardaigne (Socodis), l'illite du Puy (Socodis, Haute-loire) et la Kaolinite AGS (BS3, Charente). Comme nous l'avons vu en introduction, ces trois familles argiles ont été choisies comme représentatives des phyllosilicates rencontrés le plus fréquemment dans les sables. Les premières analyses de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse (FTIR-RD) réalisées sur ces argiles montrent qu'elles comportent de nombreuses impuretés minérales telles que Feldspaths, quartz, calcite, dolomite, mica ou encore carbonates. Afin de travailler dans des conditions propres, nous procédons donc à leur purification. De même, nous procéderons à un traitement d'homoionisation des argiles en remplaçant tous les cations échangeables par des cations de même nature, ici Ca^{2+} ou Na^+ .

I-2 Purification

Le protocole de purification présente tout d'abord une phase de décarbonatation de l'argile (40g.l^{-1}) dans une solution d'acétate de sodium 1M à pH 5 (acide acétique 99%). La suspension est alors chauffée à 90°C pendant 2 heures permettant l'attaque des carbonates par les acides et entraînant la libération de dioxyde de carbone. La suspension est ensuite centrifugée à 7500 rpm à trois reprises et le culot redispersé dans des solutions de NaCl 1M permettant son échange en argile sodique. Introduite en boudins de dialyse (seuil de coupure : 14000 daltons), l'argile est lavée par de l'eau milliQ jusqu'à disparition de l'excès de sel caractérisée par une réponse négative au test au nitrate d'argent ou une conductivité inférieure à $5\mu\text{S}$. Après sédimentation en cône d'Imhoff des impuretés cristallines, la fraction 0-2 μm en suspension est récupérée correspondant aux argiles sous leur forme sodique. Les échantillons calciques sont quand à eux obtenus par lavages successifs dans des solutions de CaCl_2 1M. Les rendements de purification pour les différentes argiles sont d'environ 50%. L'argile est ensuite stockée en suspension ou séchée et broyée suivant l'utilisation.

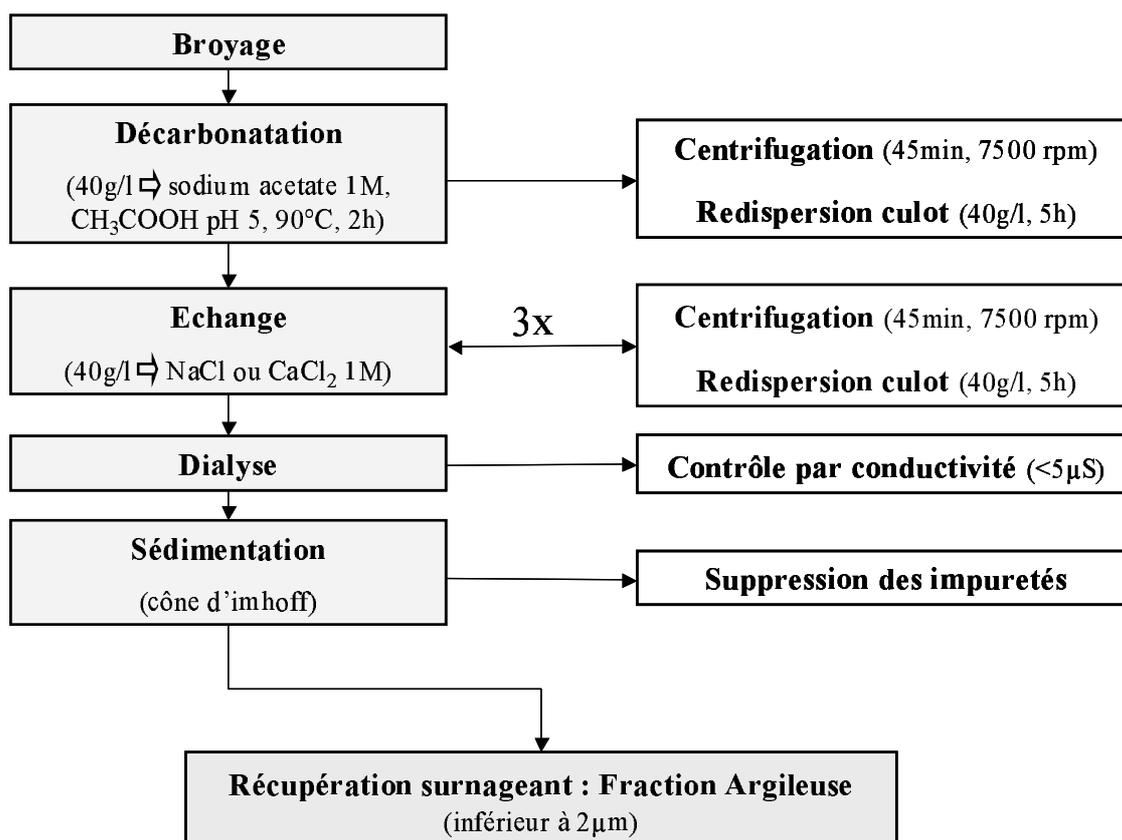


Figure 2.16 : protocole de purification des argiles

I-3 Caractérisations

Compte tenu des objectifs de cette thèse, la caractérisation fines des argiles est une étape primordiale pour espérer comprendre notre problématique. Cette approche se révélera notamment importante pour appréhender finement les mécanismes d'adsorption et les phénomènes de nocivité des argiles. Les paramètres tels que nature, composition, taille et charge sont particulièrement pertinents dans ce cadre. Pour cela, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées dans cette thèse. Les techniques les plus courantes permettant de caractériser nos minéraux sont décrites dans ce paragraphe. D'autres outils plus spécifiques seront quant à eux abordés au fil des chapitres. Les analyses FTIR et DRX ont essentiellement pour but de confirmer la nature de nos échantillons et la présence éventuelle d'impuretés, alors que les propriétés physico-chimiques, morphologiques et structurales seront déterminées au travers de la CEC, du potentiel ζ , du MET, de l'adsorption de gaz et des analyses chimiques.

I-3-a Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle est par conséquent une méthode d'investigation courante pour déterminer l'environnement local des atomes et la nature des interactions inter et intramoléculaires. Soumis à un rayonnement électromagnétique infrarouge de longueur d'onde λ spécifique, les liaisons d'un groupement chimique vibrent en absorbant de l'énergie. Ces vibrations peuvent être de différentes natures : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*).

Le spectre d'absorption infrarouge aux différents nombres d'onde ($1/\lambda$) renseigne ainsi sur la présence de fonctionnalités chimiques particulières et sur les propriétés de vibrations des liaisons moléculaires dans leur environnement. Chaque groupement chimique est donc caractérisé par une bande d'absorption dont la position en nombre d'onde, la largeur et l'intensité expriment la nature. Les spectres d'absorption infrarouge réalisés dans notre étude sont établis par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse (DRIFT) entre 600 et 4000 cm^{-1} . Dans cette technique, un faisceau polychromatique incident est envoyé sur l'échantillon. Réfléchi, réfracté, diffusé ou absorbé, ce faisceau est réémis dans toutes les directions puis analysé par les détecteurs. Cette méthode présente notamment l'avantage d'amplifier l'information aux surfaces des argiles, ce qui est intéressant dans le cadre de l'étude des phénomènes d'adsorption. Ces analyses ont été effectuées au service de spectroscopie infrarouge du LEM par Odile Barrès sur un spectrophotomètre Bruker IFS-55. Chaque spectre représente la moyenne de 200 accumulations.

Du fait de leurs différences de structures, l'analyse infrarouge des argiles présente certaines caractéristiques propre à leur nature. Plus généralement, le spectre d'un phyllosilicate comporte deux régions importantes permettant l'identification des minéraux argileux. La première, entre 3500 et 3800 cm^{-1} , est représentative des vibrations d'élongation des groupements OH structuraux (*stretching band*) alors que la région inférieure à 1200 cm^{-1} est sensible à l'absorption des liaisons Si-O et aux vibrations de cisaillement (ou déformation) des OH (*scissoring band*) [Madejova, 2003 ; Vantelon, 2001, Madejova, 2000]. L'analyse de la fenêtre spectrale comprise entre 3500 et 3800 cm^{-1} est toutefois plus aisée en raison de l'intensité et de la résolution des pics.

Les minéraux de type 2:1 ne présentent qu'un groupement hydroxyle par cation de l'octaèdre ($\text{Si}_2(\text{Al, Fe, Mg})\text{O}_5(\text{OH})$). Celui-ci, situé dans le feuillet, est qualifié d'hydroxyle interne. Les argiles TOT sont par conséquent caractérisées par une bande d'adsorption unique dans la région des bandes de stretching des groupement OH. La position de cette bande est alors dépendante de la nature du cation présent dans la couche octaédrique. En présence d'ions aluminium uniquement, comme dans le cas d'une montmorillonite pure, cette bande d'absorption unique sort à 3620 cm^{-1} ($\nu_{\text{Al-Al-OH}}$). Pour les nontronites, où le fer est prédominant dans la couche octaédrique, ce signal est localisé à 3570 cm^{-1} ($\nu_{\text{Fe-Fe-OH}}$). Pour les argiles trioctaédriques (Mg en octa), l'absorption du groupement OH apparaît à 3680 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mg-Mg-OH}}$). Naturellement, les argiles présentant des substitutions isomorphiques, cette bande d'absorption est le plus souvent une composante de ces différents pics. La déconvolution du spectre IR renseigne alors de la composition de la couche octaédrique.

La présence d'eau, en plus ou moins grande quantité suivant la nature de l'argile, est caractérisée par une bande d'absorption large et intense aux environs de 3420 cm^{-1} (*stretching band*) et 1630 cm^{-1} (*scissoring band*). En complément, une bande d'absorption d'eau plus fortement liée est visible à 3230 cm^{-1} . Cette dernière est attribuée à l'eau d'hydratation des cations compensateurs.

Dans le cas des kaolinites et des dickites (type 1:1), le spectre infrarouge est caractérisé par la présence de quatre bandes d'absorption dans la région des vibrations d'élongation des OH ($3700, 3670, 3650$ et 3620 cm^{-1}). Ces pics sont liés aux groupements hydroxyles de la couche octaédrique, au nombre de quatre dans cette structure ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Le pic d'absorption fin et intense à 3620 cm^{-1} est attribué au groupement hydroxyle interne, situé entre la couche octaédrique et tétraédrique du feuillet, à l'identique des argiles TOT. Les trois autres bandes d'absorption sont liées aux hydroxyles de surface de la couche alumineuse. Entre 1120 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , les kaolinites présentent classiquement des bandes de fortes intensités bien résolues liées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-O.

Les bandes d'adsorption pour des nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles structuraux ainsi que des liaisons Si-O-Al. Plus particulièrement, les bandes à 914 cm^{-1} sont attribuables aux liaisons Al-Al-OH.

La figure 2.2 représente les spectres infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) des différentes argiles de notre étude. Leur analyse a pour but de confirmer la pureté des échantillons et de déterminer et vérifier leur traitement de purification.

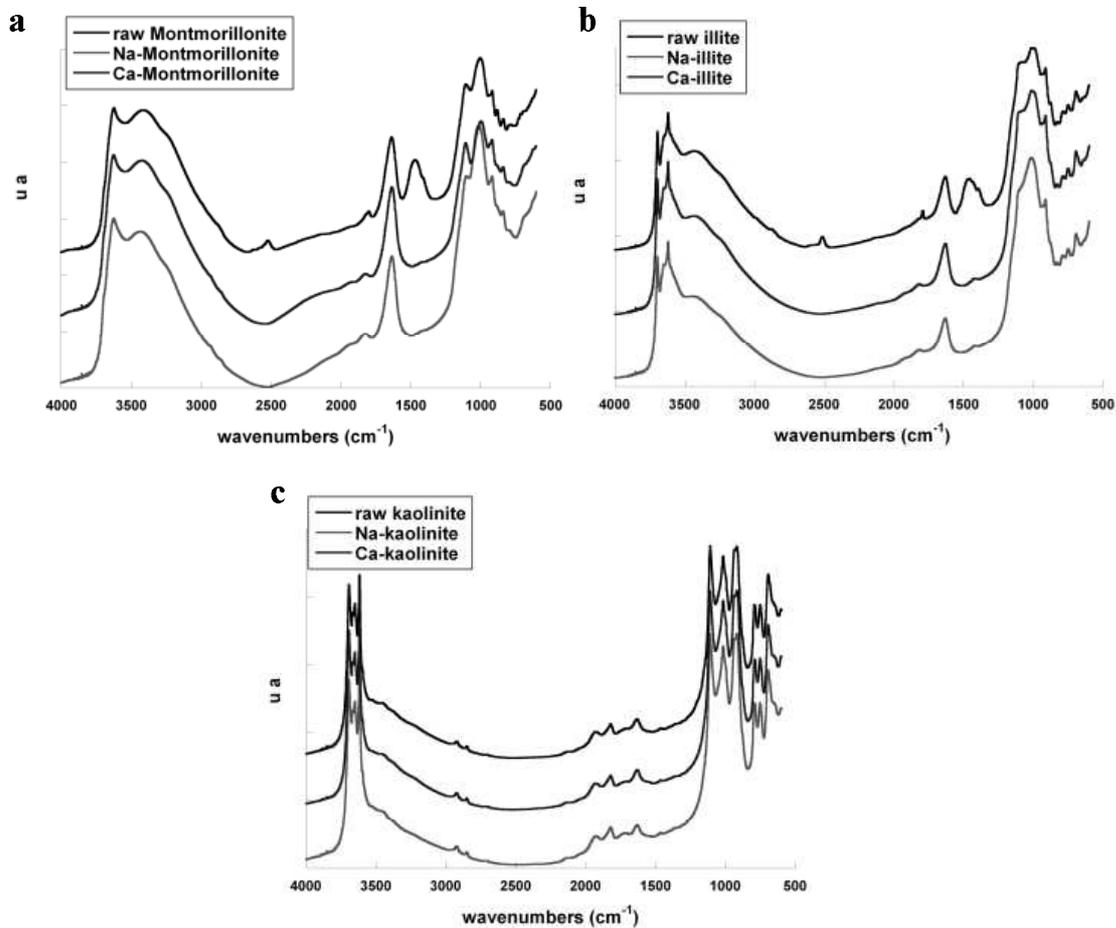


Figure 2.17 : Spectres DRIFT des argiles (a) montmorillonite, (b) illite et (c) kaolinite, non purifiées, échangées Na⁺ et Ca²⁺

✓ Montmorillonite (Fig. 2.2a):

Le spectre infrarouge de la montmorillonite bleue de Sardaigne présente toutes les caractéristiques d'une argile de ce type. On observe ainsi un pic unique à 3620cm⁻¹ attribué aux liaisons Al-Al-OH et des signaux d'eau très importants à 3420 et 1640 cm⁻¹ témoignant de l'hydratation forte de cet échantillon. L'impureté principale détectée sur cet échantillon est le carbonate résiduel, caractérisé par deux bandes d'adsorption à 1473 et 2525 cm⁻¹ [Bardot,

1998]. Les spectres de Na-Montmorillonite et Ca-Montmorillonite montrent que les carbonates sont totalement éliminés au cours de la purification. Par ailleurs, ces deux spectres sont pratiquement similaires. La position de la bande d'adsorption des vibrations d'élongation de l'eau seule semble en effet varier de 3407cm^{-1} pour la Ca-Montmorillonite à 3426cm^{-1} pour la Na-Montmorillonite.

✓ Illite (Fig. 2.2b):

Le spectre de l'illite du Puy, argile de type TOT, présente un aspect atypique pour ce genre de minéraux. Il contient en particulier, en plus des bandes caractéristiques des argiles de type TOT ($\nu_{\text{OH}} 3620\text{cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}} 914\text{cm}^{-1}$, présence d'eau à 3419cm^{-1}) une bande d'absorption intense et fine à 3695cm^{-1} ainsi qu'un pic à 3650cm^{-1} attribuables à la présence de minéraux argileux de type 1:1 (kaolinite) dans l'échantillon. Des carbonates sont également détectés par les bandes d'absorption à 1473 et 2525cm^{-1} . Après purification, nous observons une élimination complète des carbonates, mais la kaolinite est encore présente. Si l'identification de ce minéral comme étant du type TOT est résolu, le fait que ce soit de l'illite n'est toutefois pas totalement confirmé. L'analyse DRX sera ici un outil de caractérisation plus adéquat, notamment par traitement à l'éthylène glycol.

✓ Kaolinite (Fig. 2.2c):

L'analyse infrarouge de la kaolinite AGS présente un spectre très bien résolu comportant les caractéristiques d'absorption de ce type de minéraux. Nous retrouvons notamment dans notre échantillon les 4 bandes d'absorption des Al-Al-OH structuraux à 3698 , 3672 , 3658 et 3622cm^{-1} ainsi que des pics bien résolus à 1118 et 1030 et 913cm^{-1} témoignant de la nature de cette argile. L'analyse du spectre infrarouge de la kaolinite à l'état brut ne révèle pas la présence de carbonate, contrairement aux argiles précédentes. Ce matériau n'a par conséquent subi aucun traitement de décarbonatation en milieu acide durant sa purification. Finalement, les spectres de la Na-kaolinite et de la Ca-kaolinite sont similaires. On peut ici observer la très faible quantité d'eau présente dans l'échantillon.

I-3-b Diffraction des rayons X

L'étude de la structure des cristaux nécessite un rayonnement compatible avec les distances interatomiques, c'est à dire à l'échelle de l'Angstrom. Le rayonnement de photons X est adapté à cette étude, tout comme ceux obtenus avec des électrons ou des neutrons. Les rayons X sont ainsi diffusés d'un angle θ par la matière principalement par interaction avec le nuage électronique des atomes. Contrairement aux molécules isolées, dans le cas des solides cristallisés qui sont un agencement périodique de structures atomiques, les rayonnements diffusés sont cohérents. Le signal est donc amplifié uniquement dans les directions pour lesquelles les rayons sont en phase. On parle alors de diffraction.

L'existence d'interférences constructives suit alors les conditions de la loi de Bragg :

$$d = 2\sin\theta / \lambda$$

où d est la distance inter-réticulaire (distance séparant 2 plans adjacents), θ l'angle de réflexion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé et λ la longueur d'onde du rayonnement.

La diffraction des rayons X est un outil de caractérisation classique des minéraux et plus particulièrement des argiles [Brindley, 1980]. Ces dernières sont identifiées d'une part grâce à leur distance basale (d_{001}) et d'autre part par leur capacité de gonflement à l'éthylène glycol. Cette technique permet également la visualisation des impuretés cristallines. Dans notre étude, les diffractogrammes ont été réalisés sur poudre et sur dépôts orientés sur lames. Les mesures ont été obtenues grâce à diffractomètre D8 Advance Bruker AXS travaillant à 35kV et 45mA. Le rayonnement monochromatique est issu des émissions caractéristiques de la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda_{Co} = 1.7889 \text{ \AA}$).

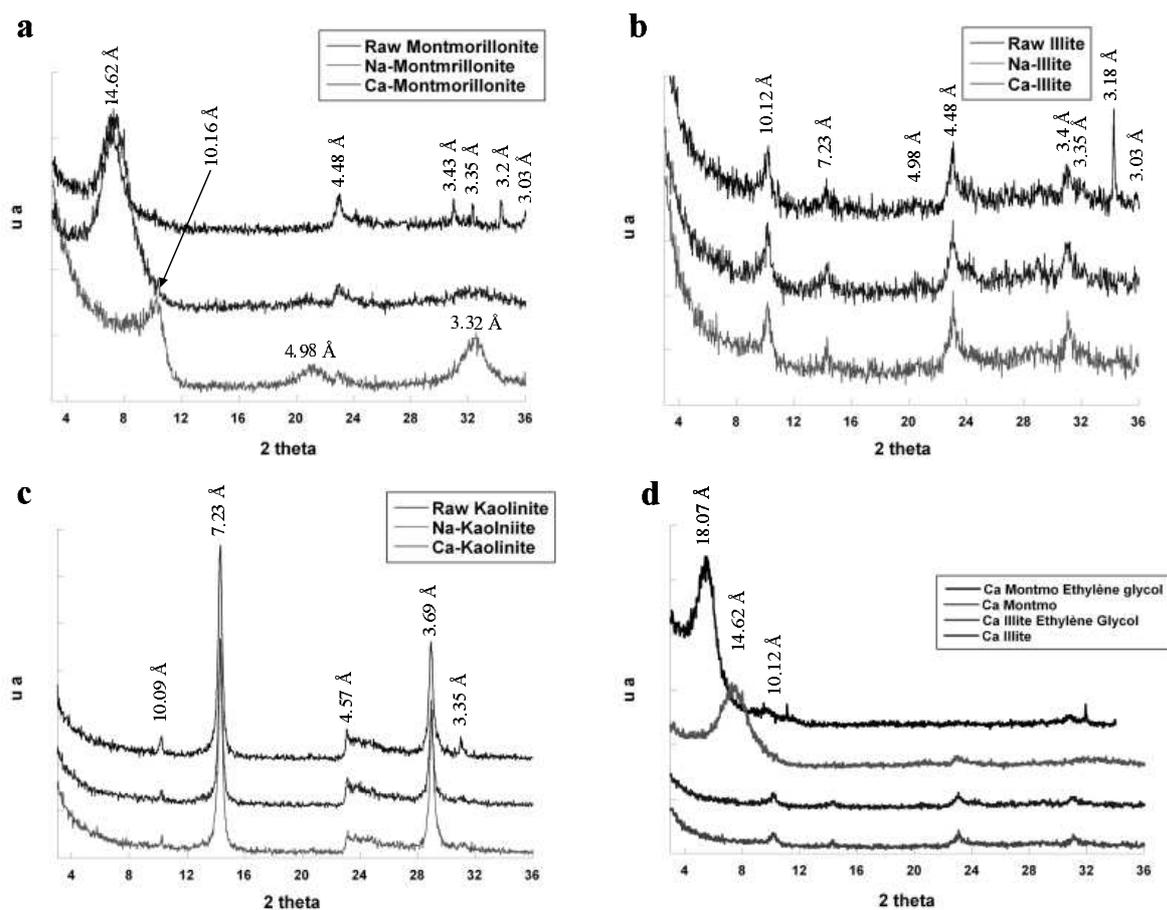


Figure 2.18 : Diffractogrammes X des différents matériaux non purifiés, échangés Na^+ et Ca^{2+} : (a) montmorillonite, (b) illite, (c) kaolinite et (d) traitement à l'éthylène glycol

Les diffractogrammes réalisés sur les poudres d'argile révèlent la présence d'impuretés dans la totalité des argiles brutes (Fig. 2.3). Il s'agit essentiellement de dolomie (2.88 Å, non représentée ici), de calcite (3.03 Å), de feldspath (3.18 Å) et de quartz (3.35 Å). Ces impuretés disparaissent lors de la purification.

Plus finement, la montmorillonite brute est caractérisée par son pic d_{001} à 14.62 Å (Fig. 2.3a) témoignant de la présence de cations compensateurs divalents (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) dans l'interfeuille [Cases et al., 1997]. Contrairement à l'échange au Calcium n'affectant pas ce pic, l'échange au Sodium conduit à une diminution de la distance basale à 10.16 Å, valeur typique de Na-smectites faiblement hydratées [Berend, 1995]. On peut toutefois noter que cette dernière valeur est faible considérant les données bibliographiques couramment rencontrées (12.6Å). Elle peut cependant être expliquée par le taux d'humidité très faible le jour où ce diffractogramme a été réalisé. En complément, le traitement des échantillons à l'éthylène glycol, conduit à un espacement des feuillets à un d_{001} de 18 Å confirmant la nature

gonflante de cette argile (Fig. 2.3d). La montmorillonite présente également un signal de diffraction à 4.48 Å attribuable à la réflexion $d_{111,110}$. Celle-ci est aussi observée dans le cas de l'illite qui présente la même structure de feuillet TOT (Fig. 2.3b). Les plans de réflexions d_{002} et d_{003} sont discernables à 4.98 Å et 3.32 Å dans les diffractogrammes de ces deux argiles. L'illite est caractérisée par un pic d_{001} à 10.12 Å insensible au traitement à l'éthylène glycol. Son diffractogramme révèle également, comme les analyses IR l'ont déjà montrées, la présence de kaolinite en faible quantité dans notre échantillon d'illite (pic d_{001} à 7.23 Å). L'analyse de la kaolinite AGS ne révèle que peu d'impuretés minérales. Parmi celles-ci, on peut noter la présence d'un peu d'illite dans l'échantillon ($d_{001} = 10.09$ Å) et de quartz. Ce dernier est éliminé lors de la purification. Le diffractogramme de la kaolinite se compose, en plus de la réflexion d_{001} à 7.23 Å, des signaux d_{002} à 3.69 Å et $d_{020,111,110}$ (massif de pics) aux environs de 4.5 Å [Hinckley, 1962] (Fig. 2.3c).

I-3-c Microscopie Electronique à Transmission

En raison de leur petite taille (inférieure au micromètre) et de leur anisotropie élevée, la granulométrie des particules d'argile ne peut être déterminée par les techniques d'analyses classiques. Du aux limites de résolution de la microscopie optique (approximativement de l'ordre de la longueur d'onde, soit 200nm au mieux), des méthodes de microscopie électronique ont été développées permettant la visualisation à l'échelle de l'Angstrom. Reposant sur la dualité onde – corpuscule des électrons, ces techniques utilisent un faisceau d'électrons comme rayonnement. Celui-ci, accéléré sous des énergies variables (20 à 200 keV), est associé à différentes longueurs d'onde qui détermineront la résolution finale de la technique. Dans ce cadre, la Microscopie Electronique en Transmission (M.E.T.), utilisée en imagerie directe, permet de discerner des détails inférieurs au nm. Les observations M.E.T. ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences de l'Université H. Poincaré de Nancy avec l'aide de J. Ghambaja. Les échantillons ont été préparés par dépôt de suspensions d'argile diluées (100mg/l) sur une grille de cuivre rhodié et analysés après séchage par un microscope Philips CM20. Nous obtenons par cette technique des images de particules isolées dont il nous est possible de déterminer la taille soit dans la longueur (vues selon leur plan basal) soit dans l'épaisseur (vue selon les faces latérales). Il nous est alors possible d'établir un diagramme de répartition en taille des particules de

l'échantillon (Fig.2.4 à 2.6). Plusieurs micrographies sont analysées afin de moyenniser nos résultats.

L'échantillon de Ca-Montmorillonite, vu selon le plan basal, présente des particules de très petites tailles aux contours mal définis témoignant d'une argile mal cristallisée (Fig. 2.4a). La plupart des particules peuvent toutefois être considérées comme circulaires permettant la mesure d'un diamètre moyen. Le diagramme de répartition en taille révèle une population importante dont le diamètre avoisine les 40nm (Fig. 2.4b). Plus précisément, la valeur $d(50)$ correspondant à la taille médiane des particules échantillonnées est égale à 50nm. On peut toutefois observer la présence de particules de plus grande taille (plusieurs centaines de nm). Par ailleurs, des micrographies réalisées en M.E.T. haute résolution (200KeV) permettent d'apprécier par comptage du nombre de feuillets ou mesure l'épaisseur des particules d'argiles déposées sur la tranche (Fig. 2.7a). On peut distinguer sur ces clichés que les particules de Ca-Montmorillonite sont plus épaisses en leur centre que sur les bords. L'épaisseur, mesurée au centre de la particule, varie de 8 à 20 feuillets agencés avec une moyenne sur 35 mesures de 13 feuillets.

Les micrographies réalisées sur l'échantillon d'illite présentent des particules très bien définies au contour polygonales (Fig. 2.5a). Le diagramme de répartition en taille de cette argile révèle un pic de population entre 30 et 40 nm ainsi qu'une valeur de $d(50)$ de 40 nm (Fig. 2.5b). Des particules de taille supérieure (plusieurs centaines de nanomètres) sont observables. Leur analyse par E.D.S. (Spectromètre en Dispersion d'Énergie) fait état de la présence de muscovite dans l'échantillon, minéral de structure proche de l'illite. Vues selon les faces latérales, les particules regroupent plus d'une vingtaine de feuillets (Fig. 2.7b).

Les particules de kaolinite se caractérisent par des faces très bien cristallisées et présentent le plus souvent des formes hexagonales (Fig. 2.6a). Contrairement aux deux argiles précédentes présentant un pic de population fin, l'échantillon de kaolinite est très polydisperse (Fig. 2.6b). La taille moyenne des particules $d(50)$ est de 150 nm mais un grand nombre de particule de taille très différentes sont observées. Vu de côté, les particules de kaolinite regroupent entre 60 et 70 feuillets (Fig. 2.7c).

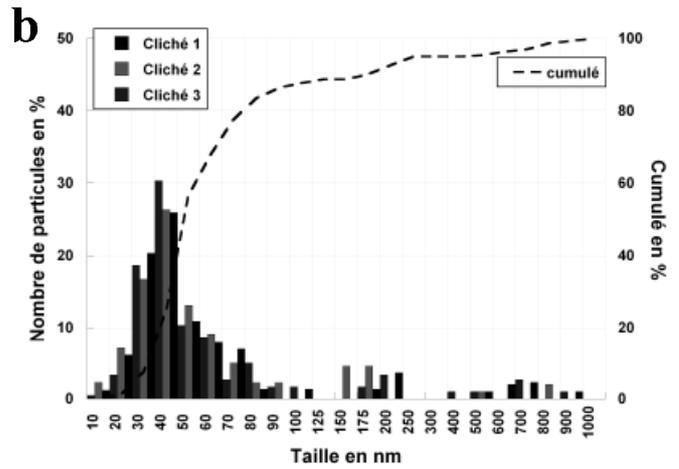
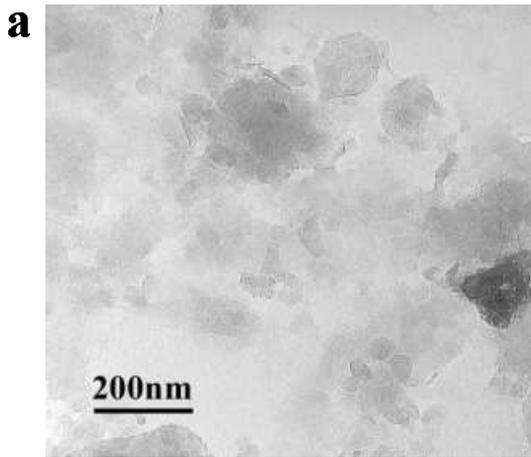


Figure 2.19 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de Ca-Montmorillonite

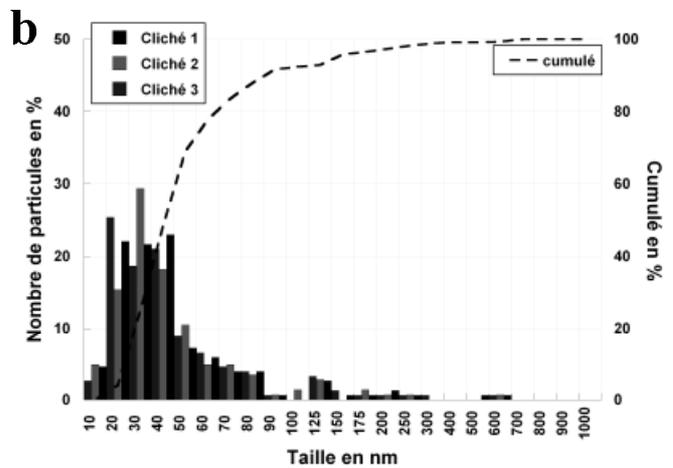
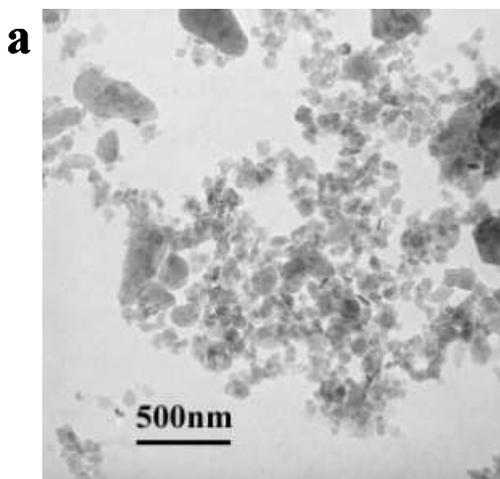


Figure 2.20 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de Ca-Illite

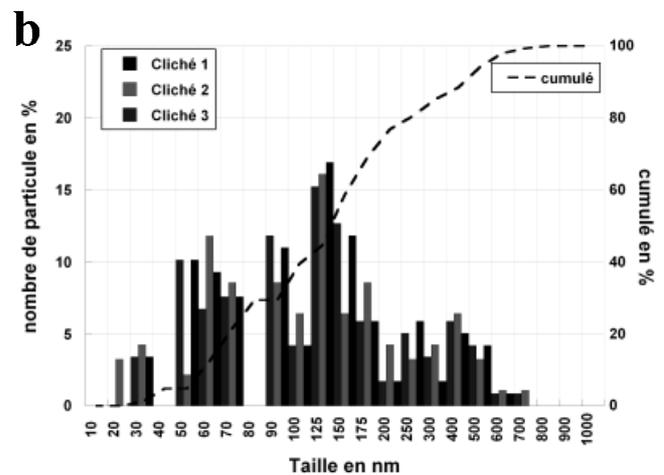
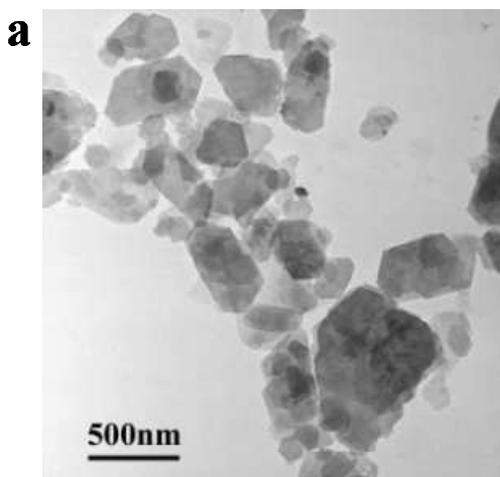


Figure 2.21 : (a) Micrographie et (b) Diagramme de répartition en taille des particules de Ca-Kaolinite

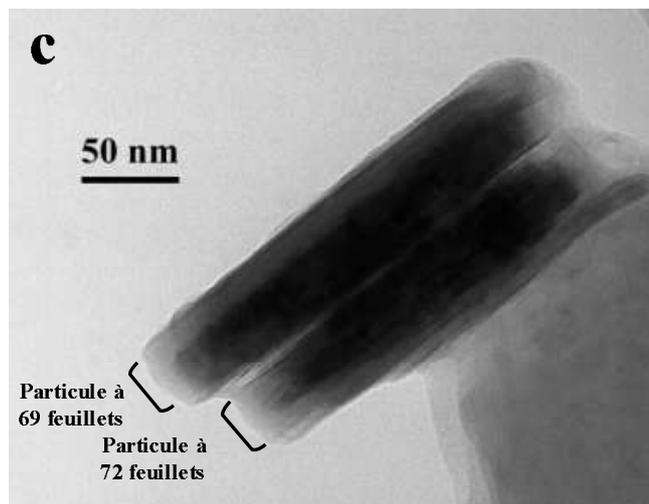
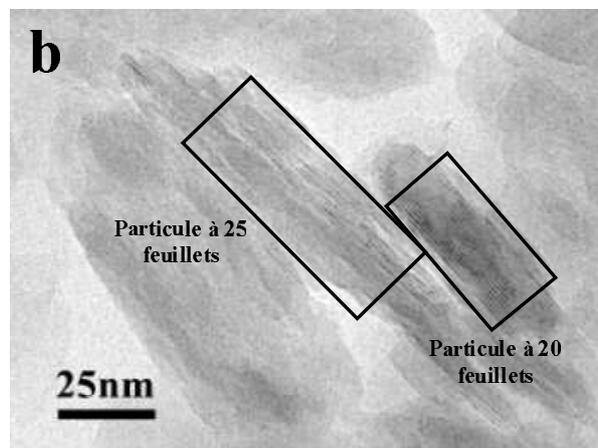
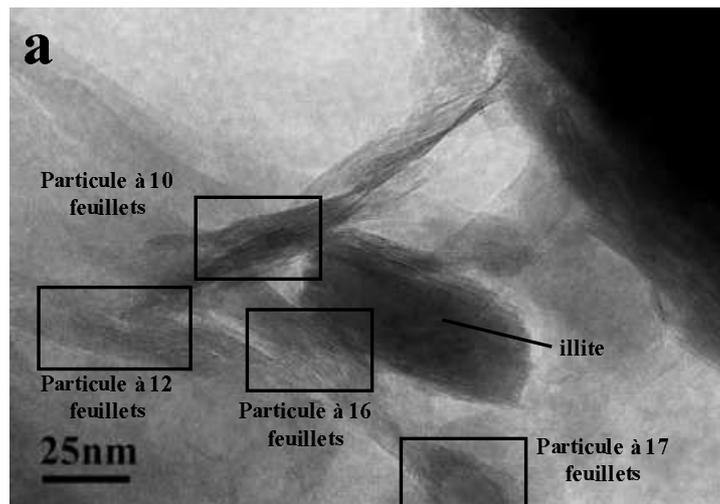


Figure 2.22 : Micrographie des particules d'argile vues selon la tranche (a) Ca-Montmorillonite, (b) Ca-Illite, (c) Ca-Kaolinite

I-3-d Mobilité Electrophorétique

En suspension, la stabilité des dispersions de particules dépend principalement de la charge à l'interface solide / liquide. Celle-ci peut être décrite par le schéma de distribution de charge développé par Gouy et Chapman au début du 20^{ème} siècle et amélioré par Stern quelques années plus tard sous la forme du modèle double couche [Stern, 1924]. En première approche, le potentiel électrique ψ décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de la surface suivant la loi :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{équation 2.1})$$

où ψ_0 est le potentiel à la surface, κ^{-1} la distance de Debye représentant la longueur sur laquelle les ions font écran au champ électrique généré par la surface (dépendant de la force ionique) et x la distance à la surface. Il en résulte que la présence de charge à la surface des particules engendre une distribution ionique dans l'interface solide/ liquide, les ions compensateurs se concentrant à proximité de la surface. Stern, introduisant la notion de double couche, modélise l'interface solide / liquide en considérant deux couches distinctes de liquide. La première, proche de la surface, comporte des ions liés à la particule. Cette couche de solution immobilisée aux surfaces est appelée couche de Stern. La seconde, plus mobile, présente une distribution ionique lorsqu'on s'éloigne de la surface. Appelée couche diffuse, elle subit en plus des forces électriques de surface les flux de la solution (mouvements browniens, agitation). La limite entre ces deux couches peut alors être considérée, approximativement, comme le plan de cisaillement ou de glissement de la particule. L'emplacement exact de ce plan est toutefois encore discuté dans littérature. La couche de Stern est ainsi considérée comme stable lorsque la particule bouge sous l'effet du mouvement brownien ou d'un flux. La charge effective de la particule en solution est donc celle de la valeur du potentiel au niveau du plan de cisaillement : le potentiel ζ .

Expérimentalement, pour mesurer la charge de la particule au niveau du plan de glissement, nous disposons de la mobilité électrophorétique (U). Cette valeur est mesurée par le déplacement de particules en suspension sous l'effet d'un champ électrique créé par deux électrodes. Les particules chargées vont alors se déplacer vers l'électrode de signe opposé. Le principe de la mesure consiste alors à observer au microscope des particules se déplaçant dans

une cellule de géométrie connue et de déterminer leur vitesse. La mobilité électrophorétique est exprimée en $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est ensuite possible de déduire le potentiel ζ en mV qui correspond à la charge effective d'une particule d'après la relation de Smoluchowski (valable pour des particules sphériques):

$$U = \epsilon \epsilon_0 \cdot \zeta / \eta \quad (\text{équation 2.2})$$

Où η est la viscosité de la solution et $\epsilon \epsilon_0$ la constante diélectrique de la solution. Cette relation appliquée à une solution aqueuse à 25°C peut se simplifier sous la forme suivante :

$$\zeta = 12,85 U \quad (\text{équation 2.3})$$

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées sur un zétaphoromètre IV de la société CAD instrument équipé d'un microscope et d'une camera CCD. L'analyse d'image est automatisée et la vitesse des particules déterminée en moyennant un minimum d'une centaine de trajectoires. Ces mesures sont effectuées sur des dispersions très diluées d'argile (<100mg/L) dans une gamme de pH allant de 3 à 11. Le pH de la solution est ajusté vers les pH basiques et acides par ajout d'une solution diluée respectivement de soude ou d'acide chlorhydrique. Les mesures sont réalisées à deux forces ioniques dans des solutions de NaCl à 10^{-4} et $10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La charge de surface déduite de la valeur de mobilité électrophorétique est calculée par la relation de Smoluchowski supposant les particules sphériques. Comme les clichés M.E.T. le témoignent, les argiles sont des composés d'anisotropie forte et ce modèle n'est par conséquent pas parfait. Néanmoins, la confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par l'intermédiaire de la relation d'Henry ne montrent que peu de différences.

Les trois argiles de notre étude montrent une charge de surface négative sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée. Le potentiel zeta de la Montmorillonite varie peu entre pH 3 et pH 11, la charge de surface étant principalement le fait des charges permanentes aux surfaces basales (Fig. 2.8a). Néanmoins, une légère diminution de la charge aux pH inférieurs à 4 indique la présence de groupement silanol pH dépendant. L'illite, argile de type TOT également, présente les mêmes caractéristiques que la montmorillonite (Fig. 2.8b). Une charge constante peut être ainsi observée aux pH faiblement acides et basiques tandis que la charge de surface décroît pour les pH inférieurs à 4. En raison d'une proportion de surface

latérale plus importante dans le cas de l'illite, la diminution de charge aux pH acides est plus marquée que pour la montmorillonite. Pour la kaolinite, la charge est plus dépendante du pH (Fig. 2.8c). Le potentiel zeta augmente progressivement jusqu'à pH 8 pour y atteindre une charge constante. La proportion de faces latérales plus importante dans ce type de minéraux ainsi que la présence d'une face basale de nature alumineuse possédant des groupements hydroxyles externes expliquent la plus forte dépendance aux pH de la charge de cette argile comparativement aux phyllosilicates de type 2:1. Par ailleurs, la nature du cation compensateur influe légèrement sur la mobilité électrophorétique des particules d'argile. En présence de cations divalents (Ca^{2+}), le potentiel de surface mesuré est plus faible que pour les argiles sodiques.

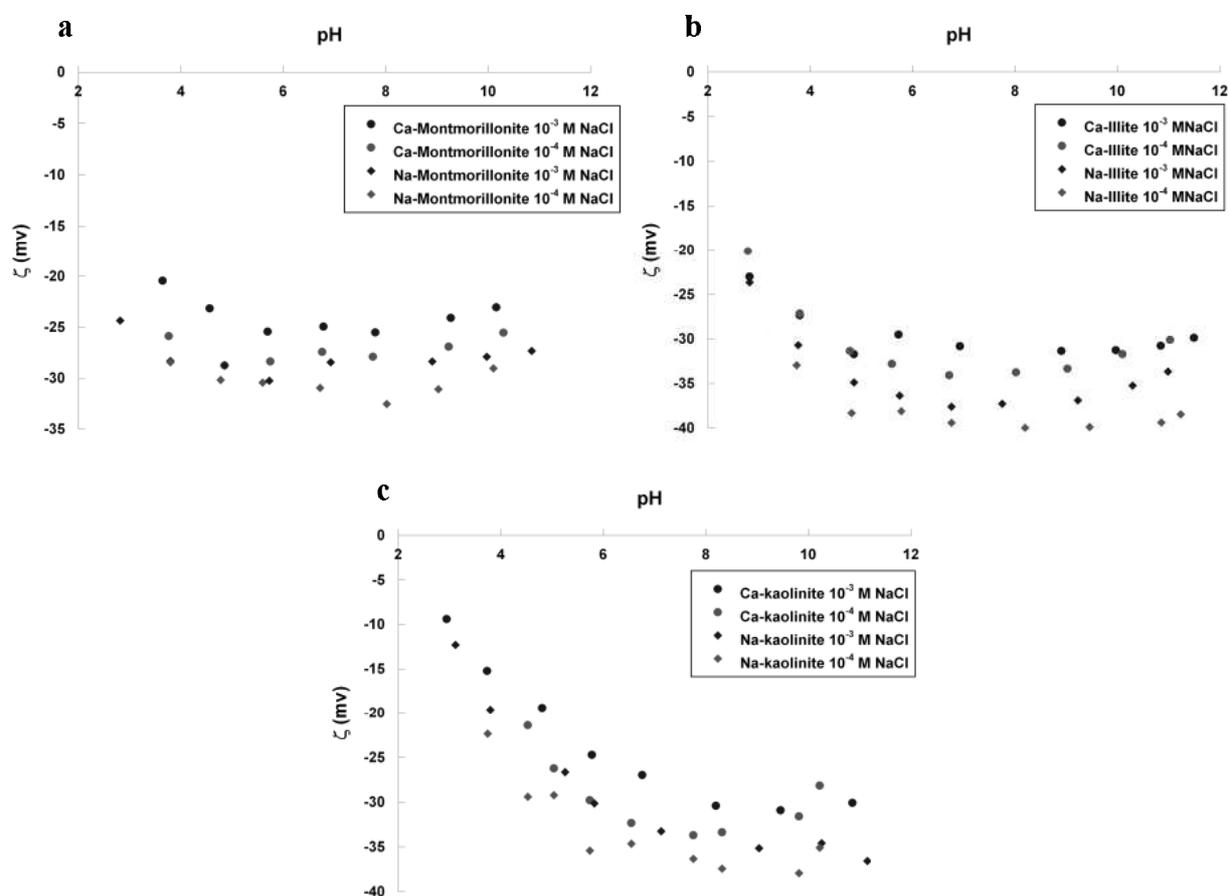


Figure 2.23 : Evolution du potentiel ζ en fonction du pH (a) Montmorillonite, (b) Illite et (c) Kaolinite

I-3-e Capacité d'échange cationique

La CEC, Capacité d'Echange Cationique, mesure la quantité de cations échangeables à la surface d'un matériau et indique donc la charge de ce dernier. Elle s'exprime en milliéquivalent par gramme ou plus couramment par 100g (meq/g ou meq/100g). De nombreuses méthodes sont utilisées pour mesurer la CEC. Toutes ont en commun le principe de déplacement des cations par de petites molécules cationiques possédant une forte affinité pour les surfaces et un pouvoir de déplacement des cations élevé.

Dans notre cas, la mesure de la CEC est effectuée par le déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) dont la coloration orange en solution permet le dosage par spectroscopie UV - visible (bande d'absorption à 473nm) [Remy & Orsini, 1976]. Les solutions de cobaltihexamine se conservent mal à la lumière et à la chaleur. Elles doivent par conséquent être préparées la veille de l'utilisation et gardées à l'abri de la lumière. Dans la pratique, une prise d'essai en argile (masse m) est mélangée à la solution de cobaltihexamine (volume V) dans un tube à centrifuger. Après 2heures d'agitation, la suspension est centrifugée à 19000rpm pendant une heure. Le surnageant est alors récupéré et dosé par colorimétrie. La quantité de cobaltihexamine adsorbée est alors égale à la CEC. En parallèle, le dosage des cations échangés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+) par spectrophotométrie d'absorption permet d'établir une seconde valeur de CEC validant, sauf problème, la première. On parle alors de la CEC_{ads} correspondant au dosage des molécules de cobaltihexamine par colorimétrie et la CEC_{chim} correspondant au dosage des cations échangés. Lors de cette étude, le dosage par colorimétrie a été effectué sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-2501PC dans la gamme 350-700nm. La concentration en cobaltihexamine est déterminée à partir de l'aire de la bande d'absorption à 473nm. Le dosage des cations échangés a été réalisé sur un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer A800 par M. Galmiche et C. Joly du LEM.

Les CEC, déterminées à partir du dosage des cations échangés par absorption atomique (CEC_{chim}) et par détermination de la quantité de molécules adsorbées par spectroscopie UV - Visible (CEC_{ads}) donnent globalement des résultats similaires confirmant la validité de cette mesure (tableau 2.1). On peut noter qu'en présence de cations divalents les valeurs de CEC sont légèrement supérieures à celles mesurées pour les argiles sodiques. Ce résultat, déjà observé dans d'autres études [Bardot, 1998], trouve une explication dans la difficulté de

lessivage des cations monovalents compensant la charge de surface à proximité des cavités hexagonales. L'hydroxyle interne de la couche octaédrique attire alors ces cations de plus petite taille et rend leur échange plus difficile.

D'une argile à l'autre, les valeurs de CEC sont très différentes (Tableau 2.1). La kaolinite, minéral peu ou pas chargé, possède la CEC la plus faible (6 meq/100g). L'illite, dont la charge est en grande partie compensée par des cations K^+ non échangeables atteint des valeurs de CEC plus élevées (20 meq/100g). Cette valeur est toutefois faible comparée aux CEC habituellement rencontrées pour l'illite du Puy, soit 35-40 meq/100g [Bardot, 1998]. La montmorillonite est l'argile possédant les valeurs de CEC les plus fortes (100 meq/100g).

	Na-Kaolinite	Ca-Kaolinite	Na-Illite	Ca-Illite	Na-Montmo	Ca-Montmo
CEC _{chim}	5.96	7.44	19.31	20.52	96.8	101.32
CEC _{ads}	5.99	7.36	19.3	21.41	99.8	105.3

Tableau 2.2 : CEC en milliéquivalent pour 100g d'argile (séchée à 105°C)

1-3-f Formules structurales

Sur les produits solides, les analyses chimiques des éléments majeurs, soit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , CaO , K_2O , TiO_2 et P_2O_5 ainsi que la perte au feu (évaluée entre 25 et 1000 °C) ont été effectués par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) par les équipes du SARM-CRPG de Nancy. Les quantités mesurées, exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon, permettent la détermination de la composition chimique du minéral.

Les résultats des analyses chimiques en roche totale par ICP-AES sont reportés dans le Tableau 2.2. Le total des oxydes dosés avoisinant les 100 %, l'ensemble des éléments composant le feuillet est considéré comme analysé. Les oxydes de phosphore et de manganèse en très faible quantité présents en très faible quantité (<1%) sont attribués à des impuretés et n'ont donc pas été pris en compte pour le calcul des formules structurales. De plus, les analyses IR et DRX indiquant la présence de kaolinite dans notre échantillon d'illite et d'illite dans celui de kaolinite, nous avons éliminé arbitrairement un certain pourcentage d'oxyde

correspondant à l'abondance de 5% de ces minéraux présentant les structures $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour la kaolinite et l'illite respectivement. Les oxydes de titane sont considéré comme lié à la présence de Ti structuraux car la DRX ne révèle pas de pics d'anatase ou de rutile.

oxyde	Ca-Montmo	Na-Montmo	Ca-illite	Na-illite	Kaolinite
SiO2	53.05	53.22	49.26	49.52	44.91
Al2O3	16.73	16.38	19.86	20.35	35.96
Fe2O3	7.52	7.35	7.37	7.33	1.08
MnO	0.02	0.04	0.057	0.023	0
MgO	2.74	3.02	3.32	3.61	0.1
CaO	2.41	0.16	0.95	0.03	0.19
Na2O	0.18	2.61	0.04	1.19	0
K2O	0.23	0.52	5.97	5.84	0.45
TiO2	0.4	0.23	0.76	0.87	1.34
P2O5	0.052	0.086	0.23	0.26	0.046
perte au feu	15.995	16.265	12.283	10.65	15.214
total	99.327	99.881	100.1	99.673	99.29

Tableau 2.3 : Teneurs pondérales en pourcentage d'oxyde déterminées par analyses chimiques en roche totale (ICP-AES)

La méthode de calcul utilisée pour établir la formule structurale consiste à reconstituer à partir des pourcentages de chaque cation la formule théorique des trois argiles étudiées, soit $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y-z}\text{Fe}_y\text{Mg}_z)\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{Na}_u\text{Ca}_v\text{K}_w\text{X}_t)$ pour la montmorillonite et l'illite et $\text{Si}_2(\text{Al}_{2-y-z}\text{Fe}_y\text{Mg}_z)\text{O}_5(\text{OH})_4$ pour la kaolinite. Dans ce calcul, la quantité de cation est déterminée considérant une maille de 24 oxygènes pour les minéraux TOT, soit 44 charges négatives (20 O^{2-} et 4 OH^-) compensées par les charges cationiques et 9 oxygènes pour les structures TO soit 14 charges négatives (5 O^{2-} et 4 OH^-). Néanmoins, du fait de la présence d'hydroxyles sur les faces latérales en quantité non négligeable, la perte au feu ne peut être prise en compte pour établir le pourcentage d'hydroxyles structuraux. Il est également impossible sans analyses complémentaires du type Mössbauer de déterminer l'état d'oxydation du fer structural qui peut être soit Fe^{II} soit Fe^{III} . Les calculs sont ainsi réalisés considérant le fer à l'état d'oxydation le plus élevé permettant de déterminer les formules structurales des trois argiles étudiées (Tableau 2.3). Dans le cas de la montmorillonite, des

substitutions isomorphiques sont observables dans les plans de silice comme ceux d'alumine créant un déficit de charge tétraédrique d'environ 0,3 et octaédrique de 0,6. Il apparaît toutefois que la proportion de Mg dans l'octaèdre diffère de la montmorillonite Na à la Ca, laissant supposer une dissolution d'une partie des magnésiums durant l'échange. L'illite présente un déficit de charge plus important que l'argile précédente (0.65 dans l'octaèdre et 0.9 dans le tétraèdre). Les cations compensateurs sont majoritairement des potassiums non échangeable dans cette structure. La kaolinite ne présente en revanche que peu de substitutions.

La validité de ces formules structurales peut être vérifiée en comparant la valeur de la CEC calculée à partir de la structure de la maille ($CEC_{cal} = \text{charge maille} / \text{masse maille}$) et celle expérimentale déterminée par adsorption de cobalthexamine. Il apparaît que les valeurs de CEC théoriques sont sensiblement supérieures aux valeurs expérimentales dans le cas de la montmorillonite et de la kaolinite (environ 15%). Dans le cas de l'illite en revanche, les résultats sont très différents, variant du simple au double, laissant supposer que les hypothèses de calculs prises en compte pour établir la formule structurale ne sont pas pertinentes. Plus particulièrement, la présence de kaolinite à hauteur de quelques pourcents ainsi que la présence d'impuretés sont des facteurs pouvant, expérimentalement, diminuer la valeur de CEC.

	Formule structurale de la maille	CEC_{cal} (meq/100g)
Na-Montmo	$(Si_{7.704} Al_{0.296}) (Al_{2.483} Fe_{0.833} Mg_{0.678} Ti_{0.026}) O_{20} (OH)_4 (K_{0.01} Ca_{0.026} Na_{0.876})$	122.54
Ca-Montmo	$(Si_{7.694} Al_{0.306}) (Al_{2.520} Fe_{0.840} Mg_{0.592} Ti_{0.054}) O_{20} (OH)_4 (K_{0.01} Ca_{0.392} Na_{0.51})$	113.82
Na-illite	$(Si_{7.05} Al_{0.95}) (Al_{2.392} Fe_{0.801} Mg_{0.782} Ti_{0.095}) O_{20} (OH)_4 (K_{1.082} Ca_{0.005} Na_{0.335})$	44.01
Ca-illite	$(Si_{7.105} Al_{0.895}) (Al_{2.408} Fe_{0.816} Mg_{0.728} Ti_{0.084}) O_{20} (OH)_4 (K_{1.120} Ca_{0.15} Na_{0.011})$	39.63
Kaolinite	$Si_4 (Al_{3.77} Fe_{0.072} Mg_{0.042}) O_{10} (OH)_8 (Na,Ca)_{0.01}$	8.01

Tableau 2.4 : Formules structurales et CEC_{cal}

I-3-g Surfaces spécifiques B.E.T. et E.G.M.E.

La méthode la plus couramment employée pour déterminer la surface spécifique d'un minéral consiste à mesurer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche d'adsorbat dont la surface d'encombrement est connue. L'azote et l'argon sont les gaz les plus

souvent utilisés. L'interprétation des isothermes par la méthode B.E.T. pour Brunauer, Emmett et Teller, ses inventeurs, permet alors de déterminer la surface spécifique [Brunauer, Emmett & Teller, 1938]. Cette technique permet cependant de n'accéder cependant qu'aux surfaces externes, l'azote et l'argon ne pénétrant pas dans l'interfeuillet. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées par A. Razafitianamaharavo au service texture du LEM par adsorption de N₂ à 77K.

La surface spécifique totale est déterminée par la méthode à l'Ethylène Glycol Monoéthyl Ether (E.G.M.E.) ou 2-ethoxyethanol. Cette technique consiste à adsorber une monocouche de cette molécule sur l'échantillon [Quirk & Murray, 1999]. Dans cette analyse, les surfaces internes et externes des argiles sont recouvertes. Les mesures de surfaces spécifiques totales à l'E.G.M.E. ont été réalisées sur les argiles non purifiées par E.R.M. Laboratoire Poitiers.

Les valeurs de surfaces spécifiques externes et totales déterminées par les méthodes B.E.T. et à l'E.G.M.E. sont présentées dans le tableau 2.1. En premier lieu, ces mesures sont en accord avec les données bibliographiques couramment rencontrées pour ces différentes argiles [Quirk & Murray, 1999 ; Dogan, 2006]. La kaolinite présente de ce fait la surface externe la plus faible (30 m²/g), l'illite et la montmorillonite possédant une surface BET relativement proche de l'ordre de 100 et 150 m²/g.

La surface totale à l'E.G.M.E. est nettement supérieure à la surface externe B.E.T. dans le cas de la montmorillonite témoignant de sa nature gonflante (624 m²/g). Pour l'échantillon d'illite, une légère augmentation entre les valeurs de surface obtenues par ces deux méthodes est observée pouvant être attribuée à la présence en faible quantité de minéraux gonflants ou de composés organiques [Kellomaki, 1987]. Néanmoins on peut noter pour la kaolinite une valeur étrangement élevée de la surface spécifique déterminée à l'EGME pour ce type de minéraux. Cette valeur est également très différente de celle obtenues par la méthode d'adsorption de gaz et modélisation B.E.T. La présence de composés organiques comme les acides humiques peut expliquer cette valeur. La présence de ce type de composés est par ailleurs confirmée dans le cas de la kaolinite par une coloration brune des surnageants après traitement de cette argile dans des solutions acides et basiques (conditions d'extraction habituelles des acides humiques). L'analyse en spectroscopie UV-visible de cette solution brune permet la détermination d'un pic d'absorption à 270nm caractéristique des substances humiques. La valeur de surface totale à l'EGME pour la kaolinite ne semble par conséquent

pas correcte et ne sera donc pas prise en compte durant le reste de ce manuscrit. La valeur obtenue par la méthode BET de 30 m²/g. sera donc admise comme étant également celle de la surface spécifique totale.

	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
Surface Externe en m ² /g B.E.T.	30+/-2	112+/- 8	158+/- 8
Surface totale en m ² /g E.G.M.E.	194 +/- 10	150+/- 10	624+/- 8

Tableau 2.5 : Surface spécifique interne et totale

I-4 Conclusions

Les trois argiles sélectionnées pour cette étude présentent des caractéristiques morphologiques et structurales très différentes. Plus particulièrement les surfaces accessibles varient considérablement de la kaolinite (30m²/g) à la montmorillonite (624m²/g). La CEC suit un ordre similaire. Ces valeurs laissent présager de niveaux d'adsorption très différents comme l'indique par ailleurs les études préliminaires à cette thèse concernant l'adsorption de l'inertant sur ces minéraux. Les différentes analyses effectuées précédemment seront utilisées dans la suite de ce manuscrit pour comprendre l'influence des argiles dans nos problématiques. Leur évolution en fonction de l'adsorption d'inertant sera plus spécifiquement analysée.

II- Polymère

Lors de cette étude nous avons travaillé avec deux polymères d'intérêt pour la société Lafarge : une molécule dite inertante (F25) et un superplastifiant (AT61). L'étude des propriétés de l'inertant en solution sera réalisée dans ce chapitre permettant par la suite l'analyse de son adsorption sur les argiles. Le superplastifiant ne fera en revanche pas l'objet d'analyse dans ce mémoire, sa stabilité en solution ainsi que ses propriétés d'adsorption sur différents minéraux faisant déjà l'objet d'une thèse [Mahaoui, 2008]

II-1 Généralités

L'inertant est un polymère cationique hydrosoluble initialement destiné à des applications de traitement des eaux. La voie de synthèse du F25 par polycondensation est décrite dans la figure 2.9. On peut noter que dans ce type de synthèse la quantité d'ions chlorure relâchés est égale à la charge du polymère. Deux groupements fonctionnels importants sont à considérer dans la structure de ce polymère : d'une part une fonction ammonium quaternaire portant la charge cationique et d'autre part un groupement alcool. La charge cationique est faiblement encombrée par deux groupements méthyles. La masse molaire théorique du monomère est de 137.5g/mol soit une charge de 7.27meq. Utilisée dans le cadre des bétons lors du prétraitement des granulats, cette molécule a pour but d'empêcher l'adsorption des superplastifiants sur les argiles. L'inertant se présente en solution aqueuse à 510g.l⁻¹.

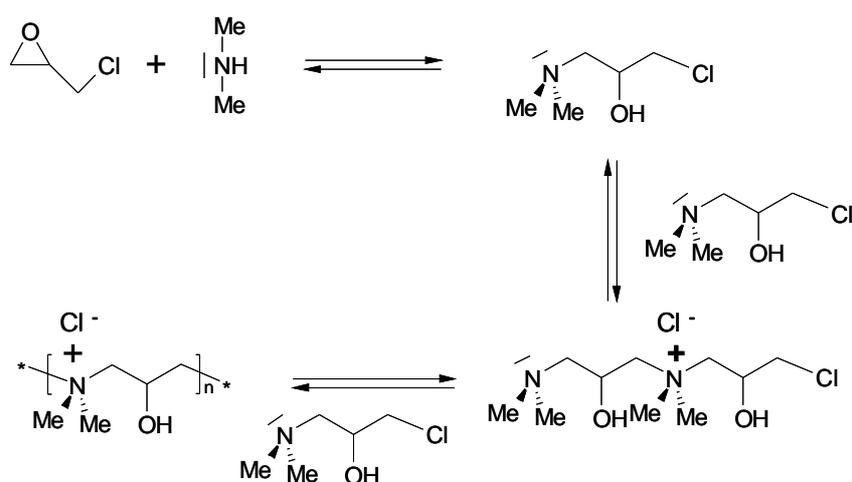


Figure 2.24 : Synthèse du polycation F25

Le superplastifiant AT61 est un polycarboxylate polyoxyéthylène (PCP) synthétisé dans des conditions propres par Lafarge, c'est à dire sans additifs du type anti-moussant par exemple qui peuvent être rencontrés dans les produits commerciaux. Il s'agit plus spécifiquement d'une chaîne d'acide polymétacrylique sur laquelle sont greffées des chaînes polyoxyéthylènes. Les PCP offrent une grande variété d'évolution structurale car la longueur de la chaîne porteuse, la longueur de la chaîne greffée et le nombre de greffons peuvent être modifiés. L'adjonction dans les formulations bétons de ce type de plastifiant depuis une vingtaine d'années a permis le développement des bétons autoplacants et hautes performances. Le polyox AT61 présente un taux d'estérification de 40% en PEO de masse 1100 environ. L'AT61 est disponible en solution aqueuse à 18 % en masse.

II-2 Dosage du Carbone Organique Total

La réalisation des études d'adsorption nécessite un dosage précis du composé non-adsorbé. Pour cela, nous utiliserons un dosage du Carbone Organique Total (C.O.T.) des solutions sur un analyseur Shimadzu TOC 5050A. Les mesures ont été réalisées par Nathalie Thévenon au LCR. Le principe de fonctionnement de l'analyseur C.O.T. repose sur la détection par spectroscopie infrarouge du dioxyde de carbone (CO_2) produit par combustion de l'échantillon (Fig. 2.10). Toutefois, l'analyse du carbone total comprend le dosage du carbone organique provenant du polymère et également celui du carbone inorganique pouvant être présent par l'intermédiaire des carbonates. N'ayant pas de moyen de dosage du carbone organique seul, celui ci est obtenu après soustraction du carbone inorganique à celui du carbone total. Le dosage du carbone inorganique est réalisé par attaque à l'acide phosphorique de l'échantillon. Le carbone inorganique uniquement est transformé en CO_2 et pourra être dosé par le spectrophotomètre infrarouge. Les résultats obtenus en sortie du spectrophotomètre sont exprimés en ppm de carbone c'est à dire en mg de carbone par litre.

Cette analyse ne prend en compte que le carbone présent dans la solution. Il est donc nécessaire de connaître le pourcentage en carbone du polymère à doser afin de pouvoir calculer la concentration dans l'échantillon. Pour cela nous réalisons au préalable une courbe d'étalonnage comprenant 10 concentrations entre 100ppm et 1000ppm. On obtient alors une droite dont la pente indique la teneur en carbone du polymère soit dans le cas du F25 41.3% de carbone en masse

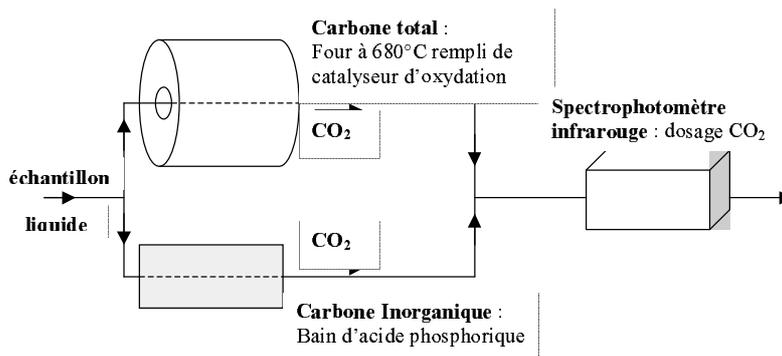


Figure 2.25 : Principe général de fonctionnement de l'analyseur C.O.T.

II-3 Spectroscopie infrarouge

La caractérisation des polymères par spectroscopie infrarouge a été réalisée en Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR) sur prisme de ZnSe. L'obtention de ces spectres permettra d'une part d'obtenir des informations quant aux mécanismes d'adsorption et aux conformations des molécules adsorbées et d'autre part une visualisation de la compétition d'adsorption entre l'inertant et le superplastifiant.

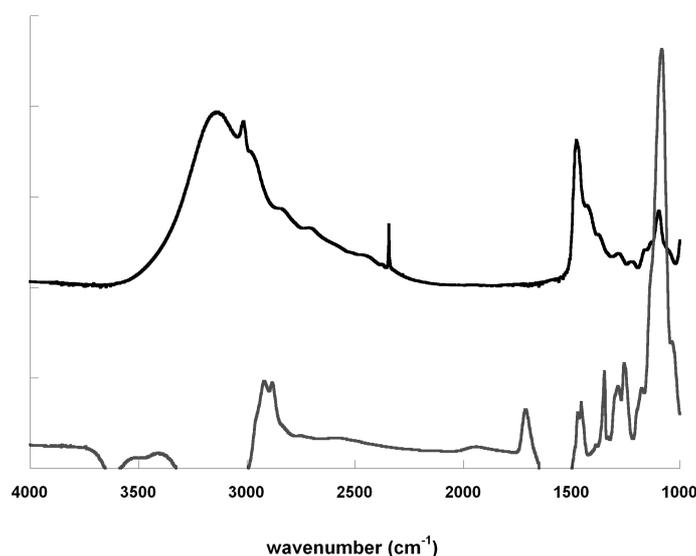


Figure 2.26 : spectres FTIR-ATR des polymère F25 et AT61

Le spectre infrarouge du F25 a été réalisé à 150°C afin de limiter le signal de l'eau (Fig. 2.11). Les principales bandes d'absorption sont localisées à 3130, 3014, 2977, 2841, 2710, 1460-1480 et 1093 cm⁻¹. Les bandes à 3130 et 1093 cm⁻¹ correspondent à la fonction alcool

($\nu_{\text{O-H}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$, respectivement) alors que les autres pics peuvent être attribués aux groupements méthyles et méthylènes ($\nu_{\text{C-H}}$ *stretching* symétrique et antisymétrique à 3014, 2977, 2841, 2710 cm^{-1} et modes de déformation (*scissoring*) des groupes méthylènes et méthyles à 1477, 1469, 1418 et 1380 cm^{-1} [Venkataraman, 2001 ; Li, 2003 ; Hongping, 2004]). Le déplacement de la bande d'élongation des OH du groupement alcool vers des nombres d'onde plus faibles que ceux répertoriés dans les données bibliographiques peut quant à lui être lié à la température de séchage élevée nécessaire pour enlever l'eau.

L'AT61 est caractérisé par trois bandes d'absorption intenses à 2910, 2871 et 1079 cm^{-1} . Les deux premiers pics cités sont attribuables aux $\nu_{\text{C-H}}$ *stretching* symétrique et antisymétrique des CH_2 et le dernier au $\nu_{\text{C-O}}$ des greffons POE. En raison de la grande proportion de ces groupements dans le polymère, ces bandes ressortent préférentiellement. Néanmoins, une analyse plus fine du spectre infrarouge révèle également la présence d'une fonction C=O à 1708 cm^{-1} liée à la fonction acide carboxylique de la chaîne polymétacrylique. Deux bandes à 1454 et 1448 cm^{-1} attribuables aux vibrations de déformation des groupes méthylènes et méthyles sont également observables.

II-4 Propriétés du polycation en milieu aqueux

II-4-a Suivi conductimétrique

Les propriétés de complexation du F25 vis à vis de différents anions ont été déterminées par dosage par des solutions titrantes salines. Au cours de ces expériences nous avons suivi l'évolution de la conductivité de la solution de polymère en fonction de l'ajout de titrant. La conductivité d'une solution diluée est considérée comme la somme des conductivités de ces constituants et est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_{\text{solution}} = \sum \lambda_i [i] \quad (\text{équation 2.4})$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'espèce i et $[i]$ sa concentration. On peut ainsi montrer que la conductivité est liée à la concentration des ions présents en solutions. A ce titre, le suivi de la conductivité est un indicateur fin des réactions de complexation en solution. Suivant cette équation, l'ajout d'une solution titrante n'interférant pas avec la solution initial est caractérisé par une augmentation linéaire de la conductivité. Dans le cas

contraire, la complexation des produits entraîne une diminution de la concentration globale en ions et donc de la conductivité. On distinguera alors un point d'équivalence où, lorsque la totalité des charges ont été neutralisées, la conductivité croît à nouveau linéairement.

Les titrages conductimétriques sont réalisés sur 100ml de solution de F25 à 0.2g.l^{-1} dont le pH initial avoisine 5.7. Le titrant est ajouté à l'aide d'une burette graduée de 25 ml par incrément de 0,5ml. Afin de garder une homogénéité entre les résultats de chaque titrant, leur concentration est calculée de manière à avoir un nombre de charge identique. Ainsi les titrants contenant des ions divalents sont 2 fois plus dilués que les monovalents (0.01M et 0.005M respectivement). Les différents anions étudiés sont l'ion chlorure (Cl^-), l'iodure (I^-), les nitrates (NO_3^-), les carbonates (CO_3^{2-}) et les sulfates (SO_4^{2-}). La figure 2.12 représente l'évolution de la conductivité de la solution de F25 en fonction de l'ajout de titrant. Dans le cas des anions monovalents le suivi conductimétrique donne une droite indiquant qu'aucune interaction ne se produit entre ces ions et le F25. En revanche, le titrage par NaSO_4 présente une rupture de pente entre une première partie où l'augmentation de conductivité est faible et une seconde où la conductivité augmente fortement. Nous pouvons donc déduire une interaction spécifique entre les charges des polymères et les ions SO_4^{2-} . Nous observons le même comportement pour CO_3^{2-} . Par conséquent, il apparaît que les anions divalents complexent la charge cationique du polymère F25.

Toutefois cette interaction entre les anions divalents et le polymère n'entraîne pas de précipitation de celui-ci. Une étude de turbidimétrie avec des conditions favorisant une précipitation (augmentation des concentrations en polymère et en titrant) suivi dans le même temps par conductimétrie n'a en effet donné aucun résultat. Cela peut alors être expliqué du fait d'interactions n'impliquant qu'une charge de l'anion divalent et laissant la seconde libre évitant ainsi la précipitation du polymère.

En imaginant une complexation complète, c'est à dire un site positif associé à un sulfate, nous pouvons calculer la cationicité du polymère connaissant la masse de F25 initialement introduite soit 0.02g. Les résultats donnent, en prenant le volume correspondant à la rupture de pente comme point équivalent (8.2ml de Na_2SO_4 et 12.3ml de Na_2CO_3 à 0.005M), 487 g de F25 pour une mole de charge négative soit 2,05meq dans le cas des sulfates et 328g par mole soit 3.05meq dans le cas de carbonates. Ces résultats sont très mauvais par rapport aux données théoriques (7,27meq). Un équilibre entre les anions et les polymères, laissant une

bonne partie des charges du polymère inoccupées, peut alors être envisagé pour expliquer ce résultat.

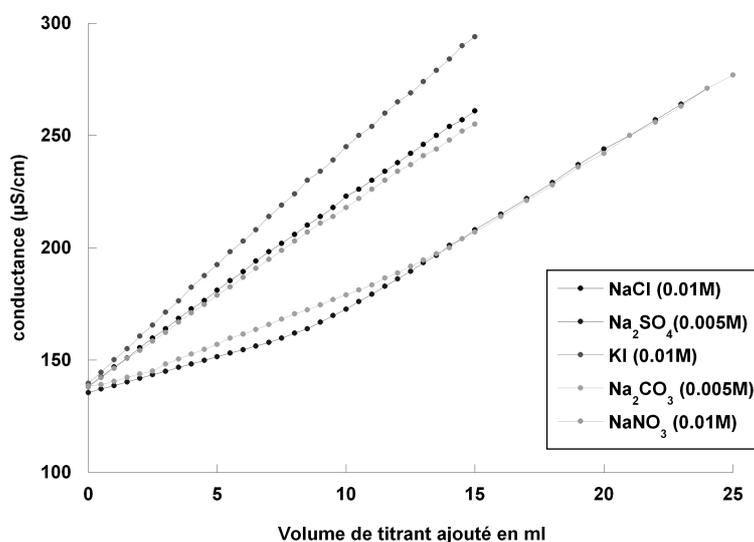


Figure 2.27 : Evolution de la conductivité d'une solution de F25 lors de l'ajout de différentes solutions salines

II-4-b Mesure de cationicité

L'interaction entre le sulfate et le polymère ayant été démontrée précédemment, nous avons tenté de précipiter les polymères par complexation avec le Sodium DodécylSulfate (SDS), tensioactif contenant une longue chaîne carbonée hydrophobe associée à un groupement sulfate. Le suivi conductimétrique de la titration montre deux tendances bien distinctes à nouveau : une première partie linéaire à faible pente, et une seconde à forte pente (Fig. 2.13). Le SDS a donc bien, comme le sulfate, une interaction spécifique avec le polymère.

Lors du titrage la solution devient laiteuse à proximité du point de rupture de pente conductimétrique prouvant une précipitation du polymère avec le SDS. Cette précipitation est attribuable à la neutralisation de toutes les charges cationiques du F25 par les sulfates. Du fait de la présence des longues chaînes carbonées hydrophobes du tensioactif, le complexe non chargé F25 / SDS précipite donc. Le point équivalent est alors considéré d'une part comme le volume de titrant ajouté à la rupture de pente et d'autre part comme celui où l'on observe une précipitation. Le calcul de la cationicité pour le F25 donne 150 g de F25 par mole de charge

anionique soit 6,67meq par les deux méthodes de calcul (théorique : 7,27meq). Il est à noter que des mesures de cationicité internes à LCR-Lafarge, par méthode au PVSK, donnent les mêmes valeurs.

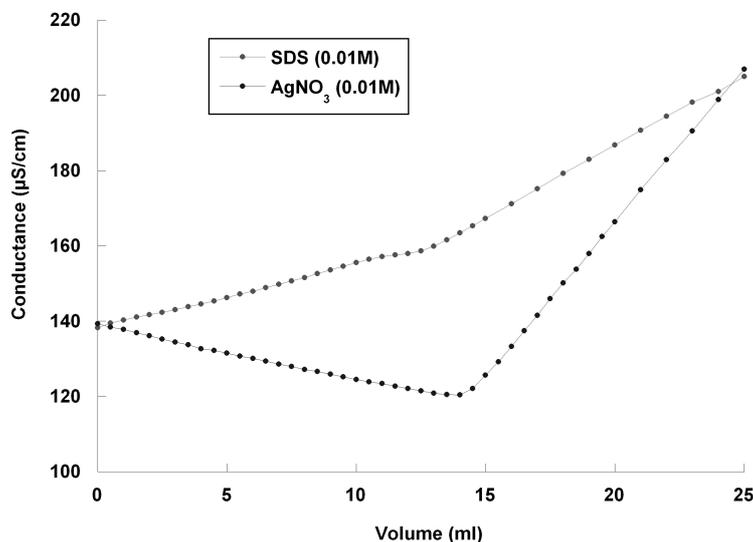


Figure 2.28 : Evolution de la conductivité d'une solution de F25 lors de l'ajout de solutions de Sodium Dodécylsulfate ou de nitrate d'argent

En complément, le dosage des chlorures est réalisé par une solution de nitrate d'argent. Comme nous l'avons vu préalablement, la synthèse du F25 par polycondensation libère un chlorure par charge cationique créée. En conséquence, le dosage des ions chlorures est représentatif de la charge du polycation. Le suivi du titrage par conductimétrie donne une courbe présentant dans un premier temps une diminution de la conductivité ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ qui précipite) puis une augmentation lorsque tous les ions Cl^- sont consommés. La rupture de pente donne le point d'équivalence nous permettant de doser les chlorures. La cationicité mesurée dans ce cas est de 6.95 meq, confirmant la valeur précédente obtenue par dosage au SDS. Par ailleurs, l'écart à la valeur théorique peut être expliqué par la non cationicité des motifs d'extrémité de chaînes du polymère abaissant la charge globale de la molécule.

II-4-c Stabilité du polycation aux pH basiques

L'évolution de la charge du F25 aux pH basiques, condition de travail dans les bétons, est décrite dans la figure 2.14. Mesurée par dosage au SDS, cette figure révèle une diminution

importante de la charge aux pH basiques. Ainsi, initialement égale à 6.67meq, celle-ci décroît drastiquement à partir de pH 9 pour atteindre 2.2meq à pH 12.5. Le polycation perd alors plus des deux tiers de sa charge.

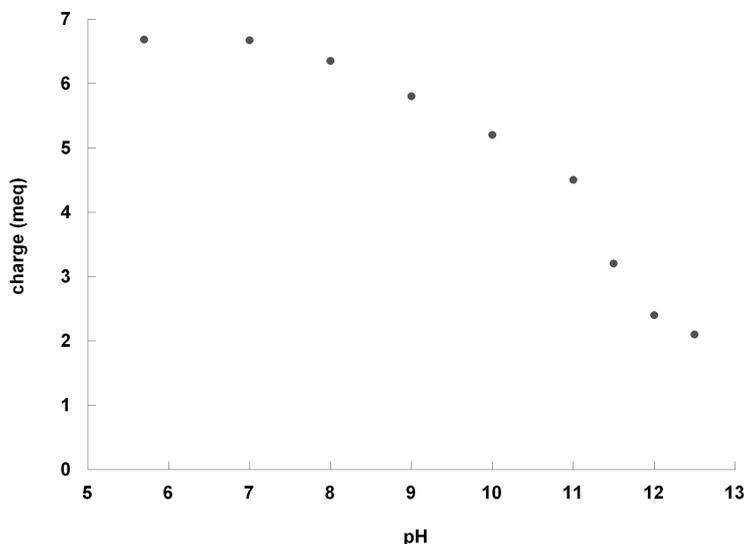


Figure 2.29 : Evolution de la charge du polycation F25 en fonction du pH

Afin d'expliquer cette perte de charge, les propriétés acido-basiques du polycation ont été déterminées par dosage par la soude d'une solution de F25 dans la gamme de pH 3.5-11.5 (Fig. 2.15a). La différence entre le volume de titrant ajouté à la référence et celui ajouté à la solution adjuvantée pour atteindre le même pH est alors caractéristique de l'acidité du produit dosé. L'utilisation des fonctions Gran permet une analyse fine de l'acidité de l'échantillon [Prelot, 2001]. Cette représentation consiste à exprimer le pH par l'intermédiaire des équations suivantes où V_{tot} est le volume total de la solution dosée:

$$\text{A pH acides : Gran plot calculé} = V_{tot} * 10^{(-pH)} \quad (\text{équation 2.5})$$

$$\text{A pH basiques : Gran plot calculé} = V_{tot} * 10^{(14-pH)} \quad (\text{équation 2.6})$$

La courbe de titrage de la solution de F25 est très décalée par rapport à la référence témoignant de la présence d'une fonction acido-basique dans notre échantillon. L'acidité peut ici être évaluée en fonction du pH (Fig. 2.15b). A partir de pH 6, le polycation présente une consommation d' OH^- . L'acidité du F25 augmente alors linéairement avec le pH pour atteindre 3.84meq à pH 11.5, soit environ 58% de la charge cationique. Cette valeur peut être comparée à la perte de cationicité déterminée par dosage au SDS à ce pH soit 52%. Compte tenu de la

structure du polycation F25, une perte de la charge cationique semble toutefois improbable. Une déprotonation de la fonction alcool de cette molécule est alors envisageable. Par ailleurs, il est notable que la courbe de retour de pH 11.5 à 3.5 est superposable à la précédente témoignant de la réversibilité de cette réaction acido-basique.

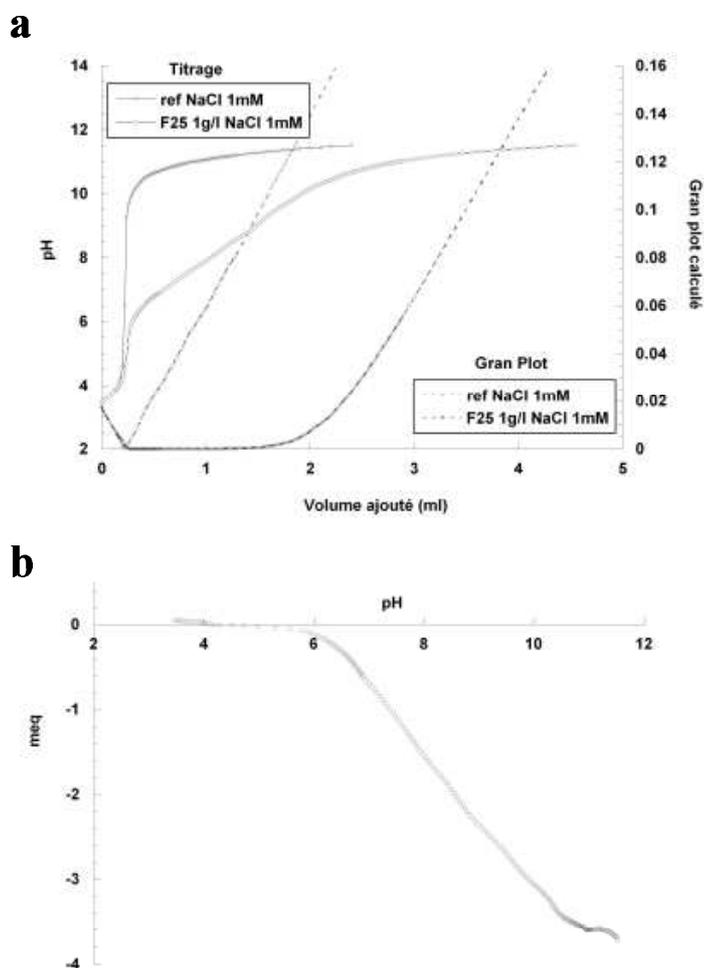


Figure 2.30 : (a) Titrage acido-basique d'une solution à 1g/l de F25 (NaCl 1mM) par la soude 0.1M et (b) acidité recalculée en meq en fonction du pH

En supplément, le titrage de ce polymère par une solution de chaux saturée à donné des résultats similaires.

II-3-d Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (RMN 1H)

Afin de caractériser le groupement acido-basique responsable de la perte de charge du F52 aux pH basiques, nous avons procédé à l'analyse des spectres RMN 1H de ce polymère aux

pH basiques. Cette technique repose sur le principe de résonance des spins vers des niveaux d'énergie plus élevés en présence d'un champ magnétique dont la fréquence est compatible avec l'énergie de transition d'un niveau à l'autre. La relaxation du spin vers les niveaux d'énergie inférieure s'accompagne alors de l'émission d'une onde électromagnétique analysable. L'analyse RMN permet alors de déterminer l'environnement atomique du proton étudié. Les spectres RMN ont été réalisés par le service RMN du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de Nancy.

L'analyse du spectre RMN du proton à pH 6 révèle que le polymère est bien celui attendu (Fig. 2.16a). Plus spécifiquement, une fonction alcool est discernable à 5.12 ppm. La présence d'un singulet fin et intense à 3.47 ppm est attribué aux groupements méthyles liés à l'atome d'azote révélant 6 protons identiques. Les groupements CH₂ de la chaîne polymère sont quant à eux identifiables par un doublet dédoublé à environ 3.75 ppm. Le dernier proton correspondant au CHOH se présente à 3 ppm.

A pH 12, le spectre RMN ¹H apparaît changé confirmant l'instabilité de ce composé aux pH basiques (Fig. 2.16b). Les protons des groupement méthyles sont alors les seuls dont la résonance n'est pas affectée par le passage en milieu basique témoignant du maintien de la charge cationique à ces pH. Le signal de l'alcool à 5.12 ppm notamment a disparu ainsi que le pic à 3 ppm. Ces deux signaux se retrouvent respectivement à 4.8 ppm et 2.3 ppm sous forme d'un triplet pour ce dernier. Les pics des groupements méthylènes sont également déplacés vers des déplacements chimiques inférieurs (3.51 ppm) sous forme d'un pic unique (singulet). L'attribution exacte des pics ainsi que la détermination de la structure finale du F25 aux pH basiques est difficile sans l'apport d'une autre technique comme l'infrarouge. Malheureusement, les prismes de ZnSe utilisés en IR-ATR limitant la gamme de pH de 5 à 9, ces renseignements complémentaires n'ont pu être apportés. Il est par conséquent impossible de définir plus précisément la structure du polymère en conditions basiques. Toutefois, du fait de la réversibilité du titrage acido-basique, une dégradation profonde du polycation comme une coupure dans la chaîne polymère peut être exclue. La déprotonation de la fonction alcool semble ainsi être l'explication la plus plausible. L'obtention d'un zwitterion, composé possédant à la fois une charge positive par la fonction ammonium quaternaire et une charge négative par l'alcool déprotoné expliquerait alors la perte de charge globale observée aux pH basiques.

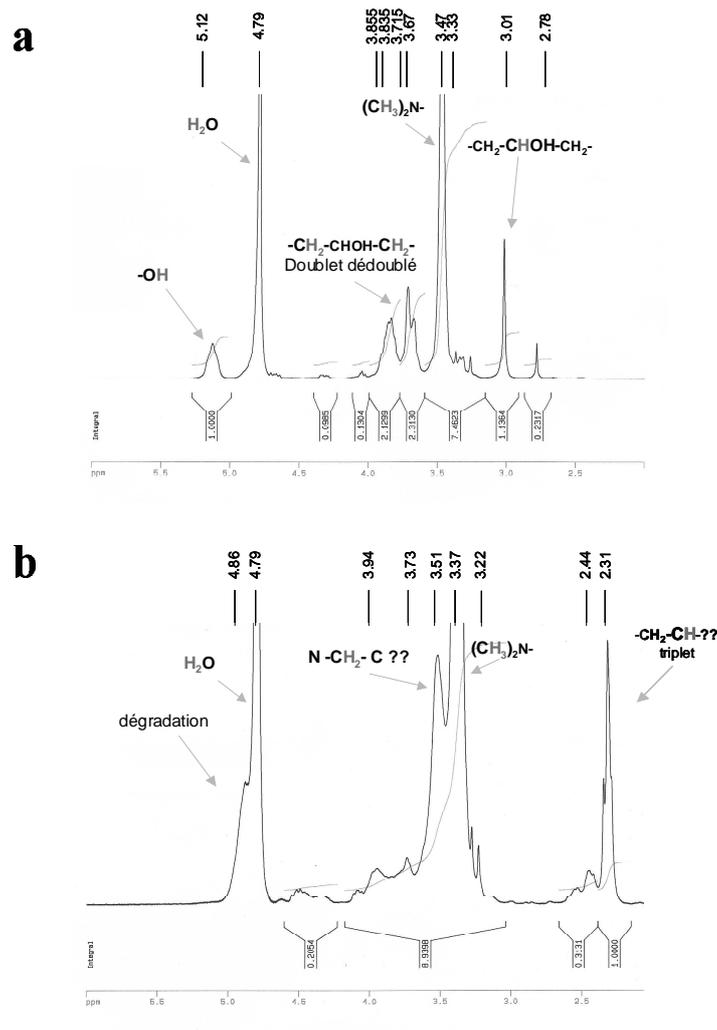


Figure 2.31 : Spectres RMN ¹H du F25 à pH (a) 6 et (b) 12

II-5 Conclusions

L'utilisation du polycation F25 comme agent d'inertage montre des résultats encourageant pour certains types de formulations bétons, mais est inefficace pour d'autres. L'étude de la stabilité en solution de ce composé met en avant d'une part une instabilité aux pH basiques et d'autre part des interactions spécifiques entre cette molécules et les fonctions sulfonates. Ces observations peuvent expliquer son efficacité variable. En effet, de nombreuses variétés de plastifiants possèdent des groupements fonctionnels sulfonates comme les PNS ou les lignosulfonates. Les interactions F25 – sulfate peuvent ainsi justifier les limitations actuelles de l'efficacité du traitement d'inertage au formulation à base de PCP (sans sulfonates).

L'instabilité aux pH basiques du polycation F25 pose également de nombreuses questions quant aux mécanismes de l'inertage dont l'efficacité est jusqu'à présent liée à la charge cationique. L'adsorption devra par conséquent être étudiée à pH naturel comme aux pH basiques.

Références

Brindley G.W., Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Brindley G.W & Brown G. Eds., Miner. Soc., London, 411-438

Stern O., Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht" Zeit. Electrochem. (1924) 30, 508-516

Remy J. C. and Orsini L., Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols ; Sci. Sol. (1976) 4, 269-275

Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Amer. Chem. Soc. (1938) 60, 309-319

Madejova J., FTIR techniques in clay mineral studies, review, Vibrational Spectroscopy (2003) 31, 1-10

Bardot F., (1998) Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz, Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

Cases J.M., Berend I., Français M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F., Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite :3. Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺ exchanged forms, Clays and Clay Minerals (1997) 45, 1, 8-22

Berend I., Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 2. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ Exchanged forms, Clays and Clay Minerals (1995) 43, 3, 324-336

Hinckley D.N., Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina, 11th National Conference on Clays and Clay Minerals (1962) 229-235

Quirk J.P. and Murray R.S., Appraisal of the EGME Method for measuring hydratable surface area of clays and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1999) 63, 839-849

Dogan A.U., Dogan M., Onal M., Sarikaya Y., Aburub A., Wurster D.E., Baseline studies of the clay minerals society source clays: Specific surface area by the B.E.T. method, *Clays and Clay Minerals* (2006) 54, 1, 62-66

Vantelon D., Pelletier M., Michot L.J., Barres O., Thomas F., Fe, Mg, and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-Bending region, *Clay Minerals* (2001) 36, 369-379

Madejova J., Bujdak J., Petit S., Komadel P., Effect of Chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites (I) Mid-infrared region, *Clay Minerals* (2000) 35, 739-751

Kellomaki A., Nieminen P., Ritamaki L., Sorption of ethylene glycol monoethyl on homoionic montmorillonites, *Clay Minerals* (1987) 22, 287-303

Venkataraman N. V., Vasudevan S., Conformation of methylene chains in intercalated surfactant bilayer; *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 1805-1812

Li Y., Concentration dependent conformation of alkyl tail in nanoconfined space : Hexadecylamine in the silica gallery; *Langmuir* (2003) 19, 2479-2484

Hongping H., Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite; *Spectrochimica Acta* (2004) Part A, 60, 2853-2859

Prelot B., (2001) *Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde / électrolyte / métaux*, Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy

Mahaoui J., Thèse Université de Montpellier, Lammi, France, 2008

Chapitre 3 :
Propriétés d'Adsorption sur les Minéraux
Argileux

Chapitre 3 : Propriétés d'Adsorption sur les Minéraux Argileux

De nombreuses études traitent des problématiques d'adsorption sur les matériaux argileux comme nous l'avons déjà montré en introduction. Les nombreuses interrogations inhérentes au traitement d'inertage des argiles par le polycation F25 nécessitent néanmoins de déterminer plus précisément les mécanismes d'adsorption de cette molécule sur ces minéraux. Dans ce cadre, ce chapitre a pour but de nous éclairer sur le principe de fonctionnement de l'inertage et plus particulièrement d'appréhender finement les différents phénomènes d'adsorption que sont la fixation de cette molécule et l'inhibition de l'adsorption du superplastifiant.

La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'adsorption du polycation F25 sur les argiles à pH naturel. Cette première étape a pour but d'établir les mécanismes d'adsorption de cette molécule dans les conditions de prétraitement des granulats en carrières. Les évolutions de différentes propriétés des argiles en suspensions comme la charge ou la CEC seront observés dans ce but. La spectroscopie Infrarouge sera ici une analyse pertinente pour évaluer les variations de structures des polymères après adsorption. Par la suite l'adsorption de l'inertant F25 sera étudiée aux pH basiques afin de définir l'effet de la diminution de charge du polycation sur les propriétés d'adsorption de ce composé.

Finalement, la compétition d'adsorption entre l'inertant et un superplastifiant des bétons fourni par Lafarge sera étudiée pour répondre à la question initiale de neutralisation des minéraux argileux vis à vis de la consommation en plastifiant.

I- Adsorption d'un Polycation sur les minéraux argileux

I-1 Mesure d'adsorption : Méthode des restes

Afin d'accéder à la quantité d'inertant adsorbée, nous avons utilisé une technique dite en « batch » pour réaliser les isothermes d'adsorption du polycation sur les trois argiles proposées. Ce procédé simple de mise en œuvre et rapide, consiste à mettre en contact une masse connue (m) d'argile dans un volume (V) de solution à concentration donnée (C_i) en adjuvant. Après un temps de mélange (t), la phase liquide est séparée de la phase solide par centrifugation (46250 g). Le dosage du surnageant permet alors de déterminer la concentration résiduelle en polymère (C_e) dans le surnageant comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Ainsi, la différence entre cette concentration et la concentration initiale permet de calculer la quantité de polycation adsorbée (Q_e) en mg de polymère par g d'adsorbant :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{équation 3.1})$$

Un des avantages de cette méthode de détermination des quantités adsorbées est de pouvoir faire varier de nombreux facteurs tels que le pH, le temps d'agitation, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbât ou encore le rapport eau / solide. Ainsi, un suivi de l'influence de nombreux paramètres peut être envisagé.

I-2 Protocole

Pour déterminer l'adsorption du polycation F25 sur les argiles nous avons donc procédé par la méthode des restes. Cette technique offre dans un premier temps la possibilité de faire varier différents paramètres comme le rapport eau sur solide ou la concentration en sels de la solution. Dans un second temps, l'étude présente se caractérisant à la fois par l'emploi du polycation dans les conditions d'usage d'un béton (pH 12.5, chaux saturée), mais également par un prétraitement des sables aux pH naturels, l'adsorption est étudiée à ces deux pH. Ces différentes conditions nous permettront notamment d'apprécier l'influence des conditions d'utilisation du polymère sur son adsorption et pourra peut être nous indiquer pourquoi le traitement n'est pas toujours efficace.

Dans la pratique, les isothermes ont été réalisées à 28°C directement dans des tubes de centrifugation d'une contenance de 40ml. Les argiles sont introduites sous forme de suspensions concentrées au pH et à la force ionique voulu et la solution de polymère, à la concentration et au pH adéquat, a été ensuite ajoutée. Pour respecter la nomenclature utilisée par le groupe Lafarge, la quantité de polymère sera exprimée en % masse de F25 introduit / masse d'argile (%F25). Après un temps d'agitation déterminé d'après les cinétiques d'adsorption réalisées ci-après, les suspensions sont centrifugées à 46250 g pendant 45minutes.

Le surnageant est alors récupéré pour déterminer la concentration résiduelle en polycation. Ce dosage s'effectue par dosage du Carbone Organique Total de la solution précédemment décrit dans le chapitre 2. Le calcium et le sodium dans le surnageant après adsorption sont également dosés par spectroscopie d'absorption atomique (Perkin Elmer A800).

Le culot de centrifugation est récupéré et lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée pour enlever les molécules de polymère non adsorbées. L'argile traitée ainsi obtenue est alors séchée à 105°C, broyée puis analysée.

I-3 Méthodes de Caractérisation

Différentes analyses sont réalisées sur les argiles après leur traitement au polycation permettant la détermination des mécanismes d'adsorption. Tout d'abord, dans la continuité de la caractérisation menée sur les matières premières, l'analyse Infrarouge en Réflexion Diffuse (DRIFT) des minéraux après adsorption est réalisée entre 1000 et 4000 cm^{-1} . Des caractérisations en diffraction des rayons X (DRX) et en mobilité électrophorétique sont également effectuées. Ces techniques, dont le fonctionnement est rappelé dans le chapitre 2, nous permettront dès lors d'obtenir des informations quant à la conformation du polymère adsorbé et à son impact sur la physico-chimie des argiles en solution.

En parallèle de ces mesures, la floculation des argiles est suivie tout au long de l'isotherme à travers des mesures de turbidité. De même, l'évolution aux petites et moyennes échelles des structures argileuses en suspensions concentrées et en présence de polycation est étudiée par diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS-WAXS) sur la ligne A2

du synchrotron Hasylab DESY (Hambourg, Allemagne). Ces deux techniques seront décrites plus en détails dans la suite du manuscrit.

I-4 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique a pour but de déterminer le temps de contact nécessaire à la réalisation des isothermes. Pour cela, un suivi dans le temps de l'adsorption est réalisé pour différentes concentrations en additif. Afin d'obtenir cette cinétique, la quantité adsorbée a été déterminée après centrifugation rapide sur centrifugeuse de pailasse (approximativement 5000 rpm pendant 30 secondes) d'une suspensions d'argile (10g.l^{-1}) à concentration en polycation voulue. Le surnageant est ensuite filtré à $0.45\mu\text{m}$ puis dosé par COT.

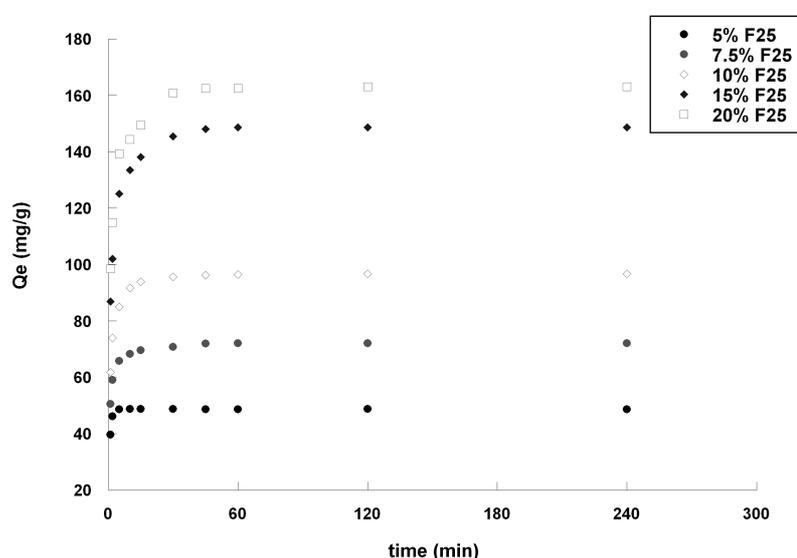


Figure 3.32 : Cinétique d'adsorption du polycation F25 sur la Ca-Montmorillonite (suspensions 10 g/l)

Il apparaît dans le cas de la Ca-Montmorillonite que l'adsorption du polycation est rapide (figure 3.1). On remarque ainsi que pour les quantités de F25 faibles ($< 10\%F25$) le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est inférieur à 10 minutes. Pour les concentrations plus élevées, le temps d'équilibre s'allonge à 45 minutes même si plus de 80% de l'adsorption est déjà effective au bout de quelques minutes. Des résultats similaires sont obtenus sur les autres argiles proposées. Les temps d'équilibre mesurés pour l'illite et la kaolinite sont approximativement de 30 minutes pour les concentrations en inertant les plus fortes. En conséquence, le temps d'agitation pris en compte pour déterminer les isothermes

d'adsorption peut théoriquement être de 45 minutes. Néanmoins, dans la pratique, nous l'avons fixé à 2h.

I-5 Adsorption d'un polycation à pH naturel

Comme nous l'avons décrit en introduction, le traitement d'inertage a pour but d'empêcher la consommation des superplastifiants par les minéraux argileux. Pour mieux comprendre ce traitement et ses limites, il est alors utile de connaître d'une part les quantités d'inertant adsorbées par les différentes argiles et d'autre part de comprendre les mécanismes de cette adsorption. Ainsi, la confrontation de ces données aux observations industrielles liées au dosage optimum en inertant pourra nous aider à mieux valoriser ce type de traitement.

I-5-a Isothermes

Les isothermes d'adsorption du polycation F25 sur les six échantillons étudiés (Na et Ca Montmorillonite, Illite et Kaolinite), illustrant les équilibres d'adsorption, sont tracées en quantité adsorbée en fonction de la concentration résiduelle en solution (figure 3.2). Néanmoins, afin de respecter la nomenclature utilisée industriellement, les courbes d'adsorption seront également représentées en quantité adsorbée en fonction du ratio polymère introduit / argile en masse. Cette échelle facilite la comparaison entre niveaux d'adsorption et dosage en inertant optimum pour le traitement. Dans un premier temps, l'adsorption est étudiée pour des concentrations en argile de 10g/l à pH naturel, soit 8-8.5.

L'analyse des isothermes d'adsorption révèle que quel que soit l'échantillon, les courbes montrent une évolution similaire avec une adsorption quasi totale et une augmentation très rapide de la quantité adsorbée en début d'isotherme suivie par un pseudo-plateau aux fortes concentrations en polymère. De fait, ces isothermes témoignent d'une très forte affinité entre le polycation F25 et les argiles. De plus les quantités adsorbées se révèlent être indépendantes de la nature du cation échangeable mais dépendent fortement de la nature de l'argile. La montmorillonite montre ainsi une capacité d'adsorption très importante ($Q_m = 185\text{mg/g}$) en comparaison de l'illite ($Q_m = 43\text{ mg/g}$) et de la kaolinite ($Q_m = 14\text{mg/g}$). Ces valeurs peuvent être par ailleurs rapprochées des surfaces spécifiques calculées par la méthode à l'EGME où la montmorillonite présente la plus grande surface accessible ($624\text{ m}^2/\text{g}$), la kaolinite la plus

faible ($30 \text{ m}^2/\text{g}$) et l'illite une valeur intermédiaire ($150 \text{ m}^2/\text{g}$). Comparativement, les valeurs de surfaces spécifiques BET (158 , 112 et $30 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour la montmorillonite l'illite et la kaolinite) ne sont pas en accord avec les niveaux d'adsorption. Compte tenu de l'accessibilité aux surfaces internes et plus particulièrement de la présence d'un interfeuillet hydratable dans le cas des montmorillonites, ces résultats suggèrent une adsorption en interfoliaire du F25 sur la montmorillonite. Cette observation sera discutée plus en détails dans la suite du manuscrit par l'étude des diffractogrammes de rayons X réalisés sur les argiles traitées ainsi que par l'étude de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS WAXS).

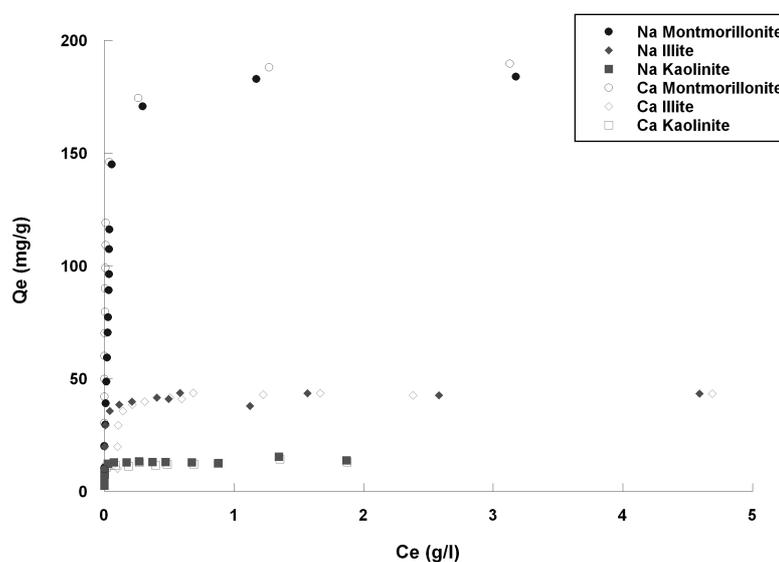


Figure 3.33 : Isothermes d'adsorption du polycation F25 sur les différentes argiles (pH 8-8.5, concentration en argile de 10g/l)

I-5-b Courbes d'adsorption

Afin de mieux confronter nos résultats aux données industrielles, les isothermes précédents sont représentées par leurs courbes d'adsorption en fonction du ratio polymère introduit / argiles pour les raisons exposées précédemment (figure 3.3). Les mêmes observations peuvent être établies, à savoir une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les concentrations en polycation F25 les plus faibles suivi d'un pseudo plateau aux plus fortes concentrations. L'adsorption quasi totale est confirmée par la superposition en début d'adsorption des courbes avec la droite théorique représentant 100% d'adsorption. Outre la différence enregistrée quant à la quantité de polymère adsorbée au plateau (Q_m) les trois argiles se différencient également par la quantité de F25 à introduire pour atteindre ce plateau. Ainsi le recouvrement complet de la surface est atteint pour un ratio F25 introduit / argile de

3%, 7.5% et 30% respectivement pour la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. En prenant compte des taux de traitement utilisés industriellement (environ 10% quel que soit l'argile), ces résultats confirment les travaux antérieurs à cette thèse observant des disparités fortes entre les quantités d'inertage optimales et la quantité réellement nécessaire pour saturer la surface des argiles. En conséquence, et comme nous l'avons déjà abordé en introduction à ce mémoire, il apparaît que l'adsorption n'est pas le seul paramètre expliquant le traitement d'inertage. La détermination des mécanismes d'adsorption reste cependant d'un intérêt crucial dans ces systèmes pour mieux appréhender le traitement au F25.

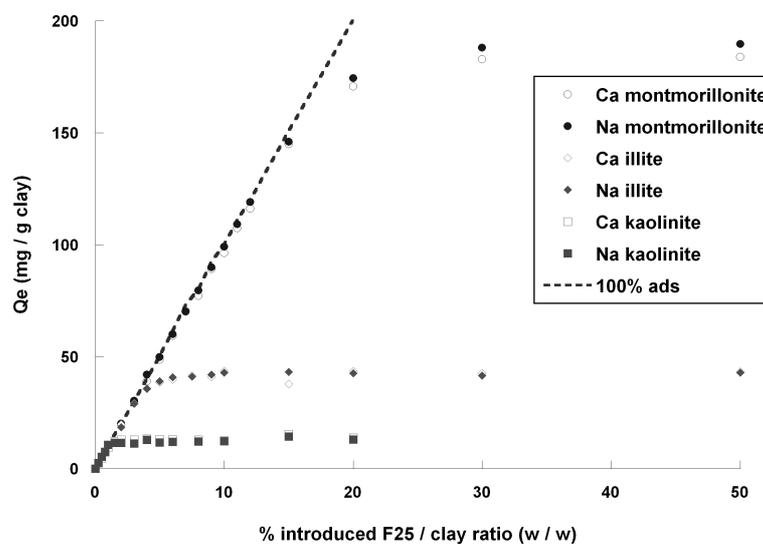


Figure 3.34 : Adsorption du F25 sur les différentes argiles (pH8-8.5, 10g/l d'argile)

I-5-c Echange Cationique

Afin de mieux comprendre l'adsorption du polycation F25 sur les argiles et en raison de l'importance classiquement observée de la charge dans les phénomènes d'adsorption des composés cationiques [Mc Atee, 1959 ; Laura, 1975 ; Breen, 1996 ; Billingham, 1997a et b ; Ding, 2004 ; Perez-Santano, 2005], les isothermes sont retracées en quantité de charge adsorbée par l'échantillon (meq F25 adsorbé / 100 g argile). Il est alors possible de comparer directement les quantités de F25 adsorbées à la capacité d'échange cationique (CEC) des différentes argiles (Figure 3.4). Il apparaît clairement pour tous les échantillons que le polycation s'adsorbe en excès de la CEC.

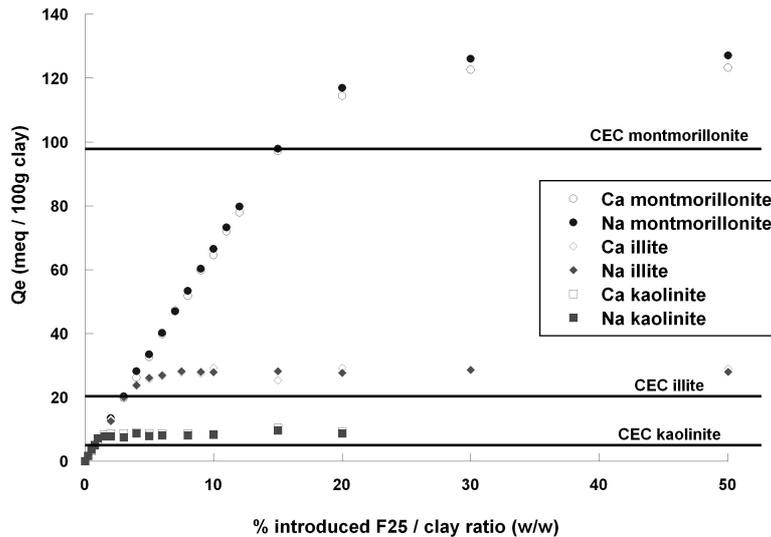


Figure 3.35 : Adsorption en charge du F25 sur les différentes argiles (pH8-8.5, 10g/l d'argile)

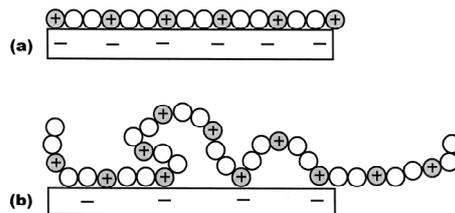


Figure 3.36 : Illustration schématique de la conformation d'un polycation adsorbé sur une surface anionique fortement chargée (a) et faiblement chargée (b) [Breen, 1999 ; Claesson, 1994]

Des observations similaires ont déjà été décrites dans de nombreuses études traitant des interactions entre composés cationiques et argiles. Dans ces cas, ce résultat a pu être expliqué par différents mécanismes comme l'intersalation (intercalation d'anion et de cation simultanément) [Li, 2007] ou la participation de longues chaînes alkyles à l'adsorption [Zhong Zhang, 1993 ; Wang, 2004]. La structure du polymère F25 ne contenant pas de chaînes alkyles de taille conséquente et la solution présentant une concentration en anion négligeable, ces deux explications peuvent toutefois être écartées. L'adsorption au delà de la CEC est dans ce cas expliquée par le caractère polymérique du F25 conférant à cette molécule la possibilité de ne s'absorber que par fragment [Claesson, 1994 ; Breen, 1999]. Ainsi, lorsque

le taux de recouvrement à la surface est important et que le nombre de sites d'adsorption se restreint, certaines charges du polymère peuvent se trouver non-associées dans des fragments ou des boucles comme l'illustre la figure 3.5. Une adsorption au delà de la CEC est alors mesurée.

L'analyse de la concentration en cations échangés (Ca^{2+} et Na^+) durant l'adsorption de l'inertant révèle, comme de nombreuses études l'ont déjà montré pour les molécules cationiques, que l'adsorption procède par un échange cationique entre les charges portées par les ammoniums quaternaires du polymère et les cations compensateurs (figure 3.6). Ainsi, on observe que la courbe d'adsorption en charge du F25 est superposée à celle des cations relâchés dans la solution témoignant d'un rapport 1 : 1 dans l'échange de charge. On peut donc en déduire que les cations compensateurs sodium et calcium sont remplacés stœchiométriquement par les charges de l'inertant. Ces résultats, représentés ici pour l'adsorption sur la Na-montmorillonite sont les mêmes pour tous les échantillons. Ce résultat est par ailleurs depuis longtemps observé dans le cas de l'adsorption d'ammoniums quaternaires de petites tailles sur les minéraux argileux [Mc Atee, 1954]. L'adsorption du F25 conduit finalement à un remplacement de la totalité des ions sodiums. Ainsi, la quantité de cations échangés rejoint la valeur de CEC de la Na-montmorillonite pour 15 % de polymère introduit. Pour les taux de traitement en inertant supérieurs, l'adsorption se poursuit encore une fois au delà de la CEC malgré un échange cationique déjà total. Dans le cas de l'illite, l'échange total est observé pour un ratio polycation / argile de 3% et 0.5% dans celui de la kaolinite.

La CEC des argiles traitées par l'inertant est déterminée par échange cationique à la cobaltihexamine. L'évolution de la CEC en fonction de l'adsorption confirme alors les résultats précédemment obtenus, montrant une diminution importante de ce paramètre (Figure 3.7). L'échange totale des cations compensateurs par le polymère est alors identifiable à la CEC nulle mesurée pour un taux de traitement avoisinant 15%. Par ailleurs, la stabilité de l'adsorption est dans ce cas révélée par le non échange du F25 par la cobaltihexamine lors de la mesure de CEC.

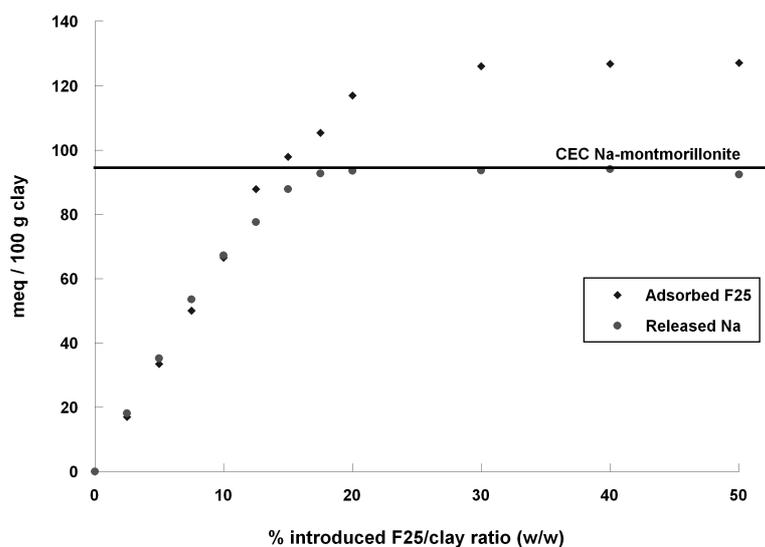


Figure 3.37 : Evolution de la quantité de Na⁺ échangé durant l'adsorption du polycation F25 sur la Na montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile)

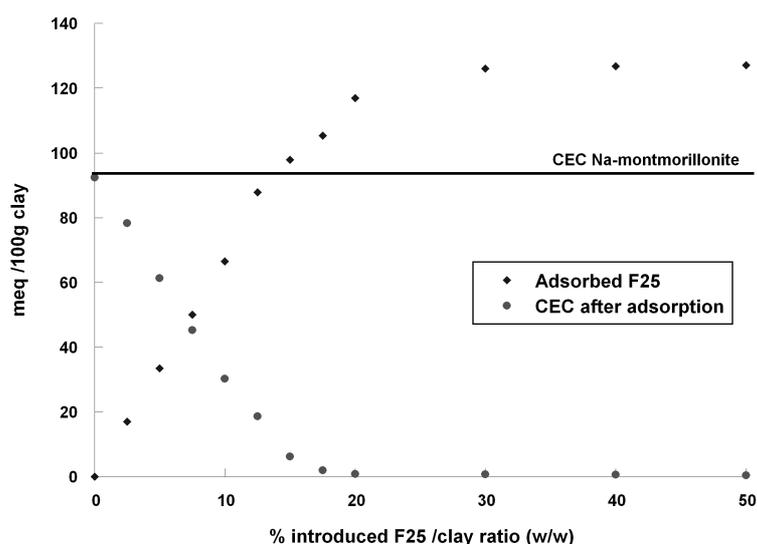


Figure 3.38 : Evolution de la CEC durant l'adsorption du polycation F25 sur la Na-montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile)

En représentant les mêmes isothermes en échelle semi logarithmique, il est possible d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes d'adsorption du polymère (figure 3.8). Il apparaît ainsi aux faibles concentrations résiduelles en inertant que les courbes d'adsorption sur les argiles sodiques et calciques ne sont pas superposables. Représentée ici dans le cas de la montmorillonite, la courbe d'adsorption sur l'argile sodique est déplacée vers

des concentrations plus faibles par rapport à celles obtenues pour l'argile calcique. De ce fait, il est visible que l'échange des ions sodium par le polymère est plus facile que celui des ions calcium, rendant l'adsorption du F25 plus favorable aux faibles concentrations. Aux concentrations d'équilibre plus élevées, les deux courbes se confondent lorsque la valeur de CEC est atteinte. Dans ce cas, la spécificité ionique n'intervenant plus et l'adsorption étant uniquement due au réarrangement des chaînes polymères à la surface du minéral, l'adsorption sur une argile calcique ou sodique est indifférenciable.

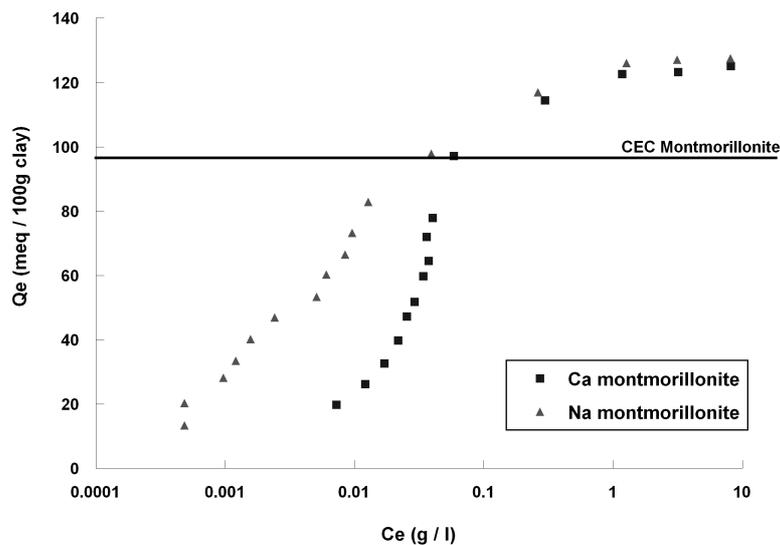


Figure 3.39 : Isothermes d'adsorption du polycation F25 sur la Ca et Na-montmorillonite (pH 8-8.5, 10g/l d'argile) en échelle semi logarithmique

1-5-d Intercalation

Comme suggéré par les isothermes d'adsorption révélant un échange total des cations lors de l'adsorption ainsi que des niveaux d'adsorption pouvant être comparés aux surfaces spécifiques totales déterminées à l'EGME pour les trois argiles, il est important dans le cas de la montmorillonite de valider la possible intercalation de l'inertant dans l'espace interfoliaire. Par là même, les changements dans la structure et la texture de ce minéral associés à cette intercalation sont des paramètres intéressants à analyser pour comprendre la disparité entre le taux de traitement industriel et le maximum d'adsorption mesuré sur les argiles.

L'évolution des diffractogrammes de Rayons X le long de l'isotherme d'adsorption est présentée sur les figures 3.9 a et b respectivement pour la Ca et Na Montmorillonite. Ces

diffractogrammes ont été réalisés par dépôts orientés sur lame et ont pour but de déterminer les variations de l'espace interfoliaire (d_{001}) témoignant de l'intercalation du F25. Dans le cas de la Na-montmorillonite, le minéral pur montre un espacement de feuillet à 12.5 Å correspondant à un état d'hydratation à une couche d'eau (figure 3.9 a). Cette valeur, classique pour ce type de matériau, peut être retrouvée dans de nombreuses études [Berend, 1995 ; Ferrage, 2005]. Dans le cas de la Ca montmorillonite, la distance basale avant adsorption est de 15 Å, valeur attribuable à un état d'hydratation majoritaire à deux couches d'eau typique des smectites échangées par des cations divalents [Cases, 1997 ; Ferrage, 2005] (figure 3.9 b).

Le traitement d'inertage au F25 des montmorillonites conduit dès l'addition de petites quantités de polycation à une modification structurale pour les argiles échangées Na^+ comme Ca^{2+} . Ainsi, pour une concentration en F25 de 2.5% en masse, le pic de diffraction correspondant à l'argile pure décroît en intensité pendant qu'un signal à 14.6 Å apparaît attribuable à l'intercalation du F25 dans les interfeuillets. La même valeur d_{001} est également observée par Billingham et al. dans une publication traitant de l'intercalation d'un polymère cationique de structure comparable au F25 [Billingham, 1997].

Lorsque l'on augmente la concentration en polymère jusqu'à 7.5% en masse, on observe une perte progressive de la cristallinité du matériau caractérisée par une diminution globale des signaux DRX ainsi qu'une augmentation de la largeur des pics. On observe pour cette gamme de concentration deux pics de diffraction révélant la coexistence de feuillets intercalés avec le polycation et d'autres où les ions sodium et calcium sont encore présents. Cette observation souligne une adsorption par feuillets successifs de l'inertant et témoigne d'une certaine hétérogénéité structurale des différentes particules. Cette propriété de l'adsorption est par ailleurs en accord avec la baisse de cristallinité observée précédemment. Pour les concentrations plus élevées en F25, l'intensité et la finesse des pics augmentent de nouveau. Les diffractogrammes ne révèlent alors qu'un pic de diffraction à 14.6 Å témoignant de l'échange cationique total durant l'adsorption. Les feuillets sont alors uniquement intercalés par le F25. Néanmoins, les échantillons étant séchés pour cette analyse, la présence de polymère dans l'interfeuillet peut également être le fait du rapprochement de feuillets isolés. Pour valider cette intercalation, une visualisation in situ en suspension par diffusion des rayons aux petits angles en synchrotron a été réalisée.

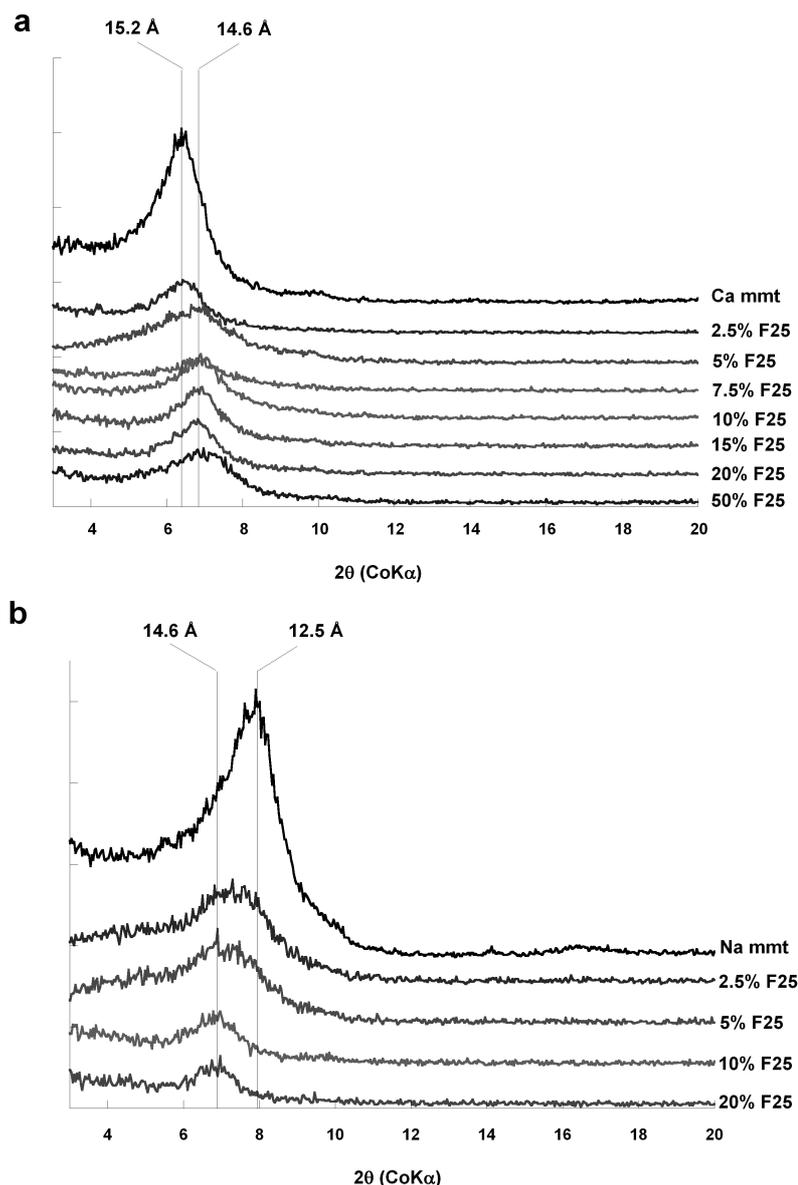


Figure 3.40 : Diffractogrammes de Rayons X lors de l'adsorption du polycation F25 sur la Ca-montmorillonite (a) et la Na-montmorillonite (b)

En complément, on peut également noter que l'adsorption du polycation F25 empêche le gonflement des smectites à l'éthylène glycol. Le mécanisme du gonflement étant lié, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit, à l'échange de solvant d'hydratation des cations interfoliaires, cette inhibition peut être attribuée à l'échange total des cations compensateurs lors de l'adsorption. Dans le cadre de notre étude de compétition d'adsorption avec un superplastifiant comprenant des motifs PEO structurellement proche de l'éthylène glycol, cette observation suggère que l'inertant peut empêcher l'adsorption du PCP par le même mécanisme. Ces propriétés seront discutées dans la suite de ce manuscrit en prenant en

compte les mécanismes d'adsorption du PCP AT61 sur les montmorillonites déterminés lors de la thèse de J. Mahaoui (2008).

I-5-e Diffusion des Rayons X aux petits et grands angles

Afin d'obtenir des informations plus pertinentes quant aux mécanismes d'intercalation du polycation F25 dans l'espace interfoliaire des montmorillonites, des expérimentations sous rayonnement synchrotron ont été réalisées sur la ligne A2 du synchrotron Hasylab de Hambourg (DESY, Allemagne). Il nous a dès lors été possible de suivre l'évolution des structures argileuses à l'échelle du feuillet et de l'agrégat par diffusion des rayons X aux grands et petits angles.

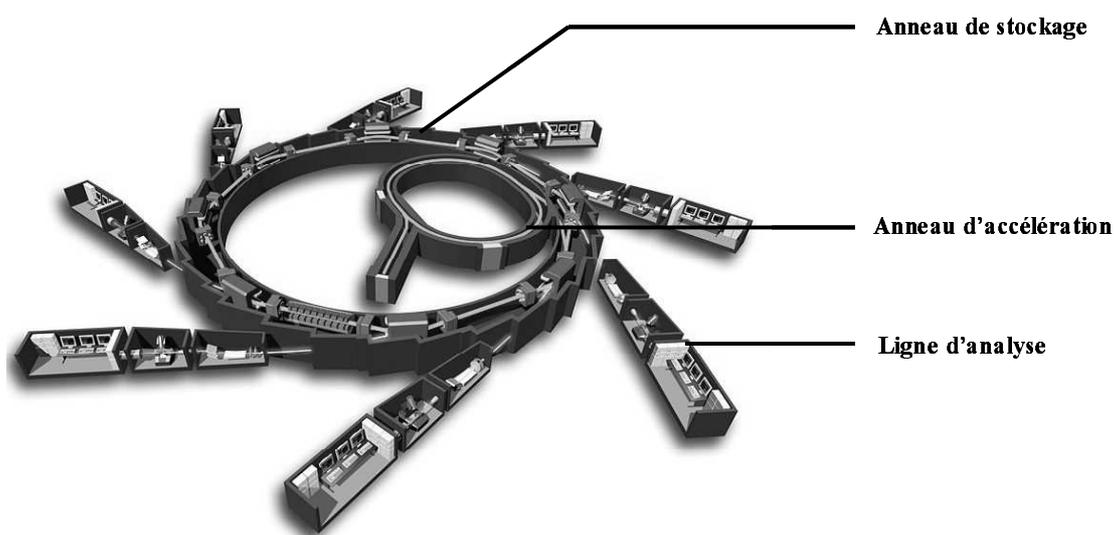


Figure 3.41 : Principe de fonctionnement d'un synchrotron

Les synchrotrons dont le fonctionnement est opérationnel depuis la fin des années 40, sont des accélérateurs de particules initialement construits comme collisionneurs de particules. Le rayonnement synchrotron quant à lui est issu du déplacement des électrons dans ces accélérateurs de particules (figure 3.10). Du fait de leur trajectoire circulaire, ces particules chargées émettent un rayonnement électromagnétique qui est collecté et utilisé comme source lumineuse intense. La longueur d'onde du faisceau est alors sélectionnée par des monochromateurs. Des lignes d'expérimentation sont alors disposées tangentiellement à ce faisceau servant de sonde pour les échantillons. L'intérêt de ces grands instruments est

alors l'intensité du faisceau possédant un pouvoir de pénétration fort dans les échantillons et permettant de travailler en solution, donc dans les conditions réelles, contrairement à la Diffraction des Rayons X classiquement réalisée en laboratoire nécessitant un séchage des échantillons.

La ligne A2 utilisée pour nos expérimentations est dédiée à la diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS - WAXS). Le principe de la diffusion des rayons X aux petits et grands angles repose, comme la diffraction, sur les interactions matière-rayonnement. La diffusion de l'onde incidente par les particules entraîne alors des interférences traduisant les corrélations interparticulaires. La diffusion d'un rayonnement incident est alors repérée par un vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ où \vec{k}_d est le vecteur d'onde du rayonnement diffusé et \vec{k}_i le vecteur d'onde du rayonnement incident ayant pour modules $2\pi/\lambda$, λ étant la longueur rayonnement (1.54 Å sur la ligne A2). Définissant l'angle de diffusion θ entre les vecteurs d'onde diffusés et incidents, on détermine alors la relation :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad \text{équation 3.2}$$

Par ailleurs, si nous procédons ici avec un rayonnement X, il est nécessaire de rappeler que des expériences de diffusion de rayonnements peuvent être réalisées pour tout faisceau monochromatique. Ainsi, les diffusions de neutrons (SANS) ou de lumière (DLS) aux petits angles sont également couramment rencontrées dans la littérature. Dans ce cas et en fonction de la longueur d'onde, ces deux techniques seront employées pour observer des structures à différentes échelles [Pignon, 1997].

Expérimentalement, la distance échantillon détecteur est un paramètre important permettant d'accéder, plus on éloigne le détecteur, aux petits angles de diffusions. La courbe de diffusion est alors représentée par l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de q . Lors de nos expérimentations, les mesures de diffusions ont été réalisées à deux distances échantillon-détecteur. Dans un premier temps, nous avons effectué dans la continuité des diffractogrammes réalisés au laboratoire une première série d'acquisitions pour des distances échantillon-détecteur de 30 cm. Cette distance a été choisie permettant notamment aux plus grands angles (grands q) de correspondre au domaine angulaire de la diffraction classique. On

peut ainsi comparer les échantillons secs précédemment obtenus aux échantillons en suspensions. Cette distance correspond à la diffusion aux grands angles (WAXS = Wide Angle X-Ray Scattering). Dans un deuxième temps, le détecteur a été placé à 3 m des échantillons pour accéder aux plus petits angles. A ces échelles, la pente de la courbe $I(q)$ est représentative de la structure des objets et plus particulièrement de leur facteur de forme [Mourchid 1995 ; Pignon, 1997 ; Lécolier, 1998]. Il s'agit dans ce cas de la diffusion aux petits angles (SAXS = Small Angle X-Ray Scattering)

Afin de mieux comprendre la nature de l'adsorption de l'inertant F25 sur les argiles et son influence sur la structure, différents échantillons ont été préparés. L'évolution des courbes $I(q)$ en fonction de la concentration en argile a tout d'abord été étudiée permettant la détermination de la structure initiale des argiles. Pour cela, des suspensions d'argile ont été concentrées par la technique de stress osmotique illustrée dans la thèse de Lécolier (1998). Brièvement, cette technique consiste à extraire l'eau d'une suspension d'argile contenue dans un boudin de dialyse en exerçant une pression osmotique forte grâce à une solution de PEG concentrée (75g/l). La suspension finale, à l'état de gel, est dosée par extrait sec à 105°C et diluée en série pour obtenir une large gamme de suspensions d'argile aux concentrations variées. L'effet du polymère sur la structure des argiles est ensuite évalué au long de l'isotherme pour une concentration en argile de 50g/l. Pour cette étude, les échantillons sont placés dans des capillaires circulaires de 1mm de diamètre scellés afin d'éviter l'évaporation.

Après traitement des données, à savoir soustraction du signal de cuve vide et correction des transmissions, les courbes $I(q)$ pour la Na et la Ca-montmorillonite à 50g/l sont représentées sur la figure 3.11 à titre d'exemple. Dans le cas de la Na-montmorillonite, aucun pic n'est observable aux grands angles contrairement aux observations faites préalablement par DRX sur les échantillons secs. De plus, l'évolution de l'intensité vers les petits angles (petits q) décrit une droite dont la pente est égale à q^{-2} . Cette valeur est associée dans la bibliographie au fait que les particules se présentent sous la forme de feuillets isolés en suspensions du au gonflement cristallin infini de ce type de minéraux [Hight, 1962 ; Norrish, 1954]. Une analyse plus fine de cette courbe montre d'ailleurs aux très grandes distances (petits q) la présence d'un pic de corrélation (335 Å) témoignant des répulsions électrostatiques à grande distance entre particules chargées. L'évolution de ce pic en fonction de la concentration sera discutée par la suite.

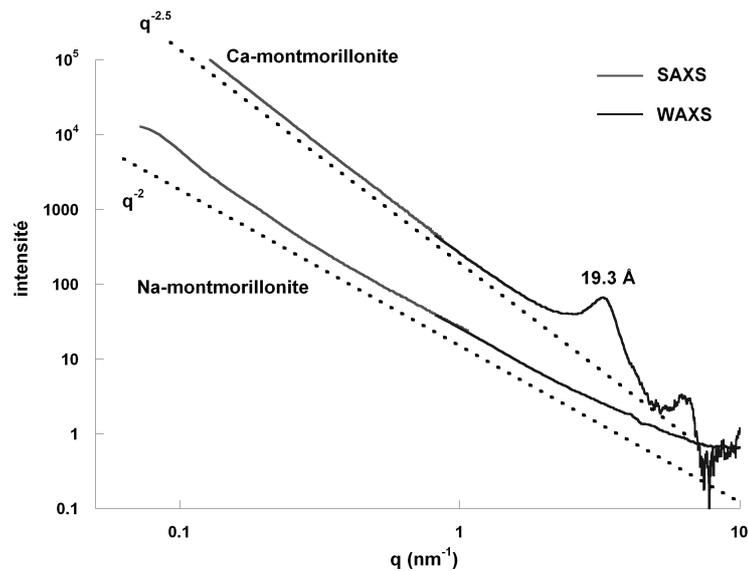


Figure 3.42 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Na et Ca-montmorillonite à 50g/l

L'échange du cation compensateur par l'ion Calcium influence grandement l'allure de la courbe de diffusion de cette argile. On observe d'une part la présence d'un pic de diffusion intense aux grands angles (19.3 Å) attribuable à l'hydratation à trois couches d'eau des feuillets. Cela montre par conséquent qu'en raison de la contribution électrostatique des cations divalents les feuillets sont ici assemblés en paquets [Hight, 1962]. D'autre part, la pente de la courbe de diffusion aux petits angles est égale à -2.5 dans ce cas. L'évolution d'une pente en -2 pour la Na-montmorillonite vers une pente à $q^{-2.5}$ est encore une fois représentatif de l'assemblage en paquet de feuillets de la Ca-montmorillonite. Néanmoins, si cette première valeur de -2 est clairement modélisable et interprétable du fait des facteurs de forme des particules isolées, les valeurs comprises entre -2 et -4 sont sujettes à une interprétation plus délicate. La formation de structure fractale est le plus souvent évoquée pour comprendre ces pentes, les fractales de masse étant associés aux valeurs comprises entre -2 et -3 , les fractales de surface à celles entre -3 et -4 . La présence d'une microporosité dans les agrégats permet également d'expliquer ces valeurs.

L'évolution de l'intensité du signal diffusé pour les illites et kaolinites est représentée sur la figure 3.12 pour des suspensions à 50g/l. Il apparaît tout d'abord que l'on retrouve pour ces deux minéraux ne présentant pas d'interfeuillets hydratables, les deux pics caractéristiques observés en DRX, soit 10.1 Å et 7.2 Å pour l'illite et la kaolinite respectivement. La pente de

la courbe de diffusion aux petits angles est quant à elle de -3 pour l'illite et de -3.2 pour la kaolinite. Comme dans le cas de la Ca-montmorillonite, ces valeurs ne sont pas interprétées pour le moment dans la bibliographie.

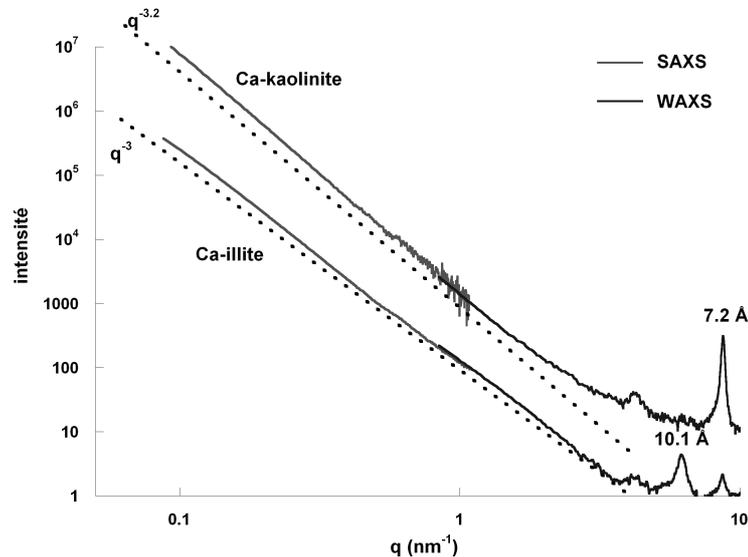


Figure 3.43 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Ca-illite et de Ca-kaolinite à 50g/l

L'évolution de $I(q)$ en fonction de la concentration en argile montre des comportements différents suivant la nature des cations compensateurs. Cela est plus particulièrement le cas pour la Montmorillonite qui suivant qu'elle soit échangée Sodium ou Calcium, ne présente pas les mêmes propriétés d'hydratation. Il apparaît ainsi, comme nous l'avons déjà noté auparavant, que les Ca-montmorillonites sont limitées à un gonflement cristallin à trois couches d'eau alors que les smectites échangées avec des cations monovalents peuvent gonfler à l'infinie. Un pic de diffusion à 19.3 \AA est par conséquent observé quelle que soit la concentration en argile pour la Ca-montmorillonite alors que la Na-montmorillonite révèle un pic de corrélation à grande distance dont la valeur augmente quand la fraction volumique solide diminue.

Un comportement similaire est par ailleurs observable pour la Na-illite présentant, en plus du pic de diffusion caractéristique à 10.1 \AA , des pics de corrélation à grandes distances témoignant des répulsions électrostatiques entre particules. Les Ca-illites ne révèlent quant à elles aucune interaction de ce type. Comparativement, les distances de corrélation entre objets

sont bien plus importantes dans le cas de l'illite que dans celui de la montmorillonite. Cela peut être expliqué par l'assemblage en paquet de feuillets de l'illite, reflété par le pic à 10 Å, diminuant le nombre de particules en suspensions à fraction volumique égale par rapport à la montmorillonite. Une tentative de détermination de l'épaisseur des particules élémentaires a alors été réalisée dans le cas de la Na-montmorillonite suivant les lois de gonflement osmotique [Michot, 2009]. Dans ce contexte le tracé du logarithme de la distance interparticulaire en fonction de logarithme de la fraction volumique décrit une pente en ϕ^{-1} aux plus hautes fractions volumiques caractéristiques d'une loi de gonflement unidirectionnelle (figure 3.13).

La représentation de la distance interparticulaire suivant $1/\phi$ nous permet d'établir, d'après la pente de la droite, l'épaisseur moyenne des particules diffusantes (figure 3.14). Dans le cas de la montmorillonite, nous obtenons une valeur de 8.57 Å soit légèrement plus que le feuillet individuel dont l'épaisseur est de 6.46 Å. L'exfoliation totale des feuillets n'étant jamais atteinte, ce résultat permet de calculer un assemblage moyen de 1.3 feuillets dans ce cas, valeur classiquement obtenue pour des Na-smectites [Moore et Reynolds, 1997 ; Ferrage, 2007]. En revanche, dans le cas de l'illite cette approche donne un résultat largement sous estimé par rapport à l'épaisseur réel des objets diffusant, soit 35 Å contre 300 Å. On peut donc uniquement visualiser les interactions de répulsion délivrant un gonflement isotrope moyen dans la solution sans en déduire de paramètre de taille pour l'objet.

On peut également noter aux fractions volumiques plus faibles un effondrement de la pente de la droite $\log d - \log \phi$ dans le cas de la Na-montmorillonite. Celui est attribuable à la transition d'un gonflement d'origine lamellaire à un gonflement isotrope. Ces propriétés seront abordées plus précisément dans le chapitre suivant de ce manuscrit traitant de la rhéologie et des transitions sol-gel.

La suite de l'analyse des courbes de diffusion est donnée par l'étude de leur pente aux petits angles. On s'aperçoit alors qu'aucune modification n'est visible en fonction de la dilution quelque soit l'argile. Le facteur de forme des particules en suspension ne varie par conséquent pas en fonction de la fraction volumique en argile. Les paramètres de pente et le positionnement des pics de diffusion sont résumés dans le tableau 3.1 pour les différents échantillons analysés.

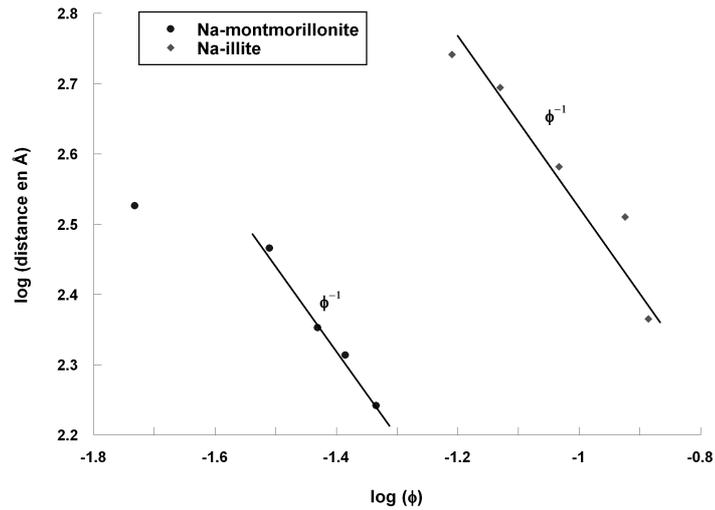


Figure 3.44 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique en argile pour des suspensions de Na-montmorillonite et de Na-illite

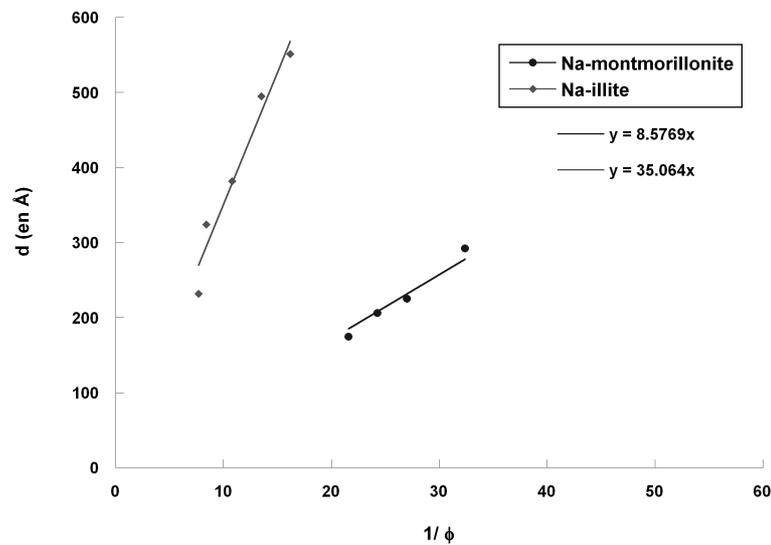


Figure 3.45 : idem figure 3.13 en représentation $d=f(1/\phi)$

L'influence de l'inertage sur la structure des argiles ainsi que la visualisation in situ en suspension de l'intercalation sont étudiés tout au long de l'isotherme pour des suspensions en argile de 50g/l. A titre d'exemple, les courbes de diffusion obtenues pour une concentration en polycation F25 de 12.5% (échange cationique totale) sont représentées sur la figure 3.15 pour une adsorption sur la Na et la Ca-montmorillonite. On peut remarquer tout d'abord que, comme nous l'avons déjà observé en DRX, le F25 s'intercale dans l'interfeuillet. Un pic à 14.6 Å est ainsi trouvé. Nous pouvons également remarquer que cette valeur est identique à

celle mesurée par DRX au laboratoire montrant que l'adsorption de molécule de F25 dans l'interfeuillet empêche le gonflement en milieu aqueux.

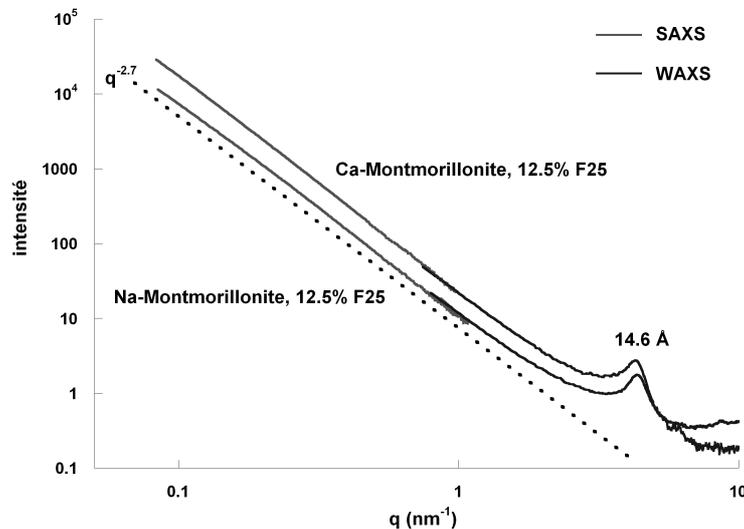


Figure 3.46 : Courbes de diffusion aux grands (WAXS) et petits (SAXS) angles de suspension de Ca et de Na-montmorillonite à 50g/l traitée avec 12.5% de polycation F25

Afin de définir plus précisément l'adsorption, l'évolution des pics de diffusion aux grands angles est suivie pour différents taux de traitement en inertant (figure 3.16). Le tracé des courbes $I \cdot q^x$ en fonction de q où x est égal à la valeur absolue de la pente aux petits angles permet alors de rendre compte finement de ces pics. Comme nous l'avons déjà vu, la Na-montmorillonite non traitée se caractérise par l'absence de pic aux grands angles (figure 3.16 a) alors que la Ca-montmorillonite présente un signal à 19.3 \AA (figure 3.16 b). L'addition d'inertant F25 se traduit par l'apparition du pic à 14.6 \AA caractéristique de l'intercalation de cette molécule dès les faibles ratio polymère / argile. Dans le cas de la smectite calcique, les courbes de WAXS pour les concentrations faibles et intermédiaires (5% et 10%) révèlent la coexistence de feuillets intercalés avec le polycation (14.6 \AA) et de Ca-montmorillonite hydratée à trois couches d'eau (19.3 \AA). Il apparaît alors que certains feuillets sont échangés avant les autres ce qui peut être lié à une hétérogénéité de la charge de surface entre les particules, phénomènes souvent rencontrés dans les échantillons naturels d'argile [Lagaly, 1982 ; Villieras, 1997]. A partir de 12.5%, l'échange cationique étant pratiquement complet, un seul pic subsiste à 14.6 \AA . Aux plus petits q , la pente des courbes $I(q)$ initialement égale à -2 et -2.5 pour la Na et Ca-montmorillonite respectivement évolue vers une valeur de -2.7 témoignant d'une restructuration des smectites traitées.

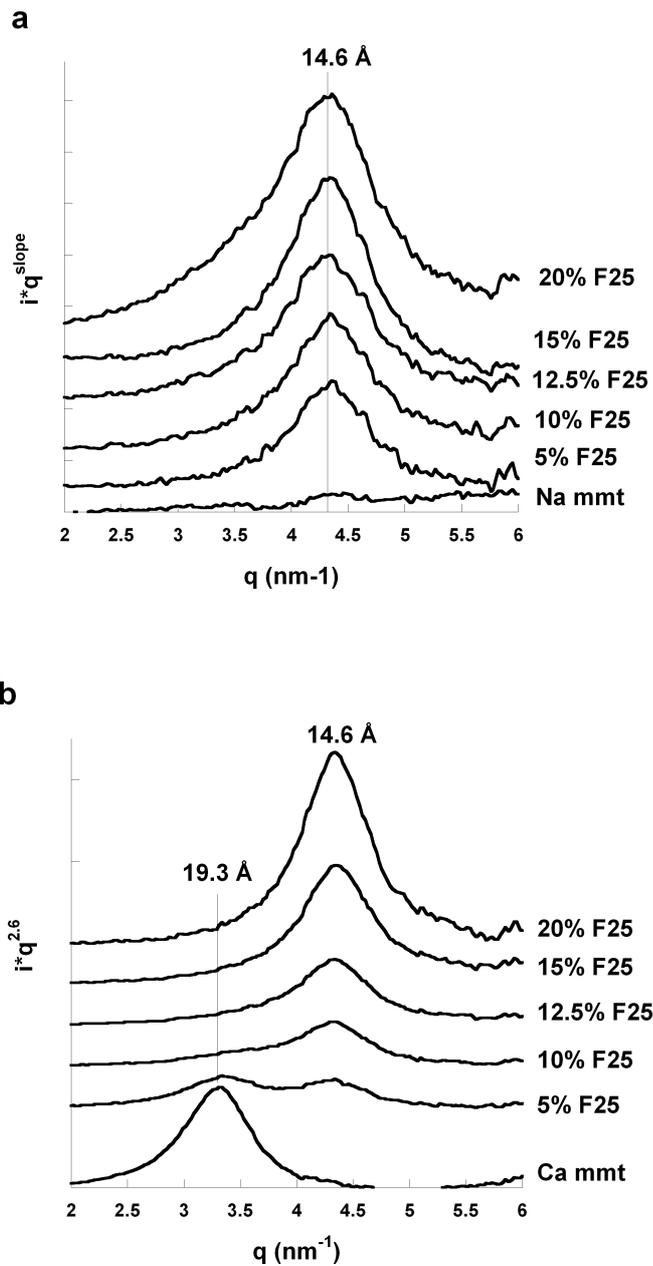


Figure 3.47 : diffusion des rayons X aux grands angles en fonction du ratio polymère F25 / argile pour la Na (a) et Ca-montmorillonite (b)

L'analyse des pics de diffusion aux moyens angles, largeur et intensité, nous renseigne sur la cristallinité des nos échantillons. Par l'intermédiaire de la formule de Scherrer (équation 3.3), il nous est possible de calculer l'épaisseur des cristallites élémentaires et par conséquent le nombre de feuillets agencés dans les particules élémentaires. L'équation de Scherrer peut s'écrire suivant :

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\omega \cdot \cos \theta} \quad (\text{équation 3.3})$$

où d est la taille de la cristallite, λ la longueur d'onde du rayonnement monochromatique soit 0.15nm dans notre cas, θ l'angle de diffusion de la réflexion de Bragg considérée, ω la largeur du pic à mi-hauteur en échelle 2θ et K une constante associée à la forme du pic, dépendante de facteurs comme la géométrie et la forme des cristallites, dont la valeur est généralement admise égale à 0.89.

Par cette méthode, la détermination de la cristallinité des particules élémentaires de Ca-montmorillonite au travers du pic à 19.3 Å montre que l'épaisseur de la cristallite est en moyenne, sur l'ensemble des échantillons mesurés, de 172 Å (tableau 3.1). Prenant en compte la distance d_{001} à 19.3 Å, le nombre moyen de feuillets agencés est donc de 8.9. Ces résultats montrent une très bonne corrélation avec ceux obtenus en MET haute résolution révélant un agencement de 13 feuillets. Dans ce cas, cette valeur avait été mesurée au centre de la particule et surestimée donc l'épaisseur moyenne des cristallites. Nous pouvons donc en conclure que la technique employée ici pour évaluer le stacking des particules d'argile donne des résultats valables.

L'adsorption du polycation F25 sur les montmorillonites modifie la structure des particules élémentaires d'argile. Ceci a d'abord été mis en évidence par le changement de pente des courbes de diffusion aux petits angles ainsi que par la restructuration de l'interfeuille à 14.6 Å. L'analyse suivant Scherrer de ce pic confirme cette information. On observe en effet une augmentation du nombre moyen de feuillets par particule de 8.9 à 12.2 lors de l'adsorption du F25 sur la Ca-montmorillonite. De même, dans les suspensions de Na-montmorillonite se présentant initialement sous la forme de feuillets isolés, l'addition de l'inertant provoque une structuration des particules d'argile par paquet de 10.2 feuillets. De ce fait, il est visible que le polycation F25 utilisé comme inertant possède d'une part une affinité forte pour les argiles et d'autre part des propriétés de structuration.

	penne	pic d_{001} (Å)	pics corélation grandes distances	épaisseur moyenne particules (Å)	nbre moyen de feuillets par particule
Ca-montmorillonite	-2.5	19.3	non	172	8.9
Na-montmorillonite	-2	-	oui	-	-
F25-montmorillonite	-2.7	14.6	non	*Ca: 178 ; *Na: 149	*Ca: 12.2 ; *Na: 10.2
Ca-illite	-3	10.1	non	312	30.9
Na-illite	-3	10.1	oui	298	29.5
F25-illite	-3	10.1	non	286	28.3
Ca-kaolinite	-3.2	7.2	non	498	69.1
Na-kaolinite	-3.2	7.2	non	477	66.2
F25-kaolinite	-3.2	7.2	non	502	69.7

Tableau 3.6 : récapitulatif des différents paramètres obtenus par SAXS-WAXS pour les différentes argiles étudiées (* nature du cation compensateur avant adsorption du F25)

L'évaluation de l'épaisseur des particules de kaolinite et d'illite grâce au pic à 7.2 Å et 10.1 Å permet de calculer un nombre moyen de feuillets assemblés par particule de 68 et 30 respectivement, ce qui est encore une fois en accord avec les données MET. L'adsorption du F25 sur ces argiles n'a aucune influence quant à leur structure à l'échelle du feuillet et de l'agrégat contrairement aux observations réalisées sur la montmorillonite.

1-5-f Spectroscopie Infrarouge

Les échantillons obtenus après adsorption de l'inertant F25 pour différentes concentrations en polymère sont analysés par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse afin d'apprendre des informations complémentaires sur la conformation de la molécule adsorbée. Nous présenterons ici les spectres réalisés sur la Na-montmorillonite uniquement, les spectres de la Ca-montmorillonite décrivant des caractéristiques similaires. L'adsorption sur les illites sera discutée par la suite. L'adsorption étant trop faible en quantité sur les kaolinites, elle ne nous permet pas d'établir une analyse propre sur ce minéral.

En se reportant au spectre IR du F25 caractérisé dans le chapitre 2 de ce manuscrit, il est possible de suivre son évolution au cours de l'adsorption. Dans un premier temps, la figure 3.17 représente les spectres DRIFT de la Na-montmorillonite traitée par l'inertant F25 à différentes concentrations. Comme précisé dans la partie protocole de ce chapitre, ces argiles se présentent en poudre et ont été obtenues après plusieurs lavages successifs dans l'eau

distillée du culot de centrifugation des isothermes afin d'enlever le polymère non adsorbé. Séchés à 105°C puis broyés dans un mortier en agathe, ces minéraux traités sont ensuite analysés par spectroscopie. Il apparaît que le polycation adsorbé est nettement visible sur ces spectres. On peut notamment observer l'apparition aux environs de 1475 cm^{-1} (vibration de déformation $\delta_{\text{C-H}}$) et entre 2800 et 3050 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique et antisymétrique $\nu_{\text{C-H}}$) des bandes d'absorption des groupement méthyles et méthylènes. Ces signaux deviennent de plus en plus intense pour les dosages en polycation élevés témoignant de l'adsorption.

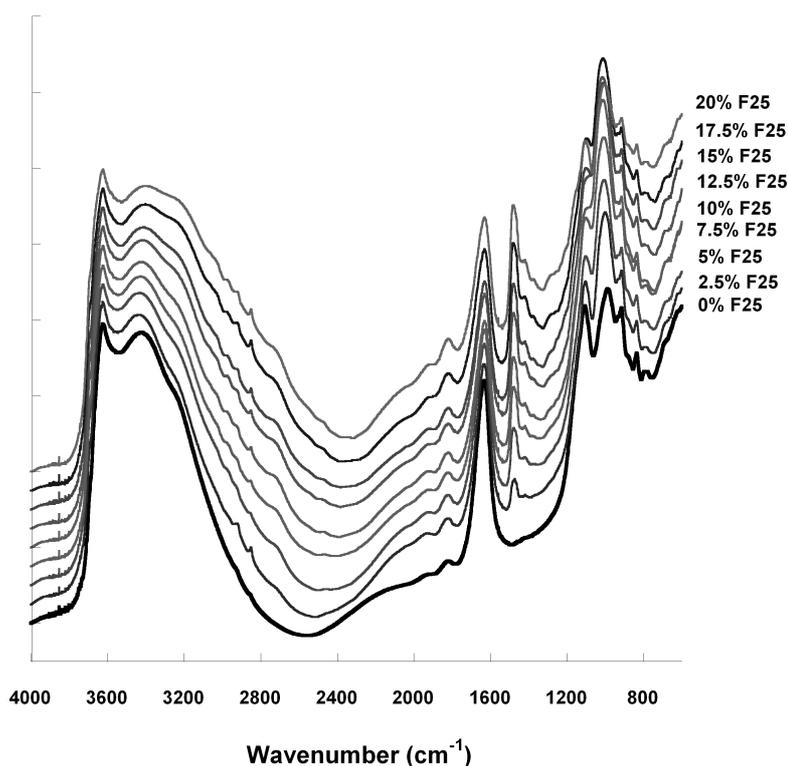


Figure 3.48 : Spectres DRIFT de la Na-montmorillonite en fonction de la quantité de F25 introduit (en % de polymère introduit /masse d'argile)

Une analyse plus fine de ces spectres est obtenue après soustraction du signal de l'argile (figure 3.18). Pour cela, prenant pour référence la bande d'absorption intense de la vibration d'élongation de l'hydroxyle structural de la montmorillonite ($\nu_{\text{Al-Al-OH}}$ 3620 cm^{-1}), les courbes sont normalisées en intensité. Ce pic a été choisi pour la normalisation comme étant invariable suivant le degré d'hydratation de l'argile. Les bandes d'absorption correspondant au polymère adsorbé apparaissent clairement dans cette représentation pour les différentes quantités de polymères introduites. L'intensité de ces bandes augmente par ailleurs pour les taux de traitements croissants comme nous l'avons déjà remarqué précédemment.

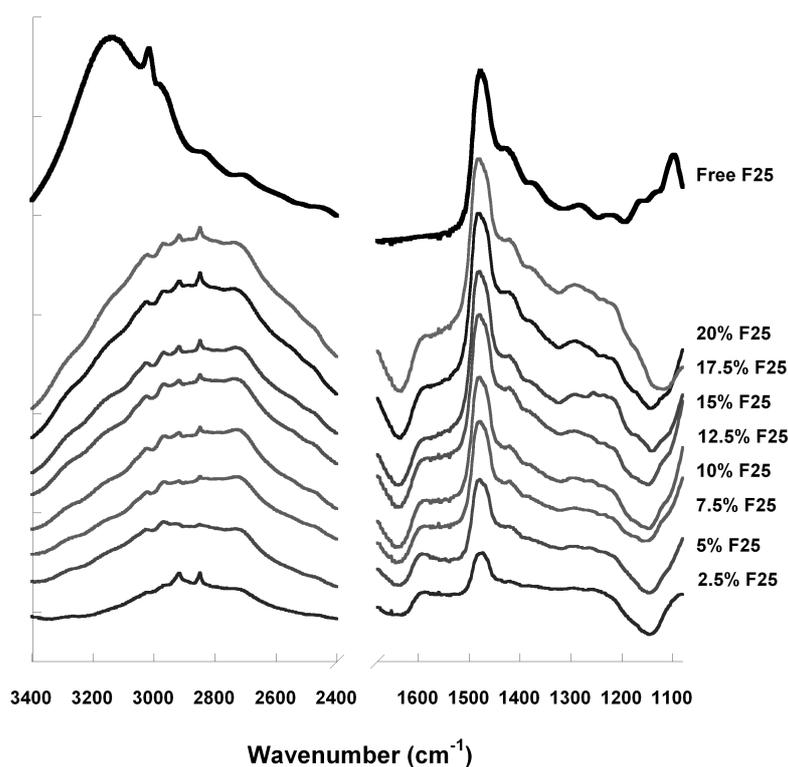


Figure 3.49 : Evolution des spectres DRIFT du polycation F25 adsorbé sur la Na-montmorillonite pour différents taux de traitement (en % de polymère introduit /masse d'argile) et spectre FTIR-ATR du polymère non adsorbé (Free F25)

Plus en détails les bandes d'absorption attribuées aux groupements méthyles et méthylènes (δ_{C-H} et ν_{C-H}) ne sont pas affectées par l'adsorption et permettent de valider la qualité de la soustraction. L'aire de la bande d'absorption la plus intense détectée à 1480 cm^{-1} est alors comparée aux valeurs d'adsorption déterminées dans les isothermes révélant une très bonne corrélation entre ces deux données (figure 3.19). Les autres bandes attribuées au polymère sont déplacées durant l'adsorption.

Le changement le plus spectaculaire est celui opéré sur la bande d'absorption ν_{O-H} de la fonction alcool observable à 3130 cm^{-1} dont l'intensité décroît fortement sur les spectres IR de la molécule adsorbée sans toutefois disparaître. Une première interprétation a alors consisté à soupçonner une dégradation de cette fonction durant l'adsorption. Cependant aucune bande susceptible de valider cette hypothèse, telle qu'une bande de vibration caractéristique d'une fonction C=O ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) ou C-O ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), n'est présente dans le spectre infrarouge.

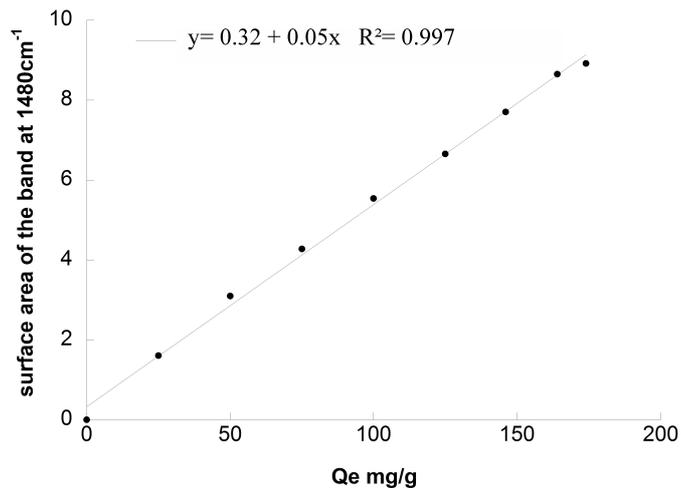


Figure 3.50 : Corrélation entre l'aire de la bande d'absorption à 1480 cm⁻¹ déterminée d'après la figure 3.18 et la quantité de F25 adsorbée déterminée d'après la figure 3.3

Par conséquent, l'interprétation la plus plausible pour expliquer ce phénomène est la diminution de la liberté de mouvement de la fonction alcool résultant de l'adsorption dans l'espace restreint de l'interfeuillet. Confirmant cette hypothèse, l'analyse des spectres IR du polycation adsorbé sur les illites montre une décroissance moins prononcée du signal de l'alcool lié à l'absence d'interfeuillet (figure 3.20). En parallèle à ces changements observés à 3130cm⁻¹, des modifications significatives ont également lieu à 1093 cm⁻¹ où le signal ν_{C-O} est déplacé vers les nombres d'onde plus bas (1035 cm⁻¹) dans le cas de la montmorillonite.

Alors que le signal des groupements méthyles et méthylènes reste inchangé durant l'adsorption, quelques variations peuvent toutefois être observées dans la fenêtre spectrale correspondant à la région des vibrations d'élongation des liaisons C-H. Ainsi, une bande d'absorption à 2916 cm⁻¹ apparaît attribuable à des changements de conformation importants du polymère adsorbé dans le cas de la montmorillonite. Cette bande d'absorption est mise en évidence dans différentes études traitant de l'adsorption de composés cationiques comme le HDTMA (HexaDecylTriméthylAmmonium bromure) sur les montmorillonites [Venkataraman, 2001 ; Li, 2003 ; Hongping, 2004]. Dans ces publications, l'apparition de cette bande durant l'adsorption est expliquée par un état de conformation très rigide des chaînes alkyls de ces molécules lorsque l'intercalation en bicouche s'opère. Dans notre cas, cette bande d'absorption est observée dès les niveaux de traitement les plus faibles témoignant que, de par la nature polymère de l'inertant, l'adsorption sur des sites multiples oblige la

molécule à adopter une conformation définie restreignant sa liberté de mouvement. Cette conformation « aplatie » est du reste confirmée d'une part du fait de l'échange cationique dans un rapport 1 :1 suggérant une proximité du polymère à la surface ainsi que par la distance basale faible de 14.6 Å mesurée sur les F25-montmorillonites. En comparaison, aucune bande à 2916 cm^{-1} n'est observée dans le cas de l'illite révélant encore une fois que le confinement dans l'interfeuille des montmorillonites induit une reconformation importante du polycation.

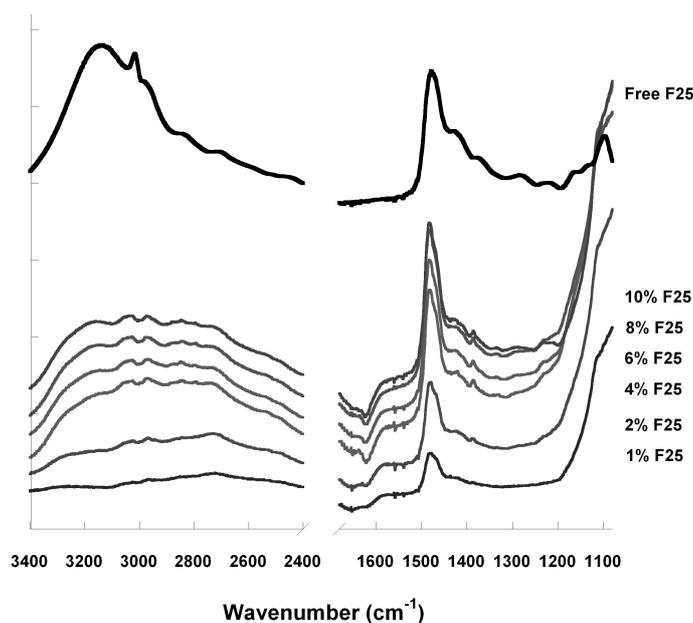


Figure 3.51 : Evolution des spectres DRIFT du polycation F25 adsorbé sur la Na-illite pour différents taux de traitement (en % de polymère introduit / masse d'argile)

Alors que la majorité des bandes d'absorption apparaissent en positif sur les spectres soustraits de l'argile, un signal négatif est clairement visible à 1635 cm^{-1} témoignant de sa diminution durant l'adsorption (figure 3.21). Cette bande est attribuée aux vibrations de déformation de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. Ainsi, la diminution de ce signal peut être interprété comme le résultat de l'échange des cations compensateurs par les molécules inertantes adsorbées. L'évolution de l'intensité de ce signal après soustraction d'une ligne de base en fonction du ratio polymère F25 introduit / argile est représentée sur la figure 3.22). On peut y découvrir deux régimes clairement distincts. Tout d'abord, pour les quantités de polycation introduit inférieures à 12.5%, on observe une décroissance linéaire de l'intensité de la bande d'absorption à 1635 cm^{-1} suivie, pour les plus fortes concentrations par un plateau. Cette évolution peut être alors comparée à la courbe d'échange de cation

représentée dans la figure 3.8 et montre une corrélation parfaite entre ces deux résultats. La perte d'eau observée est ainsi directement attribuable du fait de l'échange cationique.

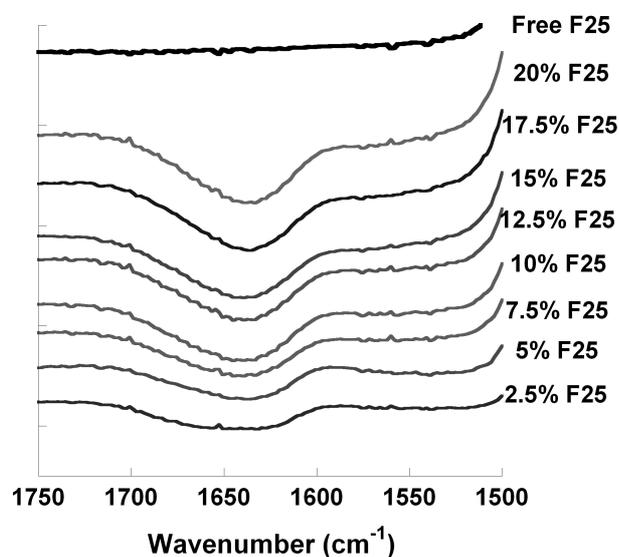


Figure 3.52 : idem à la figure 3.18 entre 1500 et 1750 cm^{-1}

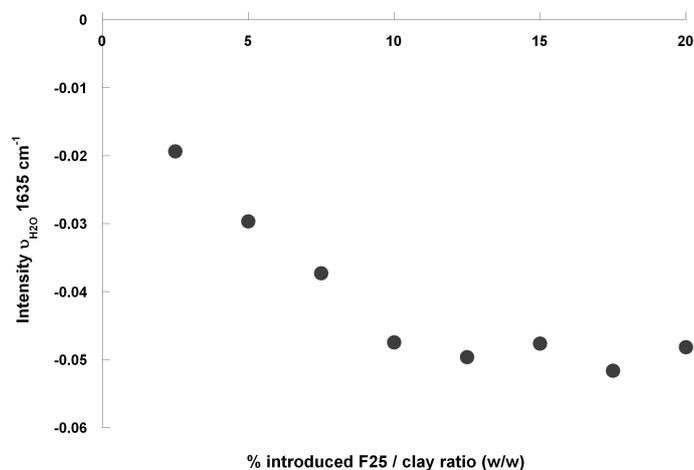


Figure 3.53 : évolution de l'intensité de la bande d'absorption à 1635 cm^{-1} en fonction de la concentration en F25 initiale

I-5-g Mobilité électrophorétique

L'adsorption procédant par échange cationique, l'évolution de la mobilité des différentes argiles a été étudiée en fonction de la quantité de polymère adsorbé à leur surface à pH naturel (figure 3.23). Le niveau d'adsorption est alors exprimé en % de la CEC des argiles.

Indépendamment de la nature des argiles, il apparaît que le potentiel zeta déterminé d'après les valeurs de mobilité électrophorétique décroît en valeur absolue lors de l'adsorption du polycation. Ainsi, pour une valeur initialement négative, la valeur du potentiel zeta atteint zéro lorsque la quantité adsorbée s'approche de la CEC de l'argile, confirmant encore une fois le processus d'échange cationique. L'adsorption au delà de la CEC conduit à une inversion de la charge de la particule qui devient positive. Cette inversion de charge peut alors être attribuée aux charges de l'inertant excédentaires contenues dans des boucles ou des segments de polymère non adsorbé. Pour les niveaux d'adsorption plus faibles, l'échange 1 :1 indique que toutes les charges du polymères sont compensées et qu'il adopte donc une configuration aplatie sur les surfaces les argileuses. Lorsque la charge de surface des argiles devient inférieure à la charge globale du polymère en solution, une partie des chaînes polymères reste alors non adsorbées en solution comme expliqué précédemment. On observe alors une inversion de la charge de la particule. A partir d'un certain taux de recouvrement, l'adsorption supplémentaire de polymère est limitée alors par des effets stériques et/ou de répulsion électrostatique expliquant ainsi le plateau d'adsorption observé aux concentrations en polycation les plus élevées.

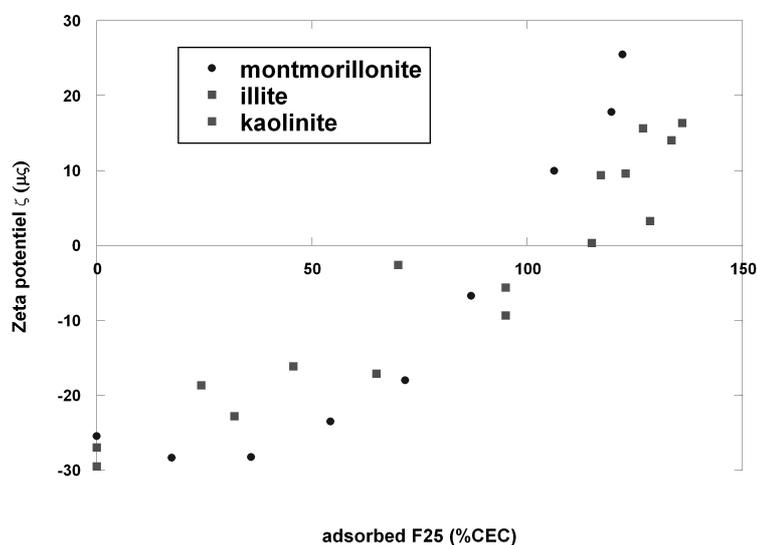


Figure 3.54 : Evolution du potentiel zeta ξ (en mV) en fonction de la quantité de F25 adsorbé (% CEC) pour la Ca-montmorillonite, Ca-illite et Ca-kaolinite

I-5-h Tests de Flocculation

Lorsqu'on réalise l'isotherme d'adsorption du F25, on observe de manière quasi immédiate la formation de floccs lors de l'ajout du polymère aux suspensions d'argile (figure 3.24). Macroscopiquement, il apparaît tout d'abord pour les plus faibles ajouts en polymère une flocculation importante suivi, aux concentrations plus élevées par une défloculation.

Les propriétés de flocculation des argile par le polycation F25 sont étudiées plus en détail au long de l'isotherme pour nos différents échantillons. Pour cela, 100ml de solution à 2g/l de chacune des argiles ont été préparés avec une quantité croissante d'inertant introduit. Les suspensions sont ensuite laissées sous agitation pendant une heure, temps suffisamment long pour établir l'équilibre d'adsorption. Après dix minutes de repos, les 20 ml supérieurs de chaque suspension sont analysés au moyen d'un turbidimètre Hach 2100P permettant d'établir la mesure de la turbidité résiduelle caractérisant l'importance des phénomènes de flocculation dans ces systèmes.

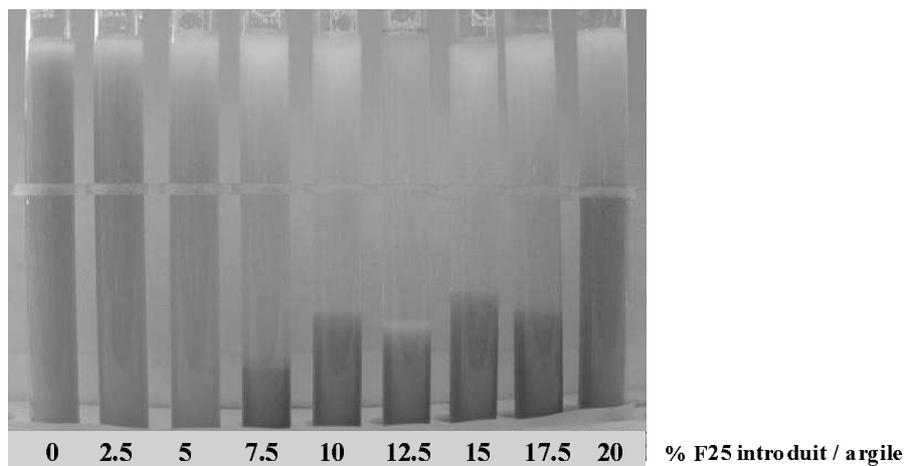


Figure 3.55 : Photo d'une suspension de Ca-montmorillonite (10g/L) en fonction de la quantité d'inertant introduit

Les résultats des tests de flocculation réalisés pour les 6 échantillons de l'étude sont représentés sur la figure 3.25 exprimant la turbidité résiduelle (en % de la turbidité initiale) en fonction de la concentration en polymère introduit. La forme générale des courbes montre pour les faibles concentrations en argile un phénomène de flocculation important suivi aux plus forts taux de traitement par une défloculation. Pour les concentrations intermédiaires, la

turbidité résiduelle approche la valeur de zéro. Cette évolution est similaire pour toutes les argiles dans leur gamme respective de traitement en inertant et ne dépend pas du cation compensateur. Les conditions optimales de floculation (OFC) déterminées pour les valeurs les plus faibles de turbidité résiduelle sont de 12.5% F25 introduit / masse d'argile dans le cas des montmorillonite, 3% dans celui des illites et 1% pour les kaolinites. Ces valeurs peuvent alors être comparées à celles correspondant à l'échange cationique total lors de l'adsorption du polycation à la surface des argiles.

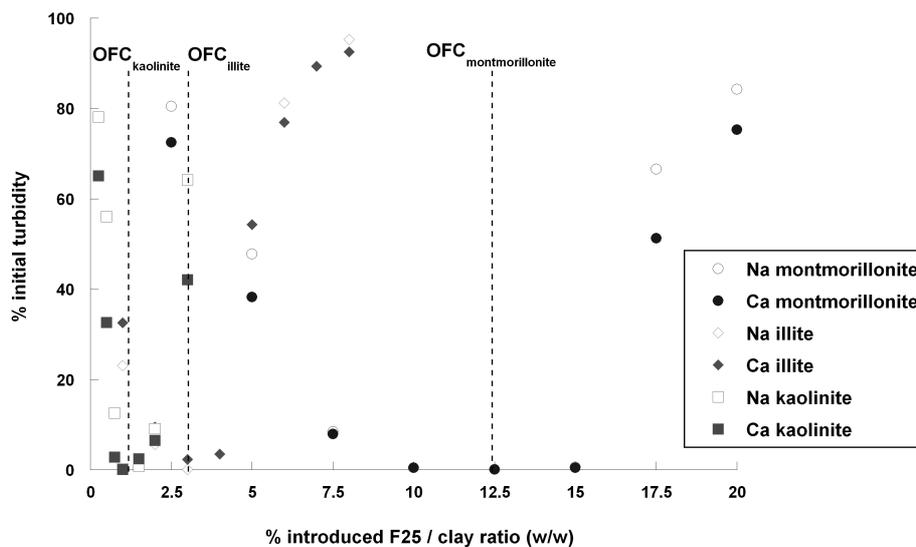


Figure 3.56 : Turbidité résiduelle (exprimée en % de la turbidité initiale) de suspensions à 2 g/l d'argile en fonction de la concentration en inertant (en % F25 introduit / argile)

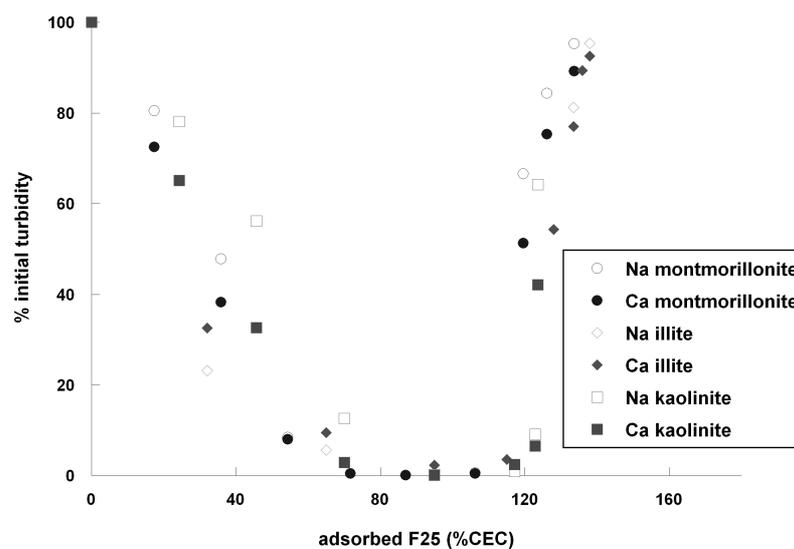


Figure 3.57 : idem figure 3.27 en fonction de la quantité de F25 adsorbée (en % de la CEC)

Afin d'avoir un outil de comparaison plus fin entre les courbes d'adsorption et de floculation, il est plus pertinent de tracer le graphique précédent en fonction de la quantité de polymère adsorbé exprimée en % de la CEC (figure 3.26). Sur cette représentation il apparaît que les courbes des différentes argiles sont parfaitement superposées et que l'optimum de floculation est compris entre 70 et 110 % de F25 adsorbé / CEC. Ces résultats sont en parfait accord avec les données de mobilités électrophorétiques obtenues précédemment. On peut noter également que les valeurs les plus faibles de turbidité correspondent à des valeurs de potentiel zeta comprises entre +10 et -10mV, données entrants dans la gamme classiquement attribuable à la zone de floculation en sciences des colloïdes et en traitement de l'eau. De fait, la floculation des particules d'argiles par le polycation F25 est majoritairement due à un mécanisme électrostatique et non pas, comme c'est le cas pour d'autres flocculants (ex. : acide humique), à des phénomènes de pontages intermoléculaire entre composés adsorbés.

I-5-i Réversibilité

Dans les applications d'inertage des sables, la réversibilité de l'adsorption est une notion primordiale à appréhender pour juger de sa qualité. En effet, le traitement est effectué en carrières bien avant l'incorporation des granulats dans le béton. Les sables étant stockés à l'air libre et donc sujets aux intempéries, l'adsorption de l'inertant doit être garantie dans le temps comme en conditions de lessivage par les pluies. La même question se pose lors en condition d'usage dans les bétons où l'inertant doit dans ce cas rester adsorbé pour empêcher la consommation des plastifiants par les argiles. Pour toutes ces raisons, l'étude de la réversibilité de l'adsorption, ou plutôt de son irréversibilité, est un paramètre important à étudier. Pour cela, nous avons mesuré la quantité de polycation F25 désorbé dans les différents environnements pouvant se présenter à l'argile : NaCl 0.1M, CaCl₂ 0.1M, NaOH 0.01M et CaOH₂ 0.01M. Les argiles traitées, lavées et broyées sont redispersées dans une solution aux conditions désirées puis, après un temps d'agitation de 2h, sont centrifugées et le surnageant dosé par COT pour déterminer la désorption. Le fait qu'il n'y ait pas de désorption lors des lavages à l'eau distillée est par ailleurs déjà confirmé par la corrélation entre les mesures d'adsorption réalisées dans les isothermes et l'évolution de la bande d'absorption IR du polymère à 1480 cm⁻¹ sur les argiles traitées (figure 3.19). Les résultats de ces tests de désorption montrent que la concentration en polymère dans les surnageants est très faibles (quelques ppm). Ce résultats confirment les résultats classiquement trouvés dans la

bibliographie témoignant de l'irréversibilité de l'adsorption des amines quaternisées sur les argiles. De plus, comme l'ont montrées les mesures de CEC à la cobalthexamine sur les argiles traitées, l'affinité de ce genre de produit est telle que son adsorption est préférentielle par rapport à d'autres composés sondes pour ce genre de surface.

I-5-j Rapport liquide / solide (E/S)

Dans le cadre de cette étude, nous avons procédé à la mesure de l'adsorption à différents rapports liquide sur solide (E/S) afin de d'établir l'influence de ce paramètre sur les propriétés d'adsorption. Plus spécifiquement, l'observation dans un contexte industriel d'une nocivité accrue des argiles dans les sables préalablement humides pose un réel questionnement quant à l'influence de l'état de l'argile dans le traitement d'inertage. L'influence de l'état de dispersion de l'argile en suspension est ainsi un paramètre important à étudier dans cette problématique.

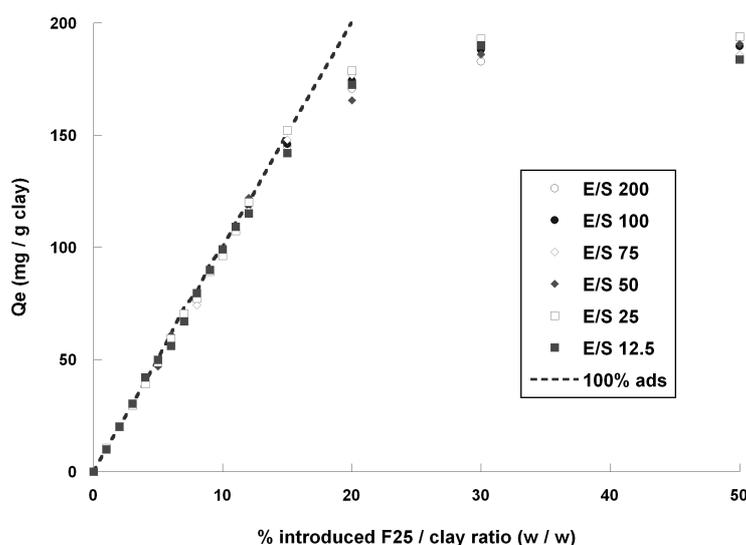


Figure 3.58 : Adsorption du Polycation F25 sur la Na-Montmorillonite pour différents rapports liquide sur solide (E/S)

Afin de tester ce paramètre, nous avons réalisé les courbes d'adsorption à différents rapports E/S d'une part avec des argiles préalablement dispersées, c'est à dire en suspensions, telle que précédemment et d'autre part avec des argiles sous forme de poudre (figure 3.27). Les résultats de ces expérimentations font apparaître quelles que soient les conditions d'introduction de l'argile (poudre ou prédispensée) ou le rapport E/S, les courbes d'adsorption

ne présentent aucune variation. On peut par conséquent en conclure que le polymère F25 accède facilement aux surfaces argileuses, y compris dans le cas d'amas de particules mal dispersées. Ces résultats sont en accord avec les observations classiquement établies dans de nombreuses publications mettant en évidence l'adsorption des composés cationiques dans des mélanges à sec. De ce fait, les problèmes rencontrés liés à l'humidité des systèmes sables argiles ne proviennent pas de phénomènes d'adsorption. L'influence de la dispersion et de la structure des argiles sur les propriétés globales de ce matériau sont dans ce cas des paramètres plus relevant pour comprendre le rôle de l'humidité. Ces aspects seront par ailleurs traités plus en détail dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

I-5-k Conclusions

Suite aux différentes analyses établies précédemment, il apparaît que l'inertant F25 utilisé pour neutraliser les argiles présentes dans les sables de carrières possède d'une part une affinité forte pour les surfaces argileuses et d'autre part des capacités de structuration importantes à l'échelle du feuillet et de l'agrégat. Il a pu tout d'abord être démontré que l'adsorption de ce polymère procède exclusivement par un échange des cations compensateurs de par sa charge positive. Cet échange, du fait des mécanismes d'adsorption de molécules comme l'éthylène glycol, peut expliquer l'efficacité du F25 à éviter l'adsorption des PCP, superplastifiant des bétons. Cette compétition sera étudiée dans la suite de ce manuscrit. En parallèle, les propriétés structurantes et flocculantes de l'inertant ont également été mises en évidence pour les différentes argiles au long de l'isotherme. Considérant les difficultés de compréhension du taux de traitement industriel en comparaison des isothermes obtenues, ces propriétés de structures seront également discutées par la suite.

I-6 Adsorption d'un polycation à pH basique

Du fait des conditions de pH rencontrées dans les bétons, la stabilité de l'adsorption aux pH basiques est un point important à contrôler. Il est de plus intéressant de comprendre l'adsorption à ce pH pour optimiser le traitement d'inertage industriellement utilisé. Celui ci, pour le moment réalisé en carrière, peut également être envisagé lors de la préparation du béton en centrale, en co-addition avec les plastifiants. Cette dernière solution présenterait

notamment des avantages de coût et de process, permettant une application au cas par cas entre les bétons destinés aux applications techniques fortement adjuvantés et les bétons classiques à faible adjuvantage. Il est par conséquent de premier intérêt de valider le bon fonctionnement de l'inertage dans ces conditions et notamment que l'adsorption du polycation ne soit pas gênée aux pH basiques.

Les caractérisations préliminaires présentées dans le chapitre 2 ont toutefois mis en lumière l'instabilité de ce polymère aux pH basiques. Sa charge est plus particulièrement sensible à ces conditions puisqu'on observe une diminution de celle-ci de près des deux tiers entre pH 9 et pH 12.5. La présence d'une fonction acido-basique déterminée par titrage à la soude suggère une déprotonation de la fonction alcool présente dans ce polymère. Du fait de ces variations de structure, les propriétés d'adsorption aux pH élevés de l'inertant peuvent être bouleversées. Il est par conséquent nécessaire de caractériser l'adsorption aux pH basiques.

I-6-a Protocole

Compte tenu des mesures préliminaires de stabilité réalisées sur le polymère F25 révélant une diminution importante de la charge aux pH basiques, l'adsorption de ce composé sur les argiles a été étudiée dans des solutions de soude et de chaux à pH 11.5. L'échange cationique, mécanisme majeur de l'adsorption de cette molécule, a été plus particulièrement évalué dans ces conditions. Cette analyse nécessitant une mesure fiable de la concentration en cations échangés dans la solution, les expériences d'adsorption ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'azote, c'est à dire sans oxygène ni dioxyde de carbone. Ces précautions ont pour but d'éviter les réactions de carbonatation des ions calcium en présence de CO₂ dissous dans la solution. L'eau distillée utilisée pour ces expériences est préalablement chauffée à 100°C pendant une heure puis refroidie sous bullage d'azote afin d'éliminer les gaz dissous [Guillaume, 2002].

Comme précédemment, les mesures d'adsorption ont été réalisées en boîte à gants par ajout des différents composants au pH voulu (pH 11.5 par ajout de soude ou de chaux) directement dans des tubes de centrifugation. Afin d'étudier l'échange cationique, l'adsorption sur les argiles sodiques est effectuée dans la chaux et l'étude des argiles calciques dans la soude. Les mélanges sont gardés sous agitation en boîte à gants pendant deux heures

puis centrifugés. Afin de limiter le temps de contact des échantillons avec l'atmosphère, les centrifugations sont effectuées sous vide à 46250 g pendant 45 minutes puis les tubes sont réintroduits en boîte à gants pour permettre le prélèvement du surnageant. Celui-ci est alors neutralisé à l'acide chlorhydrique dilué permettant par la suite l'analyse des échantillons sous atmosphère réelle.

I-6-b Mesure d'adsorption

La quantité de polymère adsorbé par g d'argile à pH 11.5 est représentée sur les figures 3.28 a et b pour les argiles calciques dans la soude et les minéraux sodiques dans la chaux respectivement. Les courbes d'adsorption obtenues à ces pH présentent un profil similaire à celles rencontrées plus tôt dans ce manuscrit pour un pH de 8-8.5. Elle se caractérisent tout d'abord par une affinité très forte entre adsorbant et inertant aux taux de traitement les plus bas suivi d'un plateau d'adsorption aux concentrations en inertant plus fortes. Une augmentation importante de l'adsorption est toutefois observée en comparaison aux mesures effectuées au pH naturel des suspensions d'argiles. Le plateau d'adsorption est ainsi de 213 et 225 mg/g respectivement pour la Ca-montmorillonite et la Na-montmorillonite, de 73 mg/g pour les illites et de 20 mg/g pour les kaolinites. Ces courbes montrent également une augmentation du dosage en inertant nécessaire pour atteindre le plateau d'adsorption. La quantité de polymère introduite est alors de 5% F25 par rapport à la masse d'argile pour la kaolinite, 10% pour l'illite et 30% pour la montmorillonite.

Il apparaît ainsi que les variations enregistrées sur la structure et la charge du polycation F25 ont un impact sur ses capacités d'adsorption. Toutefois, contrairement aux prévisions auxquelles la perte de charge de ce polymère nous laisser en droit de penser, l'adsorption du F25 se trouve augmentée aux pH basiques. Cette augmentation peut être expliquée par deux hypothèses. Il est tout d'abord possible que l'adsorption par échange cationique opère pour un polycation de charge moindre. Dans ce cas, le nombre de site de surface à compenser étant toujours le même, une quantité plus importante de polycation peut être adsorbée. Dans le deuxième cas, un mécanisme d'adsorption autre que l'échange cationique peut intervenir permettant une adsorption plus conséquente. Ces deux cas seront vérifiés par les expérimentations complémentaires qui suivent et notamment la visualisation de l'échange cationique et de la charge de surface.

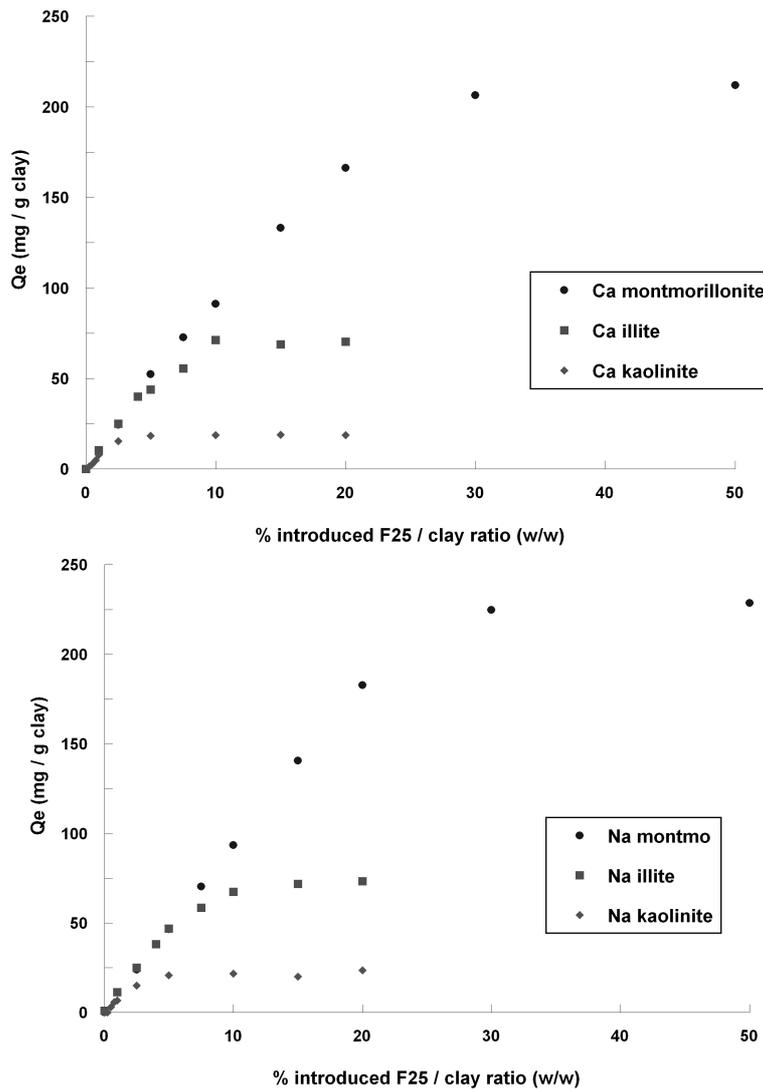


Figure 3.59 : Adsorption du polycation F25 sur la (a) Ca-montmorillonite, illite et kaolinite en fonction de la quantité d’inertant introduite (pH 11.5 par NaOH, 10g/l d’argile) (b) Na-montmorillonite, illite et kaolinite en fonction de la quantité d’inertant introduite (pH 11.5 par Ca(OH)₂, 10g/l d’argile)

I-6-c Echange cationique

L’échange des cations calcium pendant l’adsorption du polycation F25 dans des conditions de pH 11.5 ajustées par la soude est représenté sur la figure 3.29 dans le cas de la Ca-montmorillonite. A ce pH, la concentration en NaOH qui est approximativement de 3mM induit un échange cationique faible mais non négligeable entre Sodium de la solution et

Calcium à la surface de l'argile. Cet échange peut être évalué à environ 7% de la CEC de l'argile d'après ces mesures, pour une valeur de 0 % F25 introduit / argile.

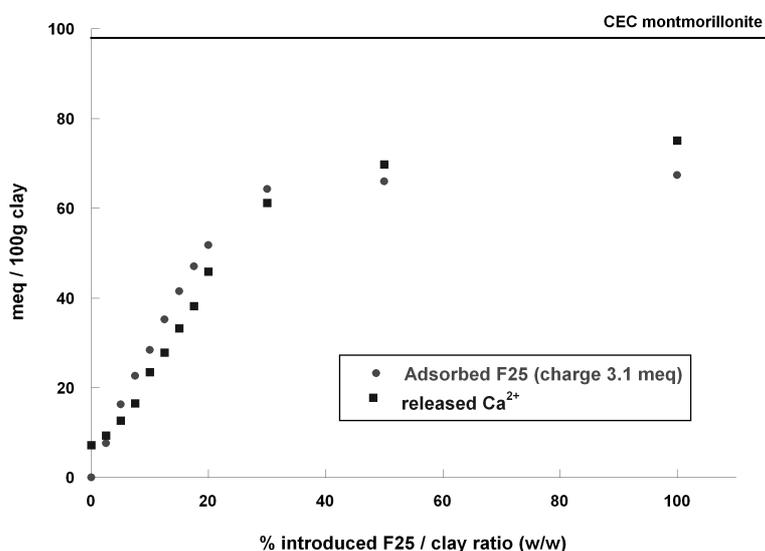


Figure 3.60 : Evolution de la quantité de Ca²⁺ échangée durant l'adsorption du polycation F25 sur la Ca-montmorillonite (pH 11.5 ajusté à la soude, 10g/l argile)

Lors de l'addition d'inertant, l'échange de cation se caractérise par une libération d'ions calcium dans la solution toutefois bien moins importante qu'au pH naturel de la suspension. La courbe d'échange des ions calcium croit d'abord linéairement pour les faibles concentrations en inertant puis atteint un plateau à partir de 30 % F25 introduit. La valeur de ce plateau, contrairement aux résultats obtenues à pH 8.5, est de 70 % de la valeur de CEC de l'argile, témoignant que l'échange cationique n'est pas total dans ce cas. A titre de comparaison, les courbes d'adsorption en charge du F25 sur la Ca-montmorillonite sont calculées prenant compte de la valeur de cationicité du F25 mesurée à pH 11.5 par dosage au SDS et titrage acido-basique (soit 3.1 meq). Une concordance parfaite peut être observée entre ces deux courbes. On peut donc en conclure un échange 1 :1 du cation compensateur par les charges du polymère comme nous l'avions précédemment noté à pH 8. Pour les concentrations les plus fortes en inertant, la présence d'un plateau à 70 % de la CEC pour les cations échangés s'accompagne également par un plateau d'adsorption correspondant à la même quantité de charges cationiques adsorbée confirmant que l'échange dans un rapport 1 :1 est l'unique processus d'adsorption de ce polymère. Cette saturation de l'adsorption pour des valeurs éloignées de la CEC peut alors être interprétée par un possible encombrement stérique

à la surface de l'argile ou encore un effet de répulsion électrostatique du aux charges de F25 non adsorbées si la dégradation de la charge du F25 est due à la formation d'un zwitterion.

Compte tenu de l'évolution de la charge du polycation F25 vers les pH plus élevés (12.5-13) correspondants à ceux des matrices rencontrées dans les bétons, l'extrapolation de ces résultats est précieuse afin d'établir l'échange cationique pouvant être attendu. Nous pouvons ainsi évaluer du fait de la valeur de cationicité de 2.2 meq de l'inertant à pH 12.5 que l'échange cationique à ce pH sera de 50% de la CEC, en supposant un effet de saturation au plateau d'adsorption comparable à celui observé à pH 11.5 si celui-ci est du à une gêne stérique.

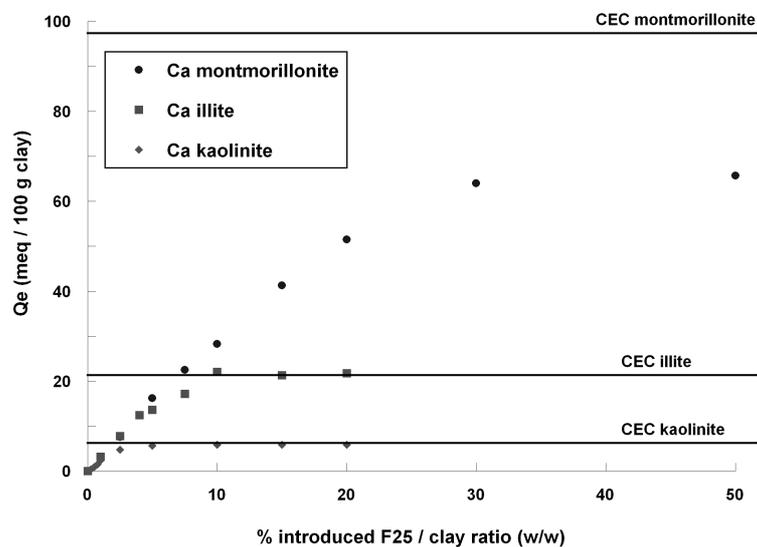


Figure 3.61 : Représentation en charge de l'adsorption du polycation F25 sur les argiles calciques à pH 11.5

La représentation en charge de l'adsorption sur les différentes argiles montre, en comparaison aux CEC, que le niveau d'échange cationique diffère d'un minéral à l'autre (figure 3.30). Si l'adsorption sur la montmorillonite ne permet pas un échange total des cations compensateurs, l'adsorption du F25 sur les illites et kaolinites atteint la valeur de CEC de ces deux argiles. Nous pouvons par conséquent conclure ici à un échange cationique total. Cette différence entre montmorillonite, illite et kaolinite peut être attribuée à la répartition et à l'hétérogénéité des charges à la surface des minéraux argileux. Suivant la disposition des charges de surface ainsi que leur nombre, le polymère peut alors les compenser ou non dans

leur totalité. Notamment, dans le cas de la kaolinite, argile peu chargée, le polycation peut aisément se conformer pour atteindre la totalité des charges de surface alors que dans le cas d'argile très chargée, un encombrement stérique peut limiter cette approche.

I-6-d Mobilité Electrophorétique

Afin de mieux appréhender l'influence de la diminution de charge du polycation aux pH basiques sur les propriétés d'adsorption et de structuration des argiles traitées, l'analyse de la mobilité électrophorétique des argiles est un outil précieux. Dans ce cadre, l'évolution de la charge de surface des argiles en fonction du pH et du taux de traitement en inertant est étudiée pour les différentes argiles. La figure 3.31 montre l'évolution du potentiel zeta de la montmorillonite en fonction du pH lors de l'ajout de polycation F25 et en présence d'un fond ionique de 1mM en NaCl. Pour les pH acides à neutres, l'adsorption de cette molécule s'accompagne par une inversion de la charge de la particule comme vu précédemment. Une valeur de 10-12.5 % F25 correspondant à un échange de charge 1 : 1 est enregistrée lorsque la charge de la particule est nulle, puis l'adsorption au delà de la CEC conduit à une charge de surface positive.

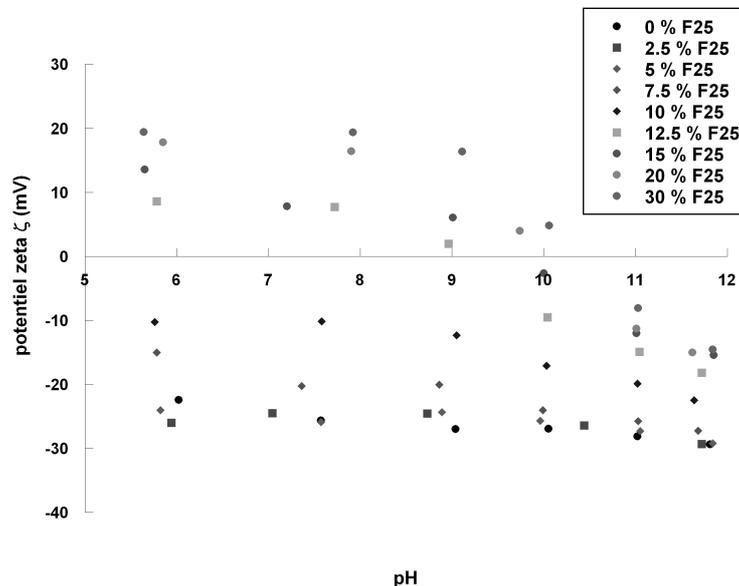


Figure 3.62 : Evolution du potentiel ζ de la Ca-montmorillonite en fonction du pH pour différents taux de traitement en inertant

L'évolution du potentiel zeta aux pH basiques suit un comportement tout autre. Il est plus particulièrement notable à pH 12 que la charge de surface reste négative malgré l'adsorption

de l'inertant quelques soit l'argile (figure 3.32). Une analyse plus fine de la courbe de potentiel zeta de la Ca-montmorillonite traitée à 30% en F25 (plateau d'adsorption) montre une charge constante positive pour les pH inférieurs à 9 puis une décroissance progressive aux pH basiques. La charge redevient alors négative à pH 10.5 et atteint finalement une valeur de -15mV à $\text{pH} \approx 12$. L'évolution de la charge en fonction du pH pour l'argile saturée en polycation peut être ici comparée à l'évolution de la cationicité du polymère dont la valeur est stable en dessous de pH 9, puis décroît drastiquement pour les pH basiques. La variation de la charge de surface des différentes argiles aux plus fortes concentrations en polycation décrit un plateau malgré un potentiel zeta encore négatif. La limitation de l'adsorption par effet de répulsion électrostatique est par conséquent improbable et l'encombrement stérique à la surface des argiles semble mieux répondre à cette propriété.

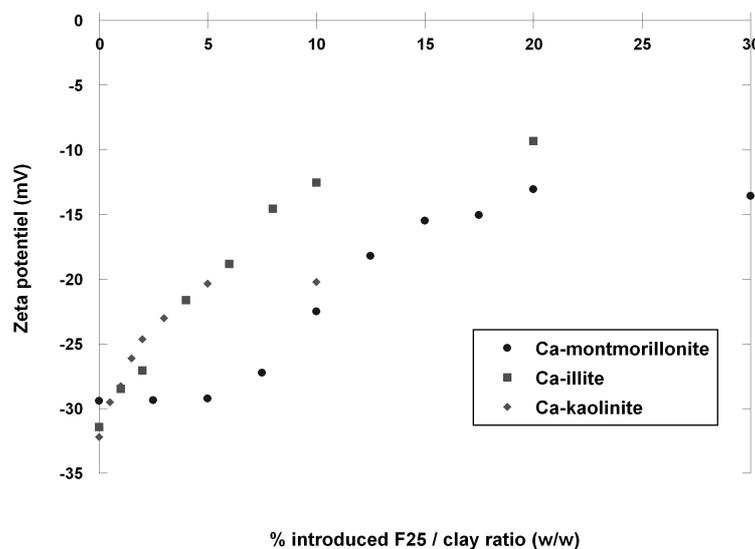


Figure 3.63 : Evolution du potentiel zeta ξ (en mV) en fonction de la quantité de F25 adsorbé (% CEC) pour la Ca-montmorillonite, Ca-illite et Ca-kaolinite à pH 12

I-7 Conclusions

Si les quantités de polymère adsorbées ne changent pas drastiquement entre les conditions de pH neutres et celles à pH basiques, il apparaît toutefois que des variations importantes s'établissent quand aux propriétés de l'adsorption. Ainsi, du fait de la diminution de la charge cationique effective du polymère F25, l'échange cationique, mécanisme de l'adsorption de cette molécule, est limité aux pH élevés comparativement à l'échange total observé

précédemment. En conséquence, la quantité de cations compensateurs échangée est moindre à pH basique qu'à pH neutre et au plateau d'adsorption seulement 70% de la CEC est compensée par le F25 dans le cas de la montmorillonite. La charge de surface de l'argile reste par conséquent négative lors de l'adsorption du polycation aux pH basiques. L'échange cationique est toutefois le moteur de cette adsorption malgré une diminution significative de la charge.

Du fait des différences observées, l'étude de la conformation du polymère adsorbé ainsi que la détermination des structures argileuses à l'échelle du feuillet et de l'agrégat au long d'un isotherme à pH basique pourraient apporter des résultats complémentaires intéressants. Toutefois, le temps de faisceau synchrotron limité ainsi que la gamme de pH autorisée pour les prismes en ZnSe utilisés en spectroscopie Infrarouge (pH 5 à 9) ne nous a pas permis d'exploiter plus loin ces conditions.

II- Compétition d'Adsorption entre Polycation et Superplastifiant

Le traitement d'inertage repose sur le principe d'adsorption préférentielle d'une molécule sacrificielle sur les argiles : l'inertant. Cette molécule préadsorbée inhibe l'adsorption par ces minéraux de molécules d'intérêt comme les superplastifiants. Ce mécanisme d'action est toutefois en partie remis en question d'une part du fait de la non corrélation entre les niveaux d'adsorption enregistrés sur les argiles purifiées et les dosages utilisés industriellement et d'autre part par la non efficacité du traitement dans le cas de certains plastifiants. La validation de ce modèle est ainsi une donnée importante pour envisager une optimisation du traitement d'inertage vers des inertants aux propriétés d'adsorption plus robustes. Cette validation est d'autant plus importante connaissant les propriétés de décroissance de la cationicité du polymère F25 aux pH basiques, qui était jusqu'à présent considéré comme stable. Dans la partie suivante, la compétition d'adsorption entre l'inertant F25 et le superplastifiant AT61, un polycarboxylate polyoxyéthylène (PCP), sera discutée afin d'établir les capacités de neutralisation des argiles par le polycation vis à vis des fluidifiants des bétons.

II-1 Propriétés d'adsorption des PCP sur les minéraux argileux

Se référant à différents travaux réalisés sur les problématiques d'adsorption des PCP [Mahaoui, 2008] ainsi que des PEO (PolyEthyleneOxide) et des PMMA (PolyMethylMethacrylicAcid) [Billingham, 1997 ; Theng, 1982 ; Ruiz-Hitzky, 1990 ; Aranda, 1992], motifs rencontrés dans la structure de ce type de superplastifiants, nous pourrions discuter de la compétition d'adsorption prenant en compte les mécanismes d'adsorption des différentes molécules. D'après ces études, l'adsorption des PCP peut être décrite suivant deux processus d'adsorption. Tout d'abord, aux pH basiques, les chaînons PMMA s'adsorbent sur les surfaces latérales chargées négativement par la fonction acide carboxylique grâce à un pontage par des cations divalents comme les ions calcium. Aucune adsorption en interfoliaire des motifs PMMA n'est observée dans la littérature. Dans l'interfeuille, la fixation du PCP est confortée par l'adsorption des greffons PEO par échange de l'eau d'hydratation des cations compensateurs. Dans tous les cas, l'adsorption des PCP par l'un ou l'autre de ces mécanismes est dépendante de la présence des cations compensateurs. Les propriétés

d'échange cationique observées pendant l'adsorption de l'inertant F25 peuvent ainsi être la raison de l'efficacité de ce type de polymère. Pour cela, la co-adsorption de ces deux composés est étudiée.

II-2 Protocole

Afin de valider l'affinité préférentielle des argiles pour le polycation F25 en comparaison des PCP, il nous est apparu plus révélateur de mettre en évidence la désorption du superplastifiant par l'inertant. Pour cela, le PCP AT61 est pré-adsorbé sur les différentes argiles calcaïques dans une solution de chaux à pH 11.5 afin de s'assurer de la présence d'ions calcium. Le taux de traitement en PCP est arbitrairement fixé à 20 % AT61 introduit / argile en masse pour la montmorillonite et 10% pour l'illite et la kaolinite, quantités suffisantes pour atteindre le plateau d'adsorption [Mahaoui, 2008]. La cinétique d'adsorption des PCP étant optimale dès les premières minutes [Comparet, 2004], l'inertant est rajouté un quart d'heure plus tard dans différentes proportions. Ne disposant pas de boîte à gants pour réaliser ces essais à cette période de la thèse, ces expérimentations s'effectuent sous atmosphère ordinaire sans s'affranchir de la carbonatation. Après 2 heures d'agitation, les suspensions d'argiles sont centrifugées à 46 250 g pendant 45 minutes puis le culot est lavé 2 fois par une solution de chaux à pH 11.5 pour éliminer les polymères non adsorbés et éviter la désorption du PCP. L'argile ainsi traitée est finalement séchée et broyée pour analyse DRIFT. Pour l'analyse DRX sur la montmorillonite, les suspensions sont séchées directement sur la lame pour effectuer la mesure en dépôts orientés.

II-3 Compétition d'adsorption

Les deux polymères utilisés dans cette étude ne pouvant pas être dosés spécifiquement en solution par les moyens à disposition au laboratoire (COT, UV-visible), la caractérisation de l'adsorption est effectuée sur les minéraux traités par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X. Dans un premier temps l'adsorption du PCP AT61 est étudiée sans co-adsorption d'inertant F25, puis la désorption de ce dernier, lors de l'ajout de polycation, sera analysée par ces deux techniques.

II-3-a Spectroscopie Infrarouge

Suite aux traitements des argiles en milieu basique, une quantité importante de carbonate est observée dans les échantillons (figure 3.33). Un pic intense à 1473 cm^{-1} caractéristique de ces minéraux apparaît, gênant considérablement la visualisation de la bande d'absorption à 1480 cm^{-1} du polycation. Un second pic de carbonate est également visible à 2500 cm^{-1} . L'utilisation d'une boîte à gants permettant de travailler sous atmosphère inerte aurait évité la présence de cette impureté et permis une analyse plus fine des spectres.

En absence d'ajout de polycation, la présence de superplastifiant adsorbé sur l'argile est révélée sur le spectre de la Ca-montmorillonite traitée à 20 % de PCP par les bandes d'absorption $\nu_{\text{C-H}}$ de ce composé à 2921 et 2882 cm^{-1} . Curieusement, la bande d'absorption la plus intense du PCP à 1089 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) n'est pas observable sur ce spectre. En complément, il apparaît que la quantité d'eau diminue lors de l'adsorption de ce polymère confirmant son mécanisme d'adsorption par échange de solvant. Ainsi, le pic d'absorption à 1650 cm^{-1} attribué à l'eau d'hydratation diminue fortement lors de l'ajout de PCP.

L'évolution des spectres infrarouges de la montmorillonite prétraitée par 20% de PCP montre des changements importants lors de l'addition d'inertant témoignant des compétitions d'adsorption qui s'opèrent aux surfaces de ce minéral. Une diminution drastique des bandes d'absorption du polymère AT61 correspondant aux vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ est plus particulièrement visible entre 2600 et 3000 cm^{-1} . Dans le même temps, les bandes associées au polycation F25 apparaissent dans cette gamme de nombres d'onde (3044 , 2977 , 2841 et 2780 cm^{-1}). La présence d'inertant adsorbé est également observable par l'apparition de deux épaulements à 1418 et 1380 cm^{-1} sur le coté haute fréquence des carbonates attribuables aux vibrations de déformation des groupements méthyles et méthylènes. A la vue de ces spectres nous pouvons conclure que les molécules de PCP sont désorbées par le polycation F25.

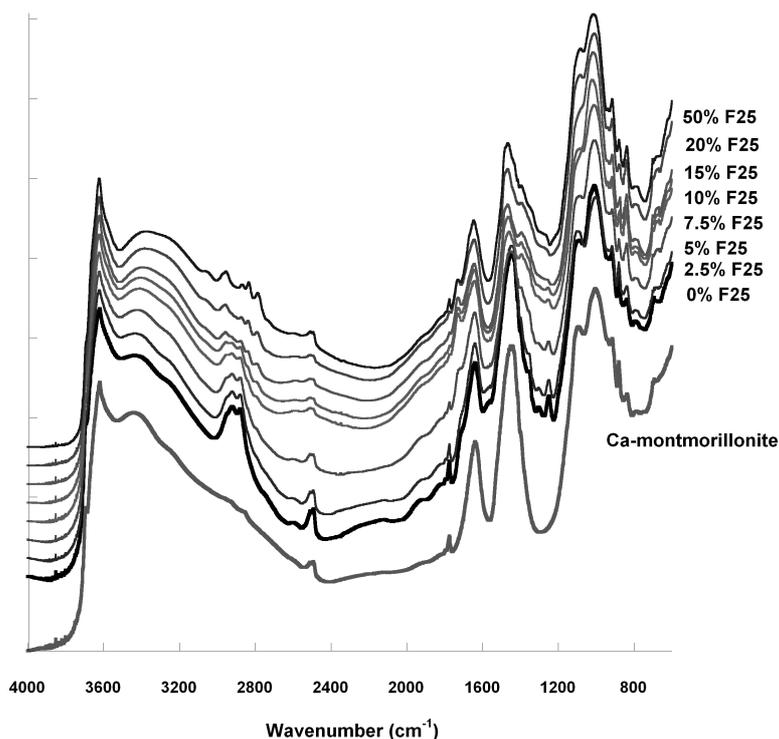


Figure 3.64 : Spectres DRIFT de la Ca-montmorillonite et de la montmorillonite pré-adsorbé avec 20% en PCP AT61 en fonction de quantité de F25 introduit

Représentant les mêmes spectres soustraits du spectre de la Ca-montmorillonite obtenu à pH 11.5, la figure 3.34 permet d'observer plus finement ces variations. La désorption du PCP est ainsi confirmée par la diminution des pics présentés ci-dessus lors de l'ajout de F25. Il apparaît également que les trois bandes d'absorption du PCP à 1352, 1300 et 1251 cm^{-1} sont remplacées par un pic large et intense à 1336 cm^{-1} durant l'adsorption de l'inertant. Le pic caractéristique du polymère F25 à 1480 cm^{-1} apparaît également clairement sur cette représentation témoignant de son adsorption.

Comme nous l'avons déjà introduit précédemment, les mécanismes d'adsorption propres à chaque composé suggèrent que la désorption du PCP est induite par l'échange cationique accompagnant l'adsorption du polycation. Dans ce cas, l'échange cationique n'étant pas total aux pH basiques, le PCP ne doit pas être totalement désorbé. Pour vérifier cela, la soustraction pas à pas des spectres lors de l'addition du polycation indique de façon qualitative si du superplastifiant est désorbé pour chaque ajout en inertant (figure 3.35). Cette désorption, représentée en négatif sur ces spectres, est observable pour tous les ajouts en F25. Elle est particulièrement importante pour les concentrations en polycation faibles puis décroît

progressivement aux plus fortes concentrations. Une bande d'absorption en négatif entre 2915 et 2880 cm^{-1} est toutefois visible entre le taux de traitement à 20% en F25 et celui à 50% indiquant la présence de superplastifiant pour un dosage en inertant de 20%. Ce résultat n'est pas surprenant considérant que l'échange cationique n'est pas total aux pH basiques lors de l'adsorption du F25 sur la montmorillonite. Les cations compensateurs restants permettent ainsi la fixation du PCP en présence d'inertant.

La présence de PCP encore adsorbé pour des taux de traitement nettement supérieurs à l'optimum de dosage en inertant utilisé en carrière est toutefois remarquable. Ainsi, malgré une désorption avérée des PCP par le polycation et donc la neutralisation des argiles par cette molécule vis à vis de la consommation de plastifiant, il apparaît qu'au taux de traitement utilisé industriellement une quantité de PCP non négligeable est encore consommée.

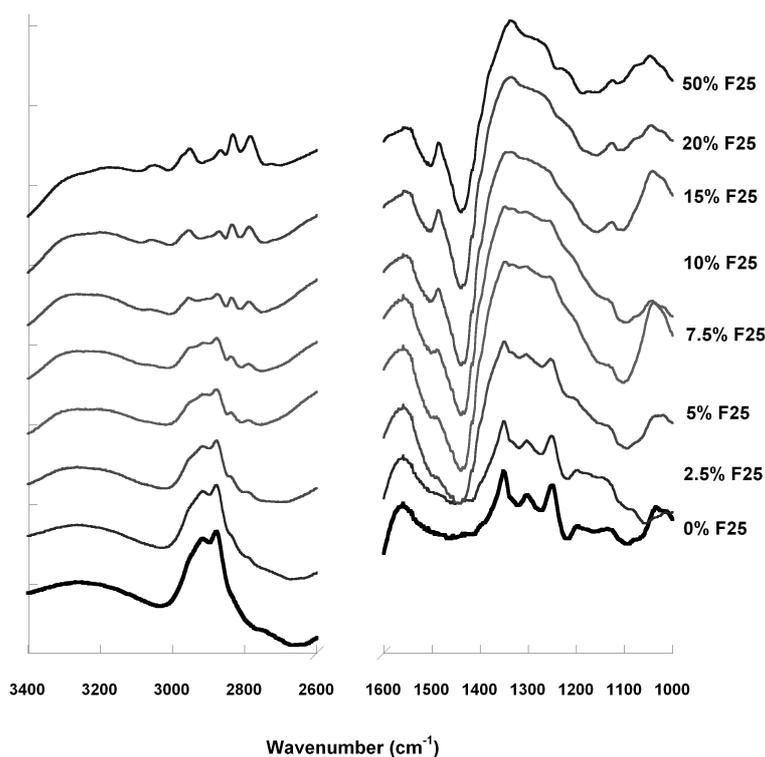


Figure 3.65 : Evolution des spectres Infrarouge soustraits de l'argile pour la Ca-montmorillonite traitée à l'AT61 (20%) lors de l'ajout progressif d'inertant

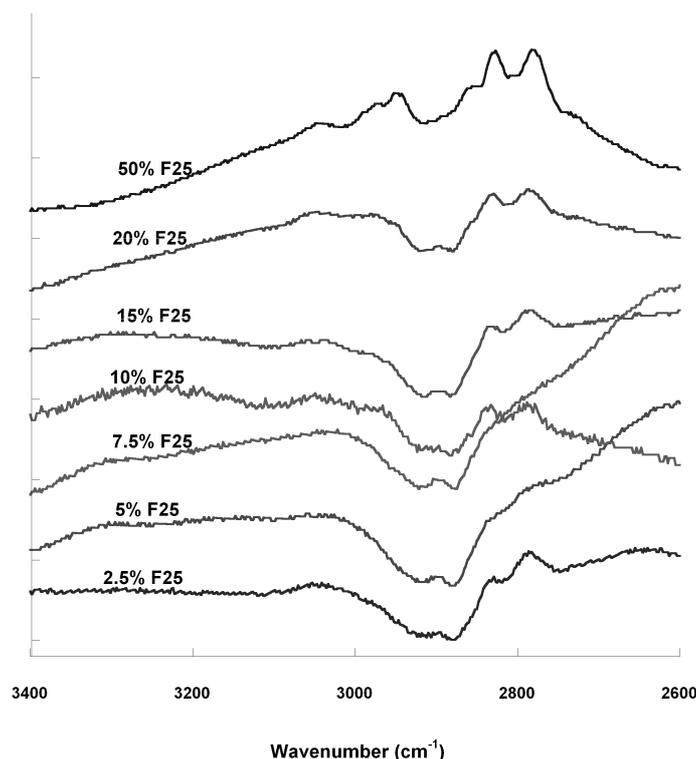


Figure 3.66 : idem figure 3.34 après soustraction du spectre IR obtenu au taux de traitement inférieur en polycation F25

Le cas de l'illite est maintenant étudié, cette argile présentant un échange cationique total lors de l'adsorption du polycation F25 à pH basique. L'adsorption du PCP est caractérisée comme précédemment par l'apparition de pics à 2921 et 2882 cm^{-1} dont l'intensité décroît lors de l'ajout du polycation F25 au profit des bandes d'absorption caractéristiques de ce dernier composé à 3044, 2977, 2841 et 2780 cm^{-1} (figure 3.36). L'adsorption du polycation est également accompagnée par une perte d'eau globale du matériau comme en témoigne la bande d'absorption négative observable à 3485 cm^{-1} . La désorption du PCP étudiée pour chaque ajout d'inertant F25 est représentée sur la figure 3.37. Apparaissant en négatif, les bandes d'absorption du polymère AT61 confirment sa désorption pendant l'adsorption du polycation. Ces bandes est nettement visible pour les concentrations en inertant inférieures à 7.5% puis le signal disparaît pour les concentrations plus fortes concluant que la désorption du PCP est optimale pour un dosage en inertant de 7.5%. L'évolution en parallèle de l'adsorption décrit les mêmes tendances. On observe ainsi aux plus faibles quantités en inertant les bandes d'absorption clairement définies du polycation entre deux ajouts indiquant que la quantité adsorbée augmente. A partir de 10 % F25 / argile, l'intensité de ce signal décroît pour disparaître lors du dernier ajout (20 % F25). La quantité de F25 adsorbée ne varie donc que peu à partir de 10 % F25. Se référant à la courbe

d'adsorption du polycation aux pH basiques sur l'illite, il est remarquable que ce dosage en inertant corresponde à la quantité nécessaire pour atteindre le palier d'adsorption. La désorption du PCP est de fait comparable avec l'adsorption du polycation. Dans ce cas, l'échange cationique étant total, les molécules de PCP, dont le mécanisme d'adsorption nécessite la présence de cations compensateurs, sont complètement désorbées pour une adsorption au plateau du F25.

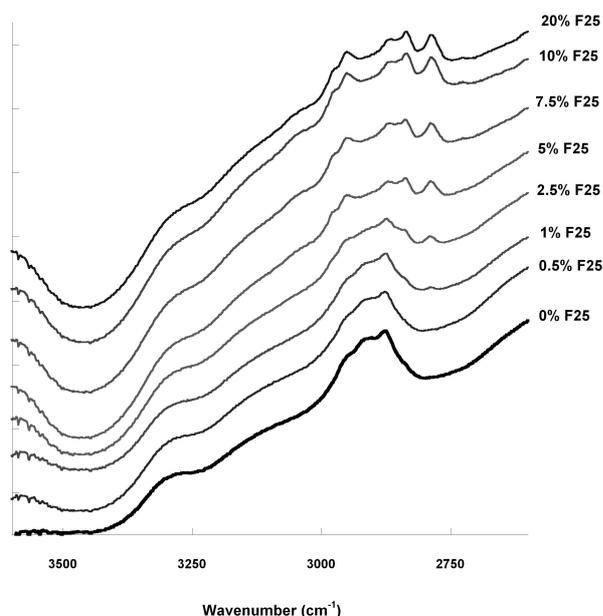


Figure 3.67 : Evolution des spectres Infrarouge soustraits de l'argile pour la Ca-illite traitée à l'AT61 (10%) lors de l'ajout progressif d'inertant

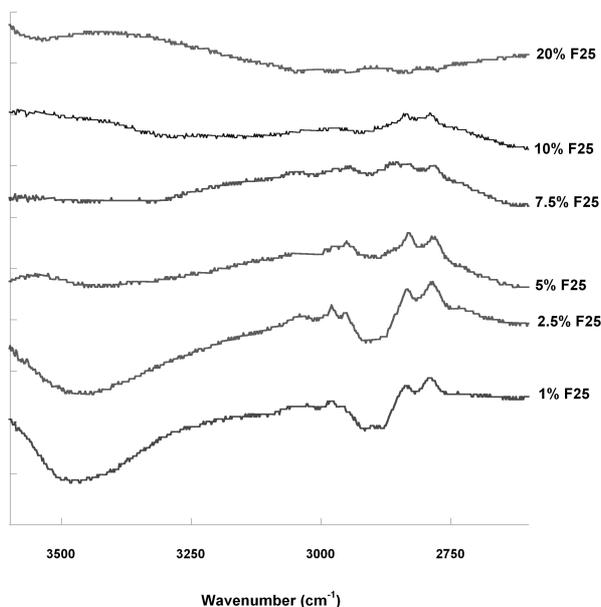


Figure 3.68 : idem figure 3.36 après soustraction du spectre IR obtenu au taux de traitement inférieur en polycation F25

III-3-b Diffraction des rayons X

Le suivi de la désorption du superplastifiant AT61 dans l'interfeuille des montmorillonites est réalisé par diffraction des rayons X sur dépôts orientés. Le diffractogramme de l'argile traitée à saturation en PCP sans ajout de polycation montre un pic de diffraction à 18.1 Å au lieu de 15.2 Å dans le cas de la Ca-montmorillonite pure (figure 3.38). On peut remarquer que cette valeur est très proche de celle rencontrée pour le gonflement à l'éthylène glycol dont la structure est similaire à celle des chaînes latérales PEO des PCP. Cela confirme que l'adsorption en interfoliaire du PCP est essentiellement dû à l'adsorption des motifs PEO en remplacement de l'eau d'hydratation des cations compensateurs.

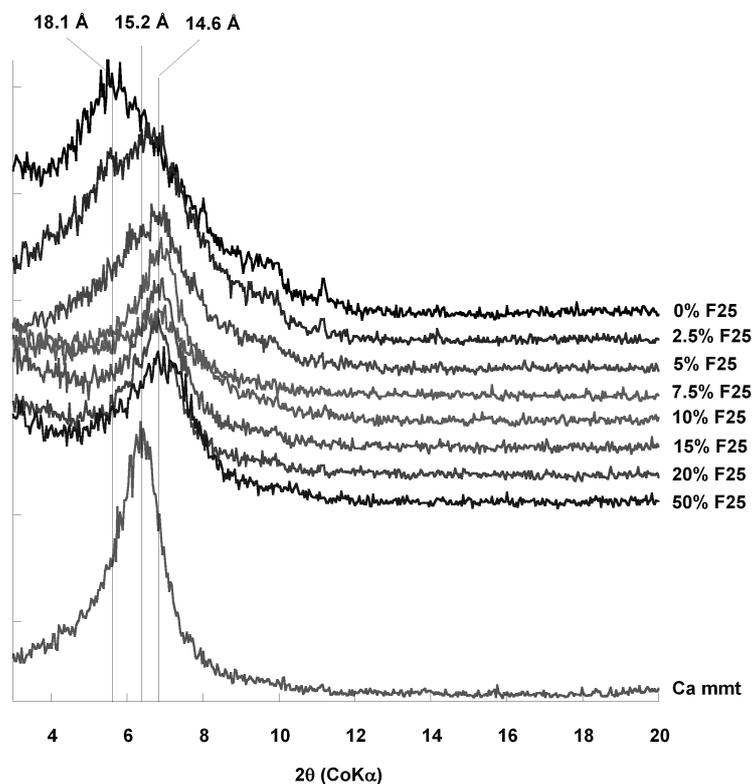


Figure 3.69 : Diffractogrammes de rayons X de la Ca-montmorillonite pré-adsorbée avec 20% de PCP AT61 lors de l'addition de polycation F25

Lors de l'ajout d'inertant au système, des modifications importantes de la structure du feuillet sont observées. Ainsi, et dès les concentrations en F25 les plus faibles, le pic de diffraction correspondant à l'argile intercalée par le PCP diminue en intensité alors qu'un

signal intense à 14.6 Å apparaît dans le même temps. Ce pic est attribuable à l'intercalation de l'inertant dans l'interfeuillets des montmorillonites comme nous l'avons déjà démontré. Nous pouvons ainsi constater la désorption du PCP intercalé pendant l'adsorption du polycation.

III-4 Conclusions

Au travers de la visualisation des espèce adsorbées par spectroscopie Infrarouge et Diffraction des rayons X, l'affinité préférentielle du polycation pour les surfaces argileuses a pu être mise en évidence par rapport à celle du superplastifiant de type PCP utilisé. L'échange cationique lors de l'adsorption de l'inertant est ici responsable de l'inhibition de l'adsorption du PCP. Ce résultat est ainsi en accord avec les principes initiaux du traitement d'inertage dont l'objectif est de neutraliser les argiles vis à vis de la consommation des plastifiants. Toutefois il apparaît que la quantité d'inertant nécessaire à la désorption complète des plastifiant n'est pas comparable avec les dosages optimums enregistrés industriellement.

Références

Mc Atee J. L. , Inorganic-organic Cation exchange on montmorillonite; *The American Mineralogist* (1959) 44, 1230-1236

Laura R. D., Adsorption of EDA on montmorillonite saturated with different cation; *Clays and clay minerals* (1975) 23, 61-69

Breen C., Loughin H., The competitive adsorption of methylene blue on to Na-montmorillonite from binary solution with n-alkyltrimethylammonium surfactants, *Clay minerals* 29 (1996) 775-783

Billingham J., Breen C., Adsorption of polyamine, polyacrylic and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR, *Vibrational Spectroscopy* (1997) 14, 19-34

Billingham J., Breen C, Rawson J. O., Yarwood J., Mann B. E., Adsorption of polycations on clays: A comparative in situ study using ^{13}C s and ^{23}Na solution phase NMR , *Journal of Colloid and Interface Science*, 193 (1997) 183-189

Xi Y. Ding Z., Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study; *J. Colloid Interface Sci.* (2004) 277, 116-120

Perez-Santano A., Effect of the intercalation conditions of a montmorillonite with octadecylamine; *J. Colloid Interface Sci.* (2005) 284, 239-244

Q. Li, Q-Y. Yue, Y. Su, B-Y. Gao, L. Fu, Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for reactive Blue K-GL dye; *Journal of Hazardous Materials* (2007) 147, 370-380

Zhong Zhang Z., Sorption and desorption of quaternary amine cation on clay; *Env. Sci.* (1993) 27, 1625-1631

Wang C., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite; *J. Colloid Interface Sci.* (2004) 280, 27-35

Claesson P.M., Dalgren M.A.G., Eriksson L., Forces between polyelectrolyte-coated surfaces: relations between surface interaction and floc properties, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1994) 93, 293-303

Breen C., The characterisation and use of polycation exchanged bentonite, *Applied Clay Science* (1999) 15, 187-219

Berend I., Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺- exchanged forms, *Clays & Clay Minerals* (1995) 43 , 3, pp. 324-336

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties, *American Mineralogist* (2005) 90 , 8-9, pp. 1358-1374

Cases, J.M., Bérend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Thomas, F., Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms, *Clays and Clay Minerals* (1997) 45 , 1, pp. 8-22

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Lanson, B., Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2005) 69 , 11, pp. 2797-2812

Pignon F., Magnin A., Piau J.M., Cabane B., Lindner P., Diat O., Yield stress thixotropic clay suspension: investigation of structure by light, neutron and X-ray scattering, *Physical Review E* (1997) 56, 3, 3281-3289

Lécolier E., (1998) Suspensions aqueuses de particules colloïdales anisotropes et chargées : structure et dynamique, Thèse Université d'Orléans, France

Mourchid A., Delville A., Lambard J., Lécolier E., Levitz P., Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : equilibrium properties, structure and rheology of laponite suspensions, *Langmuir* (1995) 11, 6, 1942-1950

Hight Jr. R., Higdon W.T., Darley H.C.H., Schmidt P.W., Small angle X-ray scattering from montmorillonite clay suspensions. II *The Journal of Chemical Physics* (1962) 37, 3, pp. 502-510

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Lanson, B., Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2005) 69, 11, pp. 2797-2812

Mahaoui J., Thèse Université de Montpellier, Lammi, France 2008

Lagaly, G. , Layer charge heterogeneity in vermiculites, *Clays & Clay Minerals* (1982) 30, 3, pp. 215-222

Villieras, F., Michot, L.J., Cases, J.M., Berend, I., Bardot, F., Francois, M., Gérard, G., Yvon, J., Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1997) 104, pp. 573-623

Venkataraman N. V., Vasudevan S., Conformation of methylene chains in intercalated surfactant bilayer; *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 1805-1812

Li Y., Concentration dependent conformation of alkyl tail in nanoconfined space : Hexadecylamine in the silica gallery; *Langmuir* (2003) 19, 2479-2484

Hongping H., Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite; *Spectrochimica Acta* (2004) Part A, 60, 2853-2859

Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P., Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of

particle anisotropy. 2 Gel structure and mechanical properties, *Langmuir* (2009) 25, 1, 127-139

Moore, DM; Reynolds R.C.Jr., X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, New York, 1997

Ferrage E., Kirk C.A., Cressey G., Cuadros J., Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part I: Structure evolution *American Mineralogist*, (2007) 92, 994–1006

Guillaume D., (2002) Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1.

Theng B.K.G., Clay-polymer interactions : summary and perspectives, *Clays and Clay Minerals* (1982) 30, 1, 1-10

Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Polymer–salt intercalation complexes in layer silicates. *Adv. Mater.* (1990) 2, 545–547

Aranda P., Ruiz-Hitzky E., 1992. Polyethyleneoxide.-silicate intercalation materials. *Chem. Mater.* (1992) 4, 1395–1403

Comparet C., (2004) Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et les superplastifiants du béton, Thèse de l'Université de Bourgogne, France

Norrish K., The swelling of montmorillonite, *Discussions of the Faraday Society* (1954) 18, 120-134

Chapitre 4 :

**Etude Rhéologique de Mélanges
Sable-Argile**

Chapitre 4 : Etude Rhéologique de Mélanges Sable- Argile

Considérant les propriétés d'adsorption des minéraux argileux étudiées précédemment, le schéma de nocivité des argiles sur l'ouvrabilité des bétons doit être repensé. Pour cela, la détermination d'autres facteurs expliquant l'effet des argiles a été entreprise. Ce chapitre présente une étude rhéologique destinée à caractériser l'influence de ces minéraux sur le comportement rhéologique des systèmes granulaires en l'absence d'adjuvant et d'inertant. Le but d'une telle démarche est de comprendre la nocivité des argiles dans ces milieux pour, à terme, envisager un traitement efficace dans le cadre des bétons.

Ce chapitre présentera tout d'abord une synthèse bibliographique justifiant notre démarche de modélisation. Celle ci repose sur le modèle de sphères dures développé par Quemada et son extension aux systèmes colloïdaux anisotropes. Nous exposerons ensuite le protocole expérimentale suivi pour déterminer de manière propre les paramètres rhéologiques des systèmes granulaires.

Finalement, l'influence des argiles sera largement étudiée en fonction de la quantité introduite et de sa nature. La caractérisation rhéologiques de suspensions d'argile pure sera alors utilisée pour comprendre le rôle des interactions eau-argile dans ces systèmes.

I- Bibliographie

I-1 Rhéologie

La rhéologie est définie comme l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'action d'une force extérieure. Elle relie ainsi la déformation d'un matériau à la contrainte appliquée (σ en Pa) sur ce dernier. Les propriétés rhéologiques d'un fluide sont alors analysables par la loi rhéologique d'état représentant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement.

Dans le cas des liquides, la réponse à une contrainte de cisaillement est un gradient de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$ en s^{-1}) dans le milieu continu, la vitesse de l'écoulement n'étant pas homogène dans la suspension. La viscosité (η en Pa.s) rend ici compte de la résistance à l'écoulement du fluide et est égale au rapport de la contrainte de cisaillement sur le gradient de cisaillement (équation 4.1). La viscosité est alors un paramètre important caractérisant un fluide. Plus particulièrement, son évolution en fonction de la contrainte ou du gradient de cisaillement renseigne sur les propriétés rhéologiques des matériaux.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{équation 4.1})$$

Les fluides peuvent décrire des comportements très distincts représentatifs des interactions inter moléculaires ou particulières dans le milieu (figure 4.1). Les fluides Newtoniens, cas les plus simples, sont caractérisés par la linéarité de la relation $\sigma = f(\dot{\gamma})$. La courbe d'écoulement décrit par conséquent une droite dont la pente est la viscosité. Celle-ci est constante quelque soit la vitesse de cisaillement. L'eau est un exemple de ce type de fluide. Le comportement peut alors être décrit par une loi simple :

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{équation 4.2})$$

Le plus souvent toutefois, en raison de l'orientation ou du réarrangement des particules ou encore de la destruction des assemblages intermoléculaires, les fluides et les milieux dispersés possèdent un comportement rhéofluidifiant. La viscosité apparente (équation 4.1)

diminue alors lorsque le gradient de cisaillement augmente. Dans d'autres cas, la viscosité apparente augmente avec le cisaillement caractérisant des fluides rhéoépaississants. Ces comportements peuvent être modélisés par une loi de puissance développée par Ostwald (équation 4.3) où k est une constante et n un exposant traduisant l'écart à la linéarité des courbes d'écoulement.

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{équation 4.3})$$

La rhéofluidification est en réalité généralement effective pour une gamme finie de taux de cisaillement. Aux faibles cisaillements le matériau possède un comportement newtonien de même que pour les grands cisaillements. On définit alors la viscosité aux cisaillements nuls η_0 et celle aux cisaillements infinis η_∞ . Pour les cisaillements intermédiaires, la rhéofluidification entre ces deux valeurs de viscosité est observée.

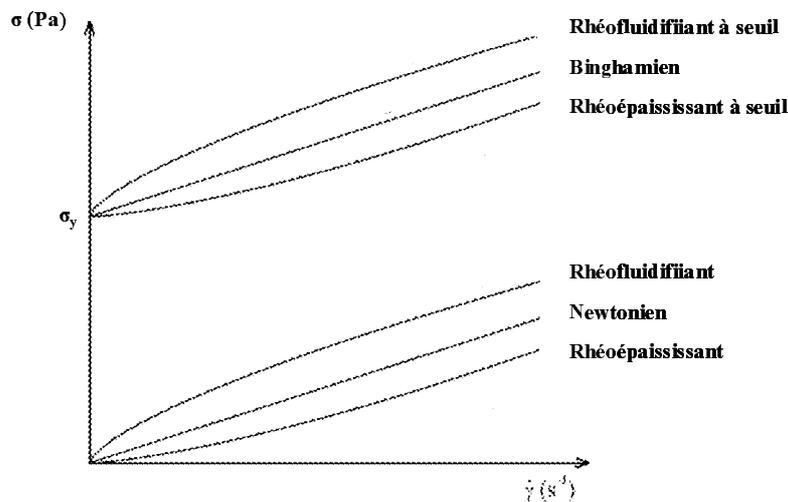


Figure 4.70 : Lois de comportements rhéologiques élémentaires

La présence d'une contrainte seuil (σ_y) peut être également observée dans de nombreuses situations. Elle définit la contrainte minimale à exercer au système pour obtenir un écoulement. En dessous de cette valeur critique σ_y , le matériau se comporte comme un solide et pour des contraintes supérieures comme un fluide. Le seuil d'écoulement s'explique par l'existence d'une structure ou d'une cohésion dans le matériau au repos. Celles ci peuvent

être dues aux forces interparticulaires ou intermoléculaires dans la suspension (friction, Van der Waals, électrostatiques) ou à la formation d'un réseau tridimensionnel. Les fluides à seuil peuvent ainsi être modélisés suivant les équations 4.4 et 4.5 selon l'évolution de la viscosité lors de l'écoulement. On identifiera les fluides de Bingham présentant une viscosité constante lorsque la valeur de contrainte σ_y est dépassée, et les fluides à seuil rhéofluidifiant ou rhéoépaississant répondant au modèle de Herschel-Buckley.

$$\sigma = \sigma_y + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{équation 4.4})$$

$$\sigma = \sigma_y + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{équation 4.5})$$

I-2 Modèle de sphères dures

De nombreux modèles phénoménologiques sont employés pour décrire le comportement rhéologique d'un matériau. Néanmoins, l'évolution du comportement rhéologique des suspensions granulaires, colloïdales ou pas, ne peut être décrit de manière convenable par les modèles classiques, les paramètres découlant de ces approches n'apportant pas d'interprétations physiques satisfaisantes. Dans ce cadre, d'autres types d'approches, principalement appliquées aux systèmes colloïdaux, ont été développées décrivant la viscosité relative (η_r) comme dépendante de la fraction volumique solide (ϕ) des suspensions pour des particules de cœur dur. Plus spécifiquement, l'encombrement géométrique en particules du système est un paramètre important de ces modèles (figure 4.2). La viscosité relative est ici le rapport viscosité apparente (η) sur viscosité du fluide suspendant (η_f).

De ce fait, en l'absence d'interactions potentielles, le comportement rhéologique des suspensions colloïdales, et par extension de tout système granulaire, peut être décrit suivant la concentration en particules. Dans le cas des systèmes très dilués ($\phi < 1\%$) les particules sont considérées isolées et par conséquent ne se voient pas. La suspension décrit alors un comportement newtonien et la viscosité augmente linéairement en fonction de la fraction volumique en raison de la perturbation hydrodynamique liée aux particules [Einstein, 1906] :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_f} = [1 + 2.5\phi] \quad (\text{équation 4.6})$$

Des interactions hydrodynamiques de paires de particules se manifestent aux fractions volumiques plus élevées ($\phi > 1\%$) entraînant une augmentation plus rapide de la viscosité pour des fluides encore newtoniens (équation 4.7) [Batchelor, 1977]. Ces deux modèles ont pu par ailleurs être vérifiés expérimentalement. Le développement de ces équations aux troisième ordre pour les fractions volumiques supérieures reste toutefois théoriquement impossible à déterminer en raison de la multiplication des interactions interparticulaires. Il apparaît ainsi qu'au delà de cette gamme de concentration, les fluides perdent leur comportement newtonien et développent un caractère rhéofluidifiant [Krieger, 1959].

$$\eta_r = [1 + 2.5\phi + 2.5^2\phi^2] \quad (\text{équation 4.7})$$

Afin de rendre compte de l'évolution de la viscosité pour les concentrations en solide plus importantes, des approches théoriques considérant l'encombrement géométrique des particules dans la suspension ont été développées [Krieger, 1972 ; Quemada, 1977]. Lorsque la fraction volumique augmente, la liberté de mouvement de chaque particule est limitée par ses voisines. Les propriétés d'écoulement globales du matériau sont par conséquent restreintes. On peut dès lors définir la fraction d'empilement maximale ϕ_m comme étant représentative du système dans son état d'encombrement maximum. A cette fraction volumique, l'encombrement est tel qu'il ne permet plus aucun mouvement pour les particules. Une transition liquide-solide est alors observée à cette concentration. Dans le cas d'un mélange de sphères monodisperses, la valeur ϕ_m est donnée par la configuration cubique face centrée ($\phi_m = 0.74$). L'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique peut alors être décrite suivant le modèle proposé par Quemada basé sur le principe de minimum de dissipation d'énergie (équation 4.8) [Quemada, 1977 ; Quemada et Berli, 2000]. La viscosité augmente alors drastiquement lorsque la valeur de fraction volumique approche la valeur de packing maximale (Figure 4.3).

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (\text{équation 4.8})$$

Naturellement, du fait de l'empilement aléatoire des particules en suspension, il est notable que la mobilité des particules peut être limitée pour des fractions volumiques plus faibles que la valeur de packing énoncée précédemment. De fait, de nombreuses études font état d'une transition entre une phase liquide et une phase solide pour des concentrations volumiques de l'ordre de 50-55% [Michaels, 1962 ; Smith, 1979 ; Trappe, 2001 ; Ancey, 2001]. Ainsi, des édifices géométriques moins compacts que le réseau cubique face centré peuvent satisfaire à immobiliser les particules (figure 4.2).

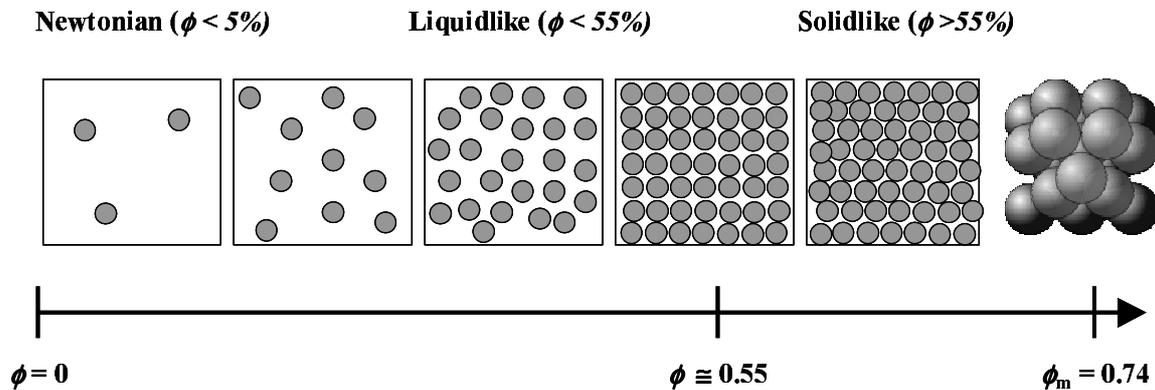


Figure 4.71 : Représentation de l'encombrement géométrique d'une suspension en fonction de la fraction volumique

La capacité de la particule à se mouvoir dans cet environnement est alors liée à l'énergie interne au milieu et/ou fournit par l'écoulement de celle ci et de ses voisines. Cette énergie est d'une part dépendante du coefficient de diffusion des particules et donc du mouvement brownien ($k_b T$) ainsi que des interactions interparticulaires (U). En l'absence d'écoulement, ces énergies peuvent qualifier d'énergie « propre » aux particules. D'autre part l'énergie peut être fournie par des forces mécaniques externes. On définit alors le nombre de Péclet (Pe) décrivant le rapport entre l'énergie mécanique fournie au système et l'énergie thermique brownienne (équation 4.9). Le nombre de Péclet est ainsi lié à la force appliquée au matériau et une contrainte remarquable appelée critique (σ_c) est définie lorsque l'énergie thermique brownienne ainsi que, par extension, les énergies d'interactions interparticulaires sont égales à l'énergie mécanique externe, c'est à dire aux forces hydrodynamiques.

$$Pe = \frac{E_{M\acute{e}canique}}{E_{Brownien}} = \frac{\sigma \cdot a^3}{k_b \cdot T \cdot U} = \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad (\text{équation 4.9})$$

Lorsque l'énergie mécanique fournie au système est nulle, c'est à dire sans cisaillement, ($Pe \rightarrow 0$) la mobilité des particules est uniquement due à la diffusion brownienne et/ou aux énergies d'interactions. De ce fait, et prenant compte des temps caractéristiques de déplacement des particules soumises à ce phénomène, l'empilement compact aléatoire maximum a pu être calculé ($\phi_m \approx 0.63$). Plus clairement, l'énergie propre aux particules sans apport extérieur ne leur permet plus de se déplacer lorsque la compacité du système atteint cette valeur de 63%. Aux cisaillements infinis ($Pe \rightarrow \infty$), l'énergie mécanique apportée au matériau est suffisamment forte pour permettre le déplacement des particules jusqu'à un état d'encombrement géométrique maximal. L'empilement compact à considérer est alors proche du réseau cubique face centrée défini précédemment, soit $\phi_m \approx 0.74$.

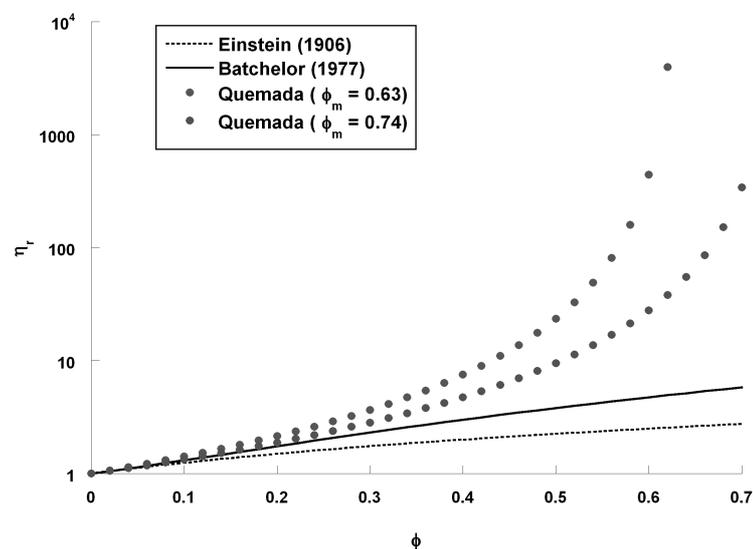


Figure 4.72 : Evolution de la viscosité relative (η_r) en fonction de la fraction volumique (ϕ) suivant les différents modèles. Modèle de Quemada calculé pour $\phi_m = 0.63$ et 0.74

L'intégration au modèle de Quemada (équation 4.8) de la dépendance de la fraction d'empilement compact maximale au nombre de Péclet ($\phi_m(Pe)$) introduit dans le même temps une dépendance de la viscosité avec la contrainte de cisaillement. On peut ainsi visualiser des comportements limites pour les suspensions concentrées aux cisaillements nuls ($Pe \rightarrow 0$ soit $\phi_m \approx 0.63$) et aux cisaillements infinis ($Pe \rightarrow \infty$ soit $\phi_m \approx 0.74$). Cette dépendance de la viscosité au cisaillement explique de fait le comportement rhéofluidifiant de ces suspensions. Par ailleurs, la taille des particules est implicitement un facteur influençant l'évolution de la viscosité dans cette approche, l'énergie mécanique intervenant dans le calcul du nombre de

Péclet. Il en est de même pour la température à travers l'énergie thermique brownienne (équation 4.9).

Considérant les dépendances exposées ci-dessus du modèle de sphères dures au nombre de Péclet, l'équation proposée par Quemada peut être réécrite en fonction de la contrainte appliquée (σ) et de la viscosité aux cisaillements infinis (η_∞) [Quemada et Berli, 2000 ; Baravian, 2003] :

$$\eta(\sigma) = \eta_\infty \left[\frac{(1+Pe)}{(\chi+Pe)} \right]^2 = \eta_\infty \left[\frac{\left(1 + \frac{\sigma}{\sigma_c}\right)}{\left(\chi + \frac{\sigma}{\sigma_c}\right)} \right]^2 \quad (\text{équation 4.10})$$

Dans cette équation, le nombre de Péclet (Pe) relie la contrainte appliquée à la contrainte critique (σ_c) par l'équation 4.9. Lorsque $\sigma \approx \sigma_c$, les forces hydrodynamiques sont comparables à l'énergie « propre » des particules (brownien et/ou interaction) et $Pe \approx 1$.

Le paramètre χ est quant à lui un nombre sans dimension compris entre -1 et $+1$ dont la valeur indique la tendance au comportement liquide ou solide de la suspension. Pour un fluide newtonien sa valeur est de 1, pour les fluides rheofluidifiants χ est compris entre 0 et 1 et dans le cas des fluides à seuil entre -1 et 0. Suivant le comportement rhéologique de la suspension, ce paramètre décrit deux équations permettant dans le cas des fluides à seuil la détermination de la contrainte seuil (σ_y).

$$\text{Si } \chi < 0 : \quad \sigma_y = -\chi \sigma_c \quad (\text{équation 4.11})$$

$$\text{Si } \chi > 0 : \quad \chi = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (\text{équation 4.12})$$

Les courbes d'écoulement obtenues expérimentalement peuvent être modélisées par l'équation 4.10 en ajustant les trois paramètres σ_c , χ et η_∞ . Pour les suspensions granulaires, décrivant un comportement viscoplastique [Coussot, 1993], ce modèle est particulièrement adapté et l'utilisation de l'équation 4.11 en raison de la valeur toujours négative du paramètre χ permet de déterminer la contrainte seuil du système.

I-3 Application du modèle de sphères dures aux particules anisotropes

La majorité des particules rencontrées dans la nature étant non sphériques, le modèle exposé précédemment doit être modifié pour rendre compte de la rhéologie de ces suspensions colloïdales. Pour cela, la libre rotation des particules en suspension est prise en compte permettant le calcul d'une fraction volumique solide effective ϕ_{eff} [Baravian, 2003].

La libre rotation d'objets non sphériques en solution est notamment induite par le gradient de vitesse s'opérant dans le fluide lors d'un écoulement cisailé. La différence de vitesse d'écoulement de part et d'autre de la particule provoque ainsi cette rotation. Dans le cas des systèmes colloïdaux, on observe également une rotation permanente des objets liée à la diffusion brownienne. Le volume effectif des particules est alors celui de la sphère équivalente formée par l'objet tournant sur lui-même (figure 4.4).

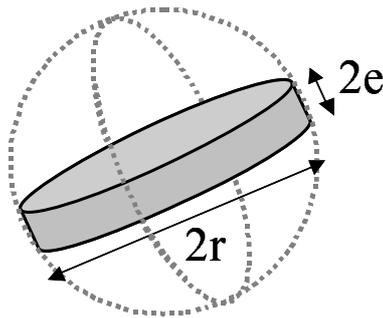


Figure 4.73 : Volume effectif d'un objet anisotrope en libre rotation

Le volume hydrodynamique est représentatif de l'encombrement réel de chaque particule dans le milieu et l'eau piégée dans ce mouvement est considérée comme appartenant à la fraction volumique solide. La fraction volumique effective peut alors être calculée suivant le rapport du volume réel de l'objet et celui de la sphère associée :

$$\phi_{eff} = \frac{V_{sphère}}{V_{réel}} \phi \quad (\text{équation 4.13})$$

Dans le cas des minéraux argileux le volume des particules peut être assimilé à celui d'un cylindre d'épaisseur $2e$ et de rayon r , comme les images MET en témoignent. Le volume hydrodynamique considéré pour cet objet en rotation est alors une sphère de rayon R . La

valeur de R peut être discutée suivant l'épaisseur de la particule. Elle est ainsi égale à r pour les particules très fines et $\sqrt{r^2+e^2}$ pour les objets plus épais.

La validité de l'application du modèle de sphères dures aux particules non sphériques a été mis en évidence dans des études récentes portant sur l'évolution du comportement rhéologique des suspensions d'argile [Baravian, 2003 ; Michot, 2006 et 2008]. L'évolution de la viscosité aux cisaillements infinis ($Pe \rightarrow \infty$) suit ainsi le modèle de Quemada lorsque ϕ_{eff} augmente. Ces travaux ont également déterminé qu'un écart au modèle est observable aux fractions volumiques effectives élevées en raison de l'orientation des particules. En effet, aux plus fortes concentrations les particules sont suffisamment proches les unes des autres pour limiter la libre rotation. L'écoulement du fluide dans ces systèmes orientés de particules très anisotropes n'est alors que très peu dépendant de la concentration en objet si bien qu'un plateau de viscosité apparaît.

Une telle approche est bien évidemment limitée pour des nombres de Péclet importants où l'énergie hydrodynamique du système prédomine sur toutes autres considérations d'interactions interparticulaires. Aux nombres de Péclet petits devant l'unité où l'énergie interne du système est dominante, la prise en compte des interactions interparticulaires amène à considérer une sphère effective de diamètre supérieure. En effet, dans le cas des argiles par exemple, la nature de ces interactions étant principalement des répulsions électrostatiques à grandes distances (l'énergie d'hydratation et les forces de Van der Waals étant de portée plus courte) il est naturel d'imaginer une sphère d'encombrement spatiale plus grande que celle géométriquement calculée. Cette constatation simple explique le caractère rhéofluidifiant des suspensions d'argile. Aux nombres de Péclet faibles, la viscosité enregistrée est ainsi plus élevée qu'aux cisaillements forts en raison d'une fraction volumique effective plus importante. L'interprétation par le modèle de sphères dures des courbes viscosité-fraction volumiques en fonction du nombre de Péclet permet par conséquent d'appréhender le potentiel d'interaction entre particule et le volume hydrodynamique des objets individuels aux différentes contraintes [Quemada, 2002 ; Baravian, 2003 ; Tanaka, 2004].

II- Matériels et méthodes

II-1 Comportement rhéologique des suspensions argileuses

II-1-a Suspensions argileuses

Afin d'obtenir des informations pertinentes sur les propriétés d'organisation et d'interaction des argiles en milieu aqueux, le comportement rhéologique de ces suspensions a été étudié. Pour cela, des suspensions d'argile à différentes concentrations ont été préparées par dilutions successives d'un gel concentré. Ce dernier est obtenu par stress osmotique d'une suspension d'argile diluée. Introduite en boudin de dialyse, l'argile est immergée dans une solution concentrée en PEG (75g/l) exerçant une pression osmotique importante. L'eau sort par conséquent de la membrane et l'argile se concentre. La concentration en argile du gel obtenu est déterminée par extrait sec à 105°C permettant d'effectuer les dilutions adéquats dans le milieu voulu. Les mesures seront ainsi réalisées dans l'eau et dans un milieu modèle présenté par la suite, le Emkarox[®]. Les argiles utilisées dans ce travail sont préparées comme indiqué dans le chapitre 2, à savoir purification puis homoionisation au sodium et au calcium.

II-1-b Méthodes expérimentales

Une géométrie cône-plan est utilisée pour étudier le comportement rhéologique des suspensions d'argile (figure 4.5). Cette géométrie présente notamment l'avantage de conserver un gradient de cisaillement constant dans tout l'échantillon. Dans cette étude, nous avons utilisé une géométrie cône de 6 cm de diamètre et 2° d'angle dont la troncature est de 59 μm . Les particules d'argile possédant une taille maximale inférieure à 500nm, l'entrefer est suffisamment grand pour valider son utilisation. Il est en effet couramment admis qu'un rapport minimum de 5 à 10 entre la taille de l'entrefer et la taille des particules en solution doit être assuré pour pouvoir considérer la suspension comme un milieu continu. Un socle en plastique ainsi qu'un tissu humide sont placés sur le montage pour éviter les phénomènes de séchage de l'échantillon.

Avant d'entreprendre les mesures d'écoulement, la suspension est pré-cisaillée à 1000s^{-1} pendant 2 minutes. Les courbes d'écoulement comprennent une montée-descente en gradient cisaillement (shear rate) de 0.1 à 1000 s^{-1} en pas logarithmiques (10 points par décade). Ce

cycle de mesure s'effectue en 15 minutes. Le rhéomètre utilisé pour caractériser le comportement rhéologique des suspensions argileuses est un rhéomètre rotatif AR2000 TA Instrument travaillant à contrainte de cisaillement (shear stress) imposée.

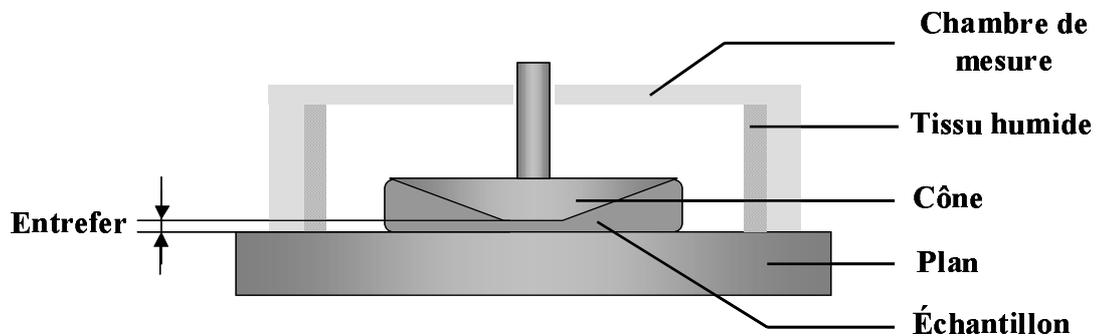


Figure 4.74 : Géométrie Cône-Plan

II-2 Suspensions granulaires

II-2-a Problèmes récurrents à l'analyse des systèmes granulaires

L'analyse et la modélisation rhéologique des suspensions granulaires est délicate en raison d'une part de la polydispersité très importante de ces systèmes et d'autre part de la variabilité des forces interparticulaires aux différentes échelles. Trois comportements principaux sont considérés comme caractéristiques des suspensions granulaires en fonction de la taille des grains. Le comportement viscoélastique de la suspension est majoritairement lié aux particules colloïdales fournissant la cohésion à l'ensemble. Aux plus grandes échelles, des interactions frictionnelles et collisionnelles entre les particules les plus grosses sont observées. Les fines non colloïdales, particules de taille intermédiaire de l'ordre de la dizaine de μm , lubrifient quant à elles le système sous l'influence des forces hydrodynamiques. De plus, expérimentalement, un problème majeur lié à l'analyse de ces systèmes, principalement composés d'objets non colloïdaux, réside dans la sédimentation des grains en milieu aqueux.

Industriellement, la fluidité et la contrainte seuil d'un mélange granulaire sont évaluées par une mesure d'étalement au cône d'Abrams. Le Slump Test est un essai traditionnel utilisé par les cimentiers pour contrôler l'ouvrabilité des bétons. Précédemment évoqué dans le chapitre 1, ce test consiste en une mesure de la distance d'étalement d'un mélange granulaire

préalablement introduit dans un cône de dimension spécifique et soumis à son propre poids. Le diamètre de la galette d'étalement est alors représentatif de la consistance de la pâte. Dans le cas d'un mélange plus compact, la contrainte seuil peut être déterminée par la hauteur de l'affaissement de la pâte après démoulage. Il est toutefois notable que ces mesures ne sont qu'évaluatives et ne permettent pas un rendu précis des paramètres rhéologiques nécessaires à la modélisation des interactions présentes dans ces systèmes.

Considérant ces différents aspects il apparaît qu'aucune géométrie n'est adaptée pour rendre compte de la rhéologie d'un milieu granulaire à toutes les échelles. De plus, la sédimentation des grains est un facteur limitant la caractérisation fine de l'écoulement de telles suspensions. Plusieurs exemples d'études dans des géométries variables sont fournies par la littérature relevant la difficulté d'analyser ces milieux. Notamment, des études en géométrie plan-plan [Ancey, 1999] ou encore utilisant des systèmes dérivés des malaxeurs (Two point type rheometer [Domone, 1999 ; Bardou, 2007]) n'ont donné aucun résultat relevant, les premières se restreignant aux fractions granulaires fines et les secondes restant trop imprécises. Les études réalisées par un rhéomètre de type couette sont celles présentant les meilleurs résultats sur une large gamme granulométrique [Coussot, 1993, Ancey et Coussot, 1999]. Toutefois, la précision des résultats est limitée par la sédimentation des particules durant les mesures. L'utilisation de fluides suspendants de viscosité importante permet alors de diminuer les effets de sédimentation et de déterminer les paramètres rhéologiques de la suspension [Ancey et Coussot, 1999 ; Ancey, 2001].

II-1-b Matrice granulaire

La matrice granulaire utilisée dans cette étude est un mélange de trois granulats granicalcaires lavés (densité : $2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de tailles différentes. La fraction F1 de plus grande taille correspond à une gamme granulométrique comprise entre 0.5 et 1 mm. La fraction intermédiaire F2 est constituée de grains de 0.1 à 0.5 mm. En dernier lieu, la fraction fine F3 est un filler calcaire de taille inférieur à $50\mu\text{m}$ (BL200). Ces trois granulats ont été analysés en microscopie optique révélant que chaque fraction présente une forte polydispersité (figure 4.6). La forme des grains est irrégulière, en aucun cas sphérique contrairement aux hypothèses classiquement adoptée dans les modèles. Des écarts aux prédictions théoriques peuvent par conséquent découler de cette observation.

La proportion de chaque constituant est calculée en respectant une formulation de béton type Agilia[®] optimisant la compacité du système. Le mélange est ainsi constitué de 28.96% de F1, 57.93% de F2 et 13.11% de F3. Ces proportions restent constantes quelles que soient les quantités d'argile ajoutées. Les argiles, préparées comme indiqué dans le chapitre 2, sont introduites en poudre dans la matrice granulaire. La quantité de minéraux argileux est ici exprimée en pourcent de la masse totale solide.

La compacité maximale de ce système sans argile, tenant compte des proportions de chaque constituant, peut être estimée par le modèle de Ouchiyama et Tanaka à 76% [Ouchiyama et Tanaka, 1984 ; Song, 1998].

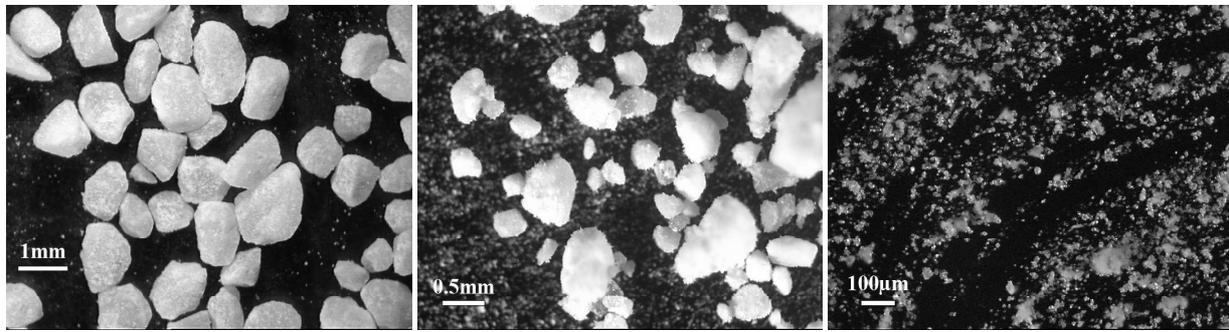


Figure 4.75 : Photographies des différents granulats obtenues par microscopie optique : F1 fraction 0.5-1mm (a), F2 fraction 0.1-0.5mm (b) et F3 filler BL200 (c)

II-2-c Mesures rhéologiques en géométrie couette

La détermination des paramètres rhéologiques des suspensions granulaires tels que la contrainte seuil σ_y et la viscosité aux cisaillements infinis η_∞ est obtenue en utilisant une géométrie vane, comme indiqué dans la bibliographie. Celle-ci est composée de 6 pales de 11mm de largeur (équivalent rayon vane) et de 17 mm de hauteur. Ce type de géométrie peut être considérée comme l'équivalent d'un couette car la suspension granulaire piégée entre les pales crée un cylindre fictif équivalent qui cisaille le reste de la matrice homogène [Ancy et Coussot, 1999 ; Baravian, 2002]. Cela atténue le risque de glissement aux parois parfois observé avec des outils métalliques, même rugueux. La cellule de mesure est un cylindre de 30mm de diamètre. L'entrefer latéral est de 4mm et le vane est placé à 5mm du fond de la cellule lors de la mesure. Un rhéomètre AR1000 fonctionnant à contrainte imposée est relié à ce montage. Les courbes d'écoulement, obtenues après une 1min de pré-cisaillement à 50 s^{-1} ,

comprennent une montée-descente en gradient cisaillement (shear rate) de 0.01 à 50 s⁻¹ en pas logarithmiques (10 points par décade).

Afin de limiter les effets de sédimentation, les suspensions granulaires sont réalisées en remplaçant l'eau par un fluide suspensé de viscosité plus élevée. Les granulats sont ainsi dispersés dans une solution de Emkarox[®] HV45 à 25% (m/m) dans l'eau. La solution de Emkarox[®] est une solution commerciale de polyéthylène glycol et polypropylène glycol dont la masse moléculaire est approximativement de 30000. Cette solution présente notamment les avantages d'avoir une densité proche de celle de l'eau (1.035 kg/dm³), d'être parfaitement soluble en milieu aqueux et d'être newtonienne quelle que soit sa concentration. A 25%, la solution de Emkarox[®] possède une viscosité de 0.087 Pa.s (Figure 4.7). Une approche simple utilisant la loi de Stokes (équation 4.14) met en évidence que la vitesse de sédimentation d'une particule dans un tel fluide est divisée par 87 ($\eta_{\text{emkarox}} = 87 \eta_{\text{eau}}$). Ainsi, pour les grains les plus gros (R=0.5mm), la vitesse de sédimentation d'une particule isolée (V_{sed}) peut être estimée à 1 m/s dans l'eau et 1.14 cm/s dans la solution de Emkarox[®] 25%, la densité des particules (ρ_p) étant de 2700 (kg/m³) et celle de la solution (ρ_f) de 1000 (kg/m³). L'extension de ce raisonnement aux systèmes concentrés comme les suspensions granulaires montre par ailleurs que lorsque la fraction volumique augmente la vitesse de sédimentation diminue.

$$V_{\text{sed}} = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot R^2}{\eta_f} \quad (\text{équation 4.14})$$

Les phénomènes de sédimentation diminuant grâce à l'usage de la solution de Emkarox[®], une gamme importante de fraction volumique solide peut être explorée en minimisant les forces collisionnelles et frictionnelles. Les suspensions granulaires sont préparées en dispersant dans un volume donné de Emkarox[®] une masse constante de 60g de solide suivant les proportions indiquées ci dessus. Cette masse en solide ne varie pas lors de l'ajout d'argile.

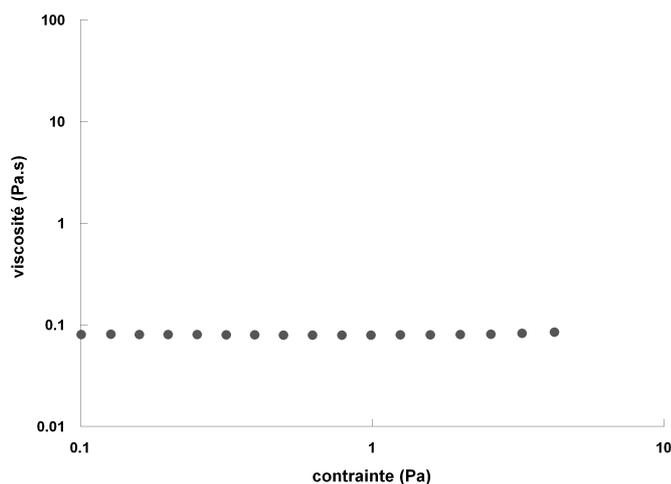


Figure 4.76 : Courbe viscosité – contrainte d’une solution de Emkarox[®] 25%

Lors de la mesure d’écoulement, la suspension est tout d’abord cisailée 2 minutes à 50 s⁻¹. Les courbes d’écoulement sont enregistrées sous cisaillement contrôlé de 0.1 à 50 s⁻¹ montée puis descente en pas logarithmiques (10 points par décade, 15 secondes par point). La totalité de la mesure est réalisée en 20 minutes.

II-2-d Slump Test

Les Slump Test ont pour but d’évaluer le comportement rhéologique des suspensions en milieu aqueux, les mesures précédentes étant réalisées dans un milieu modèle pouvant interagir avec les argiles. Les mesures d’écoulement par slump test ont été effectuées pour un rapport eau / solide (E/S) constant de 0.23 sur un échantillon contenant 80g de granulat. Les matériaux testés (granulat avec ou sans argile) sont mélangés à l’eau dans un malaxeur à pales puis introduits dans un cône de mesure de 55mm de diamètre. Celui-ci est ensuite soulevé rapidement permettant à la pâte de s’écouler librement sous l’effet de son propre poids. Le diamètre de la galette obtenue est alors mesuré. L’effet des argiles est exprimé en perte d’étalement en comparaison à l’échantillon sans argile dans une condition donnée (pH, Forces ionique, présence d’adjuvant).

III- Caractérisation rhéologique en milieu modèle

Afin de comprendre la problématique argileuse dans le domaine des bétons, nous avons dans un premier temps identifié en détails l'influence des argiles sur le comportement rhéologique d'une matrice granulaire. La détermination précise des paramètres rhéologiques des milieux granulaires n'étant pas possible dans les conditions ordinaires, cette étude s'effectue dans un fluide modèle limitant les phénomènes de sédimentation, une solution à 25% en Emkarox[®]. Conscient des interactions possibles entre ce milieu et les argiles, ces analyses n'ont pas pour vocation d'être représentatives de l'impact réel des minéraux argileux, mais d'établir les mécanismes de leur nocivité dans un milieu contrôlé. Les paragraphes qui suivent s'attachent ainsi à déterminer finement l'effet des argiles sur le comportement rhéologique de la matrice granulaire étudiée dans ce fluide de référence. Dans un premier temps les paramètres rhéologiques de cette suspension seront analysés sans argile permettant l'obtention de courbes de référence. Celles ci seront alors un outil de comparaison intéressant pour évaluer et comprendre l'influence de la nature et de la concentration en argiles sur les propriétés mécaniques du mélange.

III-1 Rhéologie des systèmes granulaires en milieu modèle

III-1-a Caractérisation rhéologique des mélanges granulaires

Tout d'abord, le comportement rhéologique des suspensions granulaires concentrées est étudié en fonction de la fraction volumique dispersée. En première observation, il apparaît que la quantité de liquide (Emkarox[®] 25%) minimale nécessaire à l'obtention d'une pâte homogène est de 15% en masse. Cette valeur est également appelée « demande en eau ». Pour des proportions en liquide plus faibles, des fractures dans le mélange sont présentes rendant les mesures rhéologiques et leur interprétations en terme de propriétés d'écoulement impossible. Cette transition d'un état rigide à une suspension pour 15% de liquide ($\phi \approx 0.66$) est par ailleurs en accord avec les données bibliographiques répertoriant les zones texturales des mélanges eau – granulats [Pierson and Scott, 1985]. On peut par conséquent en conclure que le fluide modèle Emkarox[®] 25% utilisé dans ces travaux n'a pas d'influence sur les propriétés d'hydratation de la matrice granulaire.

L'évolution des courbes d'écoulement des suspensions granulaires à différentes fractions volumiques en solide est présentée dans la figure 4.8. Les courbes en symbole bleu correspondent à la reproductibilité effectuée sur deux échantillons différents. Ces courbes sont quasiment superposées témoignant de la pertinence de cette méthode d'analyse pour déterminer les propriétés rhéologiques des suspensions granulaires. Ces mélanges présentent un comportement viscoélastique aux contraintes faibles montrant de plus l'existence d'un seuil d'écoulement (σ_y). La viscosité décroît rapidement pour les contraintes élevées jusqu'à la valeur d'un plateau de viscosité aux cisaillements élevés η_∞ . On peut observer que la contrainte seuil comme la viscosité à Pe élevé diminue avec la fraction volumique. Les paramètres rhéologiques sont déterminés par ajustement du modèle de viscosité (équation 4.10 et 4.11) aux courbes d'écoulement. Il apparaît que le modèle reproduit de manière très satisfaisante les courbes expérimentales. Le paramètre χ reste proche d'une valeur de -0.3 quelle que soit la quantité de liquide suggérant des propriétés de déstructuration similaires à toutes les concentrations en solides considérées.

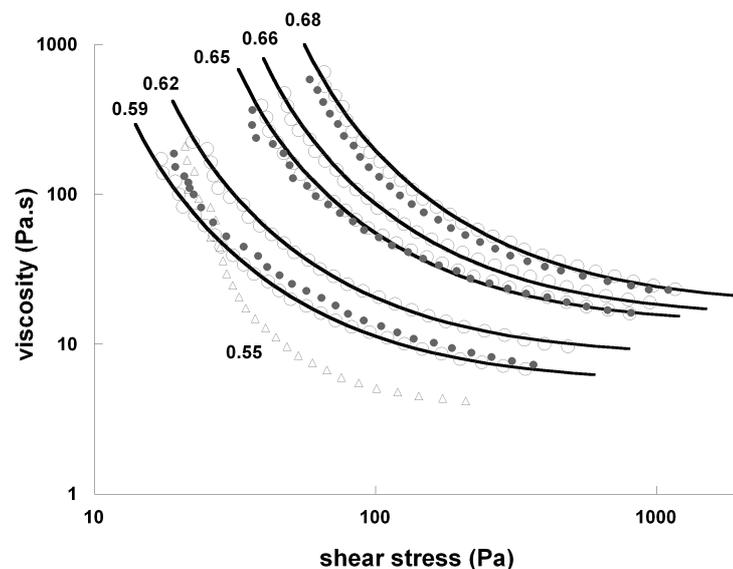


Figure 4.77 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions granulaires à différentes fractions volumiques solides. Symboles gris : courbes d'écoulement ; symboles bleus : reproductibilité ; courbes noires : modèle ajusté

En deçà d'une fraction volumique en particule de $\phi = 0.59$, des phénomènes de sédimentation significatifs sont observés. La détermination des paramètres rhéologiques basés sur un milieu homogène n'est alors plus réalisable. Se référant aux zones texturales des

systèmes granulaires proposées par Pierson et Scott (1985), il est remarquable que cette quantité d'eau sont proche de la transition entre la suspension solide et une zone qualifiée d'écoulement transitionnelle. Dans cette région, la contrainte seuil n'est plus suffisante pour empêcher la sédimentation des particules de plus grandes tailles. La contrainte seuil minimale nécessaire pour maintenir ces particules en suspensions peut être calculée comme le rapport du poids sur la surface ($\Delta\rho.g.V/S$). Dans le cas de granulat de 1mm, cette contrainte minimale théorique est d'environ de 10 Pa, soit une valeur proche de la contrainte seuil du système enregistrée pour les fractions volumiques en solide les plus faibles. Comme on peut l'observer sur la courbe correspondant à une fraction volumique de $\phi = 0.55$, la sédimentation se caractérise expérimentalement par une soudaine augmentation de la contrainte seuil aux fractions volumiques plus faibles. Cette hausse de la valeur de contrainte minimale est ainsi reliée à l'augmentation de la concentration en solide dans le fond de la cellule de mesure induisant un frottement solide.

L'évolution des paramètres rhéologiques déterminés par le modèle de viscosité (équation 4.10 et 4.11) est représentée en fonction de la fraction volumique afin d'établir des courbes de référence nous permettant par la suite d'évaluer l'influence des argiles (Figure 4.9). Ces courbes de viscosité aux cisaillements infinis ($Pe \rightarrow \infty$, figure 4.9 a) ainsi que de contrainte seuil ($Pe \rightarrow 0$, figure 4.9 b) augmentent très rapidement pour les fractions volumiques élevées. La confrontation de la courbe viscosité relative – fraction volumique au modèle de sphères dures développé par Quemada (équation 4.8) montre une très bonne corrélation en considérant une valeur de packing maximal $\phi_m = 0.76$ et une viscosité relative du fluide suspendant de 3. Cette première valeur de 0.76 est en accord avec la valeur de packing précédemment calculée grâce au modèle d'Ouchiyama et Tanaka pour l'assemblage granulaire considéré dans notre étude. En revanche, la valeur de viscosité du fluide suspendant obtenue est trois fois supérieure à la viscosité réelle de la solution de Emkarox[®] 25%. Cette différence peut être attribuée aux forces frictionnelles et collisionnelles qui sont bien évidemment présentes dans le systèmes mais ne sont pas prise en compte dans le modèle de sphères dures utilisé. De plus les phénomènes de sédimentation observés aux plus basses fractions volumiques induisent de fait une imprécision sur les mesures de viscosité. Ces résultats témoignent une fois de plus de la difficulté de caractériser les paramètres rhéologiques des suspensions granulaires. Néanmoins, aux fractions volumiques élevées, la

bonne corrélation du fit aux expériences révèle que le modèle de sphères dures initialement développé pour des systèmes colloïdaux est également applicable aux milieux granulaires.

L'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique peut être modélisée par une loi de puissance en exposant 3 avec une fraction volumique critique de 0.5 (figure 4.9 b). Cette dernière valeur correspond à la concentration volumique minimale à partir de laquelle une contrainte seuil est observée dans la suspension. On peut noter que cette quantité solide ($\phi = 0.5$) est comparable à la valeur de fraction volumique pour laquelle une suspension de particules sphériques non colloïdales présente une contrainte seuil ($\phi = 0.47$) [Ancy, 2001]. De la même manière, l'exposant 3 est une valeur couramment rencontrée dans la littérature pour caractériser l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique [Michaels and Bolger 1962; Smith and Bruce 1979; Trappe 2001]. Dans ces deux cas, les évolutions de la contrainte seuil et de la viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique solide pour la matrice granulaire seront utilisées comme référence permettant d'évaluer l'impact des argiles.

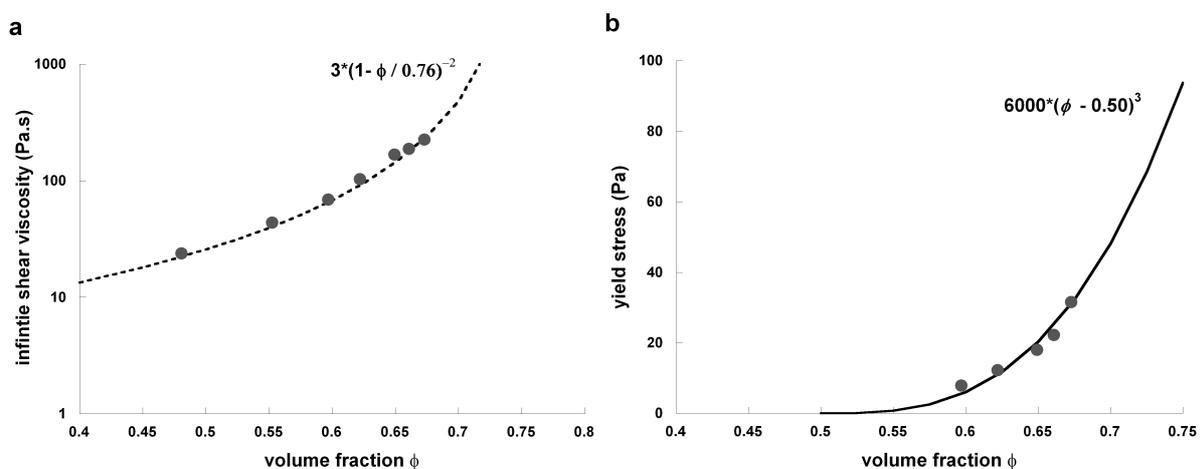


Figure 4.78 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction de la fraction volumique d'une suspension granulaire sans argile

III-1-b Influence des argiles

L'impact de l'addition 1 à 5% d'argile dans le mélange granulaire est étudié pour différentes quantités d'eau. La figure 4.10 représente à titre d'exemple les courbes d'écoulement ainsi que leur modélisation obtenues pour un mélange granulaire en présence de

fractions volumiques variés de Ca-montmorillonite. Utilisant les données ainsi déterminées par ajustement du modèle, il est possible de tracer l'évolution en fonction de la fraction volumique de la contrainte seuil (figure 4.11) et de la viscosité à Pe infini (figure 4.12) pour les ajouts croissants en argile.

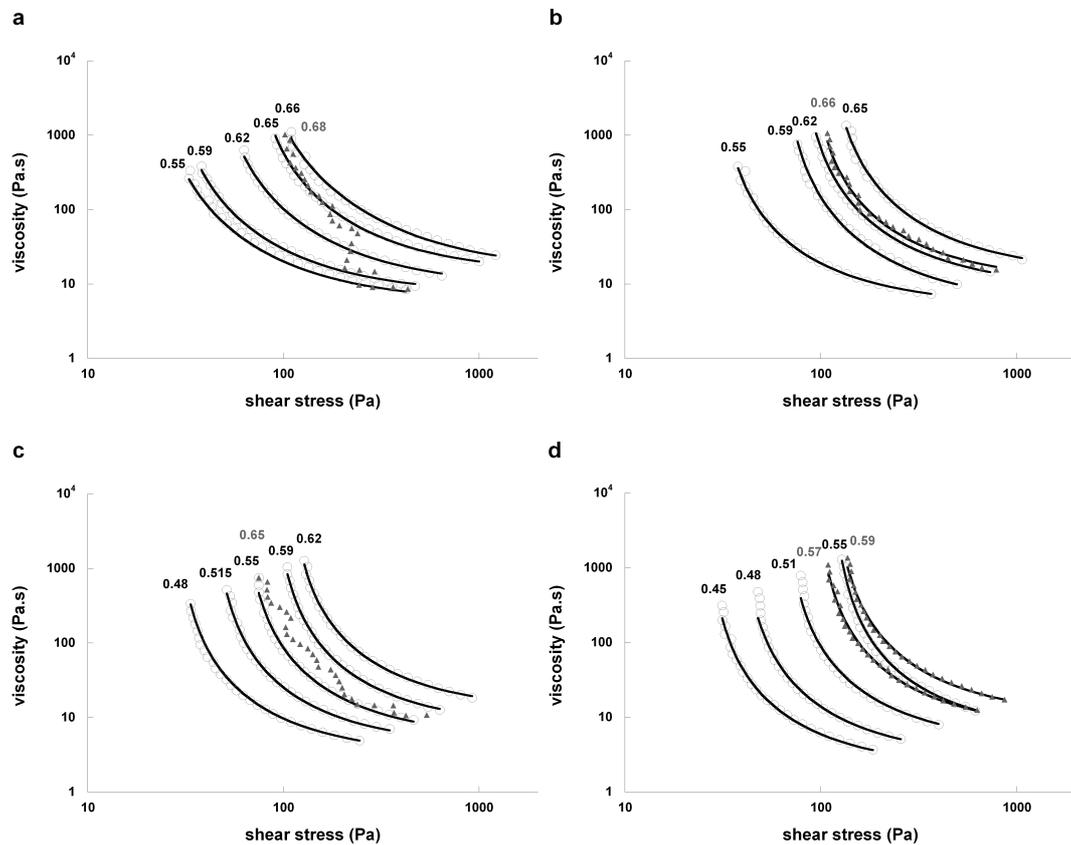


Figure 4.79 : courbes viscosité contrainte de suspensions granulaires à différentes fractions volumiques en présence de 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 5% (d) de montmorillonite

Des différences importantes sont observables d'une argile à l'autre. En premier lieu l'addition de kaolinite n'influence que peu le comportement rhéologique de la suspension (figure 4.11 a et 4.12 a). Les courbes de contrainte seuil et de viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la concentration volumique solide ne présentent ainsi pas de modifications significatives en comparaison des deux courbes de référence. La situation est notablement différente dans le cas de la montmorillonite comme dans celui de l'illite. L'addition de ces deux minéraux dans la matrice granulaire entraîne une augmentation conséquente de la contrainte seuil dont l'intensité est dépendante de la quantité d'argile introduite (figure 4.11 b et c). La montmorillonite présente toutefois une influence plus

marquée que l'illite. L'influence de la nature de l'argile ajoutée sur le comportement rhéologiques des suspensions granulaires est ainsi illustrée sur la figure 4.13. Ce graphique présente les courbes d'écoulement de suspensions granulaires à fraction volumique constante ($\phi = 0.59$) lors de l'ajout de 3% des différentes argiles. Il apparaît ainsi que la montmorillonite est l'argile influençant le plus le système, l'illite présentant une nocivité plus faible et l'addition de kaolinite n'ayant que peu d'impact sur la rhéologie de la suspensions

La forte influence de l'illite et de la montmorillonite est également révélée par l'augmentation de la valeur de demande en eau du système lors de l'addition de ces deux argiles. Ainsi, la quantité de liquide nécessaire à l'obtention d'une pâte homogène dans le cas de la montmorillonite passe de 15% à 16, 16.6, 18.4 et 23% respectivement lors de l'addition de 1, 2, 3 et 5% de montmorillonite. Dans le même temps, une stabilité des suspensions vis à vis de la sédimentation est rencontrée aux fraction volumiques faibles. Cette dernière donnée peut être comparée à l'augmentation de la contrainte seuil du système permettant un maintien des particules en suspension pour des fractions volumiques inférieures.

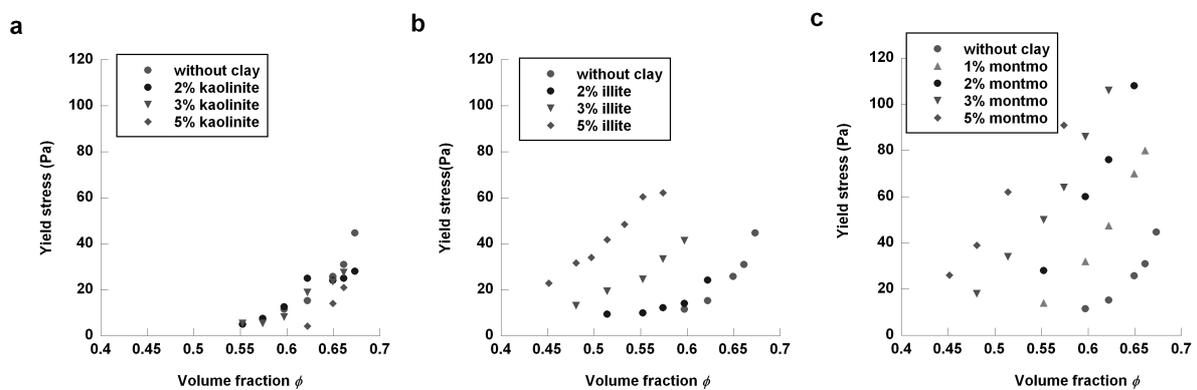


Figure 4.80 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de kaolinite (a), d'illite (b) et de montmorillonite (c)

La viscosité aux cisaillements très élevés semble en revanche n'être que peu affectée par l'addition d'argile (figure 4.12 b et c). La kaolinite et l'illite ne montrent en effet aucune influence sur ce paramètre alors qu'un impact modéré apparaît en présence la montmorillonite. Ainsi, pour les courbes correspondant à 3 et 5% en montmorillonite ajoutée,

les courbes viscosité à Pe infini en fonction de la fraction volumique sont légèrement supérieures à la courbe de référence sans argile.

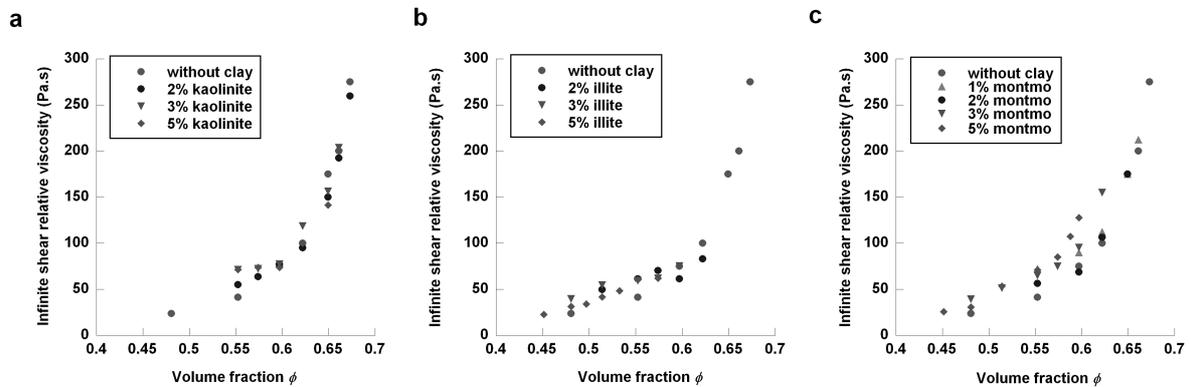


Figure 4.81 : Viscosité relative à Pe infini en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de kaolinite (a), d'illite (b) et de montmorillonite (c)

Pour conclure, il apparaît que l'ajout d'argile influence le comportement rhéologique des mélanges granulaires de manière très variable suivant la nature et la concentration en argile. Les changements opérés sont plus particulièrement visibles sur la contrainte seuil dans le cas de la montmorillonite et de l'illite. La viscosité aux cisaillements élevés ne semble en revanche que peu ou pas influencée par la présence de minéraux argileux dans le mélange.

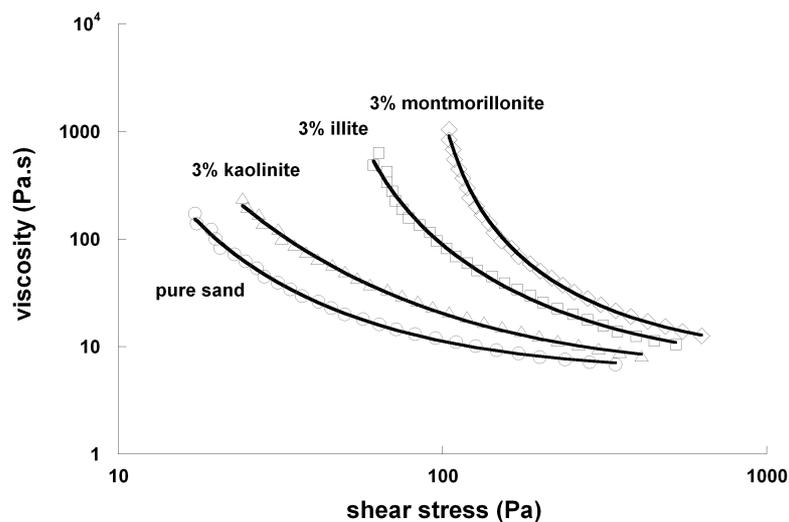


Figure 4.82 : Courbes d'écoulement d'une suspension granulaire ($\phi = 0.59$) en fonction de la nature de l'argile introduite (3% en masse)

III-1-c Rétention d'eau

Les argiles possèdent des propriétés d'interaction fortes en suspensions et notamment leur comportement viscoplastique indique un changement de structure suivant la contrainte appliquée [Baravian, 2003 ; Van Oplhen, 1964 ; Vali and Bachmann, 1988 ; Lagaly, 1989 ; Michot, 2004 et 2009]. Un schéma de nocivité pour les argiles peut alors être proposé reposant sur la rétention d'eau. Cette eau capturée n'est alors plus disponible pour l'écoulement. Du fait des structures argileuses, il apparaît ainsi qu'une quantité d'eau importante est retenue (« piégée ») aux contraintes faibles. Leur déstructuration aux contraintes élevées libère cette eau alors disponible pour l'écoulement. Dans le but de valider que ce mécanisme de rétention d'eau par les argiles joue un rôle déterminant sur le comportement rhéologique des suspensions granulaires, une argile hydrophobe est testée dans notre système.

Un traitement Hoffman Klemen a été utilisé pour obtenir cette argile hydrophobe non chargée [Hoffman et Klemen, 1950 ; Madejova, 1996]. Ce traitement consiste à chauffer à 400°C pendant une nuit une montmorillonite échangée au Lithium. A cette température, les cations Li^+ migrent dans les lacunes électroniques de la couche octaédrique où ils compensent la charge structurale négative [Jaynes et Bigham, 1987]. Comme nous l'avons vu lors de sa caractérisation, la montmorillonite bleu de Sardaigne utilisée dans ce travail possède une partie de sa charge en position tétraédrique. Elle ne répond donc pas aux critères désirés pour subir ce traitement. En conséquence et afin d'optimiser le traitement, une montmorillonite présentant une charge uniquement d'origine octaédrique a été utilisée. Celle ci est la montmorillonite Arizona fournie par la Clay Minerals Society. Dans un premier temps purifiée et échangée au cation sodium, elle est finalement échangée au Li^+ (trois lavages successifs dans une solution à 0.1M en LiCl). La suspension est ensuite séchée puis chauffée à 400°C. La CEC de l'argile ainsi obtenue, appelé HK-montmorillonite, diminue de 112 meq/100g pour l'argile naturelle à 13 meq/100g après traitement. Une analyse de cette argile par DRX révèle également une distance basale d_{001} à 9.55Å témoignant d'un interfeuillet collapsé (figure 4.14). Le traitement a par conséquent réduit de manière significative la charge de cette argile rendant l'interfeuillet non hydratatable. Cette argile n'est par ailleurs plus dispersable dans l'eau confirmant son caractère hydrophobe.

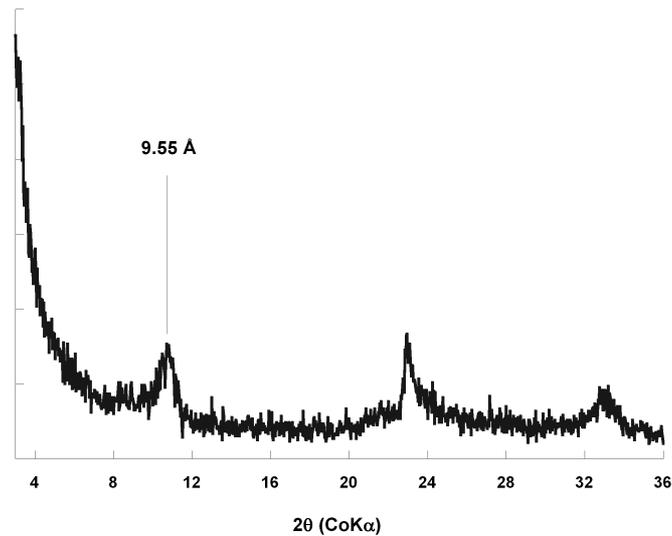


Figure 4.83 : Diffractogramme de Rayons X de la HK-montmorillonite

L'addition de l'argile hydrophobe HK-montmorillonite dans le mélange granulaire est étudiée en fonction de la fraction volumique (Figure 4.15). Les résultats de ces expériences mettent en évidence que cette argile n'influe pas sur le comportement rhéologique de la suspension. Ainsi, quelles que soient les quantités d'argile ajoutées, ni la contrainte seuil (figure 4.15 a) ni la viscosité aux cisaillement infinis (figure 4.15 b) ne présentent de variation par rapport aux deux courbes de référence sans argile. Il peut ainsi être conclu que les phénomènes de rétention d'eau par les structures argileuses en suspension jouent en effet un rôle cruciale dans la détermination du comportement rhéologique des suspensions granulaires en présence d'un tel type de minéraux.

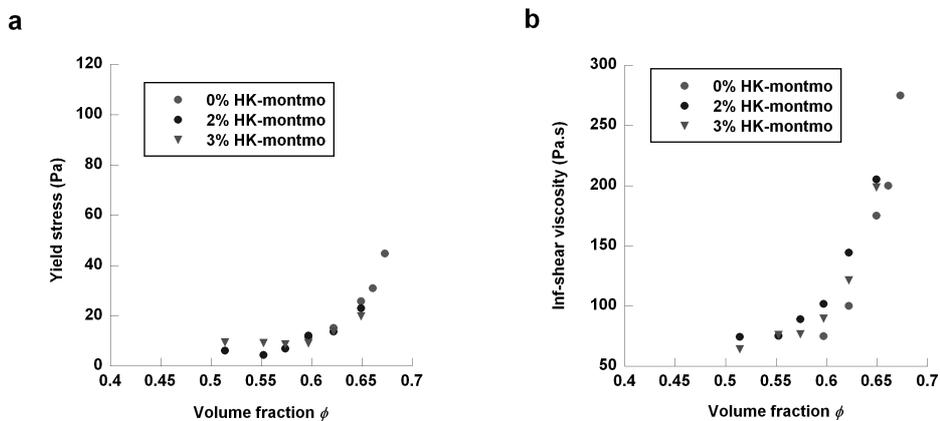


Figure 4.84 : Contrainte seuil (a) et viscosité relative à Pe infini (b) en fonction de la fraction volumique lors de l'addition HK-montmorillonite au mélange granulaire

III-1-d Conclusions

L'analyse de l'influence des argiles sur le comportement rhéologique des suspensions granulaires a mis en évidence que l'argile, en tant qu'élément constitutif du système granulaire, a un impact important. Les phénomènes d'adsorption des plastifiants par les minéraux argileux ne sont ainsi pas seuls responsables des problèmes industriels rencontrés en présence d'argile. Il apparaît également que la nature de l'argile est un paramètre prépondérant dans ces problématiques. Plus particulièrement la nature des interactions eau-argile joue un rôle cruciale dans la nocivité de ces minéraux. Afin de mieux comprendre ces systèmes il est ainsi primordial d'analyser le comportement des argiles en suspension ainsi que leurs interactions avec l'eau.

III-2 Propriétés rhéologiques des suspensions d'argile en milieu modèle

Le comportement rhéologique des suspensions d'argile dans le Emkarox[®] 25% est étudié dans le but de corréler les observations précédentes faisant état de l'influence des interactions eau-argile sur les propriétés d'écoulement de suspensions granulaires.

III-2-a courbes d'écoulement

La figure 4.16 représente l'évolution des courbes viscosité – contrainte en fonction de la fraction volumique pour les suspensions de Ca-montmorillonite, illite et kaolinite ainsi que les modèles de viscosité ajustés (équation 4.10 et 4.11). Les courbes tracées ici représentent les phases de descente en cisaillement des mesures d'écoulement, les courbes de montée étant pratiquement superposables. On observe que les courbes présentent dans leur majorité un comportement viscoplastique caractérisé par la présence d'une contrainte seuil. Seule la kaolinite présente aux plus faibles fractions volumiques un comportement liquide rhéofluidifiant. Dans tous les cas, il apparaît encore une fois que le modèle choisi pour reproduire l'évolution de la viscosité est très bien adapté à ces systèmes.

L'évolution en fonction de la fraction volumique des paramètres rhéologiques σ_y et η_∞ déterminés d'après la modélisation des courbes d'écoulement est présenté pour les 3 argiles dans la figure 4.17. En premier lieu, il est notable qu'à fraction volumique constante, la contrainte seuil des suspensions d'argile est croissante suivant l'ordre kaolinite < illite <

montmorillonite (figure 4.17 a). Une tendance similaire est observée pour la viscosité à Pe infini (figure 4.17 b). Ces observations révèlent que les phénomènes de rétention d'eau sont plus marqués pour la montmorillonite que pour l'illite. La kaolinite est l'argile présentant le moins d'interaction avec le milieu modèle Emkarox[®] 25%. L'ordre ci dessus déduit de l'analyse rhéologique des suspensions pures d'argile est le même que celui rapporté dans les mélanges granulaires où la montmorillonite présentait la nocivité la plus forte et la kaolinite l'impact le plus faible. La corrélation entre ces deux résultats démontre que l'analyse détaillée des interactions eau – argile est alors essentielle pour comprendre les propriétés rhéologiques des systèmes granulaires en présence d'argile.

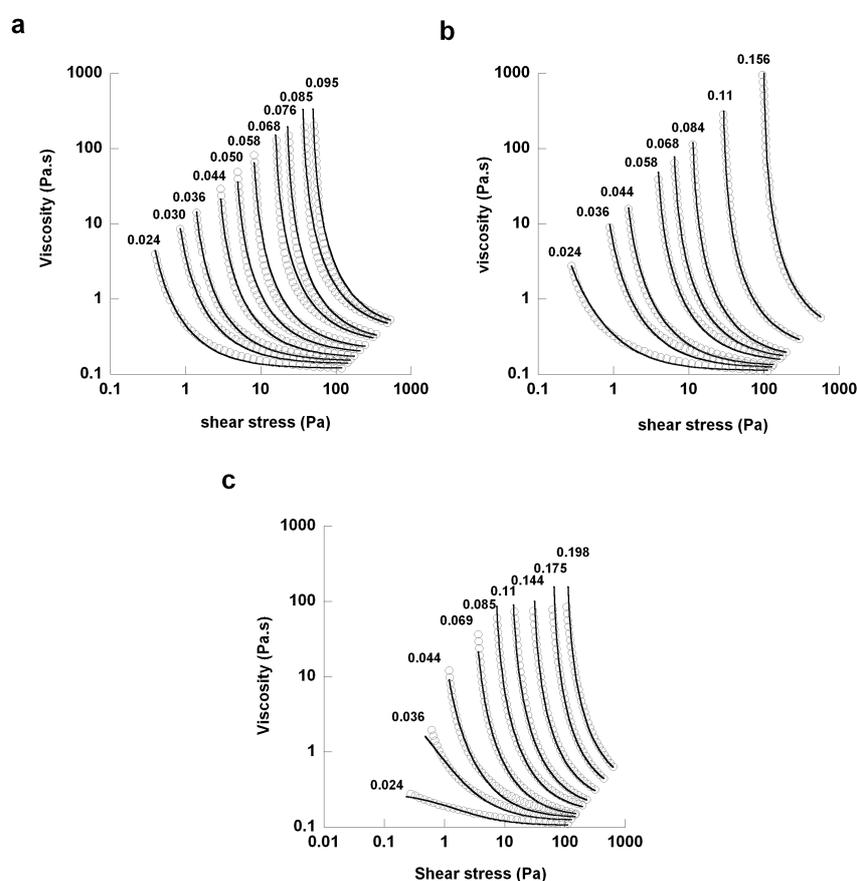


Figure 4.85 : courbes viscosité-contrainte de suspensions d'argile à différentes fractions volumiques. (a) Ca-montmorillonite, (b) Ca-illite, (c) Ca-kaolinite. Courbes noires : modèles de viscosité ajustés

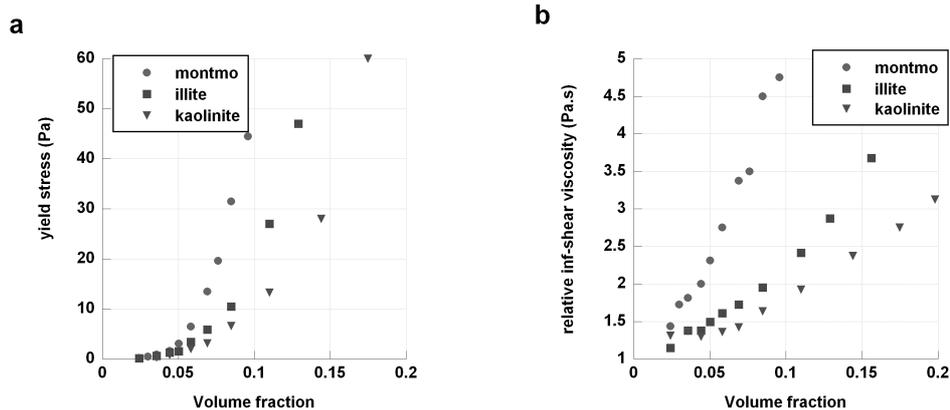


Figure 4.86 : Evolution de la contrainte seuil (a) et de la viscosité aux cisaillements infinis (b) en fonction de la fraction volumique pour des suspensions de Ca-montmorillonite, illite et kaolinite dans le Emkarox 25%

III-2-b Volumes exclus

L'argile influençant le comportement rhéologique des suspensions par effet de rétention d'eau, ces interactions en solution sont étudiées plus en détails dans ce paragraphe. Pour cela l'extension du modèle de sphères dures appliquée aux suspensions d'argile est utilisé pour déterminer la quantité d'eau retenue dans la structure argileuse. Cette démarche revient à calculer la fraction volumique effective en argile satisfaisant au modèle classique de Quemada. Celui ci prédit une fraction de packing maximale de $\phi \approx 0.74$. Le rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ est ici caractéristique du volume hydrodynamique apparent des particules d'argile en suspension. Il représente par conséquent la quantité d'eau piégée par les particules d'argile ou le volume exclu α : $\phi_{eff} = \alpha \phi_{réel}$.

L'ajustement de la fraction volumique effective au modèle de sphères dures (équation 4.8) montre pour les trois argiles considérées une très bonne corrélation entre l'expérience et la théorie à toutes les concentrations en solide. Les systèmes argileux en suspension peuvent par conséquent être appréhendés aux cisaillements très élevés comme une suspensions de sphères hydrodynamiques correspondant aux volumes exclus par les particules. Utilisant les rapports $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ ainsi déterminés par l'ajustement des courbes au modèle, nous pouvons enregistrer des différences notoires suivant la nature de l'argile. Dans le cas de la montmorillonite (figure 4.18 a), la valeur de ϕ_{eff} nécessaire pour reproduire la courbe théorique est ainsi égale à

4.1 $\phi_{réel}$ alors qu'elle n'est que de $1.5\phi_{réel}$ dans le cas de la kaolinite (figure 4.18 c). L'illite possède une valeur intermédiaire de $2.1\phi_{réel}$. L'interprétation de ces valeurs comme représentatives de la quantité de liquide retenue par les argiles indique une nouvelle fois que la montmorillonite est le minéral possédant la plus forte capacité de rétention d'eau comparativement à l'illite et la kaolinite.

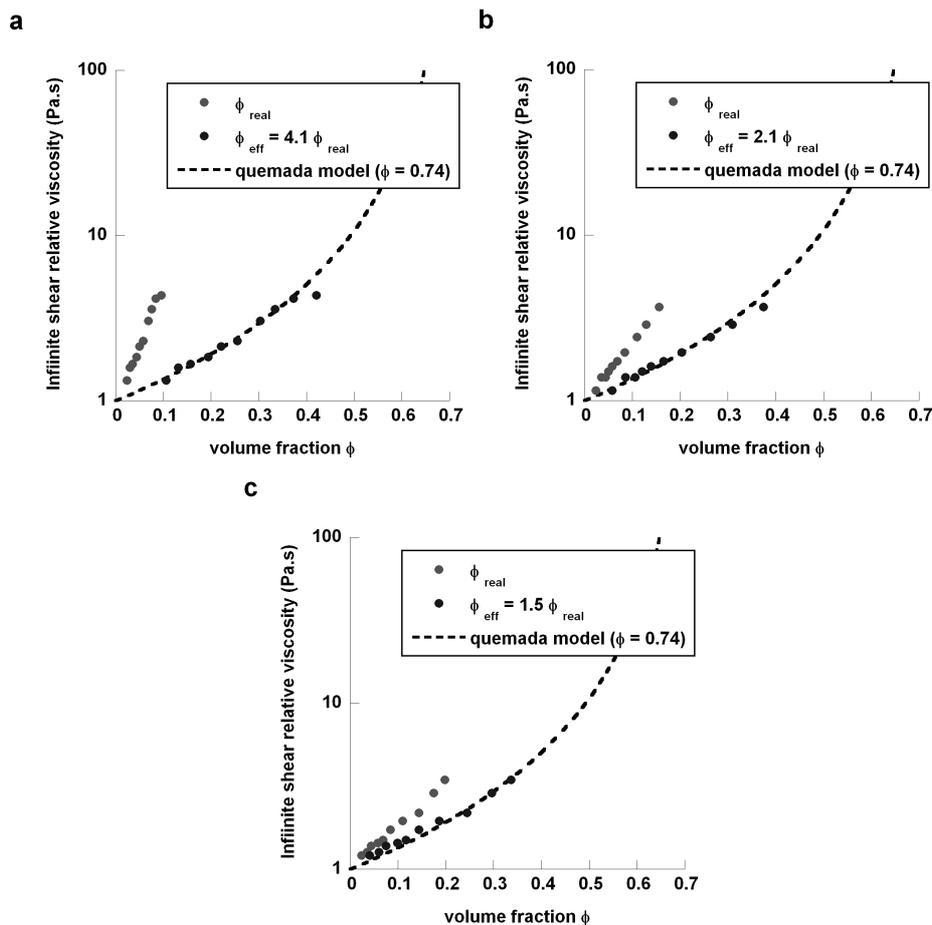


Figure 4.87 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique réelle et effective pour des suspensions de Ca montmorillonite (a), illite (a) et kaolinite (c) dans le Emkarox 25%

Dans le cadre des suspensions aqueuses d'argile, il a pu être démontré que le volume effectif des argiles est induit par la libre rotation des particules [Baravian, 2003 ; Michot, 2009]. L'anisotropie des particules est alors un facteur important dans le système. Néanmoins, cette approche ne peut pas être validée pour le moment dans le fluide modèle utilisé (Emkarox[®]), des interactions vraisemblables avec les argiles étant à prendre en compte. Pour se faire, des données plus abondantes sur la conformation des argiles dans ce milieu à base de

polyéthylène glycol et polypropylène glycol doivent être recueillies pour modéliser plus finement ce phénomène (DRX, SAXS WAXS, MET).

Comparativement aux résultats obtenus précédemment, l'ordre de capacité de rétention d'eau établi ici est comparable à l'impact hiérarchisé des argiles sur le comportement rhéologique des suspensions granulaires. On peut ainsi de nouveau retrouver l'ordre précédemment établi montmorillonite > illite > kaolinite. Afin d'établir plus précisément l'importance des phénomènes de rétention de liquide par les argiles dans les systèmes granulaires, l'évolution du volume hydrodynamique effectif des particules d'argile est tracé en fonction de la contrainte appliquée. Pour cela, les modèles rhéologiques viscosité-contrainte établis à chaque fraction volumique sont utilisés pour établir à contrainte constante les courbes viscosité-fraction volumique. Le rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ est ainsi calculé en fonction de la contrainte (figure 4.19). En ce déplaçant vers les nombres de Pe plus faibles, les forces de cohésion interparticulaires, jusque là négligeables devant l'énergie hydrodynamique, deviennent plus significatives. Le système se structure donc, que les forces soient attractives ou répulsives. Dans le premier cas le liquide peut être emprisonné dans la porosité de l'agrégat formé et dans le second les répulsions à longues distances permettent aux particules d'occuper un volume hydrodynamique plus important du fait de l'exclusion des particules voisines [Tanaka, 2004].

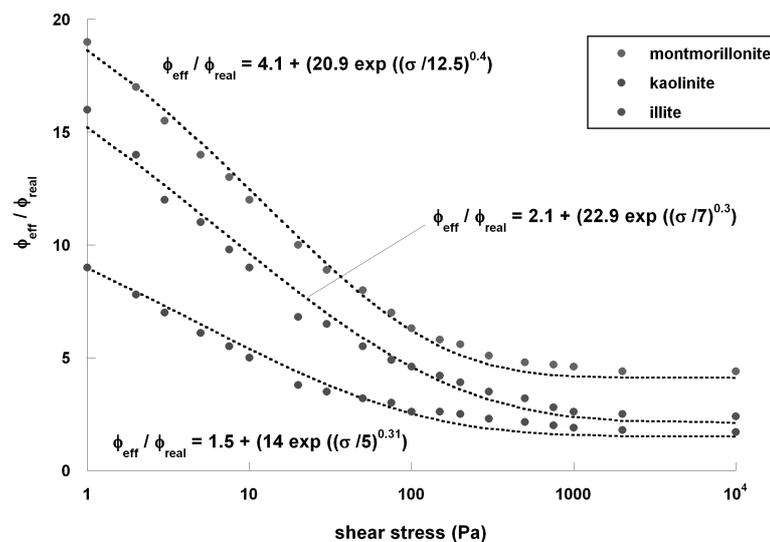


Figure 4.88 : Evolution du rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ en fonction de la contrainte appliquée pour les différentes suspensions d'argile dans le Emkarox 25%

L'évolution de la capacité de rétention d'eau des différentes argiles en fonction de la contrainte appliquée révèle que ces suspensions sont rhéofluidifiantes. Quelle que soit l'argile étudiée, le rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ calculé pour répondre au modèle de Quemada diminue lorsque la contrainte augmente. La montmorillonite est l'argile présentant la valeur $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ la plus élevée quelle que soit la contrainte appliquée alors que l'illite et à des niveaux moindres la kaolinite possède des propriétés d'interaction intermédiaires avec le milieu.

L'allure des différentes courbes peut par ailleurs être modélisée par l'équation 4.15. Dans l'objectif de modéliser les courbes d'écoulement des suspensions granulaires en présence d'argile, la quantité de liquide retenue aux différentes contraintes est une donnée prépondérante. L'expression de ϕ_{eff} en argile comme fonction de la contrainte appliquée est ainsi un outil précieux.

$$\alpha = \frac{\phi_{eff}}{\phi_{réel}} = \alpha_{Pe \rightarrow \infty} + \left[(\alpha_{Pe \rightarrow 0} - \alpha_{Pe \rightarrow \infty}) \cdot e^{-(\sigma/\sigma_c)^n} \right] \quad (\text{équation 4.15})$$

III-3 Modélisation de l'impact des argiles dans les systèmes granulaires

L'augmentation artificielle de la fraction volumique effective solide dans les suspensions peut être décrite pour les argiles par l'équation 4.15 en fonction de la contrainte. Considérant le mélange granulaire dans son ensemble, il est également possible d'établir sa fraction volumique effective (ϕ^{tot}_{eff}) comme la somme de la fraction volumique en sable (ϕ^{sable}) et de celle effective en argile (ϕ^{argile}_{eff}) :

$$\phi^{tot}_{eff} = \phi^{sable} + \phi^{argile}_{eff} \quad (\text{équation 4.16})$$

soit, en y intégrant l'équation 4.15 :

$$\phi_{eff}^{tot} = \phi^{tot} + [\alpha(\sigma) - 1] \cdot \phi^{argile} \quad (\text{équation 4.17})$$

La contrainte seuil de la suspension granulaire peut également être exprimée en fonction de la fraction volumique solide pour un mélange sans argile suivant une loi en exposant 3 et considérant une fraction volumique critique de $\phi_c = 0.5$ (figure 4.9 b). L'introduction de la notion de fraction volumique effective dans cette approche conduit à réécrire l'évolution de la contrainte seuil suivant l'équation 4.18. Il apparaît de par ce formalisme que l'augmentation de la fraction volumique solide effective dans le système a pour effet une augmentation de la contrainte seuil.

$$\sigma_y = K \cdot (\phi_{eff}^{tot} - \phi_c)^3 \quad (\text{équation 4.18})$$

Le paramètre ϕ_{eff} étant lui même dépendant de la contrainte car le volume effectif des particules augmente aux nombres de Pe petits, les contraintes seuils déterminées expérimentalement peuvent être ici retracées en fonction de ϕ_{eff} (équation 4.17) prenant en compte le volume effectif des particules d'argile à cette contrainte (figure 4.20). Se référant aux données initiales (figure 4.11), il est remarquable que le calcul d'une fraction volumique effective permette de reproduire la courbe sans argile. Compte tenu que cette fraction effective est établie pour le système granulaire à partir des données obtenues par analyse des suspensions d'argile, ces résultats démontrent une nouvelle fois que les interactions eau argile sont au cœur de l'impact des argiles dans le sable. On peut toutefois noter que cette démarche fonctionne moins bien dans le cas de la kaolinite et de l'illite en amenant tout de même une correction. Ceci peut éventuellement être expliqué par un gain de compacité du système en présence de particule de petites tailles ou par des phénomènes de lubrification. Ces paramètres sont alors mieux exprimés lorsque la rétention d'eau par les argile est faible.

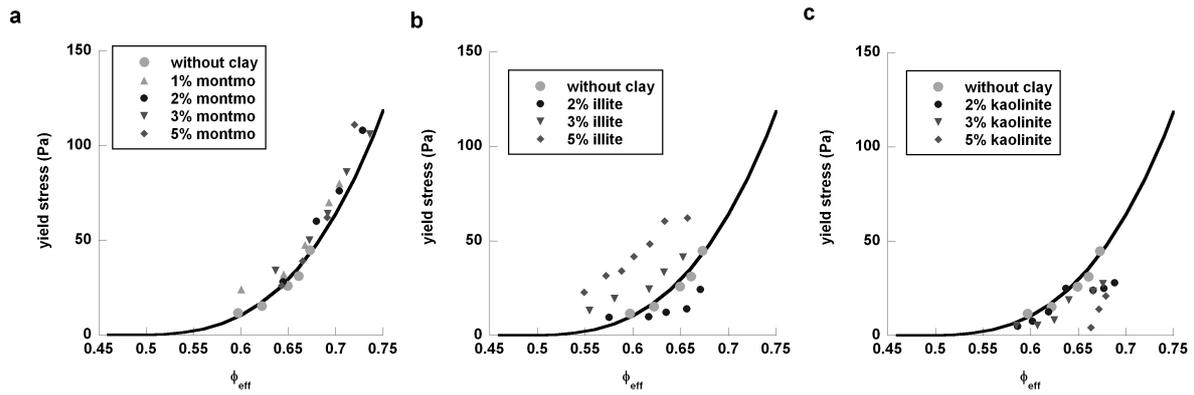


Figure 4.89 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de ϕ_{eff} lors de l'addition de montmorillonite (a), illite (b) et kaolinite (c) au mélange granulaire

S'attardant sur le cas plus spécifique de la montmorillonite, nous pouvons observer que l'ensemble des points expérimentaux se placent sur la courbe maîtresse d'évolution de la contrainte seuil pour un mélange sans argile. Ainsi, il apparaît que la loi de puissance utilisée pour reproduire l'évolution du rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ permet de restaurer les propriétés du mélange sans argile. Ceci est vrai pour des paramètres constants à toutes les quantités en argile introduites. Les propriétés de rétention d'eau des argiles peuvent ainsi être identifiées comme la raison de leur influence sur les propriétés rhéologiques des systèmes granulaires. Néanmoins, dans le cas de l'illite et de la kaolinite, les corrections apportées par l'expression de la contrainte seuil en fonction de ϕ_{eff} ne permettent pas de reproduire la courbe de référence. L'utilisation des paramètres de rétention d'eau déterminés par l'étude des suspensions d'argile n'est donc pas suffisante pour comprendre l'ensemble des phénomènes impliqués dans cette problématique. Plus particulièrement, l'insertion de particules fines à un mélange granulaire influence d'une part la compacité du système et d'autre part les propriétés de lubrification des grains de plus grande taille. Ces deux facteurs sont par ailleurs mis en évidence par l'addition de particules colloïdales sphériques au mélange (Figure 4.21). La courbe d'écoulement de la suspension granulaire en présence de ludox TM40 (silice colloïdale sphérique, 22nm) présente ainsi une diminution de la contrainte seuil.

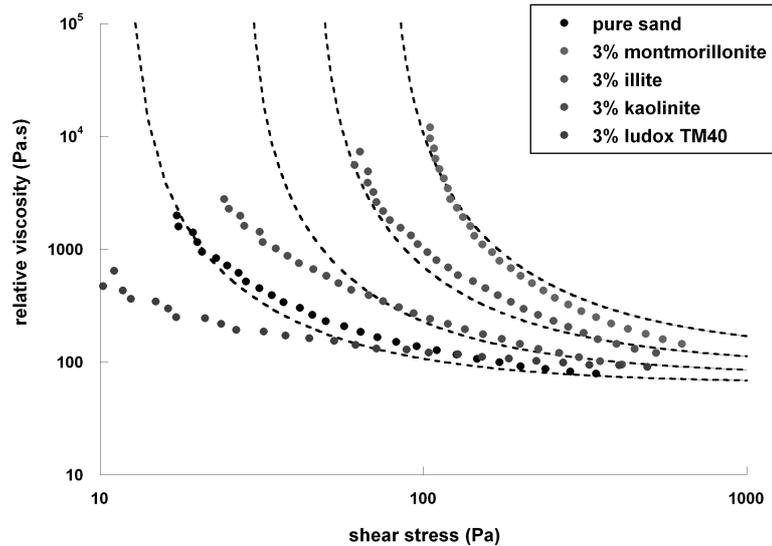


Figure 4.90 : Courbes viscosité – contrainte d’une suspension granulaire ($\phi = 0.59$) en fonction de la nature des colloïdes introduits (3% en masse)

Sur cette dernière figure, les courbes en pointillé représentent une tentative de modélisation de l’écoulement de suspensions granulaires en présence d’argile. Pour cela, le modèle de viscosité (équation 4.10) est aménagé pour prendre en compte la fraction volumique effective (équation 4.17). Les paramètres σ_y et η_∞ sont alors remplacés par les équations 4.8 et 4.18 respectivement, toutes deux dépendantes de ϕ_{eff}^{tot} et donc de l’équation 4.17. La viscosité peut finalement être reliée à la contrainte et les courbes d’écoulement modélisées en utilisant les paramètres associés du système granulaire seul et des suspensions d’argile pures. On peut constater que ce formalisme donne un résultat satisfaisant, reproduisant globalement l’allure des courbes ainsi que le positionnement de la contrainte seuil. La prédiction du comportement rhéologique des suspensions granulaires peut ainsi être réalisée connaissant les propriétés rhéologiques des solutions d’argile. Néanmoins, cette prédiction est limitée pour les argiles présentant une capacité de rétention d’eau faible du fait des phénomènes de lubrification et de compacité qui ne sont pas pris en compte dans ce calcul.

IV- Caractérisation rhéologique en milieu aqueux

Afin de valider les constatations précédentes révélant l'influence des interactions eau-argile sur les propriétés d'écoulement des suspensions granulaires, les analyses précédentes sont poursuivies en milieu aqueux. Les caractérisations préalablement établies sur les différentes argiles (MET – SAXS) serviront ici à comprendre les mécanismes de rétention d'eau de ces minéraux. Plus particulièrement, l'effet de l'anisotropie des objets élémentaires sera étudié afin d'expliquer le comportement rhéologique des suspensions d'argile. L'étude de l'impact des argiles sur l'écoulement de suspensions granulaires en milieu aqueux sera quant à lui évalué par slump test.

IV-1 Etude rhéologique des suspensions d'argile

Dans le but d'obtenir des informations plus précises sur la nature des interactions eau-argile et ainsi mieux comprendre leur impact sur le comportement rhéologique des suspensions granulaires, des mesures d'écoulement des suspensions d'argile dans l'eau distillée ont été réalisées (figure 4.22). Les paramètres rhéologiques σ_y , et η_∞ pour chacune des courbes sont déterminés par le modèle de viscosité (figure 4.23 a et b). L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la fraction volumique révèle que les comportements rhéologiques des minéraux argileux dans l'eau sont très différents de ceux observés dans la solution de Emkarox[®]. Ces différences peuvent être attribuées aux interactions entre les argiles et les groupes polyéthylènes glycol et polypropylènes glycol du Emkarox[®]. Ces interactions peuvent notamment induire des variations dans l'arrangement des particules en suspension. Plus particulièrement, la figure 4.23 a montre que les suspensions de kaolinite présentent une contrainte seuil proche de celle des suspensions de montmorillonite à fraction volumique équivalente. L'illite en revanche affiche une transition sol-gel pour des fractions volumiques beaucoup plus élevées. Un classement des argiles lié à la contrainte seuil donne en condition aqueuse l'ordre montmorillonite > kaolinite >> illite alors que cet ordre était montmorillonite > illite > kaolinite dans le Emkarox[®]. La comparaison des courbes d'évolution de la viscosité aux cisaillements infinis pour les trois argiles témoigne également du même ordre d'interaction eau – argile (figure 4.23 b).

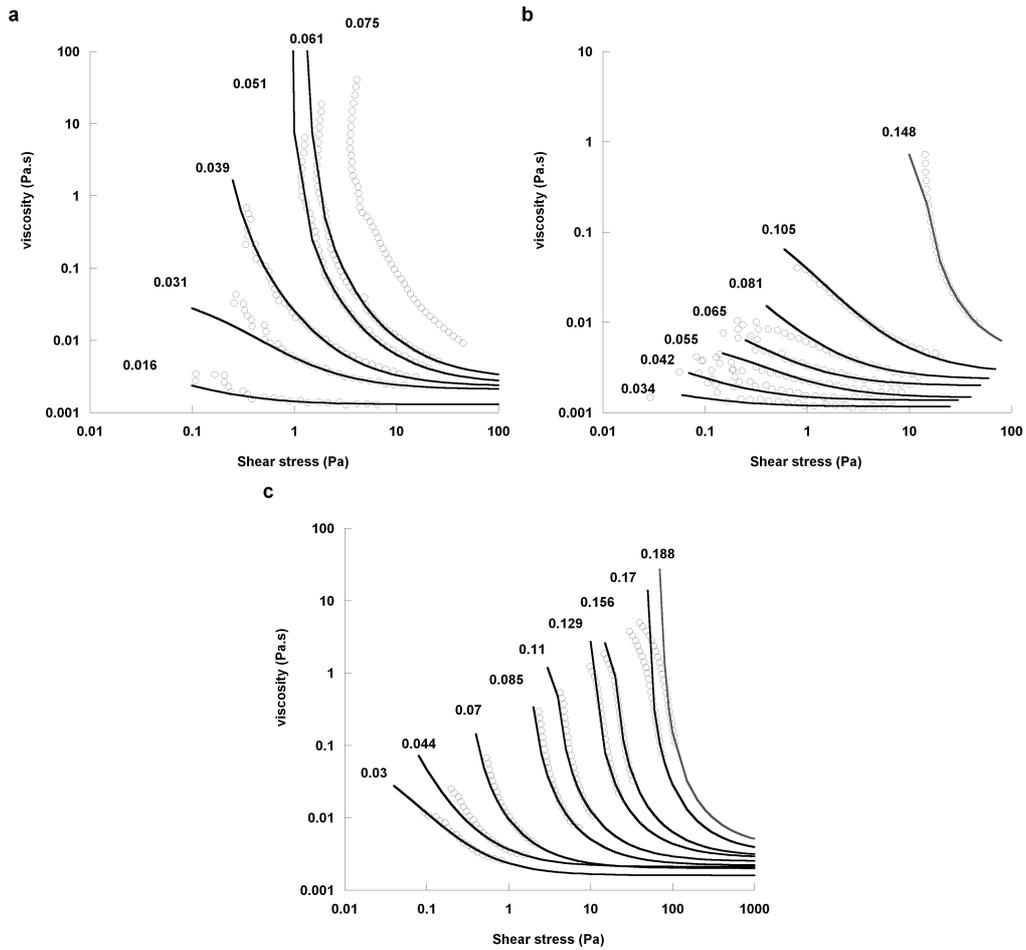


Figure 4.91 : Courbes viscosité-contrainte de suspensions d'argile à différentes fractions volumiques. (a) Ca montmorillonite, (b) illite et (c) kaolinite

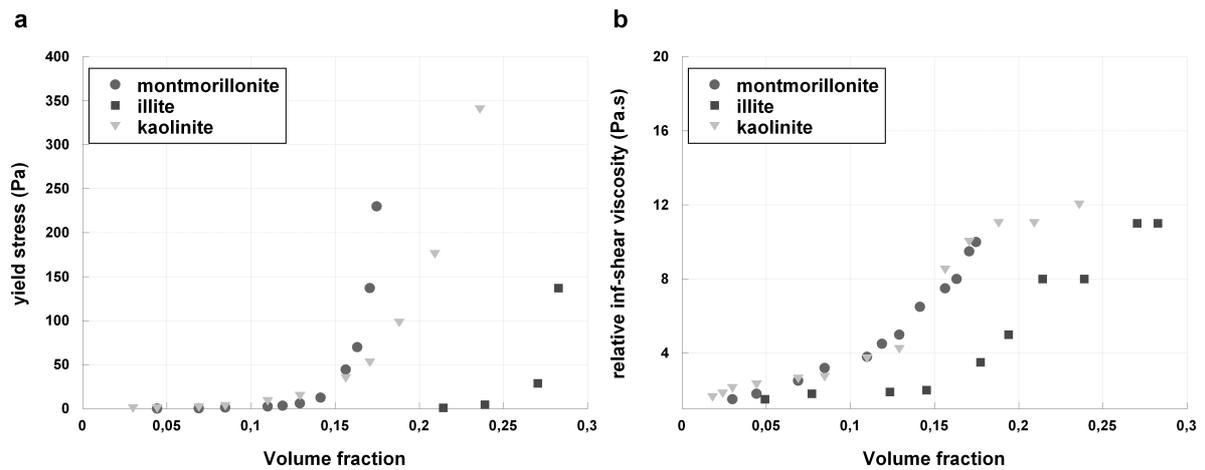


Figure 4.92 : Evolution de la contrainte seuil (a) et de la viscosité relative aux cisaillements infinis (b) en fonction de la fraction volumique

IV-2 Rhéologie des systèmes granulaires en milieu aqueux

La confrontation des propriétés de rétention d'eau des argiles aux comportements rhéologiques des suspensions granulaires en présence de minéraux argileux a pour but de valider le modèle de nocivité des argile exposé en milieu Emkarox. Pour cela, des tests d'étalement sont réalisés à fraction volumique constante ($\phi = 0.61$) pour évaluer l'influence de chaque argile. La figure 4.24 présente la perte d'étalement d'une suspension granulaire en fonction de la nature et de la quantité d'argile introduite. Les argiles utilisées ici sont des argiles calciques.

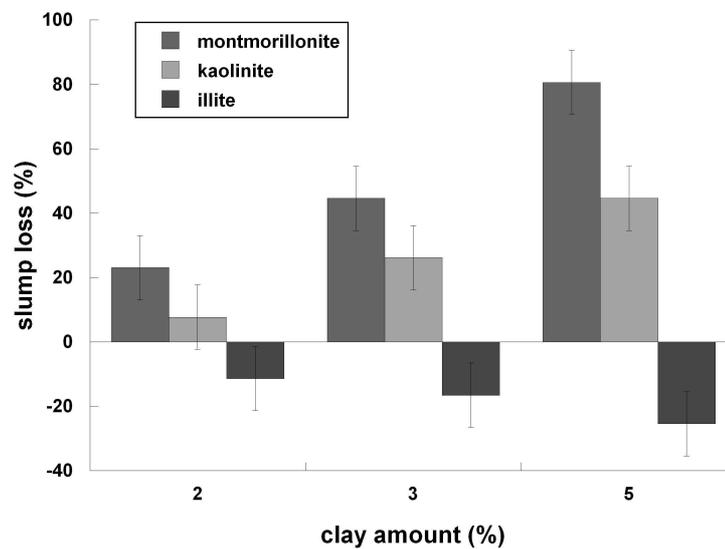


Figure 4.93 : Perte d'étalement (en %) d'une suspension granulaire en fonction de la nature et de la quantité d'argile introduite

Malgré son caractère rudimentaire et approximatif, ce test consistant à mesurer la distance d'étalement d'une pâte soumise à son propre poids permet la comparaison des propriétés d'écoulement des matériaux. Il apparaît que la présence de petites quantités de montmorillonite entraîne une perte importante de fluidité au système granulaire. On observe ainsi une diminution de plus 20% de la distance d'étalement pour 2% en montmorillonite alors que l'addition de 5% de ce constituant conduit à une perte d'étalement totale. La présence de kaolinite dans le système provoque également une diminution conséquente de fluidité. Cette diminution atteint près de 50% de perte d'étalement pour 5% d'argile. L'illite en revanche présente des résultats positifs dans cette analyse. Sa présence conduit ainsi le

système à gagner en fluidité. Cette dernière observation peut être expliquée par un gain de compacité ou des phénomènes de lubrification dans le système. Dans tous les cas, l'ordre d'influence des différentes argiles est parfaitement corrélé à l'évolution de leur propriété de rétention d'eau déterminée sur les suspensions d'argile pures. Ainsi, et comme nous l'avons déjà observé dans le milieu modèle Emkarox, l'analyse des propriétés rhéologiques des suspensions d'argile est une aide précieuse pour comprendre le comportement rhéologiques des systèmes granulaires en présence d'argile. Plus particulièrement, des phénomènes de rétention d'eau sont manifestement à l'origine d'une part, du comportement rhéologique des suspensions d'argiles pures et d'autre part, de l'influence de ces minéraux sur les propriétés d'écoulement des systèmes granulaires et par conséquent des bétons.

IV-3 Influence de l'anisotropie sur le propriétés rhéologiques

Afin de comprendre la nature des interactions eau – argile responsables des propriétés rhéologiques, la capacité de rétention d'eau de chacun de ces minéraux est évaluée par ajustement des courbes viscosité - fraction volumique au modèle de sphères dures (figure 4.25). On peut observer que les facteurs multiplicatifs nécessaires pour retrouver la courbe de référence reproduisent l'ordre des argiles exposé précédemment. La montmorillonite présente ainsi un rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ de 2.72, la kaolinite 2.5 et l'illite 1.9.

Se référant aux micrographies obtenues par MET (figures 2.4 à 2.6) et aux données WAXS (tableau 3.1), ces dernières valeurs peuvent être comparées à l'anisotropie des objets élémentaires. Le diamètre moyen des particules d'argiles a pu ainsi être déterminé à 50, 150 et 30 nm respectivement pour la montmorillonite, la kaolinite et l'illite. Les épaisseurs moyennes des particules calculées à partir de la formule de Scherrer sur les pics de diffusions aux grands angles sont respectivement de 14.5, 50 et 29 nm pour ces trois minéraux. Considérant la libre rotation des particules, le volume hydrodynamique effectif de celles ci peut être approximé à celui d'une sphère effective (figure 4.4). Le rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ est donc égale au rapport $V_{eff} / V_{réel}$, soit le rapport d'une sphère sur celui d'un cylindre comme nous l'avons déjà introduit dans le paragraphe I-3 de ce chapitre. Le calcul du rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ en prenant les différents paramètres de diamètre et d'épaisseur exposés ci dessus donnent 1.77 pour l'illite, valeur proche de celle trouver expérimentalement ($\phi_{eff} / \phi_{réel} = 1.9$). Pour la kaolinite et la montmorillonite présentant une anisotropie plus forte, le rapport des volumes effectifs et réels augmente à 2.41 et 2.58 respectivement, valeur encore une fois proche des

résultats expérimentaux (2.5 et 2.72). L'approche utilisée considérant la rétention d'eau par effet de volume exclu (libre rotation des particules) se révèle ainsi pertinente pour justifier des propriétés rhéologiques des suspensions d'argile. L'anisotropie de tels minéraux plus particulièrement explique leur comportement différent en solution, les objets fortement anisotropes développant un volume effectif très supérieur à leur volume réel.

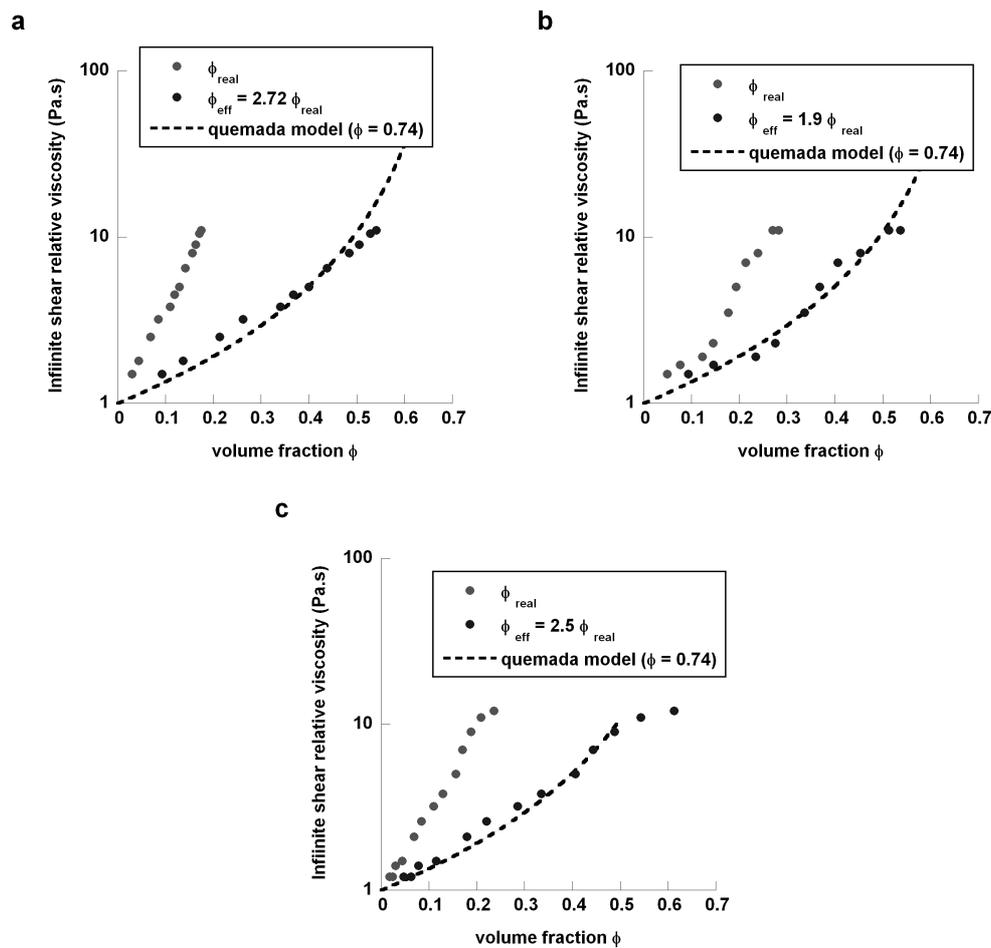


Figure 4.94 : Evolution de la viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique réelle et effective pour des suspensions de Ca montmorillonite (a), illite (a) et kaolinite (c) dans l'eau distillée

La Na-montmorillonite se présentant sous la forme de feuillets individuels en suspensions, la prédiction de son comportement rhéologique peut être envisagée par l'approche précédente. Plus précisément, comme l'a démontré la loi de gonflement utilisé lors de l'analyse de diffusion des rayons X aux petits angles, la Na-montmorillonite se présente sous forme de paquets moyens de 1.3 feuillets, soit 0.87nm. Ainsi, de par ces facteurs de forme (diamètre de

50nm et épaisseur de 0.87nm), le rapport $\phi_{eff} / \phi_{réel}$ peut être estimé à environ 35. Les suspensions de Na-montmorillonite présenteraient des comportements rhéologiques décalés aux fractions volumiques plus faibles.

Les courbes d'écoulement montrent tout d'abord une transition sol-gel pour des fractions volumiques beaucoup plus faibles que les argiles précédentes, y compris la Ca-montmorillonite. Nous pouvons remarquer que cette transition a lieu pour une fraction volumique de $\phi \approx 0.018$. Il est notable que cette valeur peut être retrouvée dans les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (chapitre 3, I-5-e). Elle exprime la transition entre une pente en ϕ^{-1} et une pente en $\phi^{0.5}$ (figure 3.13). Cette fraction volumique est ainsi représentative du passage d'un gonflement d'origine lamellaire et donc orienté à un gonflement osmotique isotrope. On peut donc ici visualiser un système orienté dans le gel et un système isotrope dans le liquide.

La détermination expérimentale du rapport des volumes effectifs et réels réalisée grâce à la courbe de viscosité aux cisaillements infinis en fonction de la fraction volumique révèle une valeur expérimentale de 28 (figure 4.26 b). Cette mesure, du même ordre de grandeur que la valeur théorique, confirme le rôle de l'anisotropie des particules sur le comportement rhéologique de leurs suspensions.

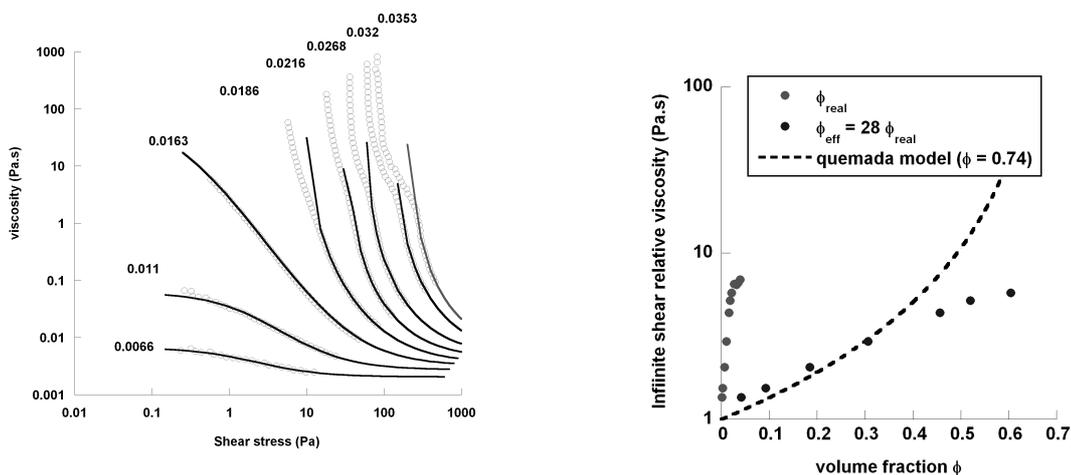


Figure 4.95 : Evolution des courbes viscosité-contrainte (a) et viscosité aux cisaillements infinis – fraction volumique (b) pour des suspensions de Na-montmorillonite

IV-4 Insertion d'argile d'anisotropie variable

Afin de valider le rôle de l'anisotropie des particules dans l'influence des argiles sur les propriétés rhéologiques des suspensions granulaires, nous avons sélectionné deux montmorillonites dont la taille est différente de celle précédemment étudiée. Les montmorillonites Arizona et Wyoming sont deux argiles standards fournies par la Clay Minerals Society. Après purification, celles ci ont été triées en taille par centrifugation à différentes vitesses. La taille notée 1 qui est obtenu dans le culot de centrifugation à 7000 rpm correspond à la fraction de plus grande taille. La taille des argiles déterminée par MET est d'environ 200 et 400 nm pour les montmorillonites Arizona et Wyoming respectivement [Michot, 2004] alors que la montmorillonite Bleu de Sardaigne fournie par Lafarge mesure 50 nm.

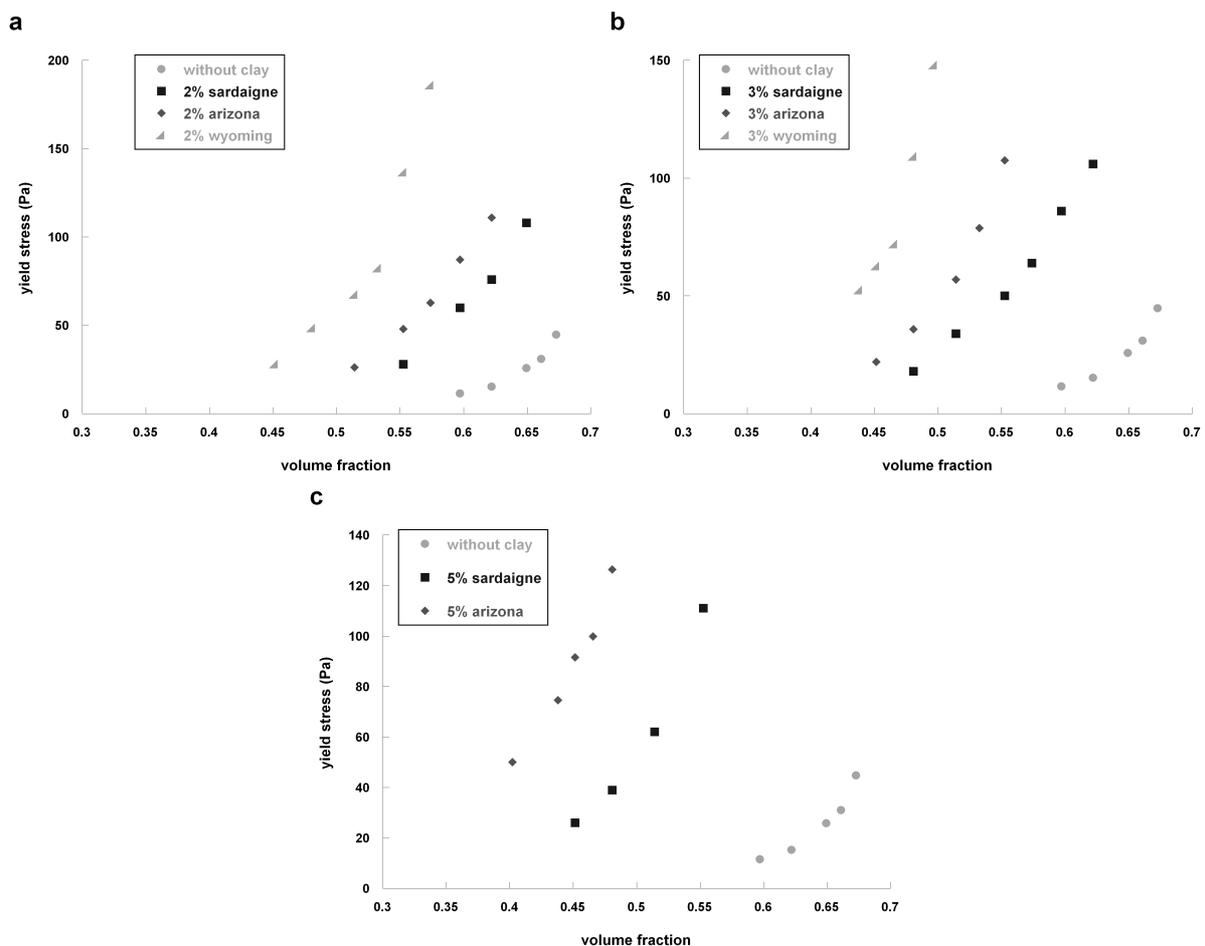


Figure 4.96 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique lors de l'addition au mélange granulaire de montmorillonite de différentes tailles en milieu Emkarox

L'étude de l'influence de ces différentes montmorillonites est réalisée en milieu Emkarox[®] afin d'établir proprement l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique (figure 4.27). L'effet de la taille des particules est clairement mis en évidence par une augmentation forte de la contrainte seuil lors de l'ajout de minéraux argileux de tailles supérieures. Il apparaît ainsi que l'ajout de montmorillonite Arizona au mélange granulaire provoque une augmentation de la contrainte seuil et de la demande en eau supérieure à la montmorillonite Bleu de Sardaigne. Lorsque les particules ajoutées sont de taille plus grande comme dans le cas de la montmorillonite Wyoming, l'effet sur la contrainte seuil et la demande en eau s'accroît encore. L'anisotropie des particules, en dehors de la nature des minéraux, a donc un rôle très important dans cette problématique d'ouvrabilité des suspensions granulaires. Plus précisément, nous pouvons ici démontrer que la rétention d'eau par les particules d'argile est liée à ces facteurs d'anisotropie.

V- Conclusions

Dans l'étude présente, en utilisant un fluide modèle newtonien de viscosité élevée, nous avons développé une procédure expérimentale permettant une détermination propre des paramètres rhéologiques de suspensions granulaires jusqu'à des tailles de grain de l'ordre du mm. Il a alors été possible d'analyser en détails l'influence de matériaux colloïdaux comme les argiles dans ces systèmes. L'utilisation d'un modèle rhéologique dérivé du modèle de sphères dures proposé par Quemada a permis la détermination de la contrainte seuil et la viscosité aux cisaillements infinis. Ces deux paramètres ont pu être utilisés pour évaluer l'effet de différentes argiles sur les propriétés rhéologiques de mélanges sable – argile. La principale influence observée lors de l'ajout de minéraux argileux est une augmentation importante de la contrainte seuil de la suspension alors que la viscosité aux cisaillement infinis semble peu affectée. De plus, et comme l'avait déjà montré des études précédentes, la nature de l'argile modifie fortement la réponse rhéologique du système granulaire. En parallèle, l'observation de la non influence d'une argile hydrophobe a démontré que la rétention d'eau par les minéraux argileux est un facteur clé expliquant le comportement rhéologique des mixtes sables–argile. L'analyse du comportement rhéologique des suspensions d'argile pures témoigne alors des interactions eau–argile. Il apparaît que celles ci suivent les tendances exprimées dans l'influence des argiles sur la rhéologie des suspensions granulaires attestant du rôle de la rétention d'eau par les argiles. L'intégration des paramètres rhéologiques des suspensions d'argile pures à ceux de la suspension granulaire sans argile permet alors de prédire, considérant une fraction volumique effective en argile, l'influence des minéraux argileux sur la rhéologie des systèmes granulaires.

Se basant sur les paramètres morphologiques de chaque minéraux, les propriétés de rétention d'eau ont pu finalement être expliquées par le calcul d'un volume exclu. Celui ci, lié à la libre rotation des particules, est alors dépendant de leur anisotropie. L'étude de l'influence de montmorillonites de tailles variables montre alors que la rétention d'eau par les argile est bien corrélé à ce facteur et non à la nature minéralogique de l'argile.

Références

Einstein A., (2005) Zur Theorie der Brownschen Bewegung, Annalen der physik (1906) Ann. Phys. (leipzig), 14, 248-258

Krieger I.M., Dougherty T.J., A mechanism for non Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Trans. Soc. Rheol. (1959) 3, 137-152

Quemada D., Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle – I Viscosity-Concentration relationship. Rheological Acta (1977) 16, 82-94

Krieger I. M., Rheology of Monodisperse Latices, Adv. Colloid Interface Sci. (1972) 3, 111-136

Quemada D. And Berli C.L.A., Rheological modeling of microgel suspensions involving solid-liquid transition, Langmuir (2000) 16, 7968-7974

Ancey C., Role of lubricated contacts in concentrated polydisperse suspensions, Journal of Rheology (2001) 45, 6, 1421-1439

Michaels A.S., Bolger J.C., The plastic flow behavior of flocculated kaolin suspensions I&EC Fundamentals (1962) 1, 153-162

Smith T.L., Bruce C.A., Intrinsic viscosities and other rheological properties of flocculated suspensions of nonmagnetic and magnetic ferric oxides J. Colloid Interface Sci. (1979) 72, 13-26

Trappe V., Passard V., Cipelletti L., Segrè P.N., Weitz D.A., Jamming phase diagram for attractive particles, Nature (2001) 411, 772-774

Baravian C., Vantelon D., Thomas F., Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. Langmuir (2003) 19, 8109-8114

Coussot P., (1993) Rhéologie des boues et laves torrentielles – Etudes de dispersion et suspensions concentrées. Série Etude 5. CEMAGREF : Grenoble

Michot L. J. et al., (2004) Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay: Influence of particle anisotropy; *Langmuir*, 20, 10829-10837

Michot, L.J., Bihannic, I., Maddi, S., Baravian, C., Levitz, P., Davidson, P.,(2009) Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2, Gel structure and mechanical properties, *Langmuir*, 25, 1, 127-139

Tanaka H., Meunier J., Bonn D., Nonergodic states of charged colloidal suspensions: repulsive and attractive glasses and gels, *Physical Review E* (2004) 69, 031404, 1-6

Ouchiyama N. and Tanaka T., (1984) Porosity estimation for random packings of spherical particles, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 490-493

Song M., Chuang K. T., Nandakumar K., (1998) A theoretical correction of the Ouchiyama and Tanaka formula for predicting average porosity of packed beds consisting of nonuniform spheres, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3490-3496

Ancey C. and Coussot P., (1999) Transition from frictional to viscous regime for granular suspensions. *Compte rendu de l'académie des sciences de Paris série II*, 327, 215-522

Baravian C., Lalante A., Parker A., (2002) Vane geometry with a large finite gap; *Appl. Rheol.*, 12, 81-87

Ancey C. 1999. Note de Synthèse sur la Rhéologie des Laves Torrentielles. CEMAGREF

Bardou E., Bowen P., Boivin P., Banfill P.F.G., Impact of small amounts of swelling clays on the physical properties of debris-flow-like granular materials. Implication for the study of alpine debris flow. *Earth Surf. Process. Landforms* (2007) 32, 698-710

Domone P.L.G., Yongmo X., Banfill P.F.G., Developments of the two-point workability test for high-performance concrete, *Mag. Concr. Res.* (1999) 51, 3, 171-179

Coussot P., (1993) Rhéologie des boues et laves torrentielles – Etudes de dispersion et suspensions concentrées. Série Etude 5. CEMAGREF : Grenoble

Ancey C., Role of lubricated contacts in concentrated polydisperse suspensions, *Journal of Rheology* (2001) 45, 6, 1421-1439

Pierson T.C., Scott K.M., (1985) Downstream dilution of a lahar: transition from debris flow to hyperconcentrated streamflow, *Water Res. Res.*, 21, 10 1511-1524

Van Olphen H., Internal mutual flocculation in clay suspensions, *Journal of colloid science* (1964) 19, 313-322

Vali H. and Bachmann L., Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* (1988), 126, 278-291

Lagaly G., Principles of flow of kaolin and bentonite dispersion, *Applied Clay Science* (1989) 4, 2, 105-123

Madejova J., Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents. *Clay Minerals* (1996), 31, 233-241

Hofmann U. and Klemen R., Verlust der Austauschfähigkeit von lithiumionen an bentonit durch erhitzung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1950), 262, 95-99

Jaynes W. F. and Bigham J. M., Charge reduction, octahedral charge and lithium retention heated, Li-saturated smectites. *Clays and clay Minerals* (1987), 35, n°6, 440-448

Trappe V. Passard V. Cipelletti L. Segrè PN. et Weitz DA, (2001) Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, 411, 772-774

Michaels, A.S., Bolger, J.C., (1962) The plastic flow behavior of flocculated kaolin suspensions I&EC Fundamentals, 1, 153-162.

Smith TL. Bruce CA, (1979) Intrinsic viscosities and other rheological properties of flocculated suspensions of nonmagnetic and magnetic ferric oxides J. Colloid Interface Sci., 72, 13-26

Chapitre 5 :

Conclusions et Applications Industrielles

Chapitre 5 : Conclusions et Applications Industrielles

I- Conclusions

La thèse présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la modification de l'ouvrabilité des bétons au jeune âge par les minéraux argileux. Plus particulièrement, un aspect de cette nocivité repose sur l'importance de la consommation des plastifiants par les argiles. Un traitement d'inertage par un polymère cationique empêchant l'adsorption des fluidifiants a ainsi permis pour certains type de bétons d'inhiber l'impact des argiles. Néanmoins, cette solution n'est pas adaptée à toutes les formulations de béton et les mécanisme de ce traitements n'est pas compris précisément.

Ce travail avait pour objectif d'une part d'expliquer les mécanismes du traitement industriel d'inertage de ces minéraux et d'autre part de comprendre plus globalement l'effet des argiles sur les propriétés d'ouvrabilité des bétons. La finalité de cette thèse était d'essayer de mieux cerner les différentes facettes de la nocivité des argiles dans ces systèmes afin d'imaginer une voie de traitement plus robuste et universelle. Pour cela, notre étude s'est concentrée sur trois argiles jugées représentatives des minéraux les plus fréquemment rencontrés en carrière : une montmorillonite, une illite et une kaolinite. Compte tenu des objectifs de cette thèse, cette étude s'est construite en 3 parties. Ce chapitre en reprend les principaux résultats et ouvre une discussion sur leurs applications industrielles. Plus particulièrement, nous essayerons d'établir des hypothèses quant à l'obtention d'un traitement mieux adapté.

La première partie de thèse s'est tout d'abord intéressée à la caractérisation des matériaux utilisés, à savoir argiles et polymères. Cette étude a été menée afin de disposer d'informations structurales, morphologiques et superficielles aussi complètes que possible sur les argiles. De même, les propriétés de charge ainsi que la stabilité en suspension du polymère inertant ont été déterminées. Concernant les argiles, l'apport de différentes techniques de caractérisation a permis d'obtenir des informations quant à leur taille, leur charge et leur structure. L'analyse du polymère a mis en évidence d'une part des propriétés d'interactions fortes avec les sulfates

et d'autre part une instabilité de la charge aux pH basiques. Cette dernière a pu être expliquée par la déprotonation de la fonction alcool présente dans le polymère.

Dans la seconde partie nous nous sommes attachés à comprendre le traitement d'inertage déjà présent dans certaines applications industrielles afin de mieux cerner les raisons de son efficacité mais également ses limites. Pour cela, une étude fine des propriétés d'adsorption du polymère cationique sur les argiles a été réalisée. Il a pu d'abord être mis en évidence que l'adsorption procède par un échange cationique entre les charges portées par le polymère et les cations compensateurs. Dans le cas de la montmorillonite, l'intercalation de l'inertant provoque un réarrangement du packing vers une structure des particules élémentaires à 12 feuillets. Aux pH basiques, l'adsorption est plus forte malgré la perte de charge observée sur le polymère. Dans ce cas, l'échange cationique reste le mécanisme d'adsorption de cette molécule mais ne conduit pas à un échange total des cations compensateur en raison de la diminution de charge à ces pH. On peut supposer que l'augmentation de l'adsorption est due à la présence de larges segments polymère non associés. Finalement, l'étude de la compétition d'adsorption entre le polycation et un superplastifiant a permis de valider l'adsorption préférentielle de l'inertant par rapport aux PCP. Toutefois, pour des gammes de traitements supérieures à celles utilisées industriellement, il apparaît que du superplastifiant est encore adsorbé par les argiles. De la même façon, aucune corrélation n'est possible entre taux de traitement optimum en inertant et niveaux d'adsorption laissant supposer l'apport d'autres contributions que les effets d'adsorption dans les problématiques argileuses.

La troisième partie est ainsi consacrée à la détermination de facteurs de nocivité des argiles sur les propriétés d'ouvrabilité des bétons. Pour cela, un système modèle a été mis au point permettant l'analyse fine des propriétés rhéologiques d'un système granulaire. L'influence des argiles sur le comportement d'écoulement de telles pâtes a ainsi été modélisé prenant compte des propriétés rhéologiques des suspensions d'argile pures. Plus particulièrement la capacité de rétention d'eau de ces minéraux s'avère être un facteur prépondérant pour expliquer l'impact des argiles sur l'ouvrabilité des bétons. A partir des paramètres de tailles des trois argiles proposées déterminés par MET et diffusion des rayons X aux petits et grands angles, nous avons ainsi pu montrer que l'anisotropie des particules joue un rôle important dans ces mécanismes de rétention d'eau.

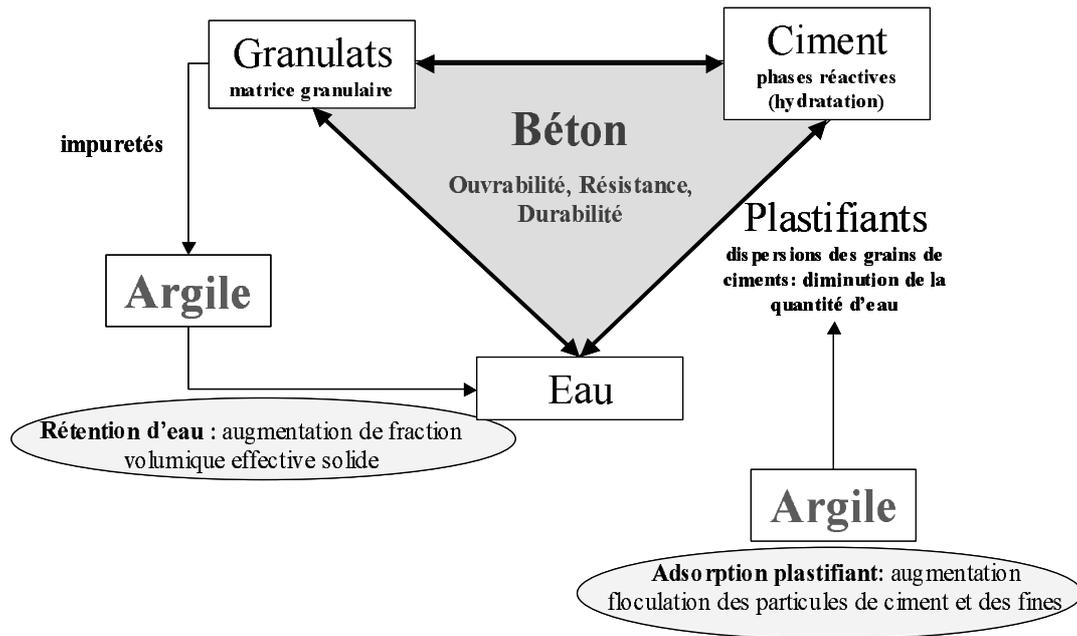


Figure 5.97 : Schéma récapitulatif de l'impact des argiles dans les bétons

En résumé, le but initial de cette thèse était de comprendre les phénomènes d'adsorption d'un polycation sur les minéraux argileux et plus particulièrement d'établir les raisons de l'efficacité d'un traitement d'inertage mais aussi ses limites. Cette première approche nous a permis d'une part de valider que l'adsorption du polycation F25 gêne effectivement la consommation de fluidifiant par les argiles. D'autre part nous avons démontré qu'une vision purement axée sur la capacité d'adsorption de ces minéraux ne pouvait pas expliquer l'ensemble des problèmes d'ouvrabilité des bétons en présence d'argile. Par la suite, nous avons donc déterminé les facteurs de nocivité des argiles en tant qu'éléments constitutifs de la matrice granulaire. L'analyse rhéologique de ces systèmes a alors mis en évidence que la rétention d'eau est responsable de leur influence significative sur les propriétés d'écoulement de suspensions granulaires. L'influence des argiles sur les propriétés d'ouvrabilité des bétons peut ainsi être due à deux paramètres qui sont la consommation des plastifiants et la rétention d'eau (figure 5.1). On peut supposer que le poids respectif de chacun de ces facteurs sera différent suivant le type de formulation béton utilisée. Les matériaux à forte adjuvantation seront alors plus spécifiquement sensibles à la consommation d'adjuvant et le facteur rétention d'eau prédominant dans les bétons plus classiques. La balance entre ces deux effets doit toutefois être appréhendée de façon plus précise afin d'optimiser un traitement des argiles. Il est notamment de première importance d'évaluer le poids respectif de ces deux composantes.

II- Discussions et Applications Industrielles

Compte tenu des différents résultats exposés tout au long de ce manuscrit et résumés ci dessus, une discussion peut être engagée pour imaginer une voie de traitement plus adaptée à cette problématique dans les bétons.

Tout d'abord, comme le démontre le traitement d'inertage dans les bétons techniques très fluide où l'adjuvantage joue un rôle important, la neutralisation des interactions fluidifiant - argile est nécessaire pour conserver les propriétés d'ouvrabilité des bétons. Dans cette optique, différentes remarques peuvent être faites permettant d'expliquer d'une part l'efficacité du traitement d'inertage et d'autre part ses limites. En premier lieu, les travaux réalisés au cours de cette étude ont démontré l'intérêt des molécules de type amines quaternaires pour cette application. Cette fonctionnalité présente en effet une affinité forte pour les minéraux argileux. De plus, du fait d'un mécanisme d'adsorption par échange cationique, ces composés empêchent l'adsorption des fluidifiants des bétons, molécules le plus souvent anioniques nécessitant la présence de cations compensateurs pour s'adsorber. Les molécules cationiques sont donc des produits particulièrement adaptés pour le traitement d'inertage comme l'étude de la compétition d'adsorption PCP – inertant l'a démontré.

Toutefois, différentes réserves peuvent être formulées quant au choix de la molécule F25 comme agent inertant. Il a été ainsi mis en évidence que la charge cationique de ce composé interagit avec les groupements sulfates et sulfonates révélant son incompatibilité avec certains plastifiants des bétons comme les PNS (PolyNaphtalèneSulfonate) ou les lignosulfonates. Des tests internes au LCR témoignent par ailleurs de phénomènes de précipitation dans les solutions mixtes PNS ou lignosulfonate – inertant F25. Le fait que le polycation est pré-adsorbé sur les argiles ne permet a priori pas d'éviter ces interactions lors de l'introduction des plastifiants. Ainsi, il a également été observé que des bentonites greffées avec des polyélectrolytes cationiques de nature comparable sont capable de dépolluer des eaux contenant des colorants présentant des groupement sulfonates [Li et al, 2007]. L'extension d'un traitement d'inertage des argiles appliqué aux formulations de bétons contenant des plastifiants à base sulfonates doit donc être envisagée avec un autre inertant. Une voie intéressante à explorer dans ce sens consiste à encombrer l'amine quaternaire par des groupements de plus grandes tailles que les méthyles présents dans le polycation F25. Des essais de précipitation de différentes amines quaternaire en présence de SDS ont ainsi été

réalisés au laboratoire. Il apparaît que lorsque la charge cationique est encombrée, les interactions sulfate – ammonium sont limitées. La création d'un inertant de nature similaire mais présentant un encombrement de la charge cationique plus important est donc une solution possible pouvant élargir le traitement d'inertage à une gamme de formulations bétons plus importante. Il est toutefois nécessaire de valider que cette modification n'affecte pas ses propriétés d'adsorption sur les minéraux argileux.

Un problème subsiste également dans l'instabilité de la charge du polycation F25 aux pH basiques. Nous avons ainsi déterminé que la fonction alcool de ce polymère présente des propriétés acido-basiques dès pH 10 conduisant à la diminution progressive de la charge globale de cet inertant. Du fait de cette perte de charge, l'adsorption du F25 sur les argiles aux pH élevés ne conduit pas à un échange totale des cations compensateurs. On observe alors une consommation restreinte mais toujours présente de plastifiants par les argiles à saturation en inertant. L'utilisation d'un inertant à charge cationique constante en fonction du pH serait donc plus judicieux dans un contexte de neutralisation de l'adsorption des fluidifiants.

Il est néanmoins notable que la formation d'un zwitterion est peut être structurellement intéressante pour les argiles. En effet, sur la large gamme de composés cationiques testés par la société Lafarge, le F25 est celui qui a donné les meilleurs résultats. Ainsi, malgré sa perte de cationicité, ce produit possède des propriétés d'inertage très favorables pouvant être lié à la fonction alcool sous sa forme déprotonée. Des études plus précises sur l'intérêt réelle de ce type de molécules doivent toutefois être entreprises pour valider une telle hypothèse.

Les capacités de rétention d'eau des argiles étant également responsable d'une part de la perte d'ouvrabilité des bétons, un effort doit être fait dans la caractérisation plus fines de ces phénomènes et la formulation d'un traitement limitant ses effets. Notamment, l'anisotropie des particules argileuses jouant un rôle prépondérant dans ces systèmes, la maîtrise de ce paramètre est importante pour réduire l'effet de ces minéraux. Des traitements consistant en une augmentation du packing des argiles, une floculation contrôlée ou encore une hydrophobisation de leurs surfaces par des polymères spécifiques peuvent être imaginés pour limiter la rétention d'eau.

Dans l'idéal, au vue des capacités structurantes et floculantes du polycation F25 et des composés cationiques en générale sur les minéraux argileux, un traitement répondant à la fois

aux exigences de limitation de l'adsorption des plastifiants et de la rétention d'eau peut vraisemblablement être envisagé.

Finalement, la caractérisation rhéologique menée dans cette étude ayant démontré l'influence de la rétention d'eau dans ces systèmes modèles, il serait intéressant d'analyser ce paramètre dans des milieux floclés. En effet, dans les bétons, les conditions de salinité, de pH et d'adjuvantage favorisent les phénomènes de floculation. La rétention d'eau par les minéraux argileux sera alors de nature différente de celle due à l'anisotropie des objets élémentaires. Une étude plus précise du rôle de la floculation sur ce paramètre est donc nécessaire afin de déterminer le traitement approprié. On peut plus particulièrement supposer que la nature des flocs formés a une influence sur la quantité d'eau retenue. Ainsi, la porosité, la densité des flocs ou encore la nature des associations entre particules peuvent jouer un rôle importants dans ces problématiques.

Références

Li Q., Yue Q.Y., Su Y., Gao B.Y., Fu L., Cationic polyelectrolyte / bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for reactive Blue K-GL dye, *Journal of Hazardous Materials* (2007) 147, 370-380

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Henri VANDAMME, Directeur de Recherche, ESPCI, Paris

Monsieur Albert MAGNIN, Directeur de Recherche, UJF, Grenoble

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BLACHIER Christian

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Analyse des interactions entre diverses argiles et des polymères spécifiques, en milieu
cimentaire, en présence de superplastifiant"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 22 juin 2009

Le Président de l'LN.P.L.

F. LAURENT

