

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,

Energétique et Aéronautique

FACULTE des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° [-----]

## THESE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

**Bi Irie Herve GOURE DOUBI**

Le 27 Septembre 2013

**Etude de la consolidation des matériaux  
« géomimétiques » à base d'argile latéritique : effet  
des acides et des phases ferriques.**

Thèse dirigée par :

Agnès SMITH

Gisèle L. LECOMTE

Benoit NAIT- ALI

### JURY

**Rapporteurs : Anne LERICHE**

Professeur, LMCPA, Valenciennes

**Frédéric VILLIERAS**

Directeur de Recherche, OTELo, CNRS Nancy

### Examineurs

**Vincent GLOAGUEN**

Professeur, LCSN, Limoges

**Alain WATTIAUX**

Ingénieur de Recherche, ICMCB, Bordeaux

**Valérie MONTUILLIOUT**

Chargée de Recherche, CEMHTI, Orléans

**Koffi Léon KONAN**

Maître de Conférences, LCMI, Abidjan

**JE DÉDIE CETTE THÈSE**

A mon Père **GOURE Bi Doubi** et à ma Mère **VANIE Bernadette**

A mon oncle **BLOTIGNON Bernard**, à mes **Frères** et **Sœurs**.

A ma fiancée **ETCHIEN Akoua Marie Noëlle** pour tout son soutien

**Et à mes amis à Limoges**

**En témoignage de ma profonde affection**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université de Limoges au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (G.E.M.H) E.A. 3178, dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (E.N.S.C.I).

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Agnès SMITH, professeur des Universités à l'E.N.S.C.I, Membre de la commission des Titres d'Ingénieur de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle elle a dirigé mes travaux. Ses précieux conseils, sa totale disponibilité, son goût pour le travail bien fait et ses critiques furent d'un apport inestimable.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Gisèle Laure LECOMTE, Maître de Conférences au G.E.M.H à l'E.N.S.C.I qui au quotidien, a encadré ce travail. Qu'elle soit assurée de mon profond respect pour sa totale disponibilité, sa rigueur et ses qualités humaines.

Je remercie également Monsieur Benoit NAIT-ALI, Maître de Conférences au G.E.M.H à l'E.N.S.C.I d'avoir co-dirigé cette thèse.

Madame Anne LERICHE, Professeur des Universités à Valenciennes et Monsieur Frédéric VILLIERAS, Directeur de Recherche-CNRS à Nancy, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'exprime au Professeur Vincent GLOAGUEN de l'Université de Limoges ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et qui nous a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Koffi Léon KONAN, Maître de Conférences à l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody qui m'a initié à la recherche et a accepté de participer au jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier vivement Madame Valérie MONTOUILLOUT, Chargée de Recherche au CEMHTI-CNRS à ORLEANS de m'avoir permis de réaliser les expériences RMN et d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Alain WATTIAUX, Ingénieur de Recherche à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) de m'avoir permis de réaliser les expériences Mössbauer et d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Mes remerciements vont à l'endroit de Monsieur Julien CELERIER, Directeur Scientifique à COVERTIS et à Madame Marilynne SOUBRAND, Maître de Conférences au GRESE de l'Université de Limoges.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Madame Gabrielle KRA, Professeur à la retraite à l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody. Ainsi qu'à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (LCMI) de l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody (Côte d'Ivoire).

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur émérite des Universités à l'E.N.S.C.I à la retraite et à Monsieur Gilles LECOMTE, Professeur technologies céramiques et verrières qui sont à l'initiative du développement de la thématique de recherche sur les matériaux « géomimétiques ».

J'adresse ma profonde reconnaissance à la région Limousin, à l'Université de Limoges et à l'Ecole Doctorale SIMMEA pour avoir accepté le financement de cette thèse. Qu'elles trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail. Ces remerciements vont particulièrement à Monsieur David SMITH, Professeur à l'Université de Limoges et Directeur du GEMH de m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire et à Pamela BATHIAS, au secrétariat du GEMH pour son dévouement et sa disponibilité et à l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.I, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

## RÉSUMÉ

Les composés dits « géomimétiques », susceptibles d'être des matériaux « éco-durables », ont été mis au point dans une logique de développement durable en s'inspirant du processus de formation des concrétions latéritiques, mécaniquement résistantes dans les sols tropicaux. L'objectif visé dans le cadre de cette thèse est de mener une investigation physico-chimique fine afin de comprendre les phénomènes qui contrôlent la consolidation de ces matériaux. La mise en œuvre d'une stratégie expérimentale, sur le rôle des phases ferriques et sur l'influence des réactifs acides (organiques et minéraux) ainsi que de deux réactifs alcalins (chaux et soude), a permis d'identifier les deux grandes contributions qui gouvernent cette consolidation. Les mécanismes de consolidation de ces matériaux « géomimétiques » se font par l'action combinée de réactions pouzzolaniques et de phénomènes de complexation des phases minérales par les groupements fonctionnels issus des substances humiques. L'étude de la conductivité thermique a montré que ces matériaux, avec une conductivité thermique de  $0,19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , ont de bonnes propriétés d'isolation thermique.

***MOTS CLÉS:*** *matériaux « géomimétiques », argile latéritique, consolidation, complexes organique-minéral, substances humiques, conductivité thermique.*

## ABSTRACT

A new type of products called "geomimetic" materials, which are likely "eco-sustainable" materials, were developed on the basis of the natural process occurring with lateritic concretions, which are mechanically strong, in tropical soils.

The aim in this thesis is to conduct fine physical and chemical investigations in order to understand the processes that control the consolidation of these "geomimetic" materials. The implementation of an experimental strategy, on the role of ferric phases and on the influence of acidic reagents (organic and inorganic) together with that of two alkaline reagents (lime and sodium hydroxide), allowed identifying two major contributions that govern this strengthening. The mechanisms of consolidation of these "geomimetic" materials are made by the combined actions of pozzolanic reactions and of complexation phenomena of mineral phases by the functional groups of humic substances. The study of the thermal conductivity showed that materials, with a thermal conductivity of  $0.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , have good thermal insulation properties.

***KEY WORDS:*** *"geomimetic" materials, lateritic clay, consolidation, organic-mineral complexes, humic substances, thermal conductivity.*

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>II</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>5</b>
<b>I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>7</b>
<b>I.1 Les latérites</b> .....	<b>7</b>
I.1.1 Définition .....	7
I.1.2 Processus de formation des latérites .....	9
I.1.3 Différents types de latérites. ....	12
I.1.4 Caractéristiques morphologiques et physiques.....	15
I.1.5 Caractéristiques chimiques et minéralogiques.....	18
I.1.6 Prise des latérites d'un point de vue géologique.....	19
I.1.7 Répartition des latérites dans le monde .....	21
<b>I.2 Minéraux argileux</b> .....	<b>22</b>
I.2.1 Structure des minéraux argileux .....	22
I.2.2 Classification des minéraux argileux .....	24
<b>I.3 Oxydes et oxy-hydroxydes de fer</b> .....	<b>27</b>
I.3.1 Classification des oxydes et oxy-hydroxydes de fer.....	28
I.3.2 Morphologie, structure et stabilité en température de la goethite et de l'hématite..	31
<b>I.4 Réactivité des différents constituants des argiles latéritiques.</b> .....	<b>36</b>
I.4.1 Matières organiques (MO).....	37
I.4.2 Réactivité des minéraux argileux.....	40
I.4.3 Réactivités des oxy-hydroxydes de fer .....	54
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>59</b>
<b>II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX ETUDIES</b> ....	<b>61</b>
<b>II.1 Techniques expérimentales</b> .....	<b>61</b>
II.1.1 Analyse chimique .....	61
II.1.2 Mesure de la surface spécifique.....	62
II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDS.....	63
II.1.4 Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
II.1.5 Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) .....	64

---

II.1.6 Caractérisation rhéologique des suspensions .....	65
II.1.7 Spectroscopie Mössbauer .....	68
II.1.8 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	71
II.1.9 Spectroscopie infrarouge .....	74
II.1.10 Méthodes de synthèse de la goethite, de la ferrihydrite et de l'hématite.....	75
II.1.11 Matières premières utilisées .....	76
II.1.12 Caractérisation des minéraux argileux .....	76
II.1.13 Caractérisation de la chaux et de l'acide fulvique.....	82
<b>II.2 Protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques ».....</b>	<b>85</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>86</b>
<b>III ELABORATION DES MATERIAUX « GEOMIMETIQUES ».....</b>	<b>87</b>
<b>III.1 Etude rhéologique des suspensions au cours de la consolidation.....</b>	<b>87</b>
III.1.1 Protocole et préparation des suspensions.....	87
III.1.2 Comportement rhéologique des suspensions.....	87
<b>III.2 Etude minéralogique par diffraction des rayons X des échantillons Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH4, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH7, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH10 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18... 90</b>	
<b>III.3 Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie des échantillons figés et du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 .....</b>	<b>92</b>
III.3.1 Analyse thermique de l'argile latéritique.....	93
III.3.2 Analyse thermique des échantillons figés Lat(AF) <sub>bv</sub> CH0, Lat(AF) <sub>bv</sub> CH4, Lat(AF) <sub>bv</sub> CH7, Lat(AF) <sub>bv</sub> CH10.....	95
III.3.3 Analyse thermique du matériau consolidé Lat(AF) <sub>bv</sub> CH18.....	96
<b>III.4 Caractérisation des échantillons par RMN du solide.....</b>	<b>99</b>
<b>III.5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.....</b>	<b>102</b>
<b>III.6 Caractérisation microstructurale du matériau consolidé « géomimétique » (Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.....</b>	<b>103</b>
<b>III.7 Caractérisation par spectroscopie Mössbauer du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.....</b>	<b>105</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>109</b>
<b>IV MECANISMES DE CONSOLIDATION DES MATERIAUX « GEOMIMETIQUES ».....</b>	<b>110</b>

---

<b>IV.1 Effet de la nature de l'acide sur la consolidation des matériaux « géomimétiques ».</b>	<b>110</b>
IV.1.1 Cas des acides minéraux	110
IV.1.2 Cas des acides organiques	116
<b>IV.2 Elaboration des matériaux LatCH18.</b>	<b>123</b>
IV.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	123
IV.2.2 Caractérisation par analyses thermiques différentielle et gravimétrique.	124
<b>IV.3 Effet de la nature de la base sur la consolidation des matériaux « géomimétiques ».</b>	<b>127</b>
IV.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Lat(AF) <sub>bv</sub> S18.	128
IV.3.2 Caractérisation par ATD/ATG du matériau Lat(AF) <sub>bv</sub> S18.	129
IV.3.3 Caractérisation par MEB et infrarouge du matériau Lat(AF) <sub>bv</sub> S18.	131
<b>IV.4 Effet des différents composés de fer sur le processus de consolidation des matériaux « géomimétiques ».</b>	<b>132</b>
IV.4.1 Synthèse des composés de fer.	133
IV.4.2 Tests de consolidation des matériaux modèles.	134
IV.4.3 Caractérisation minéralogique des matériaux modèles consolidés.	135
IV.4.4 Analyses thermiques (ATD-ATG) des matériaux modèles consolidés.	136
<b>IV.5 Mécanismes des phénomènes chimiques responsables de la consolidation des matériaux « géomimétiques ».</b>	<b>139</b>
<b>CONCLUSION.</b>	<b>141</b>
<b>V PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES DES MATERIAUX « GEOMIMETIQUES ».</b>	<b>143</b>
<b>V.1 Chaleur spécifique (C<sub>p</sub>)</b>	<b>143</b>
V.1.1 Détermination de la chaleur spécifique	143
V.1.2 Résultats	144
<b>V.2 Conductivité thermique</b>	<b>145</b>
V.2.1 Méthodes de détermination de la conductivité thermique.	146
<b>V.3 Modèles analytiques de prédiction de la conductivité thermique effective.</b>	<b>150</b>
V.3.1 Modèle de Hashin et Shtrikman	151
V.3.2 Théorie de la percolation du milieu effectif	152
<b>V.4 Comparaison de la conductivité thermique des matériaux « géomimétiques » avec celle de l'argile crue et de l'argile frittée à 900°C.</b>	<b>153</b>

<b>V.5 Influence de l'eau résiduelle sur la conductivité thermique des matériaux « géomimétiques ».</b> .....	<b>155</b>
V.5.1 Modes de fixation de l'humidité .....	155
V.5.2 Caractérisation de la structure poreuse.....	157
V.5.3 Test de sorption des matériaux « géomimétiques ».	158
<b>V.6 Conductivité thermique effective des matériaux.....</b>	<b>161</b>
<b>V.7 Caractérisations mécaniques des matériaux Lat(AF)bvCH18 et LatANCH18...</b>	<b>167</b>
V.7.1 Résistance à la compression des matériaux Lat(AF)bvCH18 et LatANCH18. ...	167
V.7.2 Module d'Young par échographie ultrasonore des matériaux Lat(AF)bvCH18 et LatANCH18. ....	168
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>170</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>171</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>174</b>
<b>ANNEXES :.....</b>	<b>186</b>

## Introduction

De nos jours, la croissance démographique mondiale, notamment dans les pays en voie de développement, est souvent source d'un certain nombre de problèmes tels que : les problèmes de logement, de transport et de communication.

Dans la plupart de ces pays, la construction demande souvent des importations de ciment qui peuvent être très coûteuses ou l'implantation d'industries cimentières. Il est connu par ailleurs que la fabrication du ciment Portland est génératrice de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) source importante de pollution environnementale. Le réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre, ajouté aux crises de logement et d'énergie ainsi qu'à l'augmentation perpétuelle du prix des matériaux cimentaires dans la plupart des pays en voie de développement poussent les chercheurs à proposer des solutions alternatives à base de matériaux durables (éco-matériaux) et respectueux de l'environnement. Il existe déjà quelques produits tels que des géomatériaux, des géopolymères, des briques de terre stabilisée (BTS) et des briques de terre comprimée (BTC). Chacune de ces solutions présente des avantages et des inconvénients.

Les briques de terre stabilisée (BTS) sont faciles à mettre en œuvre et sont généralement peu coûteuses, elles ont une bonne résistance mécanique et permettent d'assurer un certain confort thermique dans l'habitation. Les inconvénients majeurs des BTS sont relatifs à l'utilisation de produits stabilisants ou d'adjuvants, et à la limite de reproductibilité en termes de qualité des produits finis (relatif à l'homogénéité des mélanges). Quant aux briques de terre comprimée (BTC), ce sont des matériaux écologiques procurant un confort thermique et phonique. Elles peuvent offrir une bonne résistance à la compression (dépassant 6 MPa) et leur mise en œuvre est simple. Le principal problème relatif à la fabrication de ces BTC reste l'acquisition de presses adaptées, elles sont généralement importées et coûteuses.

Les géopolymères présentent une bonne résistance mécanique et une mise en forme relativement simple. La fabrication de ces matériaux demande l'utilisation de solutions très alcalines et souvent d'activateurs comme la fumée de silice afin d'améliorer leur performances mécaniques. Ces constituants peuvent être difficilement transposables et manipulables dans les zones pauvres (risques liés aux nanoparticules...).

Au vu de tout ce qui précède, tout en s'inscrivant dans un souci de développement durable et compte tenu des connaissances acquises sur les sols latéritiques que l'on retrouve essentiellement dans la zone tropicale, notamment en Afrique (Côte d'Ivoire, Guinée Cameroun etc..), en Amérique du Sud, en Asie, ainsi que dans les départements français d'Outre Mer (Guyane, Martinique, Réunion, etc..). Pour ces pays à fort potentiel démographique, une alternative différente a été proposée pour la fabrication de matériaux de grande diffusion à base de ces matières premières riches en fer. Ces sols latéritiques contiennent des concrétions latéritiques mécaniquement résistantes. Ils sont issus de processus physico-chimiques naturels qui nécessitent plusieurs dizaines et parfois même de centaines de millénaires d'années et comportent de grandes variations de pH à des températures modérées. En s'inspirant de ces phénomènes naturels dans les sols, il a été mis au point au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) des matériaux dit « géomimétiques », susceptibles d'être des matériaux « éco-durables ». Le mot « géomimétique » a pour préfixe géo qui a pour origine le mot grec γη (ge) qui veut dire la terre et pour suffixe mimétisme (imiter). Il s'agissait donc de reproduire en Laboratoire des phénomènes naturels observés dans les sols latéritiques (concrétions latéritiques).

L'objectif principal de cette étude consiste à investiguer et à comprendre les mécanismes réactionnels qui gouvernent le processus de consolidation de ces matériaux « géomimétiques » ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques de ces matériaux.

Le manuscrit proposé suite à ce travail de recherche comporte cinq chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une description générale des latérites, des minéraux argileux et de la réactivité des différents constituants des argiles latéritiques. Dans le second chapitre, nous exposerons les techniques expérimentales utilisées et présenterons les matières premières utilisées ainsi que le protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques ». Le chapitre trois sera dédié à l'élaboration et à la caractérisation physico-chimique des matériaux « géomimétiques ». Dans le chapitre quatre, il s'agira d'essayer de comprendre les phénomènes chimiques qui contribuent à la consolidation des matériaux « géomimétiques ». Le cinquième chapitre sera consacré pour l'essentiel à l'étude des propriétés thermiques de ces matériaux et à l'influence de la teneur en eau sur la conductivité thermique. Un bref descriptif des caractéristiques mécaniques clôturera ce chapitre. Le mémoire de thèse se terminera par une conclusion générale et les perspectives qui en découlent.

# I Etude bibliographique.

## I.1 Les latérites.

Le mot « latérite » fait son apparition dans la littérature au début du 19<sup>ème</sup> siècle pour désigner un matériau servant dans la construction dans la région de Malabar [1]. Malgré les diverses confusions sur la genèse et la définition de ce matériau, ce terme est toujours largement employé, ce qui laisse penser que ce terme couvre des faits parfaitement reconnus et définis. Pourtant, une étude même fine des ouvrages de synthèse traitant de ce sujet montre que sous la brièveté du terme latérite se cache des objets parfois fort différents.

### I.1.1 Définition

La définition du mot latérite ne fait pas l'unanimité chez les chercheurs. Plusieurs définitions furent proposées au terme *latérite* par des auteurs dont quelques unes sont citées ci-après.

Le mot latérite vient du latin « later » qui veut dire brique. Il a été suggéré pour la première fois par le géologue Buchanan [2] pour désigner un matériau servant à la construction et exploité dans les régions montagneuses de Malabar [1]. Ce dernier le décrit comme suit : « c'est un des meilleurs matériaux de construction, rempli de cavités et de pores, possédant de grandes quantités de fer, de coloration rouge et jaune. L'intérieur du matériau, s'il est à l'abri de l'air, est si tendre que tout instrument métallique le coupe. Aussitôt taillée à la forme voulue, la masse devient aussi dure qu'une brique et résiste à l'eau et à l'air, bien mieux que toute brique que j'ai vu en Inde ». La latérite de Buchanan a été commentée de façon très détaillée par des auteurs tels que Bourgeon et Gunnell [3]. Cette définition beaucoup trop restrictive ne présente plus qu'un intérêt historique car elle est loin de décrire le matériau latérite actuellement utilisé pour la construction.

La nécessité d'une définition plus précise s'impose. Les géologues et les pédologues ont tenté de préciser la définition des latérites sur des bases chimiques et minéralogiques. C'est le chercheur Bauer [4] qui le premier a établi de manière précise les caractéristiques chimiques fondamentales de ce matériau. A travers des échantillons provenant des îles Seychelles, il reconnaît que la latérite contient de faibles quantités de silice combinée et de l'aluminium sous une forme hydratée, puis il compare la composition des latérites à celle des bauxites. Peu après, Warth et Warth [5] publient un ensemble de résultats obtenus sur des échantillons provenant de l'Inde. Certaines de ces latérites contiennent de faibles quantités d'alumine mais

sont riches en oxydes de fer. D'autres au contraire contiennent de fortes quantités d'oxyde d'aluminium mais sont relativement pauvres en fer. Entre ces extrêmes il existe toute une gamme de composés intermédiaires.

Lacroix [6] propose une classification qui ne tient compte que des teneurs totales en oxydes hydratés. Il distingue :

- les latérites vraies, contenant plus de 90% en masse de composés de fer ;
- les latérites silicatées, contenant de 90 à 50% en masse de composés de fer ;
- les argiles latéritiques, contenant de 10 à 50% en masse de composés de fer.

Ces latérites sont qualifiées de quartzifères lorsqu'elles contiennent du quartz de néoformation.

Quant à Harrsowitz [7], il rattache les latérites à un profil caractéristique, se développant sous savane tropicale et qui présente de bas en haut quatre niveaux :

- une zone fraîche
- une zone d'altération primaire à kaolinite
- un horizon purement latéritique
- une zone de surface à incrustations et concrétions ferrugineuses.

D'après Autret [8], le Larousse en six volumes (1975) définit le terme latérite comme suit : « latérite : *n.f* sol rouge vif ou rouge brun, très riche en oxyde de fer et en alumine, formé sous climat chaud. Les latérites sont des sols lessivés, riches en fer (minerai de Guinée) et contenant de l'alumine libre. Dans la forêt équatoriale humide, ce sont des argiles. Au nord et au sud, dès qu'une saison sèche apparaît, des carapaces de latérites, des roches très dures se forment, affleurant dans les zones les plus arides et totalement infertiles.



**Figure I. 1** : Exemple de sol latéritique ([www.wikipedia.org/wiki/Latérite](http://www.wikipedia.org/wiki/Latérite))

Slansky et al. [9] définissent le mot « latérite » comme étant un ensemble des produits d'altération de la zone intertropicale. Pour leur part, les pédologues utilisent très souvent un autre terme pour caractériser cette évolution : la ferralitisation, qui évoque le fait que les accumulations alumineuses vont le plus souvent de pair avec des accumulations à dominante ferrique. Quant à Routhier, il qualifie de latérite un mélange d'hydroxydes de fer et d'aluminium [10].

Pour l'Ingénieur routier, la latérite est une matière première de structure vacuolaire, très souvent nuancée et de couleur variant du jaune au rouge plus ou moins foncé et même noir, constituée par une croûte plus ou moins continue, d'épaisseur et de dureté variables, ayant beaucoup de vides et l'aspect d'une scorie, ou aussi des concrétions isolées oolitiques et pisolitiques, de plus ou moins grande résistance, avec une fraction argileuse [8]. En dessous de la croûte ou des concrétions, on trouve un sol bariolé et à structure vacuolaire, mais moins riche en éléments durs et de teintes plus claires.

Selon Seaton et al. [11] le mot latérite ne décrit pas un matériau ayant des propriétés constantes mais plutôt une famille de matériaux différents, rencontrés dans diverses parties du monde.

Ce caractère de « famille » est lié à l'existence d'un certain nombre de conditions nécessaires à leur formation, qui font l'unanimité des chercheurs et qui ont été résumées par De Graft-Johnson et Bhatia [12] au 7<sup>ème</sup> Congrès International de Mécanique des sols et des travaux de fondations. Ce sont des conditions liées au climat (alternance d'une saison pluvieuse et d'une saison sèche, pluviométrie, température, végétation) et à la géologie (roche mère et topographie). La combinaison de ces différents paramètres crée des matériaux à texture et à compositions minéralogique et chimique variables.

### **I.1.2 Processus de formation des latérites**

Le phénomène de latérisation est un processus de formation des sols spécifiques aux régions tropicales chaudes et humides. Il s'agit d'un ensemble de phénomènes pouvant être définis comme un processus de décomposition totale des roches, assurant l'accumulation des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de titane après le lessivage des bases et de la silice [13].

L'analyse du processus fait apparaître les étapes suivantes :

- destruction des minéraux primaires,
- partage entre éléments maintenus sur place et éléments entraînés,
- lessivage des bases des silicates et d'une partie de la silice,

- néoformation des produits minéraux,
- maintien ou précipitation des sesquioxides métalliques à l'origine des teintes vives,
- coexistence ou non de gibbsite et de kaolinite.

Certains facteurs ont une influence prépondérante sur l'altération des roches et la formation des sols latéritiques qui en découlent. Ce sont :

- le climat (pluviométrie, température, bilan hydrique),
- la topographie (érosion et drainage),
- la végétation (matières organiques, bactéries, substances humiques),
- la nature de la roche mère et le temps [14].

### **I.1.2.1 Influence du climat**

Deux données fondamentales entrent en ligne de compte : la pluviométrie et la température. Les valeurs sont différentes suivant que l'on considère l'ensemble des formations indurées.

La température catalyse les réactions chimiques et joue sur l'altération en favorisant la formation ou la destruction de l'humus. Cependant, aucune étude n'a pu donner de température limite. Maignien (1966) [15] remarque que la majorité des sols latéritiques contemporains se développent sous des températures moyennes annuelles qui avoisinent 25°C. Il existe aussi des sols latéritiques profonds sur les hauts plateaux malgaches, où la température moyenne annuelle est de 18 à 20°C. Nous pouvons en conclure que les latérites se forment dans les régions où la température est relativement élevée, mais qu'il peut en exister dans d'autres régions où la température a été élevée lors de leur formation.

Les précipitations nécessaires à la formation des latérites, relevées dans la bibliographie, sont très variables. Maignien [15] remarque que les valeurs des précipitations peuvent être différentes pour un sol sous climat tropical à saison peu étalée par rapport à un sol sous climat équatorial à précipitation étalée. Le rôle de l'eau étant surtout de lessiver le matériau, l'efficacité de son action dépend de la nature de la roche. Il ne semble pas y avoir de limites supérieures aux précipitations. Des latérites à horizons indurés sont observées sous des précipitations de plus de 4000 mm/an. De même, en Basse Guinée, des sols latéritiques très bien caractérisés ont été observés sous une pluviométrie annuelle de 6000 mm.

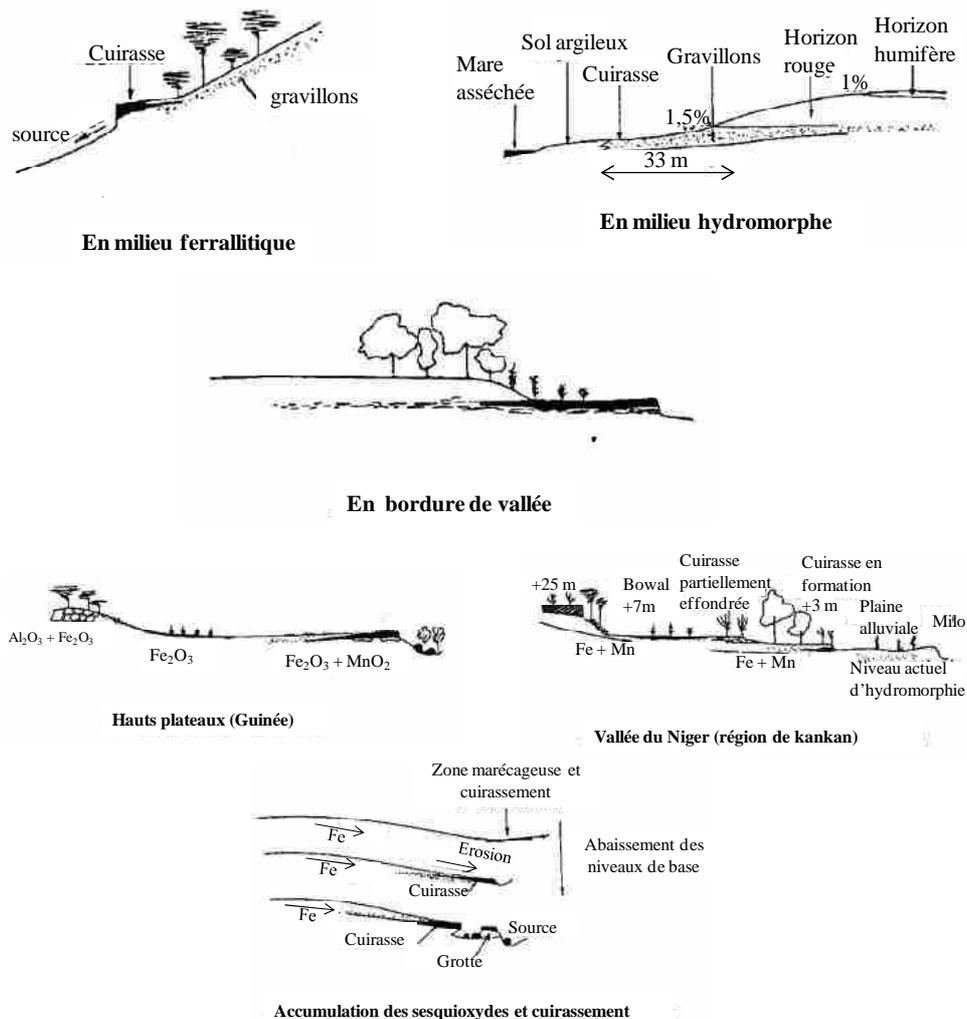
### **I.1.2.2 Influence de la topographie**

Le relief a un impact sur le processus de formation des latérites en favorisant ou en défavorisant l'accumulation de l'eau. Une zone plate permet l'accumulation de l'eau et évite

l'érosion mécanique, alors qu'une forte pente permet le ruissellement. Ces phénomènes influent beaucoup sur le type de latérites formées. Les **figures I. 2** donnent les différents profils de formation des latérites.

### I.1.2.3 Influence de la végétation

Le rapport entre le climat et les latérites débouche nécessairement sur le rapport entre le type de végétation et les latérites. Gluka et Eshart cités par Maignien (1966) soutiennent que la latérite ne peut se former que sous végétation forestière et que l'induration suivrait la disparition du couvert forestier. C'est ainsi que les latérites durcies sont plus répandues dans les régions de savane. Les formes nodulaires sont très courantes dans les régions forestières. La végétation permet aussi la formation de la matière organique mais joue sur le ruissellement et le bilan hydrique, favorisant la formation d'un type de latérites spécifiques selon qu'il s'agisse de zone forestière ou de savane.



**Figure I. 2 :** Différents profils de formation des latérites d'après A. Maignien (1966) [15].

### I.1.3 Différents types de latérites.

D'une manière générale, les latérites sont formées par lessivage des roches dans des conditions particulières qui règnent sous les tropiques. Selon la zone tropicale (humide ou sèche), différents types de latérites ont été identifiés, notamment :

- les sols ferrallitiques
- les sols ferrugineux ou sols fersiallitiques
- les ferrisols

#### I.1.3.1 Les sols ferrallitiques

Les sols ferrallitiques se forment en zone tropicale humide sans saison sèche nettement marquée. La végétation est de type forêt et le drainage est médiocre. Les réactions d'hydrolyse ne sont pas les mêmes qu'en zone sèche, l'altération est plus rapide et plus complète, les couches latérisées sont plus épaisses. Les minéraux argileux de type 1 :1, en très grande majorité, sont le plus souvent associés à des quantités importantes d'oxydes de fer. Quoiqu'ils contiennent généralement des hydroxydes d'aluminium, la présence de gibbsite, qui est une de leurs formes cristallines, est fréquente mais non essentielle. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est parfois voisin de 2 mais généralement inférieur. La capacité d'échange cationique de la fraction argileuse est généralement inférieure à 20 mEq/100g. Les **figures I. 3 et I. 4** montrent les sols ferrallitiques et leurs évolutions. Ces sols se caractérisent par :

- une proportion importante de nodules mais avec une formation de cuirassement rare,
- des éléments fins qui comportent une forte proportion de fraction argileuse,
- un indice de plasticité élevé (> 25).

L'indice de plasticité ( $I_p$ ) mesure l'étendue de la plage de teneur en eau dans laquelle le sol se trouve à l'état plastique. Il est égal à :

$$I_p = W_l - W_p \quad \text{Eq I-1}$$

où  $W_l$  est la limite de liquidité et  $W_p$  la limite de plasticité.

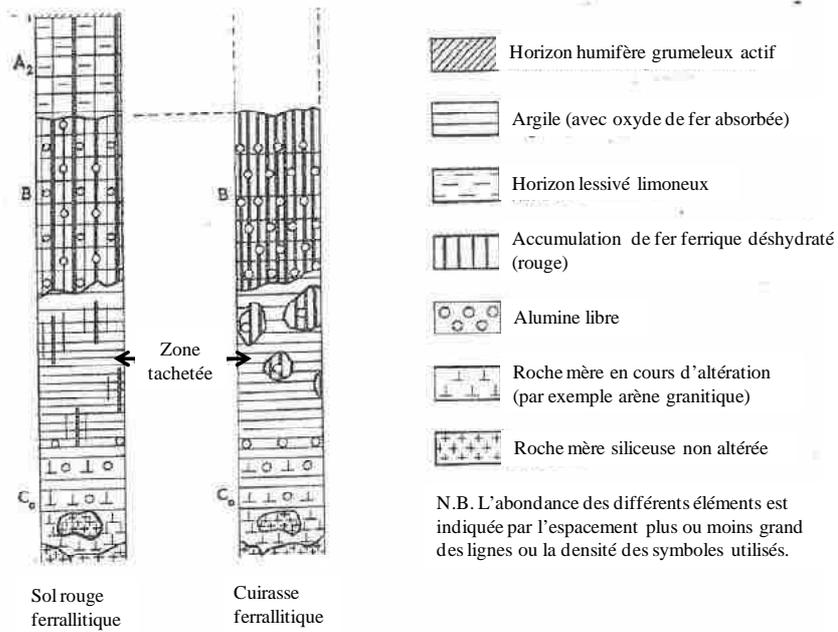


Figure I. 3 : Sols ferrallitiques [16].

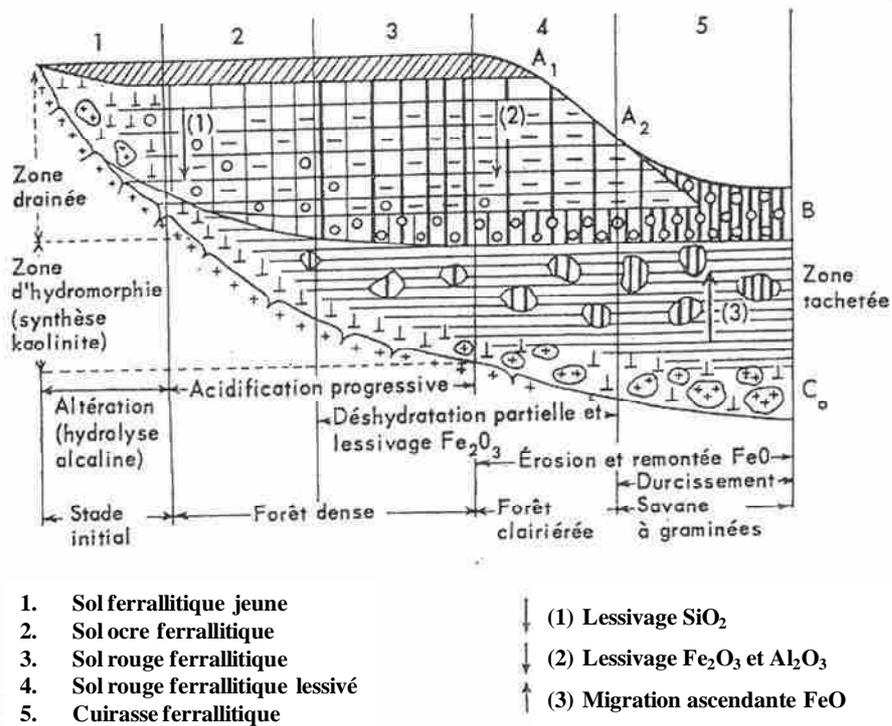


Figure I. 4 : Evolution des sols ferrallitiques [17, 18].

### I.1.3.2 Les sols ferrugineux ou sols fersiallitiques.

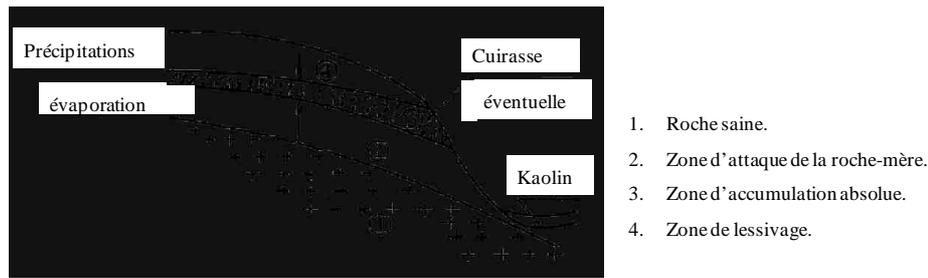
Les sols ferrugineux appartiennent à un groupe de sols écologiquement plus secs et sont caractérisés par l'extrême facilité de circulation du fer à travers leur profil. Ce fer contribue à la formation d'horizons concrétionnés ou cuirassés. Ces sols se forment dans les régions à climat tropical avec une longue saison sèche (5-6 mois). Il se produit fréquemment une large individualisation des oxydes de fer libres, ce qui facilite leur lixiviation hors des profils ou leur précipitation dans le profil sous forme de taches ou de concrétions. Leur argile est en majeure partie kaolinitique mais contient souvent de petites quantités d'argiles de type 2:1. La gibbsite est généralement absente. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , proche de 2, dépasse généralement cette valeur, tandis que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  est toujours inférieur à 2. La capacité d'échange cationique de la fraction argileuse est faible mais supérieure à celle des ferrisols et des sols ferrallitiques. La végétation est de type savane et le drainage est mauvais. Pendant la saison sèche, les silicates ferreux et les oxydes ferriques libérés pendant la dissolution de la roche mère en saison de pluie remontent grâce à l'intense évaporation entraînant une migration des complexes ferro-siliciques. A l'approche de la surface, la déshydratation progressive de ces composés provoque la formation d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et/ou d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) responsable de la couleur rouge brique des latérites. Ils sont caractérisés par :

- une forte proportion de nodules formés par un ciment ferrugineux,
- des éléments fins comprenant assez peu de minéraux argileux,
- l'abondance de ciment ferrugineux en plus des nodules pouvant amener à la formation d'une cuirasse dure et continue à certain niveau [19],
- l'indice de plasticité en général faible ( $< 25$ ).

Les **figures I. 5 et I. 6** permettent d'illustrer le processus de formation des latérites en zones humide et en zone sèche.



**Figure I. 5 :** Processus de latérisation en zone sèche [19].



**Figure I. 6** : Processus de latérisation en zone humide [19].

### I.1.3.3 Les ferrisols

Les ferrisols présentent un profil très voisin de celui des sols ferrallitiques, avec des agrégats à surfaces brillantes. Celles-ci ne sont pas nécessairement des revêtements argileux : elles ne sont pas toujours observées sur des profils à l'état sec. Ces revêtements pourraient être liés à la présence de gels mixtes alumino-siliceux. Ces sols se rencontrent sous les climats les plus humides et les profils ne présentent pas d'hétérogénéité. La fraction argileuse est constituée dans sa presque totalité de kaolinite, d'oxydes de fer libres et de gels amorphes, avec parfois de petites quantités d'argiles 2 :1 et de gibbsite. Le rapport  $Si_2O_3/Al_2O_3$  est voisin ou inférieur à 2. La capacité d'échange cationique de la fraction argileuse est généralement supérieur à 15 mEq/100 g.

En somme, les sols ferrallitiques et ferrisols sont essentiellement des sols de forêt alors que les ferrugineux sont des sols de savane.

## I.1.4 Caractéristiques morphologiques et physiques.

### I.1.4.1 Induration

Toutes les descriptions et définitions font mention d'une induration (ou durcissement) en place ou acquise après exposition à l'air. L'étude d'échantillons de latérites montre que tous les degrés d'induration sont observables depuis des produits presque meubles, à peine cohérents, jusqu'aux blocs les plus durs qui se cassent difficilement au marteau.

*L'appréciation de l'induration est empirique car aucune caractéristique liée à la mécanique du matériau ne peut être chiffrée. En général, il est considéré qu'il y a induration quand le milieu a une consistance dure et fragile qui se conserve avec l'humidité. Il existe différents degrés d'induration suivant que le matériau se casse ou non facilement à la main, se coupe ou non à la bêche, éclate ou non sous le choc du marteau [20].*

L'induration des échantillons dépend de plusieurs facteurs.

- **La composition et le degré de cristallisation des composants.** Plus les teneurs en sesquioxydes sont élevées, plus l'induration est forte ; la dureté croît avec les teneurs en fer ; les latérites les plus dures sont aussi les moins hydratées.
- **L'assemblage des différents constituants.** Les cuirasses à assemblage compact sont plus indurées que les cuirasses à assemblage lâche. Les matériaux de composition homogène sont plus durs que ceux à composants ségrégués. La présence de corps étrangers diminue la résistance de l'ensemble.
- **Le degré de vieillissement.** Pour un même type de latérite, les formations plus âgées sont souvent plus dures que les formations récentes.

#### **I.1.4.2 Morphologie.**

La forme des roches latéritiques est extrêmement variée. Trois principaux modes d'assemblage ont été identifiés :

- un squelette cohérent et continu formé par les éléments indurés ;
- des concrétions ou des nodules libres constitués d'éléments indurés au milieu d'un matériau terreux ;
- les éléments indurés assurant la cohésion des matériaux préexistants.

Ces types d'assemblages présentent cependant une grande variabilité, relative à la forme et à la taille des éléments qui entrent en jeu, ainsi que des différents degrés d'induration.

Les formes suivantes peuvent être distinguées :

- des morphologies homogènes ou continues. Il s'agit de roches dont les composants originels ont été enrobés par des sesquioxydes de fer ou d'aluminium, parfois même par des oxydes de manganèse.
- des formes hétérogènes ou discontinues, les plus communes. Elles se divisent en roches meubles (généralement graveleuses), en roches cohérentes à aspect varié (conglomératiques, vacuolaires, poudingiformes, scoraciés ou spongieux), et en des morphologies ordonnées (lamellaires, pisolithiques et oolithiques).

#### **I.1.4.3 Couleur**

La couleur des latérites est variée, mais généralement d'intensité vive. Les couleurs les plus courantes sont : rose, ocre, rouge brun. Cependant, certaines formations latéritiques présentent des taches et des trames violettes, d'autres des marbrures verdâtres. La pigmentation des

latérites est due aux oxydes de fer plus ou moins hydratés et parfois aussi aux oxydes de manganèse. A l'exception des colorations extrêmes qui correspondent à l'hématite rouge et à la goethite ou lépidocrocite jaune, il ne semble pas exister de relations entre la coloration et l'indice d'hydratation [21]. En milieu réducteur, les composés de fer donnent une coloration gris-noir et le manganèse une coloration noire à aspect velouté. En milieu oxydant, le fer donne une couleur ocre, rouge ou noire, le manganèse une couleur violette. L'alumine à l'état pur est de couleur blanche. Mais dans les niveaux indurés, elle est souvent en mélange avec le fer pour donner des teintes roses caractéristiques. La silice, ordinairement blanchâtre, et généralement imprégnée d'hydroxydes de fer, peut donner une couleur rouge ou rouille. Les kaolinites fixent le fer sur leur surface et prennent une couleur rouge franc. C'est le mélange de ces corps, différemment colorés, qui donne la coloration extrêmement variée et vive des latérites (ocre, jaune rouge) avec ou non des trames violettes ou des marbrures verdâtres.

L'observation des couleurs ne donne qu'une idée grossière de leur composition. Elle permet cependant d'apprécier le degré d'évolution et le milieu de formation : les cuirasses ferrugineuses rouges ou ocres dans leurs stades juvéniles deviennent plus foncées en vieillissant. Elles sont alors brunes, parfois presque noires. Au contraire, les cuirasses alumineuses deviennent plus claires avec le temps. A un autre point de vue, en milieu mal drainé, les cuirasses ferrugineuses sont plus foncées (brunes) qu'en milieu oxydant (rouges).

#### **I.1.4.4 Densité**

La densité réelle varie de 2,5 à 3,6 et dépend de la composition chimique. Elle augmente avec les teneurs en fer et diminue avec les teneurs en alumine. Les formes oxydées sont plus denses que les formes hydratées. La comparaison de la densité apparente des latérites est instructive à plusieurs points de vue : elle permet d'apprécier l'intensité de lessivage de certains matériaux et de déterminer l'ordre de grandeur des surfaces actives. Ainsi, la densité apparente est toujours plus élevée dans les horizons de surface des latérites qu'en profondeur. Les cuirasses anciennes sont plus denses que les cuirasses récentes. Plus la structure est lâche, plus la densité est faible pour une même composition. Les formations cimentées sont plus denses que celles à structures scoriacées, qui sont plus denses que celles à structures alvéolaires [20].

### I.1.5 Caractéristiques chimiques et minéralogiques.

Les latérites se caractérisent par des teneurs élevées en sesquioxydes de fer et/ou d'alumine par rapport aux autres composants. Ces composants essentiels sont en mélange suivant des proportions variées. Dans certaines latérites, les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peuvent dépasser 80% en masse, alors que les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont très faibles ; dans d'autres, les teneurs en alumine peuvent atteindre 60% en masse.

Dans la majorité des cas, les bases alcalines et alcalino-terreuses manquent presque totalement. Mais ce critère n'est pas absolu. En particulier, certaines cuirasses ferrugineuses formées dans des alluvions, ou certains horizons concrétionnés formés dans des sols dits « ferrugineux tropicaux », peuvent en contenir en quantité appréciable.

Les teneurs en silice combinée sont faibles dans les latérites riches en sesquioxydes, mais de nombreuses variétés, telle que la latérite de Buchanan [2], peuvent en contenir des quantités appréciables. En Guinée [20], certaines cuirasses et gravillons indurés ont des teneurs en silice combinée qui s'élèvent à plus de 20% en masse. Cette silice combinée se trouve essentiellement sous forme de kaolinite, argile caractéristique de la plupart des formations tropicales. En partant de cette constatation, D'Hoore [22] calcule théoriquement les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  libre à partir des teneurs en silice combinée en utilisant la formule suivante (Eq I-2) :

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) \text{ libre} = (\text{Al}_2\text{O}_3) \text{ total} - (\text{SiO}_2) \text{ silicate} * 0,849 \quad \text{Eq I-2}$$

L'application de cette formule a permis de constater que l'alumine se rencontre surtout sous forme combinée dans les latérites type Buchanan. Si l'alumine constitue parfois le principal composant, ce sont les sesquioxydes de fer qui sont les plus communs et les plus fréquents. Certaines latérites contiennent des quantités parfois appréciables d'oxydes de manganèse et peuvent être exploitées comme minerai dans certains pays (Côte d'Ivoire, Gabon). Il en est de même pour l'oxyde de titane, fréquemment reconnu.

L'eau dite « combinée », déterminée par la perte en feu, se trouve presque toujours en quantité appréciable (10 à 30% en masse). Elle est plus élevée dans les latérites alumineuses (> 20% en masse) que ferrugineuses ( $\approx$  10% en masse).

Si le quartz est parfois absent ou en faible quantité, il est plus généralement un composant significatif. Il s'agit surtout de quartz résiduel, en particulier sur les formations dérivées des roches éruptives acides. Mais il est fréquent aussi de rencontrer du quartz dans des latérites formées à partir de roches non quartzieuses. Il s'agit alors de quartz apporté par ruissellement ou par voie éolienne, parfois aussi de quartz néoformé ou de phytolithes [22-24]. Warth et

Warth [5] signalent que des échantillons originaires de l'Inde contiennent en moyenne plus de 20% en masse de quartz.

La comparaison de ces différentes données permet d'explicitier certaines relations entre les composants :

- il y a une relation directe entre les quantités d'eau combinée et les teneurs en alumine ;
- le quartz est toujours en faible quantité dans les latérites alumineuses, tandis que les cuirasses riches en quartz sont surtout ferrugineuses.

Il ne semble pas y avoir de rapport bien défini entre les quantités relatives en silice, en fer et en alumine et le degré d'induration. A quantité égale de fer, différents degrés d'induration sont observés, depuis les formes les plus meubles jusqu'aux plus dures.

Les caractéristiques des latérites alumineuses et ferrugineuses sont résumées dans le **tableau I-1**, établies par Maignien [20].

**Tableau I-1** : Caractéristiques des latérites alumineuses et ferrugineuses.

	<b>Latérites alumineuses</b>	<b>Latérites ferrugineuses</b>
<b>Site</b>	Modelés anciens	Surtout modelés inférieurs
<b>Induration</b>	Faible à moyenne	Moyenne à forte et même très forte
<b>Couleur</b>	Blanc rosé à rouge	Rouille à brun foncé
<b>Densité</b>	Faible	Elevée
<b>Structure</b>	Essentiellement scoriacée	Très variée : pisolithique, alvéolaire, feuilletée, etc.
<b>Etat d'hydratation</b>	≥ 20% (fortement hydratée)	% 10 (faiblement hydratée)
<b>Composition minéralogique</b>	Principalement gibbsite ; boehmite ; goethite ; peu de kaolinite résiduelle, peu de quartz (surtout clastique)	Principalement kaolinite et goethite ; hématite ; gibbsite (souvent absente), quartz (clastique) ; minéraux phylliteux variables.

### I.1.6 Prise des latérites d'un point de vue géologique.

A partir des observations de différents profils de sols latéritiques, les géologues ont établi une relation simple entre la présence des sesquioxydes de fer et d'aluminium et le durcissement des latérites. Par contre, ils n'ont pas décrit des mécanismes réactionnels à l'origine du durcissement des latérites. Selon les géologues, les sesquioxydes immobilisés dans un matériau textural originel remplissent trois rôles [20] :

- a) ils cimentent les particules texturales ;
- b) ils imprègnent les formations en place ;

c) ils se concentrent et se concrétionnent.

#### **I.1.6.1 Cimentation**

La cimentation se réalise le plus souvent entre les éléments grossiers. Elle s'observe rarement lorsque les particules du sol ont un diamètre moyen inférieur à 20  $\mu\text{m}$ . Elle est donc rare en sols argileux. Les granules texturaux sont soit des matériaux originels tels que des sables, des graviers et des cailloux, soit des matériaux secondaires comme des pseudo-sables, des concrétions, des gravillons et des blocs d'anciennes cuirasses. Il arrive fréquemment qu'un sol primitivement constitué de particules fines se cimente à la suite du concrétionnement d'un de ses horizons.

#### **I.1.6.2 Imprégnation**

C'est un processus qui se produit dans un matériau à texture moyenne ou assez fine (limons grossiers, sables fins, sables argileux, argiles sableuses). L'imprégnation est plus ou moins diffuse. Elle suit les lignes de moindre résistance où l'eau peut circuler. Elle signale souvent de faibles variations texturales. Le squelette induré est constitué de particules généralement plus grossières que les matériaux meubles voisins. Parfois l'imprégnation se complète de l'épigénie partielle des minéraux résiduels. Le ciment siliceux de certains grès se trouve ainsi remplacé par des hydroxydes de fer. Ces processus se traduisent par une dissolution plus ou moins partielle de la silice et un ébranlement mécanique de la masse. Le squelette ferrugineux est seul conservé. Les matériaux ameublés sont entraînés par les eaux. Il subsiste une roche ferrugineuse, plus ou moins cavernueuse, qui conserve les traces du litage originel.

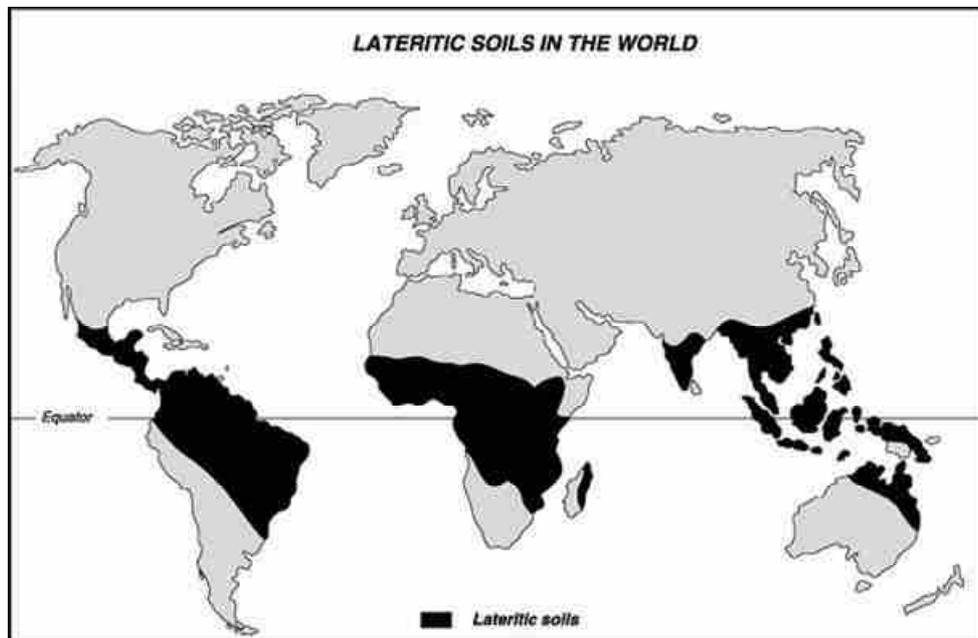
#### **I.1.6.3 Concrétionnement**

Le concrétionnement se produit par concentration, précipitation ou dépôts de films de sesquioxides autour de nucléus variés (grains de quartz, débris de minéraux). Les concrétions tiennent de l'imprégnation et de la cimentation, mais le phénomène est très concentré. Il en résulte la formation de produits plus ou moins arrondis qui sont individualisés les uns par rapport aux autres.

Le concrétionnement peut également se réaliser par induration des sesquioxides ségrégués d'un matériau plus argileux. Des pseudo-sables (liaison étroite entre argiles et sesquioxides) peuvent se former.

### I.1.7 Répartition des latérites dans le monde

Les latérites sont largement répandues à travers le monde, mais plus particulièrement dans les régions intertropicales d'Afrique, d'Australie, de l'Inde, du Sud-Est asiatique et d'Amérique du Sud (**figure I. 7**). Toutefois, la répartition de ces sols ne correspond pas nécessairement aux conditions actuelles de genèse. Beaucoup de ces formations sont subactuelles ou fossiles, même en régions intertropicales. Leur extension montre qu'à un moment ou l'autre de l'histoire du globe les conditions de formation ont pu se trouver réunies, conditions qui n'ont pas été nécessairement contemporaines en tous les points de la terre. A cela nous pouvons ajouter les formations sédimentaires rouges très anciennes (permo-carbonifères) qui seraient d'origine tropicale, ainsi que les niveaux du sidérolithique et des matériaux plus récents qui présentent les caractéristiques des latérites.



**Figure I. 7** : Répartition des latérites dans le monde [25].

Muckenhausen [26] signale des latosols en Allemagne méridionale. Les « red yellow podzolic soils » des Etats-Unis peuvent plus ou moins être assimilés à des oxisols. Certains sols enterrés sous les limons du Condroz (Belgique) possèdent toutes les caractéristiques de sols ferrugineux tropicaux à concrétions. De tels exemples sont extrêmement fréquents.

Il est maintenant universellement admis que les sols latéritiques n'ont pu s'individualiser qu'à travers des périodes d'évolution extrêmement longues [27], de l'ordre de dizaines et parfois même de centaines de millénaires. De nombreuses études tendent à montrer que l'ère tertiaire a présenté des conditions particulièrement favorables à la latérisation, aussi bien en régions

intertropicales que dans le monde entier. Mais les géologues se demandent pourquoi ces formations sont abondantes sous les tropiques. Les conditions actuelles de formation ne sont certainement pas les seules en cause. Il est probable que ces différences soient liées certainement à l'action des glaciers quaternaires qui, en régions boréales, ont arasé les croûtes d'altération, effaçant les influences anciennes. Ces glaciations n'ayant pas joué en régions intertropicales, les formations latéritiques tertiaires viennent s'ajouter aux formations quaternaires.

Prescott et Pendleton [27] ont tenté les premiers une synthèse mondiale sur la répartition des latérites. Depuis cette étude, de nombreuses prospections ont été effectuées, particulièrement en Afrique et en Amérique du Sud.

- Pour l'Afrique, il faut citer la carte des sols du service pédologique interafricain (de la commission de coopération technique en Afrique au Sud du Sahara [CCTA]) dont la dernière a été présentée par D'Hoore en 1963. Il s'agit d'une synthèse à l'échelle d'un continent qui tient compte de l'ensemble des résultats acquis par les pédologues ayant œuvré en Afrique.
- En Amérique du Sud, les études cartographiques sont moins poussées, mais permettent d'avoir une assez bonne idée de la répartition des formations latéritiques [28].

Pour l'Asie du Sud-Ouest, les études sont au même niveau qu'en Amérique du Sud. En Australie, les travaux sont également fort avancés [29].

Les latérites sont largement distribuées dans les régions intertropicales semi-humides et humides du globe. A l'état fossile, elles sont observées sous des climats plus secs, parfois même sous climat tempéré.

## **I.2 Minéraux argileux**

L'étude des interactions entre les argiles et les espèces chimiques présentes dans une solution passe avant tout par une description de la structure des argiles.

### **I.2.1 Structure des minéraux argileux**

L'argile se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ( $<2 \mu\text{m}$ ) constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide [30]. Ces minéraux sont des phyllosilicates plus ou moins hydratés, constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou

magnésiens. Ces octaèdres et tétraèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyles. Ces plans sont dénommés X, Y et Z.

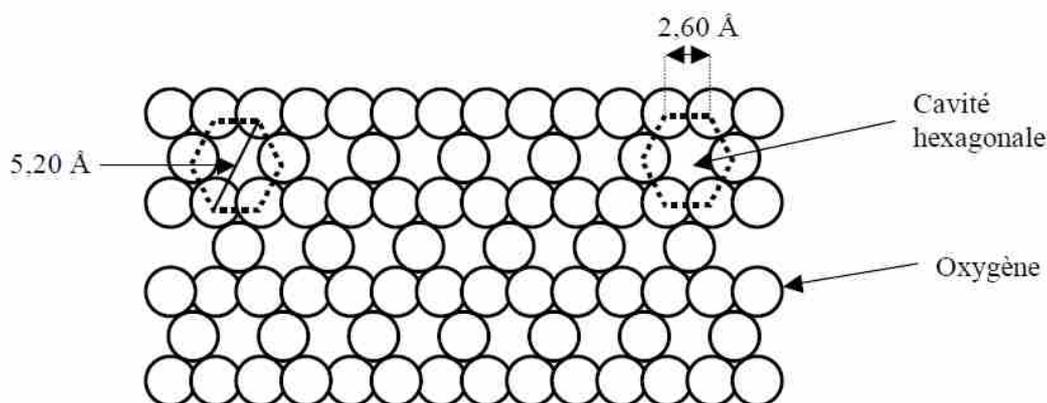
Le plan anionique X (**figure I. 8**) est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion  $O^{2-}$  sur deux est manquant tous les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale. Cette cavité a un diamètre de 2,6 Å et chaque anion possède quatre voisins dans le plan (coordination 4).

Le plan anionique Y (**figure I. 9**) contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement  $OH^-$ . Ainsi, chaque groupement  $OH^-$  est entouré de six anions oxygène  $O^{2-}$ .

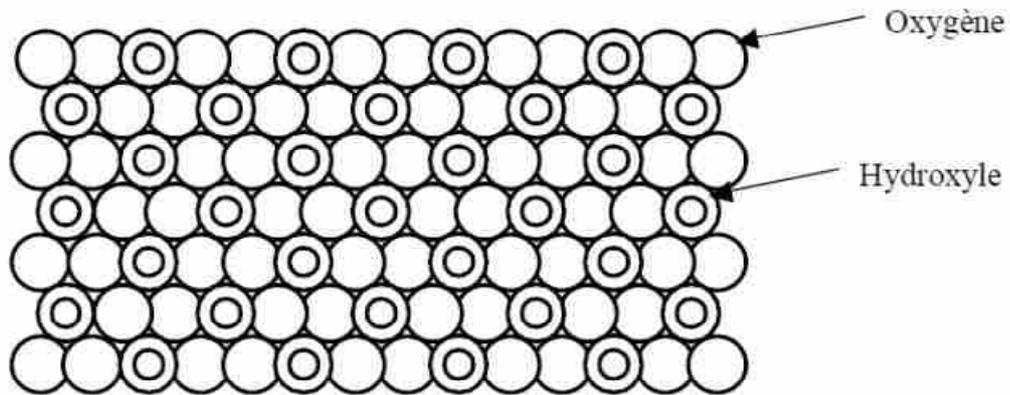
Le plan anionique Z (**figure I. 10**) est un plan compact de groupements hydroxyle  $OH^-$ . Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon, si bien que les centres de deux groupements d'hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

L'empilement d'un plan compact (Y ou Z) et d'un plan à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques dans lesquels peuvent se loger des cations, tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  ou  $Cr^{3+}$ .

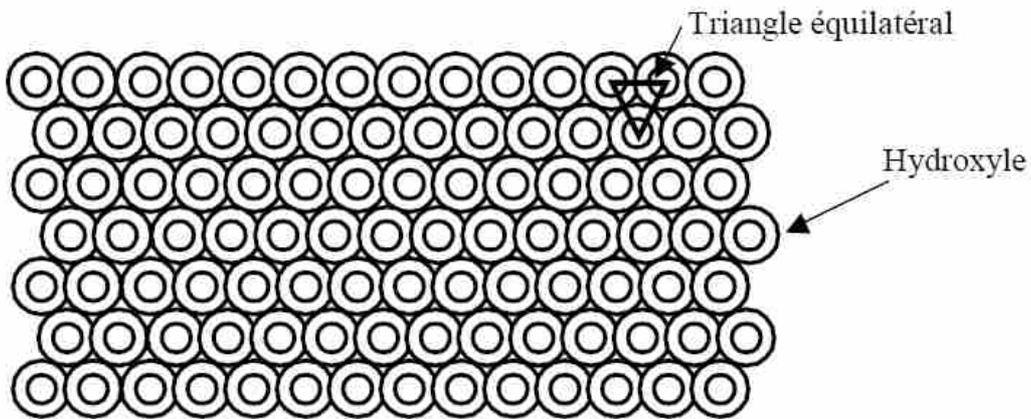
L'empilement de deux plans compact (Y ou Z) définit des sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des cations tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ .



**Figure I 8** : Représentation schématique du plan anionique X.



**Figure I. 9** : Représentation schématique du plan anionique Y.



**Figure I. 10** : Représentation schématique du plan anionique Z.

## I.2.2 Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est très délicate, dans la mesure où elle peut faire intervenir des critères différents [31]. Sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue trois grandes familles :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux interstratifiés.

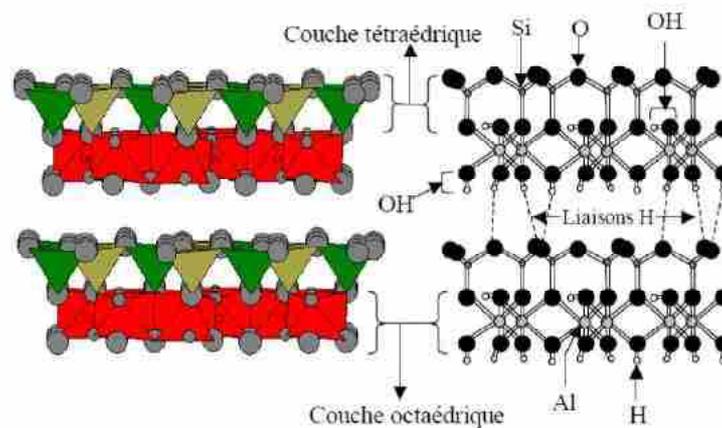
### I.2.2.1 Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillets. Leur classification en grands

groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales, et d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique. Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1 :1 et 2 :1.

### I.2.2.1.1 Les minéraux de type 1 :1

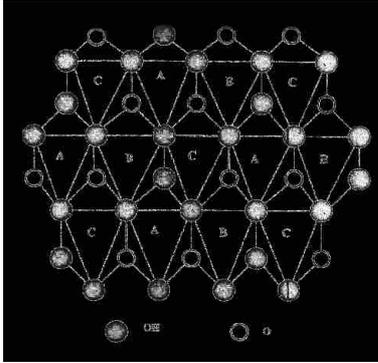
Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium ou du magnésium. Les tétraèdres et les octaèdres se développent selon les axes a et b, l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4^{4-}$  est relié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième oxygène dit « apical » assure la liaison avec le cation de la couche octaédrique [32].



**Figure I. 11** : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques (Y et Z) encadrant un plan cationique. Ceci définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale (**Figure I. 12**). Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ), leur taux d'occupation est de 3/3 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), leur taux d'occupation est de 2/3 et le minéral est dit dioctaédrique. La kaolinite fait partie des argiles dioctaédriques, ces minéraux du type 1 :1 se différencient entre eux par la position des sites (A, B ou C) vacants dans les feuillets. Ainsi, une kaolinite idéale, bien cristallisée, a tous ses sites B inoccupés, par contre la variété dickite se caractérise par une alternance des sites B et C inoccupés. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est

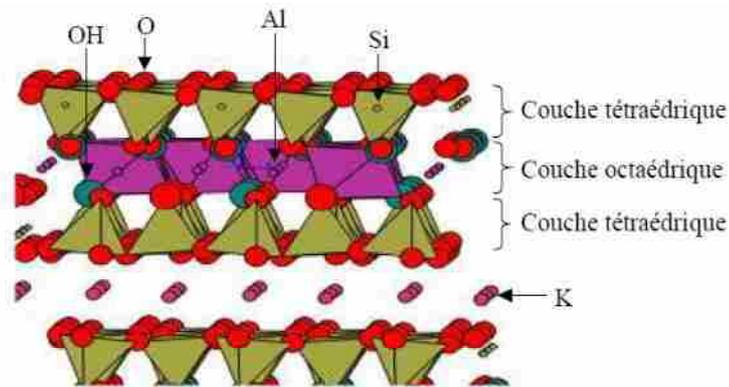
électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1 : 1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygènes d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyles du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène.



**Figure I. 12** : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de types 1 : 1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [33].

#### I.2.2.1.1 Les minéraux de type 2 : 1

Les minéraux de type 2 : 1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium ou du magnésium (**figure I. 13**).



**Figure I. 13** : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite).

Dans ces minéraux, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans les tétraèdres ou à celui de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de  $\text{Li}^+$  à  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge qui est compensé par la présence de cations ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) éventuellement hydratés, dans l'espace interfoliaire. Selon l'importance de cette substitution, il est possible de distinguer

différentes familles des phyllosilicates de types 2 :1. Ainsi, une illite diffère de la muscovite idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques, par une présence plus importante de Mg et H<sub>2</sub>O, et par une teneur plus faible en cations K<sup>+</sup> interfoliaires. En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire.

### **I.2.2.2 Les minéraux fibreux**

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygènes (plans anioniques X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (plans anioniques Y). L'empilement de ces plans Y forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance est limitée à une seule dimension. Ces rubans étant disposés au-dessus et au-dessous du plan continu de type X, les feuillets sont continus dans la direction de l'axe commun et discontinus dans les directions perpendiculaires (a et b). Sur une coupe parallèle au plan (a,b), la structure se présente sous forme de rubans discontinus, séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et occupés par des molécules d'eau. Deux principales familles sont distinguées :

- la famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides ;
- la famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles.

### **I.2.2.3 Les minéraux interstratifiés**

Ces minéraux résultent de l'empilement alterné de feuillets de natures différentes. Selon que cette alternance est régulière (ABABAB) ou non (ABBABAA), ces interstratifiés sont qualifiés de réguliers ou d'irréguliers.

## **I.3 Oxydes et oxy-hydroxydes de fer**

Les oxy-hydroxydes de fer sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [34, 35]. Ils sont importants dans plusieurs processus ayant lieu dans les écosystèmes. En raison de leurs couleurs saisissantes,

de faibles concentrations en oxydes de fer colorent les sols et les roches dans lesquels ils sont mélangés [35].

La précipitation, la dissolution et la reprécipitation des oxy-hydroxydes de fer dans la nature dépendent principalement des facteurs tels que le pH, le potentiel redox (Eh) et la température [35]. Exceptés des cristaux massifs trouvés dans les roches, les particules d'oxy-hydroxydes de fer formées par précipitation ou coprécipitation à partir de solutions sont en général de taille colloïdale, avec des dimensions maximales ne dépassant pas 1 µm. De telles particules ont un rapport surface/volume élevé et, par conséquent, une proportion significative des atomes est située sur la surface des particules. C'est en grande partie les propriétés de surface qui régissent le comportement de ces particules colloïdales [36].

### I.3.1 Classification des oxydes et oxy-hydroxydes de fer

Composés d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle (-OH), les oxy-hydroxydes de fer se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, 13 sortes d'oxy-hydroxydes de fer ont été distinguées depuis des composés bien cristallisés jusqu'aux composés amorphes. Les plus importants des oxydes et oxy-hydroxydes de fer sont présentés dans le **tableau I-2**. A l'exception de la ferrihydrite, ces composés peuvent être obtenus sous des formes bien cristallisées. Les deux formes cristallines principales sont : la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le **tableau I-2** indique également le taux maximal d'atomes d'aluminium qui peuvent venir en substitution d'atomes de fer dans la structure de chaque composé, ce qui induit une variabilité structurale.

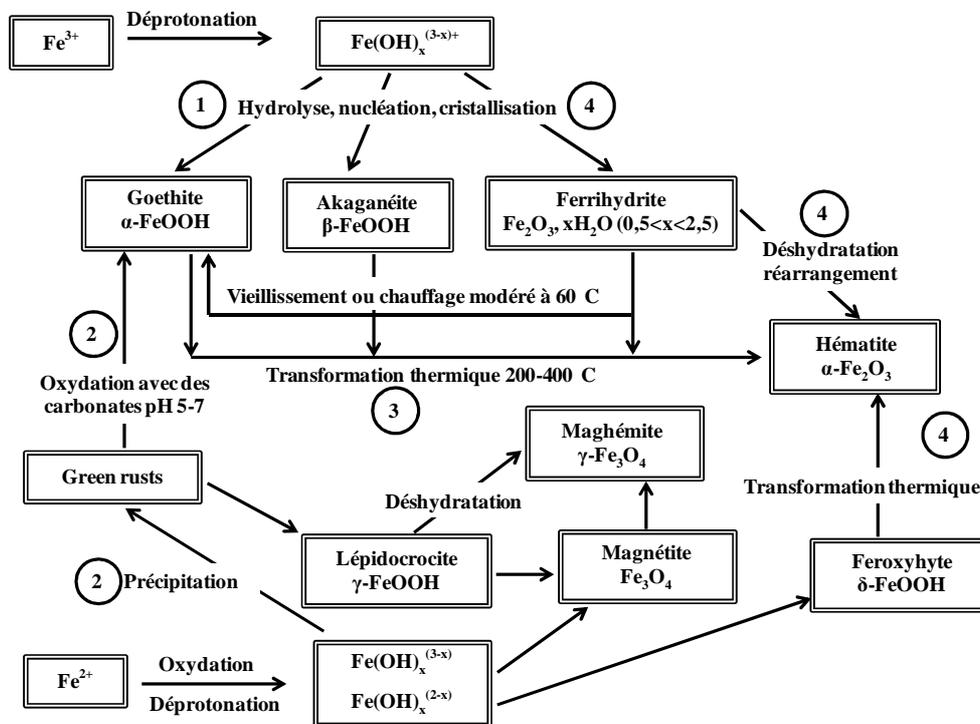
**Tableau I-2** : les oxydes et les oxy-hydroxydes de fer les plus importants [35].

Nom	Formule	Masse volumique g/cm <sup>3</sup>	Produit de solubilité pKs	% d'atomes d'Al <sup>III</sup> pouvant se substituer aux atomes de Fe <sup>III</sup>
<b>Hématite</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Fe (III)]	5,26	≈ 42,5	15-16
<b>Maghémite</b>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Fe (III)]	4,87	40,5	existe
<b>Goethite</b>	$\alpha$ -FeOOH [Fe (III)]	4,26	≈ 43	33
<b>Lépidocrocite</b>	$\gamma$ -FeOOH [Fe (III)]	4,09	≈ 41	faible
<b>Ferrihydrite</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O (0,5 < x < 2,5)	≈ 4	≈ 38	≈ 15

La goethite ( $\alpha$ -FeOOH) a déjà une très longue histoire d'application depuis qu'elle a été utilisée comme un pigment d'ocre jaune-sombre dans la peinture il y a plus de 30 000 ans. La goethite, rencontrée dans presque tous les sols, est marron-jaune tandis que l'hématite est rouge. Ces phases, qui colorent les sols des régions tropicales ou subtropicales, sont les phases les plus stables thermodynamiquement.

La lépidocrocite de couleur rouge foncé possède une structure en feuillets, vraisemblablement obtenue par une transformation topotactique à partir des feuillets de type brucite de l'hydroxyde de fer ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , appelé white rust [37].

La formation de ces oxydes et oxy-hydroxydes de fer dépend de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative et aussi de la composition en électrolyte ou contaminant. La **figure I. 14** présente les voies de passage d'une variété à l'autre.

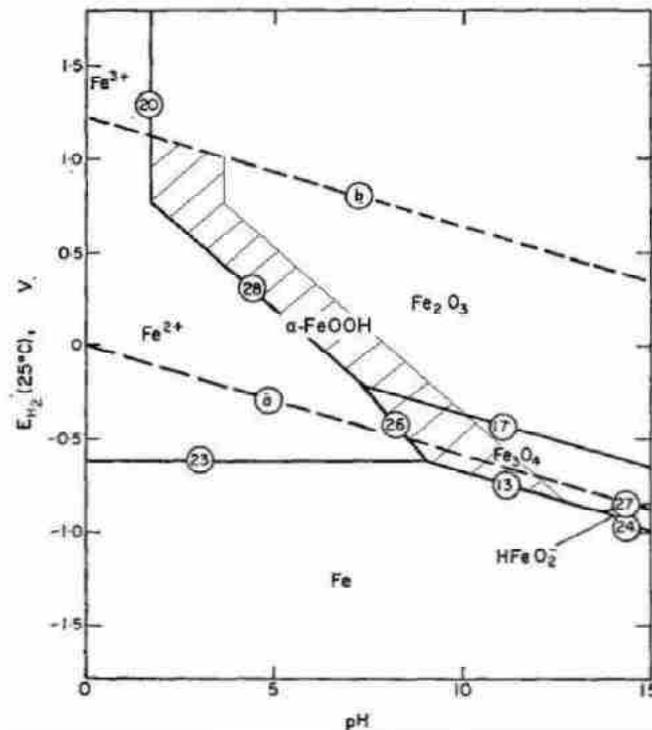


**Figure I. 14** : Schéma des différentes méthodes de synthèse et de transformation des oxydes et oxyhydroxydes de fer [38].

La goethite occupe une place importante dans la famille des oxydes et oxy-hydroxydes de fer. Ses plus proches parents parmi tous ces composés sont la ferrihydrite, du côté des précurseurs, et l'hématite. En effet, la déshydroxylation de la goethite est une voie d'obtention de l'hématite sans changement de la structure du type diaspore ( $\alpha$ -AlOOH), tandis que la couleur jaune-brun de la goethite vire au rouge de l'hématite. En parallèle, il arrive souvent qu'hématite et magnétite se forment conjointement avec la goethite. En effet, le domaine

d'existence de la goéthite sur un diagramme de Pourbaix se superpose aux domaines de stabilité de l'hématite et de la magnétite (**figure I. 15**).

La ferrihydrite est le produit de polymérisation rapide des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . C'est à Towe et Bradley [39] qu'il revient d'avoir montré que l'oxy-hydroxyde de fer « amorphe », obtenu lors de la précipitation de sel ferrique par une base, avait en réalité une structure cristalline qui, bien qu'imparfaite, préfigurait bien celle de l'hématite. La ferrihydrite est un hydrate dont la formule approximative est  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 < x < 2,5$ ). Son caractère hydraté, son organisation cristalline imparfaite et sa petite taille rendent la ferrihydrite plus de 1000 fois plus soluble que les oxy-hydroxydes de fer cristallisés (**tableau I-2**). En conséquence, la ferrihydrite ne s'accumule que rarement dans les sols. Sa transformation en hématite se réalise préférentiellement lorsque les conditions de Eh et de pH sont défavorable à sa solubilisation : c'est-à-dire en milieu neutre ou légèrement alcalin et aéré.



**Figure I. 15** : Diagramme de stabilité potentiel-pH du système Fe-H<sub>2</sub>O à 25°C construit en supposant Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme des solides, pour des concentrations en espèces dissoutes de 10<sup>-6</sup> mol/L et à la pression d'une atmosphère [40, 41].

### I.3.2 Morphologie, structure et stabilité en température de la goethite et de l'hématite

La **figure I. 14** montre les méthodes de synthèse et de transformation des oxydes et oxyhydroxydes de fer mettant en évidence la place de la goethite et de l'hématite [38].

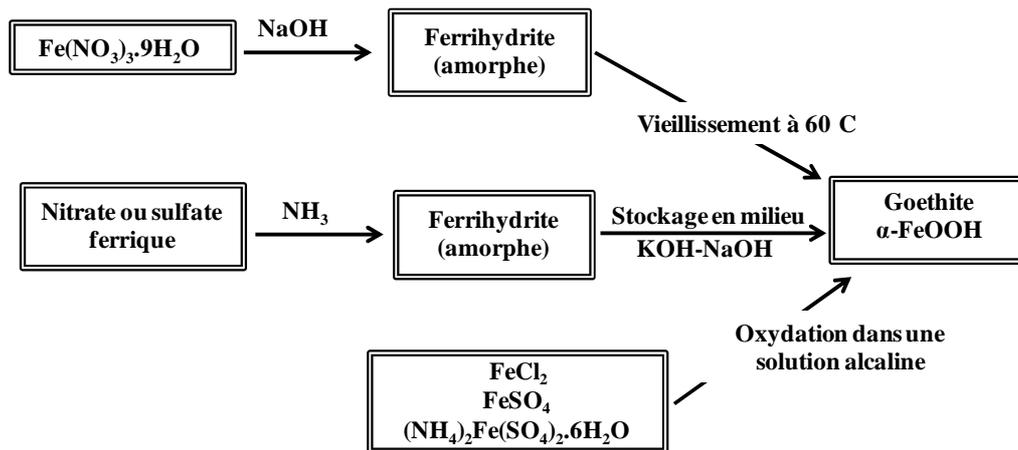
Depuis qu'Atkinson et son équipe sont parvenus à synthétiser des goethites de grande pureté, de nombreux travaux se sont consacrés à l'élaboration de procédés de synthèse de goethites de taille et de structure uniformes [42]. A partir de la méthode « Atkinson », deux autres types de méthodes se sont développées. Les méthodes les plus couramment utilisées sont décrites ci-après et regroupées sur la **figure I. 16**.

1. **Méthode Atkinson** : elle consiste en la précipitation d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (ferrihydrite) par mélange de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) avec de la soude ( $\text{NaOH}$ ). La cristallisation en goethite se fait directement en solution par un processus de nucléation et croissance des cristaux (voie notée 1 sur la **figure I. 14**) en étuve à environ  $60^\circ\text{C}$ . L'observation par diffraction des rayons X (DRX), montre une parfaite cristallinité du produit ainsi qu'une grande pureté, avec la mise en évidence des seules raies de la goethite [42]. Ce procédé présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de former des produits de grande qualité. La réussite de l'expérience repose sur la vigilance vis-à-vis de la carbonatation.
2. **Méthode « alcaline »** : elle consiste en la précipitation d'oxy-hydroxydes de fer amorphes (ferrihydrites) par mélange de solutions ferriques à base de nitrate et de sulfate avec l'ammoniaque. La transformation ferrihydrite  $\rightarrow$  goethite se produit par précipitation lente lorsque l'ensemble est stocké dans une solution alcaline  $\text{KOH}/\text{NaOH}$  [43-45]. Ce protocole est relativement lourd et conduit à une production de goethite de moins bonne qualité que la méthode Atkinson si les teneurs en nitrates ou sulfates ne sont pas parfaitement maîtrisées.
3. **Méthodes par oxydation** : la précipitation de goethite est menée par l'oxydation des précipités de chlorure ferreux, sulfate ferreux ou de sel de Mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans une solution alcaline [46, 47]. Il est également possible d'obtenir de la goethite en oxydant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans un milieu aqueux contenant des sels tels que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  ou  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sous un débit d'oxygène de 1L/min à  $70^\circ\text{C}$ . Dans le cas de la synthèse en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la faible présence d'ions ammonium inhibe la cristallisation en  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Quand cet ion est présent en grande quantité, il joue le

rôle de catalyseur [48]. Par ailleurs, le milieu est très perturbé par une saturation en oxygène et une température élevée. Les risques de carbonatation ne sont pas systématiquement pris en compte. La **figure I. 16** résume les différentes voies de synthèse de la goethite.

L'hématite, quant à elle, peut être synthétisée de trois manières :

- La première méthode requiert la présence d'un oxy-hydroxyde précurseur, comme la goethite par exemple, qu'on va déshydroxyler thermiquement (voie notée 3 sur la **figure I. 14**).
- La seconde méthode consiste à hydrolyser une solution acide de  $\text{Fe}^{3+}$  [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ] de valeur de pH comprise entre 1 et 2, portée à une température de  $100^\circ\text{C}$ .
- La dernière méthode fait appel à une transformation thermique de la ferrihydrite (déshydratation + déshydroxylation suivie d'un réarrangement de la structure) (voie notée 4 sur la **figure I 14**).



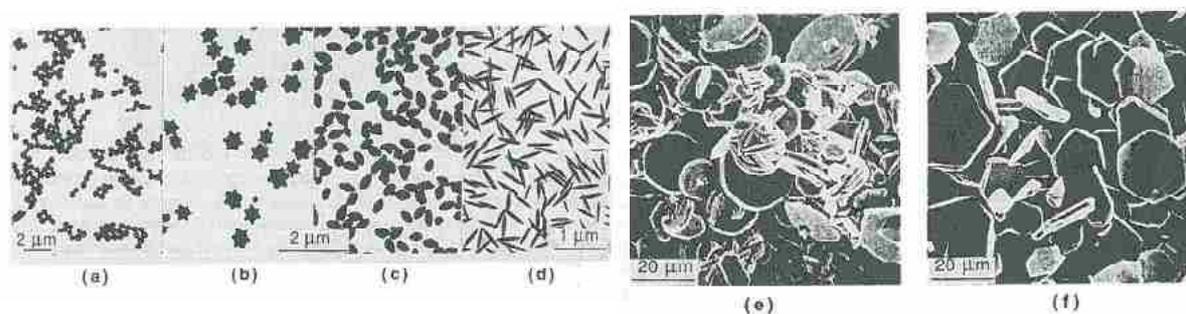
**Figure I. 16** : Différentes voies de synthèse de la goethite.

De nombreux travaux [48-50] ont porté sur les méthodes de synthèse de la goethite et de l'hématite, dans le but de faire varier non seulement la taille des cristallites (de la taille colloïdale jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}$ ) mais également leur forme (variation de la nature et de la répartition des faces cristallographiques qui conditionnent la réactivité du solide). Si l'hématite se présente sous la forme de cristaux de taille et de morphologie très variables (leur taille peut dépasser dans certains cas de manière naturelle le centimètre), la goethite, en revanche, conserve des cristaux de petites tailles (ne dépassant pas quelques  $\mu\text{m}$ ) avec des formes toujours plus ou moins aciculaires.

Les travaux de E. Matijevic [51-55] concernant la synthèse d'oxydes ou d'oxy-hydroxydes de fer en solution illustrent remarquablement ces phénomènes. Un exemple très spectaculaire concerne les différentes morphologies de particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) formées par thermohydrolyse de solutions acides de chlorure, nitrate ou perchlorate ferrique [51] ou de solutions alcalines de chélates de fer avec la triéthanolamine [55] (figure I. 17). D'autres exemples sont indiqués sur les figures I. 18 et I. 19. Il est en général difficile de prévoir et d'interpréter l'effet des conditions expérimentales (pH, température, concentration, effet tensio-actif des ions en présence ...) sur la morphologie des particules car les facteurs qui caractérisent la croissance privilégiée de certaines faces cristallines sont difficiles à appréhender.

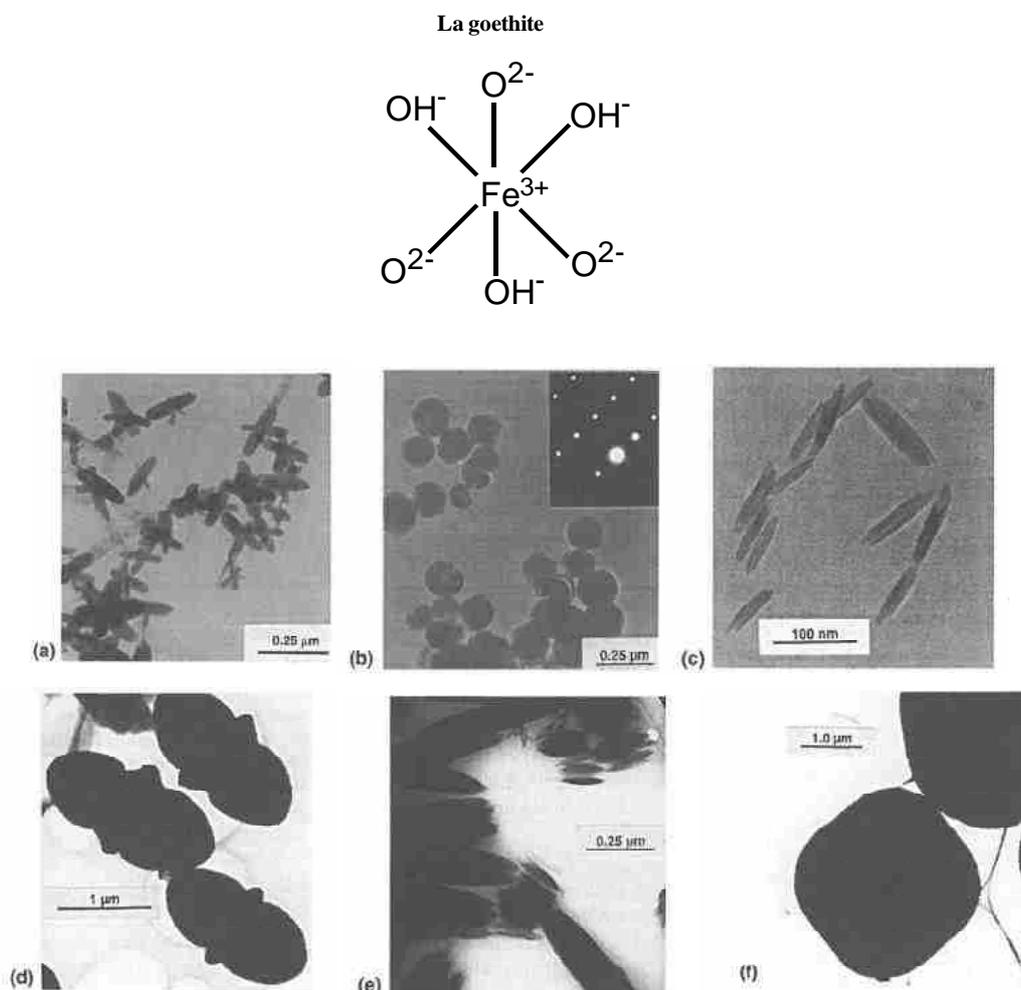
Sugimoto [56] suggère que les ions sulfate sont responsables de la forme des particules d'hématite, en particulier de la forme ellipsoïdale ou de la forme de 'cacahuète'. En effet, ces ions, en s'adsorbant préférentiellement sur les faces parallèles à l'axe c dans le système hexagonal (formation de complexes bidentates), retarderaient la croissance des cristallites dans les directions a et b.

Torrent et Colombo [57, 58], quant à eux, ont étudié la sorption de phosphates sur des particules de goethite et d'hématite de forme et de taille variables selon leur mode de synthèse. Ces auteurs ont réalisé différentes synthèses, soit en présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  qui peuvent se substituer aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ , soit en présence de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$  ou en présence d'oxalate qui favorise la transformation de la ferrihydrite en hématite plutôt qu'en goethite. Ils ont également fait des synthèses en présence de tartrate ou de citrate qui, à forte concentration, empêche une bonne cristallisation de l'oxyde à partir de la ferrihydrite et, en faible concentration, favorise la formation de cristaux d'hématite sous forme d'aiguilles.

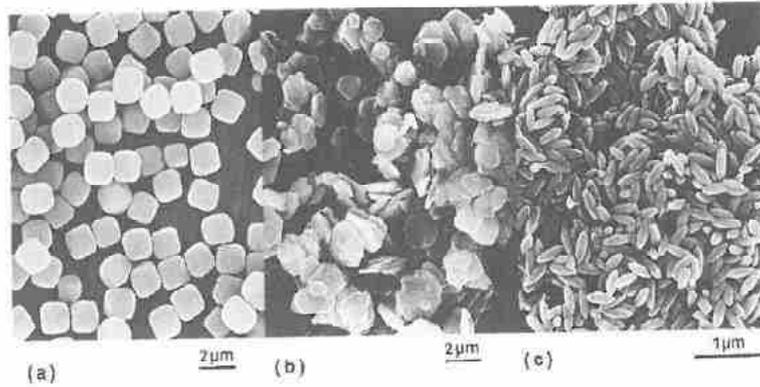


**Figure I. 17 :** Particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) formées par thermohydrolyse de solutions acides de Fe(III) (100°C, pH 0,5-2,5) en présence d'ions (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{ClO}_4^-$ , (c)  $\text{NO}_3^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; par thermohydrolyse de solutions alcalines de chélates Fe(III)-triéthanolamine (250°C, NaOH 1,2 mol L<sup>-1</sup>) en milieu (e)  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (f)  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  [51-55].

La goethite est l'oxyhydroxyde de fer le plus abondant et le plus stable également. Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [59]. C'est un oxyhydroxyde de fer de formule  $\alpha\text{-FeOOH}$ . L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est au centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions  $\text{O}^{2-}$  et 3 ions  $\text{OH}^-$  appelés ligands.

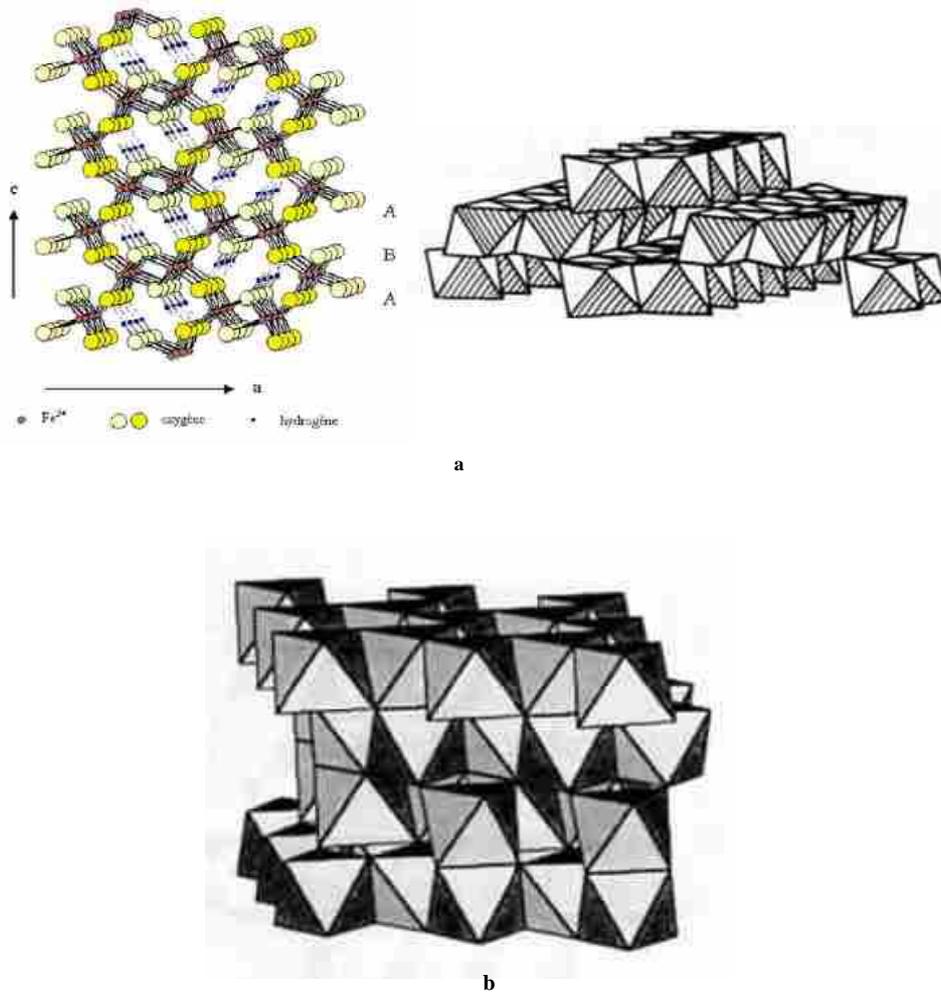


**Figure I. 18 :** (a) Particules d'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) formées par traitement d'une solution de  $\text{FeCl}_3$   $0,018 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. (b) Transformation en particules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pseudosphériques après 1 semaine de chauffage. (c) Particules d'akaganéite formées par traitement d'une solution de  $\text{FeCl}_3$   $0,018 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. (d) Transformation en particules d'hématite en double ellipsoïde après 1 semaine de chauffage. (e) Agrégats de particules d'akaganéite formés par traitement d'une solution de  $\text{FeCl}_3$   $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  pendant 13 minutes. (f) Transformation en particules cubiques d'hématite après 24 heures de chauffage [55].



**Figure I. 19** : Particules d'hématite formées par addition de soude à une solution de  $\text{FeCl}_3$  (concentration finale en fer  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). (a) Particules pseudocubiques obtenues par traitement à  $100^\circ\text{C}$  pendant 8 jours de la suspension ( $\text{OH}/\text{Fe} = 5,4$ ). (b) Plaquettes obtenues par traitement à  $18^\circ\text{C}$  pendant 2 heures de la suspension ( $\text{OH}/\text{Fe} = 8$ ). (c) Particules en forme de fuseau formées par traitement à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 jours d'une solution  $2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{FeCl}_3$  et  $3.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  [60].

La goethite cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma (n°62). Les paramètres de la maille ont pour valeurs :  $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,62 \text{ \AA}$ . La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction [010] et où sont placés les atomes d'hydrogène (**figure I. 20 a**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique  $\text{OFe}_3\text{H}$ . Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact HC (ABA). La structure de la goethite ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) est constituée de doubles chaînes d'octaèdres Fe (O, OH)<sub>6</sub> liés par leurs arêtes. L'hématite de formule  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cristallise dans le système trigonal. Sa structure ne contient pas de doubles chaînes.



**Figure I. 20** : Structure de la goethite  $\alpha$ -FeOOH (a) et de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [34].

D'après Junta-Rosso et al., la goethite et l'hématite sont stables à température ambiante [61]. A haute température, la goethite est moins stable que l'hématite. En effet, une transformation de la goethite en hématite s'opère entre 150 et 325°C [62]. Yapp et Schwertmann [63, 64] concluent qu'en dessous de 100°C et à une pression de 1 atm, l'hématite ne se transforme pas en goethite en présence d'eau ou d'air à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et ensuite une re-précipitation [65]. D'autres auteurs suggèrent par contre que l'hématite peut réagir en solution pour donner de la goethite [66-68].

## **I.4 Réactivité des différents constituants des argiles latéritiques.**

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont généralement appelés minéraux associés. Il s'agit

essentiellement des matières organiques, des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces phases associées peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles.

Le fer présent dans les matières premières argileuses peut être « structural » ou « non structural ». Le fer est dit « structural » lorsqu'il est incorporé dans la structure des phyllosilicates au niveau de la couche octaédrique. Le fer est dit « non structural » lorsqu'il se trouve sous la forme de particules bien individualisées dans le minéral argileux ou adsorbé à la surface des particules argileuses [69].

### **I.4.1 Matières organiques (MO).**

La matière organique se trouve en général sous forme de substances humiques dans les sols. Ces substances, de par leur caractère macromoléculaire et leurs propriétés colloïdales, assurent la cohésion des particules élémentaires du sol [70]. La structure du sol est ainsi stabilisée par un grand nombre de liaisons électrostatiques et de liaisons faibles établies entre les molécules organiques et les argiles [71]. La matière organique forme avec les argiles un complexe colloïdal appelé complexe argilo-humique. Ce complexe est chargé négativement en raison de la présence de fonctions carboxyles ( $\text{RCOO}^-$ ) et hydroxydes acides ( $\text{RO}^-$ ). Ces substances humiques lient les particules du sol sous forme d'agrégats, ce qui améliore la stabilité structurale du sol. Ces complexes peuvent aussi interagir avec des ions, des oxydes, des hydroxydes métalliques et des minéraux pour former des complexes organométalliques. Les groupements fonctionnels  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  sont impliqués dans la dégradation des minéraux du sol. Leur liaison aux métaux permet leur passage en solution et leur transport, sous formes solubles, dans les eaux et les sols [72]. Grâce à leurs propriétés chélatrices, les complexes augmentent la capacité d'échange cationique des sols, limitent le lessivage de certains éléments [73] et permettent également la détoxification en complexant les métaux lourds.

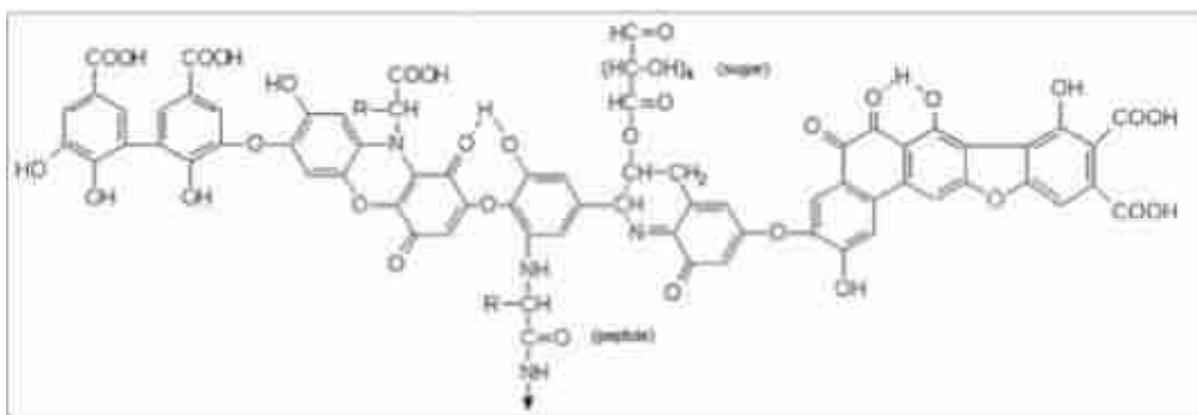
#### **I.4.1.1 Caractères généraux et structure des substances humiques.**

Les substances humiques (SH) constituent une famille chimique complexe [74]. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes et représentent la majeure partie du carbone organique globalement distribuée dans les environnements aquatiques et terrestres. Les substances humiques se retrouvent dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles [70, 75]. Elles

constituent des mélanges très complexes de matières organiques hétérogènes, de composition mal définie et variable, de caractère acide, partiellement aromatiques, difficilement dégradables dans les conditions thermodynamiques où elles se trouvent, présentant une large gamme de masses molaires (poids moléculaire élevé, de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de daltons). Ce sont des poly-électrolytes, hydrophiles, renfermant des cavités hydrophobes et des radicaux libres, susceptibles de former des suspensions colloïdales [76]. Les substances humiques peuvent avoir des origines très diverses. Elles peuvent provenir de toute matière organique d'origine animale, végétale ou bactérienne. Ceci inclut par exemple les composts et les fumiers, les boues de stations d'épuration ou les lixiviats d'ordures ménagères [77]. Il est également possible de fabriquer des SH artificielles par action d'une base ou d'un acide, le plus souvent à chaud, à partir d'un grand nombre de produits végétaux riches en composés ligno-cellulosiques, le plus souvent des résidus de récoltes (pailles, tiges de maïs etc.) [78]. Le point commun à toutes les SH, indépendamment de leurs origines, est la complexité de leurs structures.

Malgré de nombreuses études [79, 80], la structure moléculaire de ces substances reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. Leur synthèse aboutit à la formation de molécules de tailles, de compositions et de configurations différentes. L'analyse de la composition des substances humiques a permis de mettre en évidence une série de groupements chimiques. Plusieurs modèles ont été proposés ; ils tiennent compte des natures aromatiques et phénoliques des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés peptidiques.

Stevenson [81] représente les acides humiques comme des macromolécules complexes (**figure I. 21**). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et les liaisons avec des peptides et des sucres aminés expliquent la présence de l'azote dans ces structures.



**Figure I. 21** : Modèle d'un acide humique [81].

Buffle [80] représente un acide fulvique comme une macromolécule contenant des structures aromatiques et aliphatiques fortement substituées par des groupes fonctionnels.

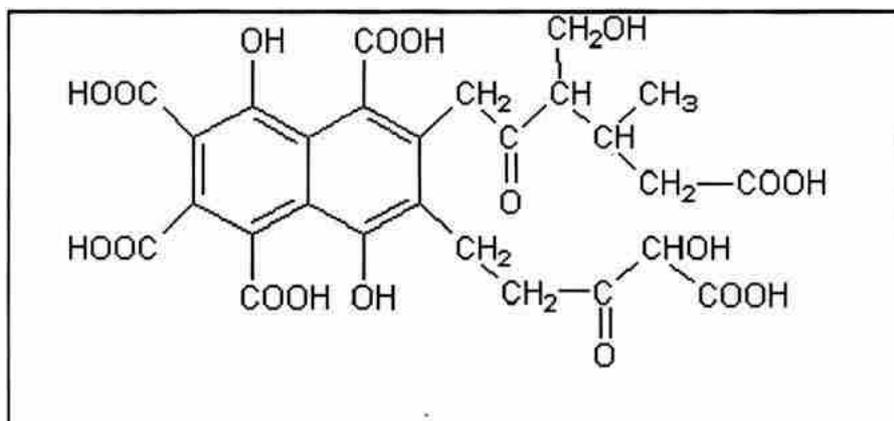


Figure I. 22 : modèle d'un acide fulvique [80].

Le modèle de structure des composés humiques proposé par Andreux et al. [79] distingue la structure des acides humiques de celle des acides fulviques. Cette représentation propose une structure globale avec un « noyau central » aromatique sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (figure I. 23).

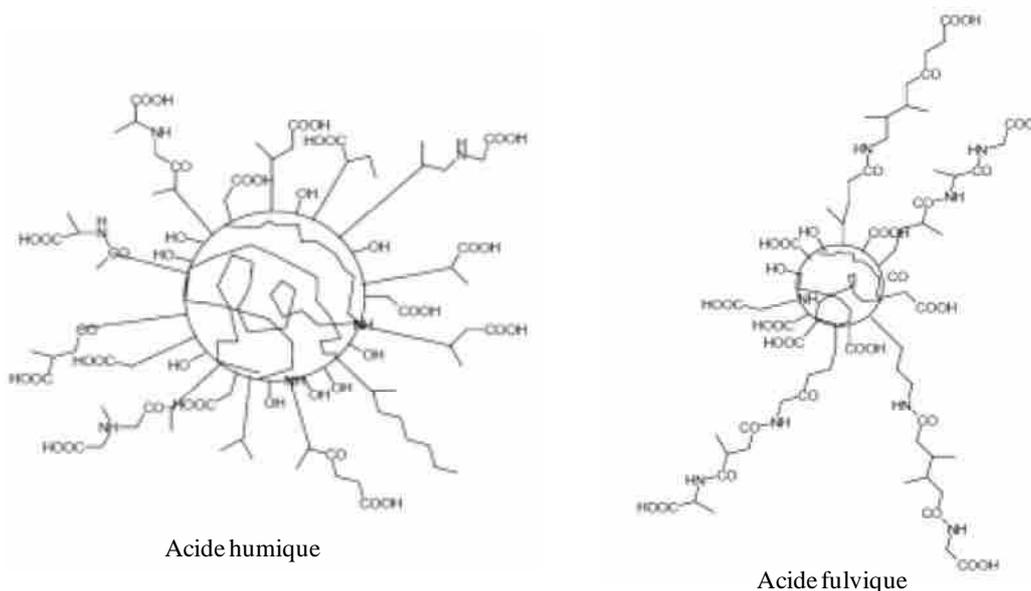


Figure I. 23 : Modèle de structure des composés humiques [79].

## **I.4.2 Réactivité des minéraux argileux.**

### **I.4.2.1 Interaction argile et matière organique.**

Les complexes matières organiques/minérales (MO/Mi) sont définis comme l'ensemble des structures formées par l'association de phases organiques et minérales. Ils peuvent être séparés en deux catégories [82] :

- les complexes MO/Mi primaires qui sont définis comme « l'association des matières organiques solubles (MOS) avec les particules minérales primaires, qui peuvent être isolées après dispersion du sol » ;
- les complexes MO/Mi secondaires qui sont définis comme « l'agrégation des complexes MO/Mi primaires ».

Les complexes MO/Mi primaires correspondent plus à des entités conceptuelles dans le système naturel puisqu'aucune technique actuelle ne permet de les isoler parfaitement en raison de l'énergie élevée nécessaire pour les disperser. Ce sont des micro-agrégats initialement composés de phases organiques et minérales qui se seraient rapidement agrégés jusqu'à un point tel qu'il n'est plus possible de distinguer clairement ces deux phases [83]. Les associations organo-minérales jouent donc un rôle considérable dans l'édification des structures [84]. En effet, alors que les petites particules favorisent la précipitation et donc la séquestration de composés dans les horizons plus profonds, les grosses particules exercent un rôle de cimentation et contribuent à la formation des agrégats [85].

Les facteurs d'adsorption des MOS à la surface des phases minérales dépendent des caractéristiques chimiques et physiques de la surface, du pH du système et de la teneur en eau [86]. Un des facteurs les plus importants est la surface spécifique d'adsorption (SSA). Il apparaît en effet que ce n'est pas la taille de la surface minérale qui est décisive mais sa réactivité, c'est-à-dire la capacité de la surface minérale à interagir avec les composés organiques.

Les surfaces minérales dans le sol sont généralement recouvertes de substances humiques, ce processus est d'une importance fondamentale dans la formation des agrégats. Ce type d'association semble être un mécanisme de stabilisation partielle contre la biodégradation. La connaissance imprécise de la composition chimique des substances humiques est le principal responsable de la mauvaise caractérisation des complexes argilo-organiques dans la nature.

Les interactions des substances humiques avec les surfaces des minéraux argileux dans les sols résultent d'une variété de mécanismes qui dépendent principalement de la nature

intrinsèque et des propriétés des espèces organiques, des propriétés du minéral argileux avec une connaissance particulière du type de cation échangeable à la surface de l'argile, de la teneur en eau du système et du pH du milieu environnant.

Des auteurs, comme Theng (1974), Hasset et Banwart (1989) [87, 88] ont proposé différents mécanismes d'interaction entre les molécules organiques de petite taille et la surface des minéraux argileux. Les mécanismes possibles d'interaction entre les pesticides organiques et des produits chimiques organiques toxiques avec les minéraux argileux ont été aussi examinés par plusieurs auteurs [89, 90]. En tenant compte de la description des groupes fonctionnels organiques et inorganiques, divers mécanismes d'interaction peuvent être considérés (**tableau I-3**).

### Echange de ligand

L'échange de ligand est un processus impliquant le remplacement d'un ou plusieurs ligands par les espèces adsorbées. Ce type de liaison se crée lorsque l'espèce adsorbée est un agent dont le pouvoir complexant est plus fort que celui du ligand remplacé, sachant que les espèces organiques polaires (comme des molécules de type ROH) sont facilement liées par échange de ligand à la surface des minéraux argileux et des oxydes métalliques. Ce mécanisme a été proposé pour la sorption des acides oxalique et benzoïque ainsi que des acides humiques et fulviques sur la goethite [91]. Il peut être décrit schématiquement comme suit (**Eq I-3**) :



où  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$  un cation hydraté échangeable. L'échange de ligand peut être de nature cationique ou anionique.

L'échange cationique est un mécanisme très commun, surtout entre les molécules organiques chargées positivement et les cations métalliques échangeables et initialement saturés à la surface du minéral argileux. Une représentation de ce mécanisme est donnée par l'équation **I-4** :



où  $\text{M}^+$  est un cation monovalent lié à la surface du minéral et  $\text{RNH}_3^+$  un cation organique.

Enfin, l'échange anionique est similaire à l'échange cationique mais les signes des charges sont de signes contraires.

### Forces de Van der Waals

Dans ce mécanisme d'interaction, des forces d'attraction très faibles sont impliquées et sont produites à partir de dipôles temporaires causés par de petites perturbations des mouvements

électroniques des atomes ou des molécules. Ces forces sont présentes dans toutes les interactions adsorbant-adsorbat, mais elles sont particulièrement importantes dans l'adsorption de molécules non ioniques ou non polaires contenues dans des matières humiques. L'énergie de ces forces est relativement faible (2-4 kJ/mol) et diminue rapidement avec la distance.

**Tableau I-3** : mécanisme d'interaction entre les composés organiques et les surfaces minérales.

Mécanisme	Composé organique	Surface minérale
<b>Echange de ligand</b>		
• <b>cationique</b>	Avec un groupe amine –NH, hétérocycle N	
• <b>anionique</b>	Avec un groupe carboxyl ou –OH d'une chaîne aliphatique ou d'un phénol	Groupe OH des oxydes Fe et Al des phyllosilicates, allophane, imogolite
<b>Pont électrostatique cationique</b>	Avec un –OH d'un carboxylate, carbonyle ou alcool	Groupe OH et couche silicate extensible
<b>Interaction faible</b>		
• <b>liaison hydrophobe</b>	Non chargé, non polaire	Non chargée, non polaire
• <b>force de van der Waals</b>	Non chargé	Couche silicate non extensible
• <b>liaison hydrogène</b>	Avec un –OH d'un groupe amine, carbonyle, carboxyle ou phénol	Minéraux avec un oxygène à la surface

#### *Pont cationique et d'eau*

Ce mécanisme d'interaction est très souvent observé quand une molécule polaire ou anionique est complexée avec un cation échangeable via son eau d'hydratation (Eq I-5).



où  $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})$  est un cation hydraté échangeable et A est un groupe fonctionnel anionique ou polaire, associé à une molécule organique. Ce type de mécanisme d'adsorption a été suggéré par Farmer et al. (1966) [92] pour l'adsorption de la pyridine sur la montmorillonite et Serratosa (1966) [93] pour le système montmorillonite-benzonitrile.

#### **I.4.2.2 Interaction argile-chaux**

L'incorporation de la chaux dans les sols argileux en présence de l'eau provoque le développement des réactions successives et complémentaires. Ces réactions peuvent être décrites par une succession de processus physico-chimiques complexes aux cinétiques

variables qui modifient les caractéristiques mécaniques du matériau traité. Généralement, deux effets sont observés lors du traitement à la chaux [94, 95]. Dans un premier temps, il y a un effet, dit immédiat ou à court terme, engendré par l'échange cationique et la floculation/agglomération. Cet effet intervient dans les heures qui suivent la mise en contact entre la chaux et le sol argileux, ce qui se traduit par une modification de la texture du sol argileux. Dans un second temps, il y a un effet, dit à long terme, engendré par des réactions pouzzolaniques. Cet effet se poursuit durant plusieurs mois, voire plusieurs années après le traitement. Ces réactions pouzzolaniques, qui ont lieu en présence d'eau, entre la chaux et des composés constitués de silicium et/ou d'aluminium, conduisent à la formation de nouveaux minéraux aux propriétés liantes qui se développent au cours du temps. La présence de ces minéraux entraîne une amélioration des propriétés mécaniques des sols argileux. En plus de ces deux effets, la carbonatation de la chaux est une troisième réaction souvent rencontrée lors du traitement des sols argileux à la chaux, qui apparaît au cours de la maturation des sols traités.

#### Les effets à court terme

Les effets à court terme peuvent se résumer à une modification texturale du sol, suite à un changement de l'état hydrique du sol, et à un processus de floculation/agglomération des particules.

La solubilité de l'hydroxyde de calcium hydraté ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dans l'eau pure diminue en fonction de la température. Elle est de  $1,65 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $1,28 \text{ g.L}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$  [96]. La dissolution de ce composé s'écrit de la manière suivante (**Eq I-6**) :



La réaction entraîne la libération d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) en solution. Ces derniers vont entraîner une augmentation plus ou moins importante du pH du sol en fonction de la quantité de chaux ajoutée [97]. A  $20^\circ\text{C}$ , le pH maximal que peut atteindre le sol est celui d'une solution saturée en hydroxyde de calcium hydraté, à savoir 12,64 (solubilité de  $1,65 \text{ g.L}^{-1}$ ).

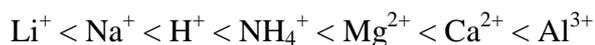
#### ✓ Echange cationique

Dans les sols argileux, les argiles ainsi que les matières organiques ont la propriété de pouvoir échanger une partie de leurs cations constitutifs « échangeables » ou adsorbés à la surface et de fixer l'ion calcium. Pour les argiles, la capacité d'échange cationique correspond aux échanges :

- des cations interfoliaires. Ces échanges concernent plus particulièrement les argiles 2 :1 (smectite, vermiculite ...).
- des cations des surfaces latérales. Sur ces surfaces latérales, les charges ne sont plus équilibrées. Il apparaît alors des fonctions SiOH et AlOH. Ces fonctions sont déstabilisées en milieu basique et constituent alors une source supplémentaire de sites de fixation pour l'ion calcium [98].

Lorsque la chaux est mélangée à un sol argileux en présence d'eau, l'échange cationique commence immédiatement après le mélange. En effet, la dissolution de la chaux dans un sol argileux hydraté libère des cations du calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et des hydroxydes  $\text{HO}^-$ . Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont instantanément absorbés et intercalés dans l'espace interfoliaire de l'argile (type 2 :1) et remplacent les différents cations interfoliaires existants. Cet échange induit des forces attractives entre les feuillets d'argile et réduit la double couche d'eau diffuse [99]. Cela a pour conséquence un changement de la structure des feuillets argileux et entraîne des modifications immédiates des propriétés des sols argileux traités.

Cette réaction d'échange cationique dépend de plusieurs facteurs qui sont la nature des cations adsorbés dans l'espace interfoliaire et/ou à la surface du minéral argileux, la nature des cations en solution, et leurs concentrations. De manière générale, les cations présentant une forte valence remplacent ceux présentant une faible valence. Lorsque deux cations de même valence sont en compétition, c'est celui qui présente le rayon ionique hydraté le plus important qui remplace celui qui possède le rayon ionique le plus faible. Ceci se généralise par la série suivante, où les cations de droite remplacent ceux situés à leur gauche [95] :



Cette série est valable pour des concentrations identiques et en fonction de la concentration des cations en solution, cet ordre peut être différent. En effet, les ions en forte concentration auront tendance à remplacer ceux en faible concentration. Ainsi par exemple, les ions sodium  $\text{Na}^+$  peuvent remplacer les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , si leur concentration est plus élevée.

✓ **Floculation – agglomération des particules du sol**

En conséquence de l'échange cationique, l'ajout de chaux modifie la charge superficielle des argiles et donc la structure de la double couche d'eau (eau libre et eau liée) dont l'extension diminue [98, 100-102]. Les charges négatives portées en surface des particules d'argiles et l'intensité des forces répulsives sont réduites, ce qui permet le rapprochement des particules d'argiles les unes des autres pour former des floes [103, 104]. Il est observé alors une diminution du volume apparent des particules et une contraction des particules du sol

argileux. Les floccs formés sont insensibles au lavage [105], mais deviennent plus stables avec le temps. Cette floculation - agglomération change la texture de l'argile et améliore la consistance des sols argileux traités.

### Les effets à long terme

Ces effets sont généralement attribués à la formation de composés aux propriétés liantes qui résultent de réactions pouzzolaniques.

#### ✓ Les réactions pouzzolaniques

Dans le cas du traitement des sols argileux à la chaux, de nombreuses études [96, 100, 101, 103, 106-108] ont mis en évidence la formation de composés hydratés, de type silicate de calcium hydratés (CSH), aluminates de calcium hydratés (CAH) et aluminosilicate de calcium hydratés (CASH), semblables à ceux rencontrés lors de l'hydratation des ciments. Ces phases augmentent la cohésion entre les particules argileuses, ce qui confère aux matériaux de meilleures propriétés mécaniques.

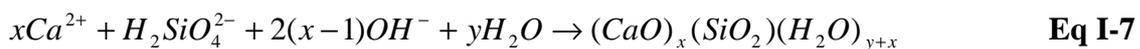
La dissolution de la chaux entraîne la libération des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et anions  $\text{OH}^-$ , ce qui permet la saturation de la solution en calcium avec une augmentation de pH. En milieu basique et saturé en cations de calcium, les argiles sont attaquées. En conséquence, elles libèrent les espèces siliciques ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ) et aluminates ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) qui réagissent avec le calcium en présence d'eau et les hydroxyles provenant de la chaux pour former des hydrates calciques similaires à ceux des ciments, CSH, CAH et CASH [101-103, 109-111]. Ces hydrates tapissent la surface des particules argileuses et en cristallisant, agissent comme des liants entre les particules argileuses. Cette réaction consomme donc les argiles et aboutit à la formation de nouvelles phases aux propriétés liantes. Les différentes argiles (kaolinite, illite et smectite) ne réagissent pas avec la même cinétique et pas de la même « manière » avec la chaux [109, 112].

Cette réaction est conditionnée par la saturation initiale de la solution (eau de mélange) en chaux [100, 104, 113, 114]. Un test basé sur la mesure du pH permet d'évaluer la teneur en chaux nécessaire pour que ces réactions puissent avoir lieu. Le seuil de pH correspondant à la saturation de solution en chaux est environ 12,4 [113]. La solubilité de l'aluminate octaédrique et du silicate tétraédrique des minéraux argileux est très élevée à cette valeur. La quantité de chaux permettant d'obtenir cette valeur de pH est connue sous le nom de "lime fixation point". De plus, la quantité de chaux ajoutée au traitement doit être adaptée à la teneur des argiles dans le sol [98].

Cette réaction pouzzolanique a une cinétique lente qui nécessite, à température ordinaire, plusieurs mois avant que ses effets puissent être appréciés [99, 115]. La cinétique dépend de plusieurs facteurs dont la température de maturation et la teneur en eau des sols traités. En dessous de 5°C, la cinétique est ralentie alors qu'elle s'accélère avec l'augmentation de la température [98-100, 115]. Une humidité relativement importante favorise la réaction pouzzolanique par la mobilité des ions et la formation des phases liantes uniformes dans une surface plus ou moins étendue autour des grains de chaux [100, 103]. La quantité de chaux permettant d'obtenir une amélioration optimale des propriétés hydromécaniques et une durabilité des propriétés recherchées avec le temps est appelée "lime stabilization optimal" [100, 103, 110].

- **Les silicates de calcium hydratés (CSH)**

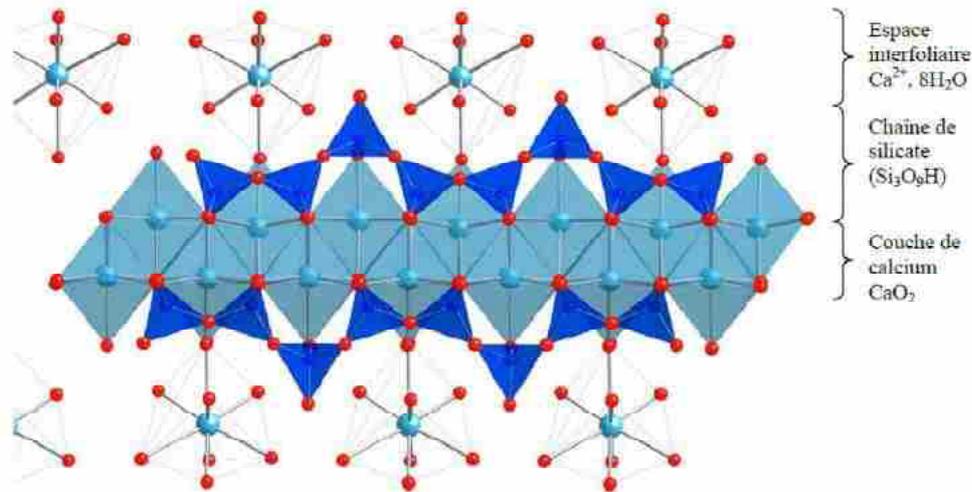
Les silicates de calcium hydratés sont des composés issus de la réaction pouzzolanique entre les minéraux argileux et la chaux. Ils sont également produits lors de l'hydratation de silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) et bi-calcique (C<sub>2</sub>S) dans le ciment. Les silicates de calcium hydratés sont des composés encore mal définis, bien qu'ils aient fait l'objet d'importants travaux concernant leur solubilité, leur stœchiométrie et leur structure. Ils sont souvent décrits par une formule de type C<sub>x</sub>-S-H<sub>y</sub>, où x est le rapport C/S (CaO/SiO<sub>2</sub>) et y est le rapport H/S (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>). La stœchiométrie des CSH dépend de la composition de la solution d'hydratation avec laquelle ils sont en équilibre [116] (Eq I-7) :



La stœchiométrie des CSH, exprimée par le rapport C/S, varie en fonction de la concentration en chaux [117] et du pH de la solution avec laquelle ils sont en équilibre. En effet, Cong et Kirkpatrick [118] ont montré que le rapport C/S du silicate de calcium hydraté augmente avec le pH et la concentration en ions calcium en solution.

Lecoq [119] a distingué trois phases CSH distinctes en fonction du rapport C/S, chacune correspondant à une gamme de concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Le CSH<sub>α</sub>, qui se forme lorsque la concentration en hydroxyde de calcium en solution est inférieure à 2 mmol/L, se caractérise par un rapport C/S compris entre 0.66 et 1. Le second est le CSH, noté β, qui précipite lorsque la concentration en hydroxyde de calcium en solution est comprise entre 2 et 20 mmol/L, possède un C/S allant de 1 à 1,5. Enfin, le troisième type est le CSH γ qui a un rapport C/S allant de 1,7 à 2 et qui se forme lorsque la concentration en hydroxyde de calcium est supérieure à 20 mmol/L.

Les silicates de calcium hydratés sont des composés souvent mal cristallisés, dont la structure se rapproche de celle de la tobermorite, qui est un silicate hydraté naturel de rapport C/S proche de 0,8. La structure de la tobermorite consiste en un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'une bicouche d'oxyde de calcium située entre deux couches de silicates. Dans l'espace interfoliaire, les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  hydratés présents permettent de compenser la charge négative des feuillets (**figure I. 24**).



**Figure I. 24** : Structure de la tobermorite [120].

Les couches de silicates sont constituées de chaînes linéaires de tétraèdres de silicium. Chaque tétraèdre partage deux de ses atomes oxygène avec les atomes de silicium voisins. Les tétraèdres forment un motif qui se répète toutes les trois unités. Ce motif est appelé « dreierketten ». Celui-ci est imposé par la coordination des atomes de calcium, dans le plan, et par les deux atomes d'oxygène appartenant aux silicates. Sur trois tétraèdres de silicates, deux ont les arêtes pratiquement dans le plan de ceux du calcium, qui forment le plan de base de leur polyèdre de coordination. Le dernier tétraèdre, nommé « tétraèdre pontant », fait la jonction avec le « dreierketten » suivant. Le tétraèdre pontant possède deux atomes oxygène non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des cations présents dans l'espace interfoliaire.

L'insertion d'aluminium dans la structure des silicates de calcium hydratés, lorsque ceux-ci sont en contact d'une solution contenant de l'aluminium, a été évoquée par de nombreux auteurs [120-124]. Dès 1957, Kalousek [125] a le premier montré que les ions aluminate peuvent entrer dans la structure de la tobermorite qui est un modèle pour la structure des CSH. La localisation de l'aluminium au sein de la structure reste en revanche sujette à discussion. Faucon et al. [122] ont mis en évidence lors de leur étude sur la caractérisation de

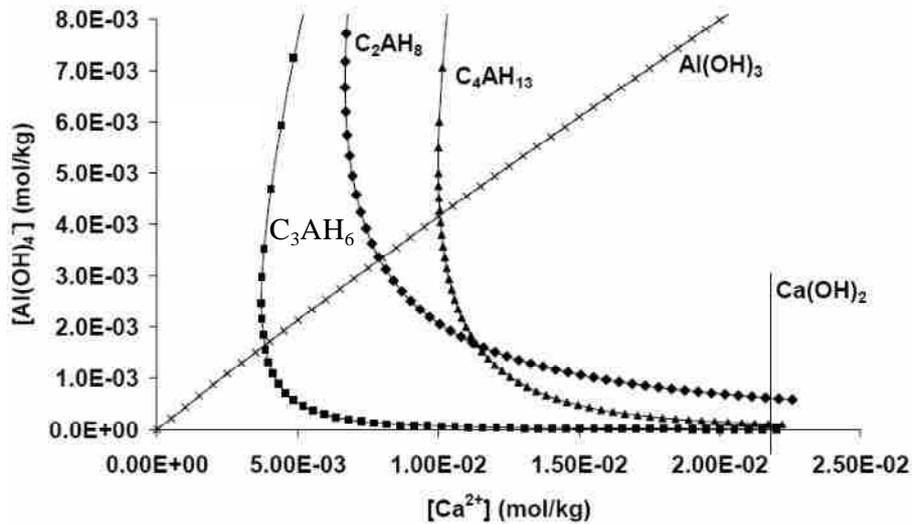
silicates et aluminates de calcium hydratés (CS(A)H), par résonance magnétique nucléaire du solide ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ ), la présence d'aluminium en position tétraédrique. Ils ont proposé la possibilité d'une substitution du silicium pontant et/ou non pontant par l'aluminium. Cette hypothèse est confortée par l'étude de Skibstedt and Hall [123], sur la caractérisation des produits de l'hydratation des ciments. Ils ont montré que, plus la concentration en ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  en solution est importante, plus la quantité d'aluminium en position tétraédrique, au sein des silicates de calcium hydratés, est élevée. Ces derniers ajoutent que la longueur de chaîne  $\text{AlO}_4 - \text{SiO}_4$  augmente avec le temps d'hydratation et la concentration d'aluminate en solution. A partir de ces résultats, ces auteurs [123] suggèrent que l'aluminium occupe les sites pontants. Enfin, Chen [121], dans son étude de l'influence des aluminates sur la composition et la structure des silicates de calcium, a montré, par RMN du solide, la présence d'aluminium en environnement tétraédrique, pentaédrique et octaédrique dans les CASH. Concernant l'insertion en position tétraédrique, il précise que pour les rapports C/S faibles (0,7), l'aluminium se trouve en « tétraèdre pontant ». Pour des rapports C/S plus élevés, l'aluminium se trouve aussi bien en site pontant que non pontant. Concernant les atomes d'aluminium en position pentaédrique et octaédrique, il suggère que ceux-ci se trouvent dans l'espace interfoliaire et/ou à la surface du composé hydraté, en tant que compensateur de charges.

- **Les aluminates de calcium hydratés**

Les aluminates de calcium hydratés sont des produits de l'hydratation d'aluminate tricalcique,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ), et de ferroaluminate de calcium,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). L'hydratation de l'aluminate de calcium est basée sur un mécanisme de dissolution/précipitation qui aboutit, à température ambiante, à la formation d'hydrates  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [126, 127]. Ces composés présentent une structure lamellaire hexagonale. Ils se transforment au cours du temps en aluminate tricalcique hydraté  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) de structure cubique.  $\text{C}_3\text{AH}_6$  est l'hydrate le plus stable thermodynamiquement et c'est effectivement l'hydrate qui se forme rapidement au dessus de la température ambiante. Mais, dans les conditions usuelles d'utilisation, l'hydratation débute par la formation d'hydrates métastables :  $\text{CAH}_{10}$  à basse température ( $T < 15^\circ\text{C}$ ) et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  à température ambiante ( $15^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C}$ ). Une fois formés, ces hydrates sont susceptibles de se transformer en  $\text{C}_3\text{AH}_6$  par un mécanisme de dissolution-reprécipitation : c'est ce que l'on nomme la réaction de conversion.

Les constantes d'équilibre des aluminates de calcium ont été calculées par Damidot [128] ( $K_{C_2AH_8} = 10^{80,52}$  ;  $K_{C_4AH_8} = 10^{92,24}$  et  $K_{C_3AH_6} = 10^{89,35}$ ).

Les courbes de solubilité, obtenues à partir de ces constantes, sont représentées sur la **figure I. 25**. Cette figure montre la métastabilité des deux hydrates  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$  par rapport à  $C_3AH_6$ . Ce diagramme permet aussi de mettre en évidence que la nature des hydrates va dépendre des concentrations en calcium et aluminium en solution. Une transposition de ces données au cas des traitements des argiles à la chaux, où la concentration en calcium est élevée, indique que la tendance sera de former initialement  $C_4AH_{13}$  et  $C_2AH_8$  à température ambiante et que ces hydrates se convertiront avec le temps en aluminate tricalcique hydraté ( $C_3AH_6$ ) qui est la forme thermodynamique la plus stable.



**Figure I. 25** : Courbes de solubilités de  $Al(OH)_3$ ,  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{13}$ ,  $C_3AH_6$  et  $Ca(OH)_2$ .

Les aluminates de calcium hydratés  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$  présentent une structure différente de celle de l'aluminate tricalcique hydraté  $C_3AH_6$ . Les composés  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$  font partie de la famille des phases AFm ( $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot mono$ ), dont la formule générale est  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot nH_2O$ , où X correspond à un anion satisfaisant l'électroneutralité de la structure. L'aluminate tricalcique hydraté ( $C_3AH_6$ ) fait, quant à lui, partie de la famille des hydrogrenats, où la formule générale est  $Ca_3Al_2(SiO_4)_n(OH)_{12-4n}$ , avec n compris entre 0 et 3, qui correspond au nombre de silicium incorporés dans la structure [129].

Le composé  $C_3AH_6$  présente une symétrie cubique et une structure construite d'un assemblage tridimensionnel d'ions  $[Al(OH)_6]^{3-}$  reliés entre eux par des ions  $Ca^{2+}$ . Chaque cation  $Ca^{2+}$  se trouve ainsi entouré par huit ions  $OH^-$  pour former un cube déformé  $[Ca(OH)_8]^{6-}$  [130]. D'autres composés peuvent dériver de cette structure, notamment en présence de silice

amorphe [130, 131]. En effet, ces auteurs ont étudié l'hydratation d'aluminates de calcium (CA, C<sub>3</sub>A et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) en présence de silice amorphe pendant 7 jours à 40 et 65°C et 31 jours à 90°C. A partir d'analyses DRX et d'affinement Rietveld, de microscopie électronique à transmission et de résonance magnétique nucléaire, ils ont montré la formation de katoïte (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub>), avec x compris entre 0 et 0,334. Ils ajoutent que la valeur de x augmente avec la température. Ils proposent un mécanisme basé sur la substitution de 4 OH<sup>-</sup> par SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

#### I.4.2.2.1 Carbonatation

Il s'agit de la formation de calcite au contact de CO<sub>2</sub>. Dans le cas du traitement des sols argileux, les cristaux de calcite ainsi formés ont une propriété liante très médiocre et perturbent la stabilisation car leur développement inhibe la réaction pouzzolanique.

#### I.4.2.3 Comportement des minéraux argileux dans des solutions alcalines

Le comportement des argiles en milieu aqueux dépend de la nature de leur surface. En prenant en considération ces différents phénomènes, les surfaces peuvent être chargées en solution et la nature de la charge globale évolue en fonction du pH.

Plusieurs études ont montré qu'une partie des minéraux argileux se dissolvait au contact de solutions alcalines [132-137]. Les paramètres tels que le pH, la nature du minéral argileux et la température ont une influence sur la dissolution des minéraux argileux.

Des auteurs, comme Stumm, Tournassat et al. [138, 139] ont montré que plus le pH est élevé et plus la dissolution du minéral argileux est importante. Ils expliquent que cet effet est dû à une augmentation de la concentration des sites de surface déprotonés qui va favoriser la dissolution. Stumm [138] propose une loi cinétique de dissolution, en milieu alcalin, de la forme suivante :

$r = k(C_{OH}^S)$  où k est la constante de réaction et  $C_{OH}^S$  est la concentration de surface, en mol/m<sup>2</sup> des sites déprotonés.

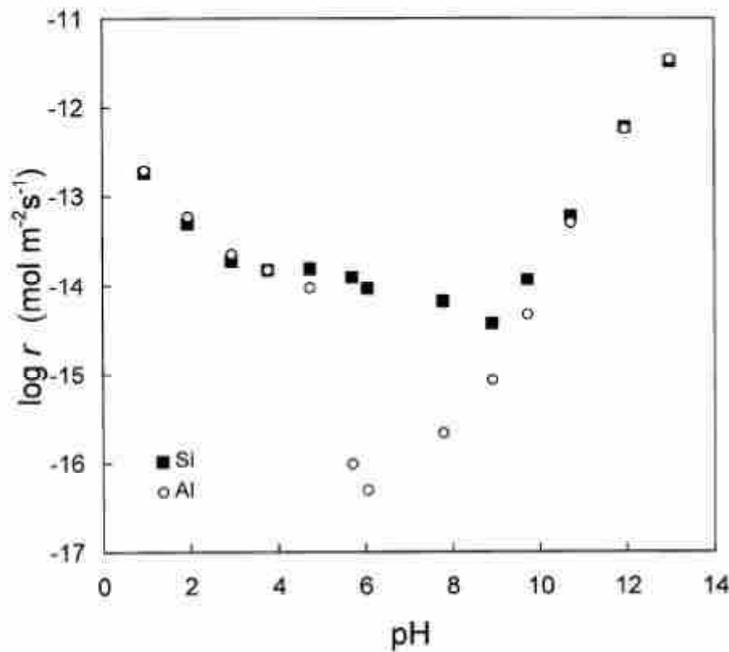
Cette loi (**figure I. 26**) montre l'évolution de la cinétique de dissolution d'une kaolinite en fonction du pH, établie par Huertas et al. [133] à 25°C à partir des concentrations en silicium et aluminium mises en solution.

La vitesse de dissolution des minéraux argileux au contact de solutions alcalines dépend également de la température [132, 134, 137]. Quel que soit le pH, la cinétique de dissolution

est d'autant plus forte que la température est élevée. Pour un pH donné, la cinétique de dissolution obéit à la loi d'Arrhénius [137]:

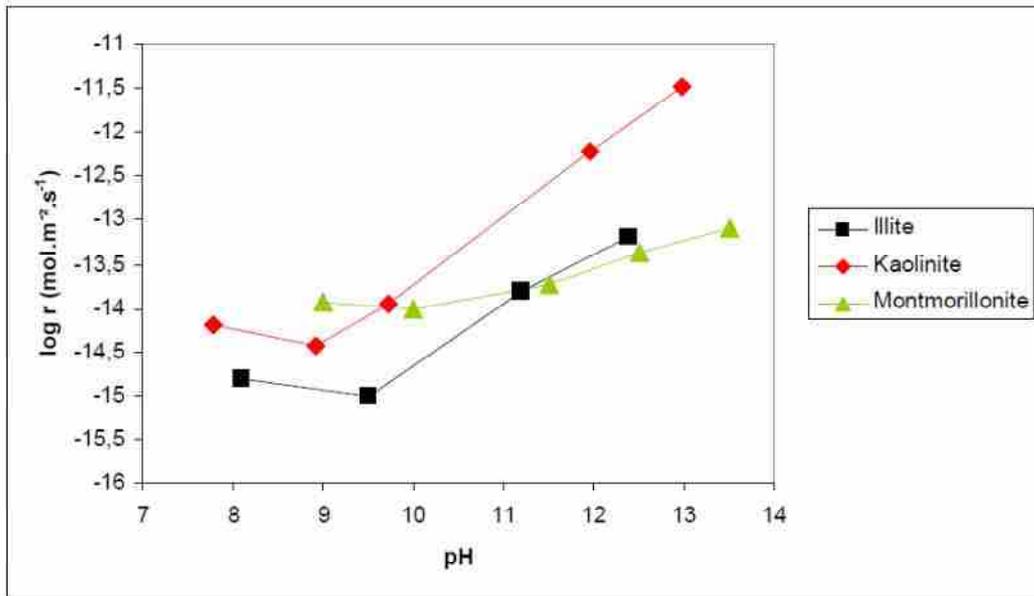
$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \quad \text{Eq I-8}$$

où A est un facteur pré-exponentiel,  $E_{app}$  est l'énergie d'activation apparente (kcal.mol), R est la constante de gaz parfait et T est la température (°K).



**Figure I. 26** : Evolution de la cinétique de dissolution d'une kaolinite en fonction du pH à 25°C [133].

La nature du minéral argileux a également une influence sur la cinétique de dissolution. La **figure I-27** montre l'évolution en milieu alcalin de la cinétique de dissolution, à 25°C, de trois minéraux argileux. Pour des pH supérieurs à 10, il est constaté que la dissolution est plus importante dans le cas de la kaolinite par rapport aux deux autres minéraux. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bauer et Berger [132] qui ont étudié les cinétiques de dissolution de la kaolinite et de la montmorillonite à 35 et 80°C et ont montré une dissolution plus rapide de la kaolinite pour les deux températures. On remarque également, sur la **figure I. 27**, que les cinétiques de dissolution de l'illite sont très proches de celles obtenues dans le cas de la montmorillonite.



**Figure I. 27 :** Cinétique de dissolution, en milieu alcalin à 25°C, de trois minéraux argileux, kaolinite dans NaOH [133], illite dans NaOH [134] et montmorillonite dans KOH [137], calculée à partir des concentrations en silicium.

Selon Bauer et Berger [132], les différences observées entre la kaolinite et les deux autres minéraux sont dues à une différence structurale. La dissolution des minéraux est favorisée par une déprotonation des groupements hydroxyles qui augmente la charge de surface. Selon Walther [140], dans le cas de la kaolinite, les groupements Al – O<sup>-</sup> dominant lorsque le pH est supérieur à 11. En se basant sur cette hypothèse, Bauer et Berger [132] proposent que les sites de surfaces constitués d'aluminium sont plus fortement chargés et par conséquent plus réactifs que ceux constitués de silicium. Les couches octaédriques se dissolvent plus rapidement. Dans le cas de la kaolinite, cela se traduit par une dissolution initiale de la couche octaédrique qui conduit en parallèle à l'hydrolyse de la couche tétraédrique. Contrairement à la kaolinite, la couche octaédrique d'aluminium des minéraux argileux de structure 2/1 est située entre deux couches tétraédriques de silicium. Dans ce cas, il apparaît que la dissolution de la couche octaédrique, enserrée entre deux couches de tétraèdres, est plus difficile. Par conséquent, Bauer et Berger [132] expliquent que la dissolution de ces minéraux est contrôlée par la faible dissolution des couches tétraédriques.

Une autre étude [135] réalisée dans le cas de la dissolution de la kaolinite, contredit l'hypothèse d'une dissolution initiale de la couche octaédrique, émise par Bauer et Berger [132]. En effet, cette étude montre au contraire des concentrations en silicium plus importantes qu'en aluminium, au cours des premiers instants (< 8 heures) de contact de la kaolinite avec le milieu alcalin composé d'hydroxyde de sodium et potassium. Ces auteurs

proposent que la dissolution initiale est contrôlée par la surface déprotonée  $\text{Si} - \text{O}^-$  avec une mise en solution de silicium plus importante que l'aluminium. Ils ajoutent que le silicium dissous peut être adsorbé par la couche octaédrique. Cette adsorption aurait une influence sur la dissolution de la kaolinite, en la ralentissant. Toutefois cette hypothèse reste controversée puisque d'autres études sur la dissolution des minéraux argileux [133, 141] évoquent au contraire la possibilité de l'adsorption de l'aluminium par la couche tétraédrique. A plus longues échéances ( $> 8$  heures), Lee et Deventer [135] observent que la dissolution devient stœchiométrique, avec des taux de dissolution de silicium et aluminium identiques. Ce résultat est également observé dans d'autres études [133]. La dissolution congruente a également été observée dans le cas de l'illite [134] et de la montmorillonite [137, 141]. Ces différentes études, portant sur la dissolution des minéraux argileux en milieu alcalin, ont montré que plusieurs facteurs (pH, température) influencent la cinétique de dissolution. La dissolution est favorisée avec un pH et une température élevés. Concernant le minéral argileux, la structure qui lui est associée (1 : 1 ou 2 : 1) apparaît également être un facteur influençant la cinétique de dissolution. Ainsi, la kaolinite (structure 1 : 1) semble se dissoudre plus rapidement que les autres minéraux argileux, aux structures de type 2 : 1, dans un environnement très alcalin. Toutefois, le mécanisme pour décrire cette réaction de dissolution reste encore sujet à controverse. La dissolution des minéraux argileux, en milieu alcalin, est souvent accompagnée de précipitation de phases, dont la nature dépend de la solution alcaline et du minéral argileux. Ainsi, plusieurs études [132, 142, 143] montrent que la présence d'hydroxyde de potassium conduit à la formation d'illite, de phillipsite et/ou de feldspaths potassiques. Par exemple Bauer et al. [132] montrent une succession de phases qui se forment lorsqu'une kaolinite se trouve dans une solution de KOH. Les phases qui ont été observées sont l'illite ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), le K-phillipsite ( $\text{K}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) et un feldspath potassique ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Ces minéraux résultent de la réaction entre le potassium en solution et les ions aluminium et silicium dissous.

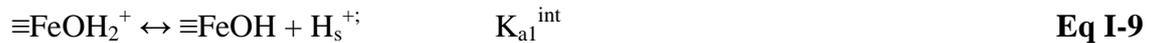
La plupart des études présentées dans cette partie ont utilisé des solutions d'hydroxyde de sodium et/ou de potassium. Très peu d'études ont mentionné l'effet d'une solution de chaux sur les minéraux argileux. Nous pouvons citer les travaux de Claret [144] ou encore Elert et al. [145]. Ces auteurs ont étudié la réactivité d'un sol argileux, composé d'illite, kaolinite, montmorillonite et quartz, dans trois solutions différentes : KOH, NaOH et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ils n'ont observé quasiment aucune modification avec l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Konan et al. [146] ont étudié le comportement des minéraux argileux, illite et kaolinite, dans une solution de chaux à partir de 15 g de minéral argileux, mis en suspension dans 30 g de solution pendant 45 minutes. Le pH initial était de 12,6. Pendant la période étudiée (45 minutes), ils ont estimé que la dissolution des minéraux était nulle. Par contre, ils ont mis en évidence l'adsorption d'une couche d'hydrate de calcium de composition  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{OH}^-$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , sur les surfaces basales et latérales des minéraux. Ces derniers ont montré que l'adsorption du calcium était plus importante dans le cas de l'illite, à cause de sa plus grande surface spécifique. Ils ont conclu que la présence du composé adsorbé à la surface peut empêcher la dissolution des minéraux argileux.

### I.4.3 Réactivités des oxy-hydroxydes de fer

Lorsque la surface d'un composé de fer (colloïde) est exposée dans un milieu aqueux, elle se recouvre de groupements hydroxyles [147]. Ils peuvent alors s'associer à un proton et acquérir une charge positive ( $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ) selon la réaction (1), ou perdre un proton et devenir chargés négativement ( $\equiv\text{FeO}^-$ ) selon la réaction (2). La charge globale de l'oxy-hydroxyde de fer résulte en grande partie du transfert de proton à la surface et dépend donc du pH du milieu. L'atome de fer lié au groupement hydroxyle peut agir comme un acide de Lewis et échanger son groupe – OH contre un autre ligand (organique ou inorganique).

Les transferts de protons à la surface peuvent être représentés par les réactions suivantes :



où  $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{FeOH}$  et  $\equiv\text{FeO}^-$  désignent les sites de surface dont la charge est positive, neutre et négative, et  $\text{H}_s^+$  représente la concentration en  $\text{H}^+$  près de la surface.  $K_{a1}^{\text{int}}$  et  $K_{a2}^{\text{int}}$  sont des constantes d'acidités intrinsèques.

Il existe donc une valeur de pH pour laquelle ces oxydes et oxyhydroxydes ne sont pas chargés. Ce pH particulier se nomme point de charge nulle. Une caractéristique que les oxydes et oxyhydroxydes de fer partagent avec ceux d'aluminium, et qui les distingue des autres colloïdes silicatés ou organiques, est de posséder un point de charge nulle très élevé (pH 7-9 environ).

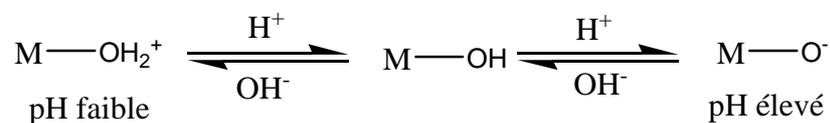
### I.4.3.1 Interaction substances humiques-composés de fer (complexes organo-ferriques).

Il a été observé que les substances humiques (SH) peuvent être concentrées dans les horizons riches en oxydes et oxyhydroxydes de fer dans les zones tempérées humides des sols, comme les horizons B des Spodosols. La possibilité de synthétiser les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium avec des propriétés semblables à ceux dans les sols permet de faire différentes études avec les substances humiques.

La capacité remarquable des oxydes et oxyhydroxydes métalliques à adsorber les acides fulviques et humiques a été signalée par Evans et Russell [148], indiquant que l'adsorption de ces substances diminue lorsque le pH du milieu augmente.

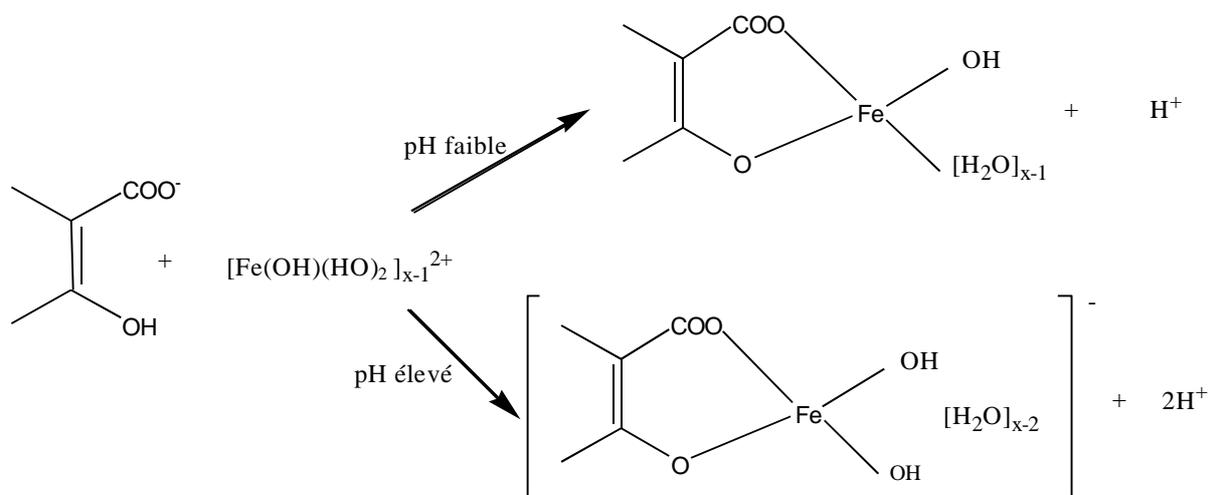
Selon des auteurs comme Theng et Scharpenseel [149] et Theng [150], les oxydes ou oxyhydroxydes de fer et d'aluminium sont les composés les plus efficaces dans la liaison des molécules organiques aux surfaces des argiles. El-Swaify et Emerson [151] ont proposé que les polymères de fer non cristallins se lient aux argiles et agissent comme des ponts entre les substances humiques et les surfaces des argiles. Par ailleurs, Turchenek et Oades [152] ont suggéré que de petites associations ont lieu entre les substances humiques et les composés de fer bien cristallisés.

Ce processus pourrait être attribué à l'effet de la surface spécifique des différents composés de fer car la ferrihydrite avec une surface spécifique probablement plus élevée que celle de la goethite, de l'hématite et de la lépidocrocite [153, 154] est toujours associée à la matière organique dans les sols [155]. Ces auteurs ont montré que les substances humiques peuvent empêcher la cristallisation des oxydes et oxyhydroxydes de fer. Ils ont également montré que l'adsorption des SH par des oxyhydroxydes de fer amorphes ou mal cristallisés est plus importante que celle des composés cristallisés.



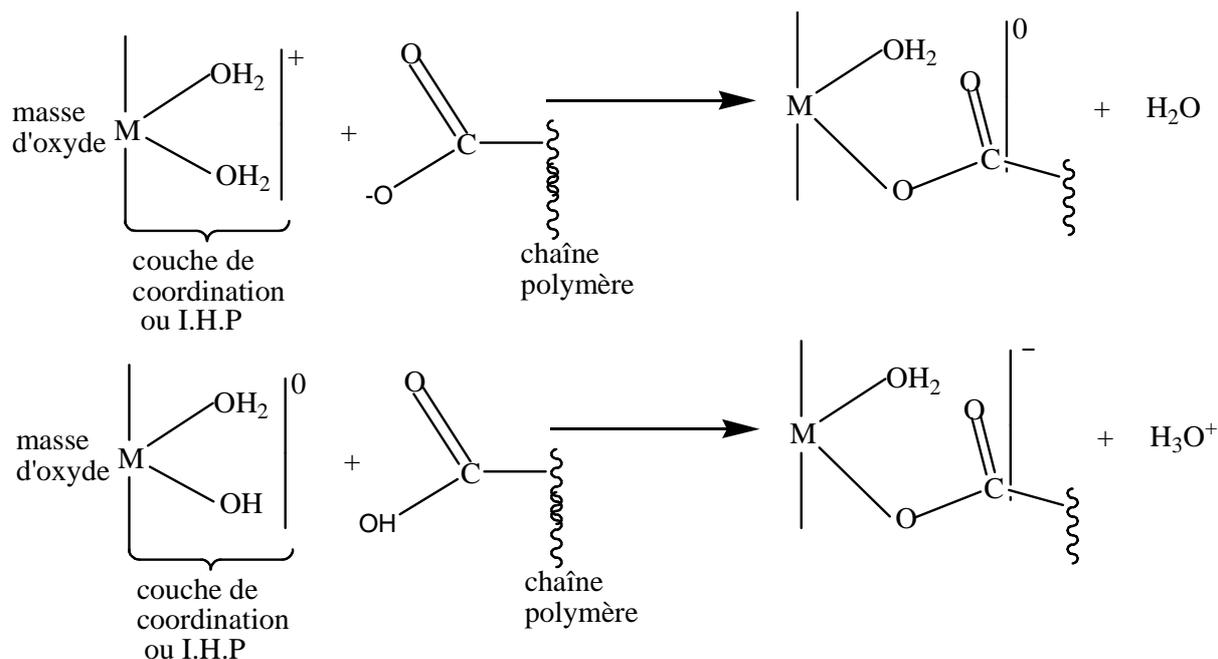
Comme schématisé ci-dessus, les oxydes et oxyhydroxydes métalliques peuvent développer des sites chargés positivement (respectivement négativement) à des valeurs de pH en dessous (respectivement au dessus) de leur point de charge nulle. Ils pourraient réagir avec les acides fulviques et humiques par des liaisons électrostatiques à des valeurs de pH appropriées. Des auteurs comme Bartoli et al. [156] suggèrent un mécanisme d'adsorption principalement d'origine électrostatique entre des macromolécules humiques et la surface de la ferrihydrite

pour former des complexes organo-minéral. Les anions carboxylates et les groupes hydroxyles de surface des minéraux peuvent aussi interagir par des processus d'échange de ligand. Des raisons similaires peuvent être évoquées dans le cas des argiles avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  qui peuvent réagir avec les substances humiques anioniques. Ce type de mécanisme a été proposé par Parfit et al. [91] pour l'interaction des oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium avec les acides fulviques et humiques. La **figure I. 28** met en évidence l'interaction possible d'un polyanion organique et des composés polyhydroxylés de fer ou d'aluminium.



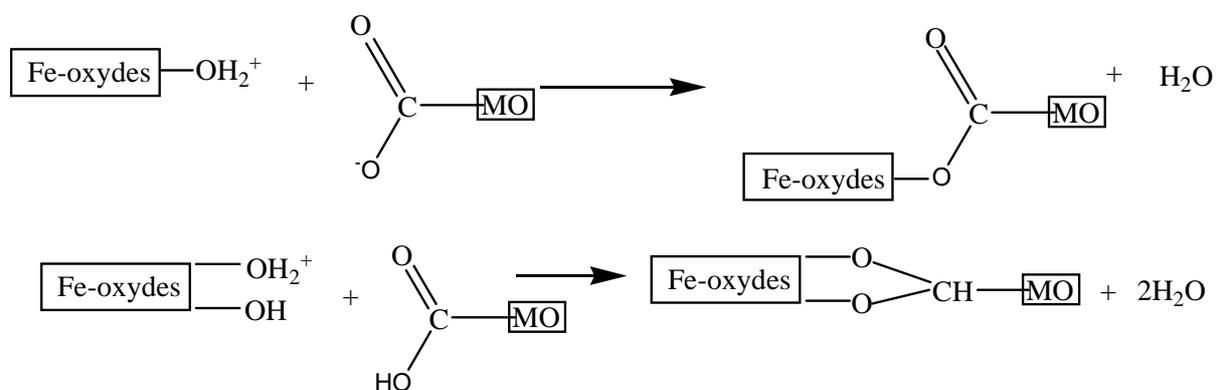
**Figure I. 28** : Schéma des mécanismes d'interaction possible entre un polyanion et les composés polyhydroxylés de fer.

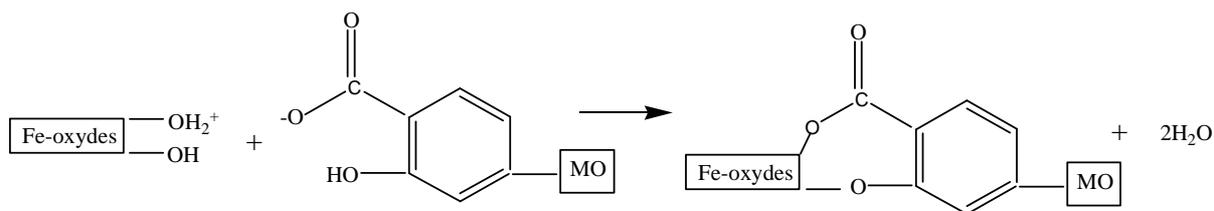
Tate et Theng [157] ont proposé d'autres mécanismes d'interactions entre les substances humiques et les oxydes et oxyhydroxydes métalliques (**figure I. 29**).



**Figure I. 29** : Schéma montrant l'interaction des acides fulviques ou humiques à la surface des oxydes/oxyhydroxydes métallique I.H.P = inner Helmholtz plane (plane d'interne d'Helmholtz) [157].

Gu et al. [158] ont montré à travers leurs travaux que l'échange de ligand entre les groupes fonctionnels carboxylique et/ou hydroxyles de la matière organique (MO) et les surfaces des composés de fer était le mécanisme d'interaction principal, en particulier dans des conditions de pH acide ou légèrement acide. Divers modes possibles d'interactions d'échange de ligand entre les oxydes/oxyhydroxydes de fer et la matière organique ont été proposés, ces interactions impliquant des groupes fonctionnels comme ceux qui existent dans les acides humiques ou fulviques (**figure I. 30**).





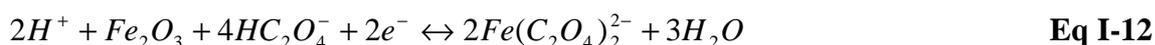
**Figure I. 30** : Mécanismes d'interaction de la matière organique et des composés de fer par échange de ligand [158].

#### I.4.3.2 Réactivité de la goethite en présence d'acide oxalique et de peroxyde d'hydrogène.

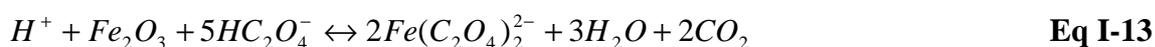
La dissolution de la goethite peut se faire selon différentes voies soit par attaque protonique soit par introduction d'un complexant. L'acide oxalique ( $C_2H_2O_4$ ) est utilisé pour améliorer la dissolution d'oxyde de fer. Il opère comme un donateur protonique et un ligand en même temps. Certaines études ont montré que la dissolution des composés de fer est facilitée par la présence d'acides complexants [159]. La dissolution de l'oxyde de fer est supposée avoir lieu via un procédé de photoréduction électrochimique, comportant un mécanisme compliqué de transfert de charge entre les espèces d'oxalates prédominantes, à savoir l'oxalate ferrique  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ , l'oxalate ferreux  $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$  agissant comme un auto-catalyseur, et le ligand oxalate sur la surface d'oxyde de fer [160, 161] :



Réduction de l'hématite formant Fe[162] oxalate :



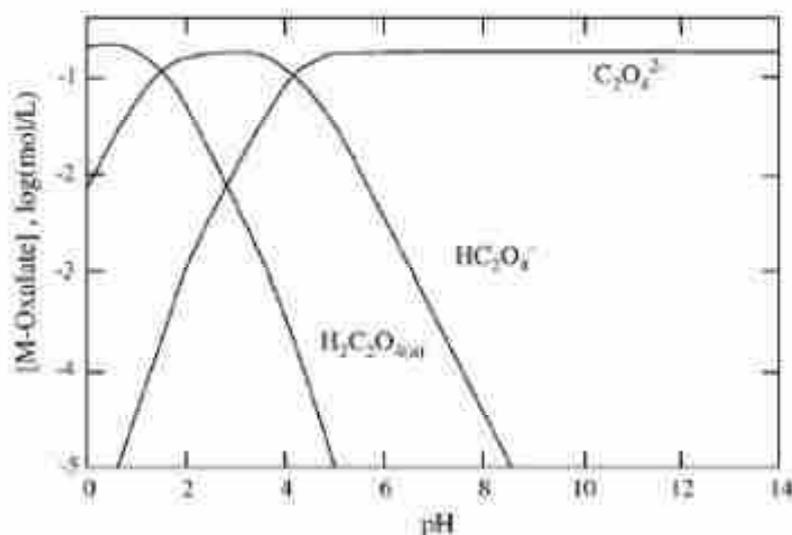
La réaction de dissolution est donc :



En l'absence de lumière, la réaction se déroule lentement, ce qui complique la réaction ultérieure.

A travers l'étude de l'aspect thermodynamique du processus de dissolution réalisée par Atkinson et al. [163], il ressort que la dissolution de l'oxyde de fer semble être régie par de nombreuses étapes de réaction. Ces auteurs ont montré que dans la gamme de pH 2,5-3,0 la réaction s'est bien déroulée. Cependant, à l'extérieur de cet intervalle, le taux de réaction a sensiblement diminué. La répartition des trois espèces d'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ,  $HC_2O_4^-$  et  $C_2O_4^{2-}$ ), comme montré sur la **figure I. 31**, met en évidence la raison pour laquelle la vitesse

de réaction est la plus élevée avec  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  qui est l'espèce prédominante dans la gamme de pH 2,5-3,0.



**Figure I 31** : Spéciation des différentes espèces d'oxalate à 0,2 mol. L<sup>-1</sup> d'acide oxalate.

Dans les systèmes contenant initialement un oxy-hydroxyde Fe(III) tel que la goethite, la première étape essentielle consiste en l'adsorption spécifique de l'acide oxalique sur la surface de l'hydroxyde de fer (III). La goethite avec le peroxyde d'hydrogène ont été utilisés comme agents oxydants pour les substances organiques en raison de la catalyse sur la surface de la goethite et la génération d'ion ferreux [1, 164].

## Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de faire un bilan de l'état des connaissances sur :

- les latérites et les phases associées,
- les mécanismes réactionnels entre la chaux et les argiles, lors du traitement à la chaux,
- le comportement des minéraux argileux en milieu alcalin,
- les mécanismes d'interaction entre la matière organique, notamment les substances humiques, et les phases minérales.

Les études sur les latérites montrent que les propriétés des sols latéritiques sont complexes et ne peuvent pas être décrites de façon totalement cohérente. Les analyses chimiques sont beaucoup trop globales pour révéler la composition, la nature et l'origine des latérites. Des latérites présentant les mêmes propriétés physiques peuvent fortement différer quant à leur

composition chimique et, inversement, des latérites présentant une composition chimique comparable peuvent posséder des propriétés physiques très différentes. La combinaison des différents facteurs au moment de la création des latérites (climat, végétation, géologie et topographie) produit nécessairement des matériaux à texture, composition et caractéristiques variables.

Les phases associées telles que les composés de fer et la matière organique jouent généralement un rôle de cimentation des sols.

La plupart des études sur les réactions argile-chaux s'accordent à dire qu'il y a deux effets. Un effet immédiat conduit à la floculation des particules d'argiles et un deuxième effet, qui intervient plus tardivement, entraînant la formation de composés hydratés aux propriétés liantes. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du traitement des argiles à la chaux restent controversés. Il en est de même avec les produits de réaction, les aluminates et silicates de calcium hydratés. Les études qui ont montré la présence de ces phases sont difficilement comparables, compte tenu des différences de conditions expérimentales. L'étude bibliographique sur les aluminates et silicates de calcium hydratés indique qu'il existe de nombreuses phases. La composition de ces minéraux dépend des conditions expérimentales et peut évoluer avec le temps et/ou avec le milieu environnant avec lequel ils sont en équilibre.

La synthèse bibliographique du comportement des minéraux argileux en milieu alcalin nous montre que les minéraux argileux ont tendance à se dissoudre partiellement, en milieu alcalin. La plupart des études qui ont montré cet effet ont utilisé des solutions d'hydroxyde de potassium et/ou de sodium.

Il ressort également de cette étude que les interactions entre la matière organique et les composés minéraux sont issues de phénomènes divers et complexes. Ces interactions sont dues à divers types de liaisons physiques (pont d'eau, liaison hydrogène, forces électrostatiques) et de liaisons chimiques (échange de cationique ou échange de ligand).

## II Techniques expérimentales et matériaux étudiés.

L'identification des phases et la détermination des propriétés physico-chimiques constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre les matériaux argileux et les espèces chimiques en solution. Cette caractérisation nécessite l'association de plusieurs techniques. Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales utilisées ainsi que les matériaux étudiés.

### II.1 Techniques expérimentales

#### II.1.1 Analyse chimique

La composition chimique des échantillons a été déterminée par spectrométrie d'émission Plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) [165]. Elle consiste à doser sous forme atomique les différents éléments chimiques qui constituent l'échantillon. Le solide à caractériser est mis en solution et converti en aérosol (ensemble de très fines gouttelettes de liquides dans un flux gazeux) par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. Chaque atome ou ion excité émet une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité de chacune des longueurs d'onde émises est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur, placé dans le champ, convertit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé.

Préalablement à la mesure, les échantillons sont mis en solution par voie chimique assistée par micro-ondes. La procédure consiste à introduire, dans un tube en téflon, 30 mg de chaque échantillon de granulométrie inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$ , préalablement séché à 110°C pendant 24 heures, 4 mL d'HF (28 vol%) et 1 mL de HNO<sub>3</sub> (68 vol%). L'ensemble est introduit dans un dispositif micro-ondes (CEM, MARS 5) et soumis à un cycle de 45 minutes. La dissolution a été réalisée au cours d'une montée (en 20 min) en température ( $T_{\text{max}} = 180^\circ\text{C}$ ) et sous pression (pression atteinte = 3 MPa), suivie d'un palier de 20 minutes à 180°C. Le refroidissement a été fait jusqu'à la température ambiante. La mise en solution est une étape capitale pour l'obtention de résultats fiables et reproductibles.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de dissoudre le matériau. Il est donc impératif d'éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière.

### II.1.2 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Sa connaissance est utile pour des phénomènes d'adsorption des argiles.

La surface spécifique peut être déterminée à partir de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide en utilisant la méthode B.E.T. [167]. Cette méthode consiste à mesurer les quantités de gaz adsorbées sur un échantillon à basse température sous différentes pressions. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- la surface « énergétiquement homogène » peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées pour une même pression d'équilibre.
- dans la couche d'adsorption, les forces d'adsorption sont du type Van Der Waals-London et les liaisons latérales sont nulles.

La transformée BET est donnée par l'équation (II-1) suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[ \frac{C-1}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq II-1}$$

V : volume cumulé adsorbé

P : pression d'équilibre de la vapeur

P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturante à la température considérée

C : constante caractéristique du système gaz-solide.

V<sub>m</sub> : volume molaire (22414 cm<sup>3</sup>/mol)

L'équation (II-1) est celle d'une droite de pente  $\frac{C-1}{CV_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{CV_m}$ . La

pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à V<sub>m</sub> et C. La surface spécifique est alors déduite de la valeur de V<sub>m</sub> et de la connaissance de l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température de l'isotherme.

Elle est donnée par la relation suivante [168] :  $S = \frac{\sigma NV_0}{V_m}$  Eq II-2

V<sub>0</sub> : volume molaire

σ : section efficace de la molécule adsorbée

N : nombre d'Avogadro

Dans le cas de l'adsorption d'azote à 77K,  $\sigma = 16,26 \text{ \AA}^2$  et la surface spécifique d'un solide est donnée par la relation (Eq II-3) :

$$S_{BET} = 4,353V_m \quad \text{Eq II-3}$$

La méthode B.E.T nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 300°C) afin d'enlever tous les gaz préalablement adsorbés. Dans le cas de notre étude, les échantillons ont été dégazés à 150°C pendant 16 heures à l'aide de l'appareil Micromeritics TriStar II.

### II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDS

Le microscope électronique à balayage (MEB) type « Cambridge Stereoscan 260 Instruments » a été utilisé pour observer la morphologie des poudres et la microstructure des différents produits. Ce MEB est couplé à un dispositif EDS (Energy Dispersive Spectrometer) qui permet d'effectuer l'analyse élémentaire qualitative aussi bien globale que ponctuelle. Avant leur observation, les échantillons ont été métallisés à l'aide du dépôt d'une couche nanométrique de platine sur leur surface. Le principe du MEB consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons monochromatique pour visualiser l'organisation structurale de cette surface. Le faisceau d'électrons émis est d'abord accéléré puis concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à analyser. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30000 fois.

### II.1.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type Siemens D5000 équipé d'une anti cathode en cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Le principe de ce diffractomètre est basé sur un montage Bragg – Brentano pour lequel la distance échantillon détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$  entre le rayonnement incident et les plans diffractants. Cette technique permet de déterminer la nature, la structure et les phases d'un composé. Le volume irradié est constant tandis que la profondeur de pénétration varie avec l'angle de diffraction, d'où l'intérêt d'avoir des échantillons les plus homogènes possible. L'identification des phases a été réalisée en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X avec la base de données internationale (ICDD : International Centre for Diffraction

Data) à l'aide du logiciel EVA (Bruker AXS). La diffraction des rayons X a été réalisée sur des préparations non orientées sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  dans la gamme  $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de 10,1 seconde par pas.

### **II.1.5 Analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. Le principe consiste à enregistrer la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un témoin (la référence) qui, placé dans le même environnement, subit le même traitement thermique et ne présente aucune transformation ou réaction dans le domaine de température exploré [169]. Toute transformation physique/chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence de température  $\Delta T$ . Deux cas se présentent :

- lorsque la température de l'échantillon et celle du témoin sont les mêmes, alors  $\Delta T = 0$  ;
- lorsque la température de l'échantillon et celle du témoin sont différentes, alors  $\Delta T \neq 0$  avec :
  - ❖  $\Delta T > 0$  lorsque la réaction dans l'échantillon dégage de la chaleur (réaction exothermique),
  - ❖  $\Delta T < 0$  lorsque la réaction dans l'échantillon absorbe de la chaleur (réaction endothermique).

Les résultats des analyses ATD ne dépendent pas que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère dans la chambre d'analyse, les conductivités thermiques de l'échantillon et de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de montée en température, la taille des particules et bien d'autres facteurs [170].

L'analyse thermogravimétrie (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses fournissent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

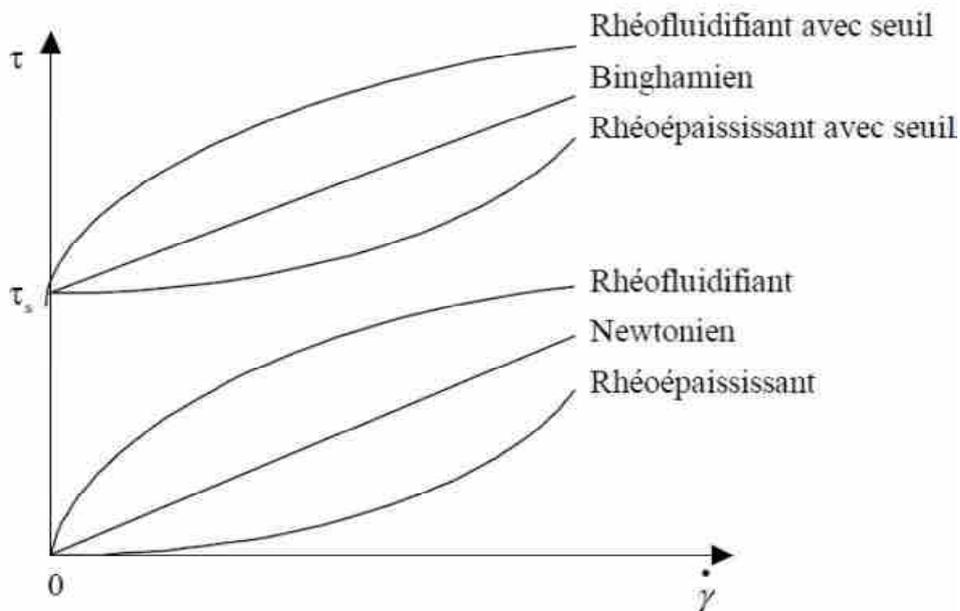
Dans le cadre de nos travaux, les mesures (ATD-ATG) ont été effectuées simultanément entre la température ambiante et 1200°C et essentiellement sous balayage d'air sec à l'aide de l'appareil SETSYS Evolution de la société SETARAM. Avant les analyses, les échantillons ont été broyés et tamisés à 100 µm, séchés à 40°C pendant une semaine. L'alumine calcinée à 1500°C a été utilisée comme référence. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine. Chaque creuset contient une masse de poudre égale à 60 mg.

## II.1.6 Caractérisation rhéologique des suspensions

### II.1.6.1 Généralités sur la rhéologie

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'action de contraintes extérieures. L'équation rhéologique d'état  $\tau = f(\dot{\gamma})$  reliant le gradient de vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$ , à la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , détermine les propriétés de la suspension. Les courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état sont appelées rhéogrammes ou courbes d'écoulement. Les rhéogrammes les plus fréquemment utilisés sont les graphes  $(\tau, \dot{\gamma})$ , à pression et température constantes.

Il existe deux types de fluides : les fluides normaux ou newtoniens et les fluides anormaux ou non newtoniens (**figure II. 1**) [171-173].



**Figure II. 1** : Courbes d'écoulement des différents comportements rhéologiques.

La viscosité est définie, pour un fluide newtonien, comme le rapport de la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , sur le gradient de vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$  ; son unité est le Pa.s. Elle

représente alors la résistance à l'écoulement d'un fluide. Pour les fluides non newtoniens, la viscosité peut être définie comme étant le rapport  $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$  ; il s'agit alors d'une viscosité apparente.

Il est aussi d'usage de définir une viscosité dynamique représentant la résistance à l'écoulement du fluide pour un gradient de vitesse donné, comme la dérivée en ce point de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$ .

### II.1.6.2 Les fluides Newtoniens

Les fluides newtoniens présentent une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , et le gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ . La courbe d'écoulement est une droite passant par l'origine et de pente égale à la viscosité.

### II.1.6.3 Les fluides non Newtoniens

Il en existe quatre catégories principales de fluides non newtoniens qui peuvent être regroupées en deux familles :

- les fluides sans contrainte seuil (les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants et les fluides dilatants ou rhéoépaississants),
- les fluides à contrainte seuil (les fluides plastiques de type Binghamien et les fluides plastiques de type Herschel-Bulkley).

#### II.1.6.3.1 Les fluides non Newtoniens sans contrainte seuil

Les fluides non newtoniens sans contrainte seuil se modélisent à l'aide d'une loi en puissance appelée loi d'Ostwald  $\tau = k\dot{\gamma}^n$  où k représente la consistance et n (indice d'écoulement) traduit l'écart au comportement newtonien pour lequel  $n = 1$ . Si  $n < 1$ , le fluide est rhéofluidifiant et si  $n > 1$ , le fluide est rhéoépaississant.

Un fluide est rhéofluidifiant lorsque sa viscosité dynamique diminue avec le gradient de cisaillement. Cela peut être dû par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction des structures moléculaires [174]. Par contre un fluide rhéoépaississant voit sa viscosité dynamique augmenter avec la vitesse de cisaillement. C'est une caractéristique non-newtonienne plus rare que le caractère rhéofluidifiant.

#### II.1.6.3.2 Les fluides non Newtoniens avec contrainte seuil

L'origine de la contrainte seuil s'explique par l'existence, au départ, d'une certaine structure ou cohésion due aux forces interparticulaires dans la suspension. Ces forces peuvent être des forces de friction, des forces intermoléculaires de Van Der Waals (forces attractives), des forces d'interaction entre les doubles couches (forces répulsives). Pour peu que le mélange soit suffisamment concentré, il existe un réseau tridimensionnel d'interactions dans tout le volume. Le fluide présente alors un seuil de contrainte minimale,  $\tau_0$ , appelé également seuil de plasticité, qui doit être appliqué pour briser le réseau et amorcer l'écoulement.

Le modèle de Herschel Bulkley est fréquemment utilisé pour modéliser les fluides à seuil. Il s'agit en fait d'une loi de puissance à laquelle le terme  $\tau_0$  a été ajouté.

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq II-4}$$

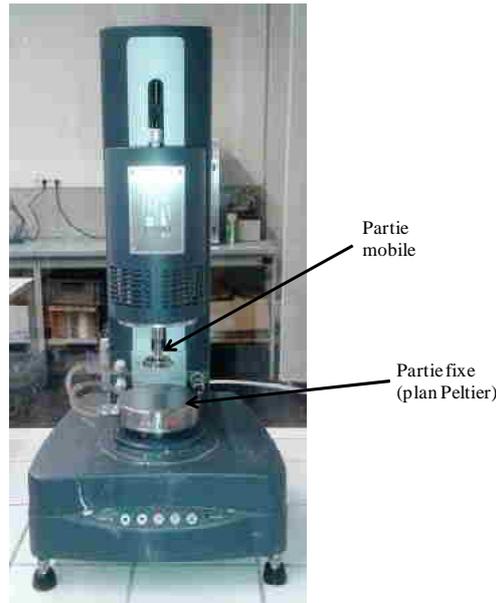
Si  $n = 1$ , le fluide a un comportement Binghamien. Si  $n < 1$ , le fluide est dit rhéofluidifiant avec seuil et si  $n > 1$ , le fluide est dit rhéoépaississant avec seuil.

#### II.1.6.4 Protocole expérimental

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de marque AR1500ex (TA Instrument) (**figure II. 2**). Certaines précautions doivent être respectées : la dimension de l'entrefer doit être 5 à 10 fois supérieure à la taille de la plus grosse particule contenue dans la suspension. La vitesse de cisaillement ne doit pas être trop élevée pour éviter l'éjection de suspension de la géométrie. La surface de contact entre l'échantillon et le mobile est essentielle puisque la contrainte appliquée n'est autre qu'une force par unité de surface. Plus la viscosité de l'échantillon est faible, plus la surface du mobile doit être grande.

Les propriétés rhéologiques de nos suspensions ont été étudiées en mode écoulement et la géométrie de mesure retenue est le plan/plan 4 cm de diamètre. Lors de la rotation du plateau supérieur mobile, le matériau est cisailé dans l'épaisseur, le plateau inférieur (plan Peltier) restant fixe. Pour l'ensemble des mesures effectuées dans ce travail, un entrefer de 1 mm a été choisi compte tenu de la taille de la plus grosse particule dans les différents échantillons (100  $\mu\text{m}$ ). Tous les essais ont été réalisés à la température de 22°C. Le protocole opératoire pour caractériser les suspensions comporte trois étapes :

- une montée linéaire de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale en 1 minute 30s,
- un palier à la contrainte maximale d'une durée de 30 secondes,
- une descente de la contrainte en 1 minute 30s.



**Figure II. 2** : Dispositif de mesure rhéologique (AR 1500ex).

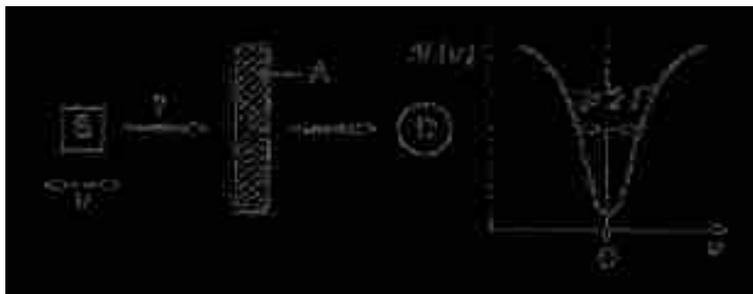
### II.1.7 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes sondes, leurs liaisons chimiques, leur coordinence. C'est une technique physique basée sur l'émission ou l'absorption résonante nucléaire liée à l'émission puis à l'absorption de photons  $\gamma$  sans effet de recul du noyau. Elle ne s'applique qu'à un nombre limité d'isotopes, comme le  $^{57}\text{Fe}$ , dont l'abondance isotopique naturelle est de 2%.

L'instrumentation nécessite (**figure II. 3**) :

- une source ( $^{57}\text{Co}$  dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ ) radioactive émettant des photons  $\gamma$  dont l'énergie est modulée par effet Doppler. Pour cela, la source est montée sur la tige d'un vibreur (accélération constante) ce qui permet d'obtenir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines. Les échantillons ont été étudiés en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de Rhodium) à température ambiante.
- L'échantillon préparé à partir de la poudre finement broyée. Le support d'échantillon est constitué par un montage étanche en nylon. Les poudres sont insérées au sein du porte échantillon. L'échantillon devrait contenir en moyenne 10 mg de fer par  $\text{cm}^2$ . Pour ces concentrations, les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés.
- un système de détection (détecteur D + amplificateur + sélecteur monocanal).
- un système d'acquisition qui permet de tracer l'absorption du signal en fonction de la vitesse  $v$  (en  $\text{mm/s}$ ) de balayage du vibreur après un étalonnage réalisé au moyen de

fer métallique. Ainsi dans ce travail, les déplacements isomériques sont rapportés au fer  $\alpha$  à 293K.



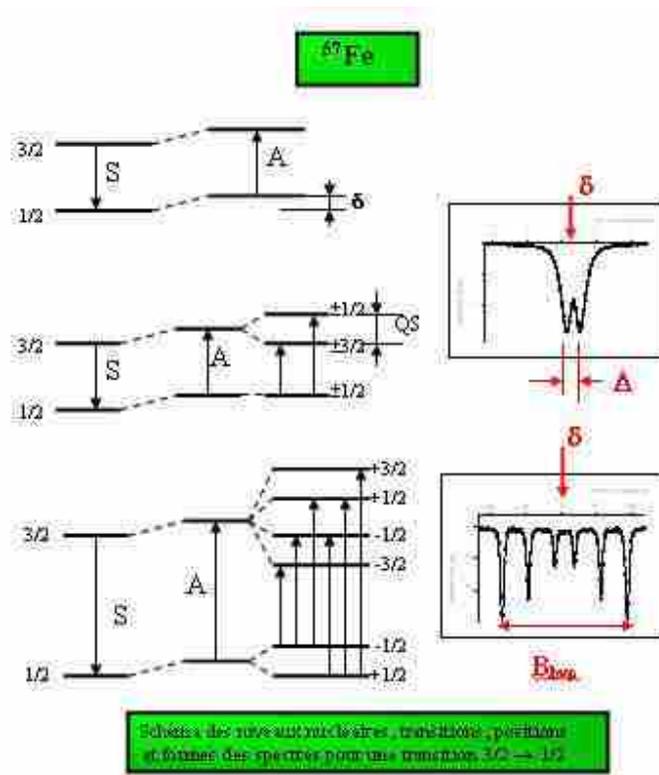
**Figure II. 3** : Principe expérimental de la spectroscopie Mössbauer par transmission [175].

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre conçu et monté à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) par M. Alain Wattiaux, Ingénieur de Recherche et Responsable scientifique et technique du service de spectroscopie Mössbauer. Le calcul des spectres a été réalisé en deux étapes à l'aide de deux programmes de calcul.

- Une première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette première approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer.
- Un second mode de calcul permet de dépouiller les spectres en termes de distribution de paramètres hyperfins  $P(\Delta)$  et  $P(B)$  par la méthode de Hesse et Rubartsch [176]. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles qui se traduit sur le spectre expérimental par des raies de largeur importante et dont la forme peut s'écarter d'un profil lorentzien.

Pour ce calcul, la largeur de la raie à mi-hauteur  $\Gamma$  est fixée à une valeur comprise entre 0.40 et 0.25 mm/s. Les déplacements isomériques  $\delta$  utilisés sont ceux déduits de la première méthode de calcul. A partir du spectre expérimental, est alors extraite pour chaque espèce de fer une distribution d'éclatements quadrupolaires  $P(\Delta)$  ou une distribution de champs hyperfins  $P(B)$  qui permet de calculer des moyennes de  $\Delta$  ou de  $B$ . Les pourcentages relatifs sont affinés pour chaque distribution étudiée. A partir de ce calcul, il a été déterminé l'ensemble des paramètres hyperfins des différents sites du fer, à savoir :

- le déplacement isomérique ( $\delta$ ) qui est proportionnel à la différence de densité électronique au niveau du noyau entre la source et l'absorbeur et à la variation relative du noyau nucléaire entre l'état fondamental et excité (dans le cas du fer  $\Delta R/R < 0$ ). Ce paramètre rend compte de l'état d'oxydation, de spin, de la coordination ainsi que de la covalence de l'atome sonde.
- l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) qui découle de l'interaction du moment quadrupolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique local provoqué par la distribution asymétrique des charges au niveau du noyau. La valeur de l'éclatement quadrupolaire permet de déterminer la déformation de l'environnement et dépend essentiellement: des électrons de valence et des ions entourant le noyau. Une levée de dégénérescence partielle du niveau excité conduit à des spectres à deux raies (**figure II. 4**).
- enfin, le champ magnétique hyperfin ( $H_{hf}$ ), cette troisième interaction hyperfine accessible en spectroscopie Mössbauer, résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire du noyau résonnant et un champ magnétique interne ou/et externe du solide. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , la levée de dégénérescence totale des niveaux nucléaires conduit à des spectres à 6 raies ou sextuplet (**figure II. 4**).



**Figure II. 4** : Schéma des niveaux nucléaire, transitions, positions et formes des spectres pour une transition  $3/2 \rightarrow 1/2$ .

Cette technique présente quelques avantages :

- elle est non destructive,
- l'analyse est sélective,
- la détermination des divers sites de l'atome sonde en présence dans le composé et leur pourcentage,
- les phases analysées peuvent être cristallisées ou amorphes,
- l'étude de mélange et la détermination des divers % des composés constituant ce mélange.

En revanche, les temps d'acquisition peuvent être relativement longs, de quelques heures à plusieurs jours, si le taux de fer au sein du mélange ou du composé est faible.

### II.1.8 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique de caractérisation à l'échelle atomique qui permet de sonder l'environnement local des atomes aussi bien dans des phases cristallines que dans des phases amorphes.

Dans le cas de notre étude, elle nous a permis de suivre l'évolution de l'environnement des atomes de silicium (Si) et d'aluminium (Al) dans les argiles non traitées et traitées.

### II.1.8.1 Principe

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique ( $B_0$ ), chacun des noyaux de spin  $I$  ( $I \neq 0$ ) est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Cette interaction résulte du couplage entre le moment magnétique nucléaire associé au spin  $I$  et le champ externe statique  $B_0$ . Elle provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire en  $2I+1$  niveaux distincts et équidistants, séparés par la fréquence de Larmor  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau observé). C'est entre ces niveaux que les transitions RMN sont induites, en irradiant le système de spins avec un champ radiofréquence oscillant  $B_1$ . En plus de l'effet Zeeman et de l'interaction avec le champ radiofréquence qui sont qualifiés d'externes, se produisent d'autres interactions, dites internes (voir tableau II-1), qui traduisent l'influence du milieu environnant sur le noyau observé.

**Tableau II-1** : Interaction rencontrées en RMN du solide

<b>Interaction</b>	<b>Origine physique</b>
<b>Déplacement chimique</b>	Ecrantage du champ magnétique principal par des électrons de liaison
<b>Dipolaire</b>	Interaction entre spins nucléaires voisins
<b>Couplage scalaire (J)</b>	Interaction entre spins nucléaires liés par liaison chimique
<b>Quadripolaire</b>	Interaction du moment quadripolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique ( $I > 1/2$ )

Dans les solides, toutes ces interactions sont anisotropes, et leurs expressions spectrales dépendent de l'orientation de la cristallite qui les contient dans le champ magnétique principal. Dans le cas d'échantillon sous forme de poudre, les cristallites sont orientées de façon aléatoire. Par conséquent, les spectres statiques de poudres sont composés de raies larges correspondant à la somme de toutes les raies associées à l'ensemble des orientations possibles. Ces interactions rendent l'acquisition et l'interprétation des spectres difficiles. De nombreuses techniques permettent de s'en affranchir ou au contraire de les réintroduire pour en tirer profit.

### II.1.8.2 RMN haute résolution solide : Rotation à l'Angle Magique

Plusieurs techniques ont été développées pour essayer d'atteindre la même résolution dans le solide que dans le liquide. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) reste de loin la technique la plus utilisée. Elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle  $\theta = 54,74^\circ$  (l'angle magique) par rapport au champ statique  $B_0$ .

Pour les interactions qui restent très faibles par rapport au champ principal (anisotropie de déplacement chimique, couplage dipolaire, couplage quadripolaire de premier ordre) cette simple rotation permet de moyennner totalement ou de moduler la partie anisotrope des interactions sous forme de raies fines. Des spectres isotropes sont ainsi obtenus, permettant une mesure précise des déplacements chimiques de chaque site et par conséquent une caractérisation des différents environnements de l'élément étudié. Pour les noyaux de spin 1/2 ( $^{29}\text{Si}$  par exemple), le spectre est constitué de raies isotropes dont les positions, indépendantes de la vitesse de rotation, donnent le déplacement chimique isotrope de chaque site.

Dans le cas d'un noyau de spin supérieur à 1/2 (exemple  $^{27}\text{Al}$ ), les spectres sont plus complexes et rassemblent les signatures des 2I transitions. Tant que l'interaction quadripolaire reste faible, elle ne donne lieu qu'à des perturbations de premier ordre et par rotation à l'angle magique un spectre résolu présentant la signature de l'ensemble des transitions est obtenu. Lorsque les interactions quadripolaires sont fortes, seule la transition centrale reste observable et des déplacements et des élargissements supplémentaires sont constatés. Les spectres obtenus dans ces conditions restent larges.

### II.1.8.3 Conditions expérimentales

Les expériences RMN ont été menées par V. Montouillout, Chargée de Recherche au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans dans le cadre du programme TGIR-RMN (<http://www.tgir-rmn.org>). Ces expériences ont été réalisées sur des spectromètres Bruker DSX300 et AVANCE750 utilisant des sondes MAS 4 mm et 1,3 mm standards conçues pour l'étude à l'état solide. Les spectres ont été modélisés avec le logiciel Dmfit développé par Massiot et al. [177].

Les spectres du silicium ont été acquis en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation de 10 KHz), à une fréquence de 79 MHz.

Les spectres de l'aluminium ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation de 60 KHz à une fréquence de 195 MHz).

Pour l'acquisition d'un spectre d'aluminium et de silicium, quelques milligrammes d'échantillon sont placés dans un rotor de diamètre respectivement 4 mm et 1,3 mm.

### II.1.9 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques. Elle est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau.

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge est une méthode basée sur les interactions rayonnement - matière.

Trois domaines infrarouges sont distingués :

- ❖ Le proche infrarouge : (15000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ )
- ❖ Le moyen infrarouge : (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ )
- ❖ L'infrarouge lointain : (400 – 10  $\text{cm}^{-1}$ )

Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement infrarouge de fréquence égale à la fréquence de vibration de la molécule, elle entre en résonance entraînant une absorption du rayonnement. L'énergie de la molécule augmente et elle passe d'un état fondamental à un état excité.

Pour une molécule donnée, les vibrations sont classées en « vibrations d'élongation » ou de valence (stretching), notées « $\nu$ », pour lesquelles la distance entre deux atomes augmente ou diminue et l'axe de la liaison reste inchangé, et en « vibrations de déformation angulaire » (bending), notées « $\delta$ », pour lesquelles la position des atomes varie par rapport à l'axe de la liaison originale.

Pour caractériser l'intensité des vibrations, on définit l'absorbance :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Avec } I : \text{intensité lumineuse transmise}$$

$I_0$  : intensité lumineuse incidente

Dans le cadre de cette étude, les spectres (IR) ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge.

Les spectres ont été obtenus en mode ATR (Attenuated Total Reflection) sur des échantillons broyés à 100  $\mu\text{m}$ , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (NICOLET 380) ; la résolution spectrale était de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans certains cas, les spectres ont été réalisés en réflexion diffuse. Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre à Transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum 1000. 1mg de

chaque échantillon est broyé dans un mortier avec du bromure de potassium (180 mg) puis pastillé avant analyse.

## **II.1.10 Méthodes de synthèse de la goethite, de la ferrihydrite et de l'hématite.**

### **II.1.10.1 Synthèse de la goethite**

Au cours de ces travaux, la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) a été synthétisée selon la méthode d'Atkinson et al. [163]. Cette méthode consiste à précipiter en présence de NaOH une solution de nitrate de fer(III) [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O]. Le protocole est le suivant :

- dissoudre 180g de nitrate de fer dans 730 mL d'eau distillée ;
- ajouter 250 mL de NaOH 3 mol/L ;
- agiter lentement le mélange pendant 2 jours à température ambiante ;
- ensuite, ajouter de la soude en solution aqueuse jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 12 et 13 ;
- chauffer la suspension pendant 4 jours à 60°C sans agitation ;
- filtrer le mélange sur Büchner ;
- laver le précipité plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un filtrat ayant une valeur de pH de l'ordre de 7,5 ;
- sécher le précipité à 40°C.

### **II.1.10.2 Synthèse de la ferrihydrite.**

La ferrihydrite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O avec 0,5 < x < 2,5) a été préparée par méthode décrite par Arias et al. [178]. Elle consiste à dissoudre 155,44 g (50,89% de la masse totale) de nitrate de fer dans 150 mL (49,11% de la masse totale) d'eau distillée. La précipitation du composé du fer est obtenue en portant progressivement la valeur de pH du milieu à 7,5 par ajout d'ammoniaque concentrée (NH<sub>3</sub> 28% en masse). L'ensemble des opérations est réalisé à température ambiante. Le solide est récupéré par filtration, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'enlever le maximum d'ammoniac. Il est ensuite séché pendant 48 h à l'étuve à 40°C.

### II.1.10.3 Synthèse de l'hématite

L'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a été obtenue en calcinant jusqu'à 500°C la ferrihydrite dans un four. La montée en température s'est faite avec une vitesse de 5°C/min jusqu'à 500°C, suivie d'un palier d'une heure à 500°C. Puis le refroidissement est effectué jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 5°C/min.

### II.1.11 Matières premières utilisées

Les matériaux argileux qui ont été utilisés au cours de ce travail sont :

- Une argile latéritique (noté Lat) provenant du Cameroun, précisément de la localité d'Awaé au Sud-Est de Youndé. Le gisement d'Awaé, localisé autour des coordonnées géographiques 3°49" à 3°51" Latitude Nord et 11°33" à 11°35" Longitude Est, s'étend sur des dizaines de km<sup>2</sup>.
- Un kaolin (noté K), nommé kaolin BIP qui est une argile commerciale.

Les réactifs acides et bases utilisés sont : un acide fulvique commercial (noté (AF)<sub>bv</sub>) commercialisé par la société Bois Valor et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> (noté CH) de la société Merck.

### II.1.12 Caractérisation des minéraux argileux

#### II.1.12.1 Composition chimique

Les compositions chimiques des argiles sont présentées dans le **tableau II-2**. L'analyse chimique a été réalisée par ICP-AES après une mise en solution par voie chimique assistée par micro-onde.

**Tableau II-2** : Composition chimique des argiles (exprimée en % massique d'oxyde)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Argile latéritique</b>	46,18	27,2	23,41	1,04	0,02	0,24	0,2	1,84	1,7
<b>Kaolin BIP</b>	48,18	36,9	0,26	<0,2	0,17	<0,2	1,9	<0,05	1,3

Les résultats obtenus montrent que ces argiles sont majoritairement composées de silice et d'alumine. Les rapports massiques SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont de 1,7 pour l'argile latéritique et 1,3 pour le kaolin BIP au lieu de 1,18 pour une kaolinite pure [69]. Cet écart de valeur suggère la présence de silice sous forme libre dans les deux échantillons. Le kaolin BIP contient une

teneur massique en  $K_2O$  de 1,9% ce qui laisse supposer la présence de mica. La teneur en oxyde de fer, relativement très faible dans le kaolin BIP (0,26%), est très importante dans l'argile latéritique (23,41%).

D'après la littérature [179, 180], le fer présent dans les matières premières argileuses peut être « structural » c'est-à-dire en substitution des cations  $Si^{4+}$  et/ou  $Al^{3+}$  dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. Il peut également être « non structural », c'est-à-dire sous forme de particules individualisées telles que des oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et la lépidocrotie ( $\gamma$ -FeOOH), et/ou des oxydes tels que l'hématite ( $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ ) et la maghémite ( $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ ).

L'argile latéritique utilisée dans cette étude a une surface spécifique de 48 m $^2$ /g. Cette valeur est très élevée par rapport à celle généralement observée (10 à 30,2 m $^2$ /g) pour les argiles de type kaolinitique [181, 182]. Cette valeur pourrait s'expliquer par le taux élevé de composés de fer dans l'argile latéritique. Soro [69] a montré une évolution linéaire de la surface spécifique des argiles kaolinitiques en fonction du taux de fer. Au cours de ses travaux, il a observé que pour une teneur en oxyde de fer d'environ 9%, la surface spécifique initiale des argiles kaolinitiques se trouve multipliée par un facteur de 3,8 par rapport à la surface spécifique du matériau qui ne contient pas de fer.

Ce phénomène a déjà été observé par Sei [183] pour des argiles naturelles et par Arias et al. [178] pour des argiles traitées. Ces derniers ont attribué cet accroissement de surface à la présence de petites particules riches en fer sur les plaquettes de kaolinite, notamment à base de ferrihydrite.

### II.1.12.2 Composition minéralogique

Les analyses par diffraction des rayons X ont pour but d'identifier les principales phases cristallines présentes dans les matériaux. La **figure II. 5** présente le diffractogramme de l'argile latéritique (Lat) effectué sur une fraction de granulométrie inférieure ou égale à 100  $\mu$ m. Les pics identifiés correspondent à la kaolinite 55,1% ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), au quartz 21,2% ( $SiO_2$ ), à la goethite 21,3% ( $\alpha$ -FeOOH), à l'hématite 2,4% ( $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ ) et la ferrihydrite (traces). Cette composition est en accord avec celle généralement observée dans les sols latéritiques.

Le diffractogramme du kaolin BIP (**figure II. 6**) met en évidence les raies principales de la kaolinite, du quartz et d'une phase micacée, probablement de l'illite ou de la muscovite.

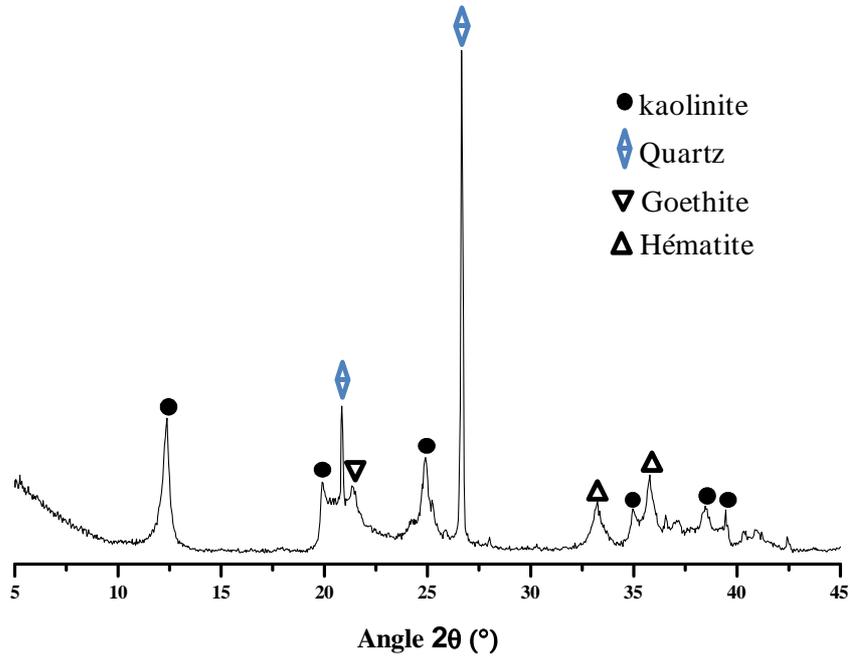


Figure II. 5 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile latéritique (Lat).

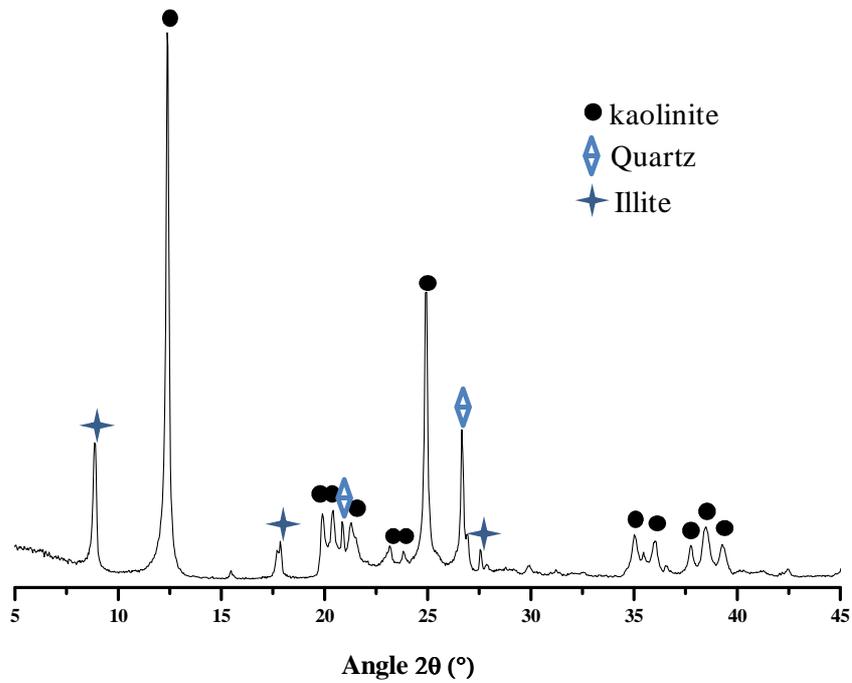


Figure II. 6 : Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin BIP.

### **II.1.12.3 Extractions sélectives des formes de fer et d'aluminium dans l'argile latéritique**

Parmi les techniques permettant de distinguer et d'évaluer les formes du fer et d'aluminium dans les argiles, les méthodes d'extraction par les agents chimiques demeurent très largement employées. Basées sur les propriétés chimiques de ces éléments, ces méthodes s'appuient sur l'utilisation de réactifs adaptés à une dissolution la plus sélective possible des différentes phases de fer et d'aluminium.

#### **II.1.12.3.1 Extraction à l'oxalate d'ammonium acide (pH 3)**

Elle permet d'extraire les oxyhydroxydes et oxydes de fer et/ou d'aluminium amorphes ainsi que l'aluminium et le fer liés à la matière organique. Le protocole que nous avons utilisé est décrit ci-après.

5 g d'argile latéritique (Lat) sont mis en contact avec 200 mL d'oxalate d'ammonium acide 0,2 mol/L (pH 3) puis laissés dans l'obscurité et à 20°C pendant 4 heures [184]. L'extrait est centrifugé pendant 10 min à 12000 tr/mn (23710 RCF) puis filtré à 0,45 µm. Al et Fe ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS) flamme au laboratoire Groupe de Recherche Eau, Sol, Environnement (GRESE).

#### **II.1.12.3.2 Extraction au pyrophosphate de sodium**

Cette méthode a pour but d'extraire uniquement le fer et l'aluminium lié à la matière organique. Notre protocole est décrit ci-dessous.

2 g d'argile latéritique (Lat) sont mis en contact avec 200 mL de pyrophosphate de sodium 0,1 mol/L pendant 16 heures [184, 185]. Après centrifugation (10 min à 12000 tr/mn), le surnageant a été filtré à 0,45 µm puis Al et Fe ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS) flamme.

#### **II.1.12.3.3 Extraction au Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD)**

Pour extraire la fraction des oxyhydroxydes et oxydes qui correspond au fer non inclus dans le réseau cristallin de l'argile, notre choix s'est porté sur le réactif Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD). C'est le réactif de Mehra et Jackson [186]. L'agent actif principal est le dithionite, puissant réducteur qui permet ainsi la dissolution des oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Le fer et l'aluminium libérés sont complexés par un agent complexant le citrate trisodique.

Environ 2 g d'argile ont été mis en contact avec 50 mL de la solution de citrate bicarbonate de dithionite pendant 4 heures à une température de 80°C. Le surnageant a été filtré à 0,45 µm après une centrifugation (10 min à 12000 tr/mn). Al et Fe ont été dosés par Spectrométrie d'Adsorption Atomique (AAS) flamme au laboratoire GRESE.

#### II.1.12.3.4 Résultats

A partir de la concentration totale en fer de l'argile latéritique et des teneurs en fer du surnageant de chacune des extractions, nous pouvons définir et quantifier les proportions des principaux états du fer et de l'aluminium. Nous notons  $Fe_{CBD}$  le fer se trouvant sous la forme de particules d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer. Cela correspond au fer « non structural » par opposition au fer inclus dans le réseau silicaté, appelé Fer (réseau silicaté).  $Fe_{pyro}$  correspond au fer lié à la matière organique.  $Fe_{oxalate}$  correspond au fer amorphe ou mal cristallisé.

$$\text{Fer (réseau silicaté)} = Fe_{total} - Fe_{CBD}$$

$$\text{Fer (bien cristallisé)} = Fe_{CBD} - Fe_{Oxalate}$$

$$\text{Fer (amorphe ou mal cristallisé)} = Fe_{Oxalate} - Fe_{pyro}$$

$$\text{Fer (lié à matière organique)} = Fe_{pyro}$$

Les mêmes calculs ont été appliqués pour déterminer les différentes proportions d'aluminium dans l'argile latéritique.

**Tableau II-3 :** Teneurs en fer et aluminium de l'argile latéritique et de chaque surnageant (teneurs exprimées en pourcentage massique).

Elément	Total	CBD	Oxalate	Pyro	Silicaté	Bien cristallisé	Mal cristallisé	Lié à MO amorphe
$Fe_2O_3$ (%)	23,4	13,03	0,14	0,002	10,37	12,89	0,13	0,002
$Al_2O_3$ (%)	27,2	0,84	0,06	0,02	26,36	0,78	0,04	0,02

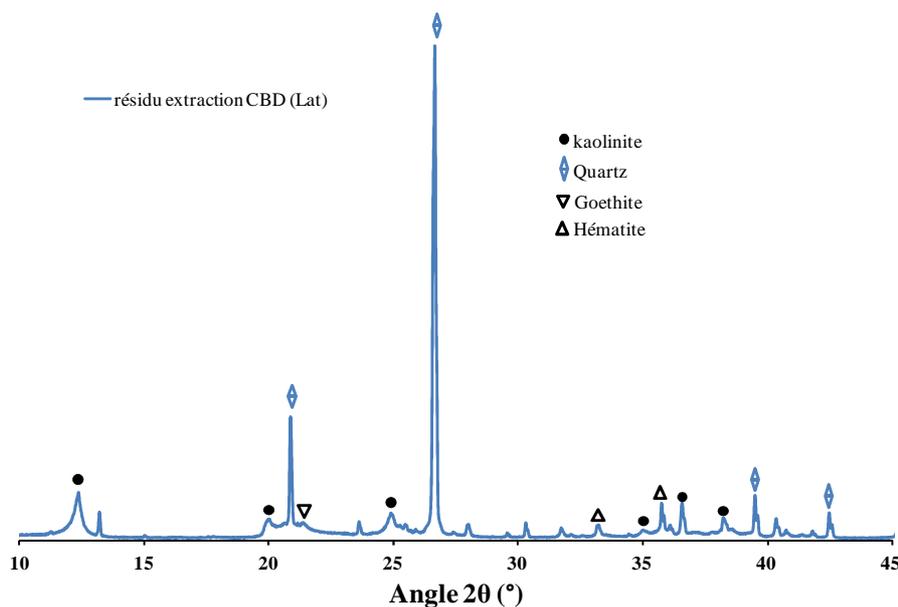
**Tableau II-4 :** Pourcentage (pourcentage massique) des différentes fractions de fer et d'aluminium dans l'argile latéritique.

Fe non « structural » (CBD)	Fe « structural »	Al non « structural » (CBD)	Al « structural »
56%	44%	3%	97%

L'analyse des résultats montre qu'environ 56% du fer total se trouve sous une forme amorphe ou cristallisée non incluse dans un réseau silicaté, sous réserve que l'extraction soit complète. En effet, il se peut que l'extraction soit incomplète dans le cas de fortes concentrations en oxydes et oxyhydroxydes de fer de l'échantillon et dans ce cas la proportion de fer « non inclus dans le réseau » peut être sous-estimée. Pour vérifier l'efficacité de l'extraction, une étude minéralogique du résidu d'extraction CBD permettra de mettre en évidence les minéraux qui n'ont pas été attaqués lors de l'extraction au CBD.

De plus, les extractions sélectives montrent que la quasi totalité du fer non inclus dans un réseau silicaté se trouverait sous forme d'oxydes et oxyhydroxydes bien cristallisés. Il s'agit probablement de la goethite et de l'hématite, préalablement identifiés en diffraction des rayons X (DRX). Par contre, la totalité de l'aluminium se trouve inclus dans le réseau silicaté de la kaolinite.

La diffraction des rayons X réalisée sur le résidu de l'extraction CBD de l'argile latéritique brute (**figure II-7**) permet d'identifier des pics correspondant à la goethite et à l'hématite. Cela vient confirmer l'hypothèse d'une extraction incomplète des composés de fer de l'argile latéritique brute au CBD.

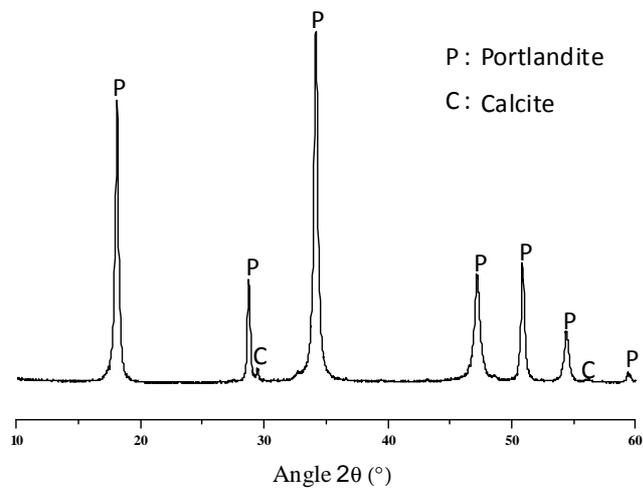


**Figure II. 7** : Diffactogramme du résidu de l'extraction CBD (Lat).

## II.1.13 Caractérisation de la chaux et de l'acide fulvique

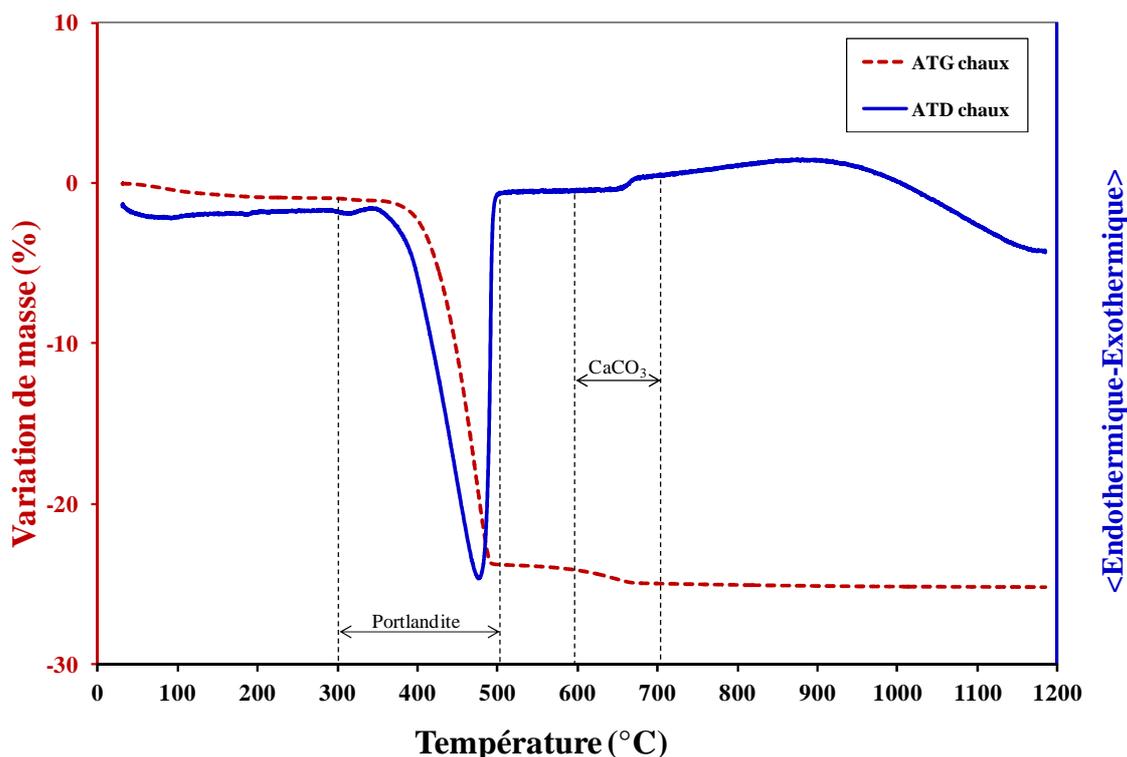
### II.1.13.1 Chaux

La chaux (notée CH) utilisée dans le cadre de ces travaux est de la chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) fournie par le laboratoire Merck. La diffraction des rayons X montre qu'elle est partiellement carbonatée.



**Figure II. 8** : Diffractogramme de la chaux.

En complément de la diffraction des rayons X, nous avons effectué une analyse thermique (ATD/ATG). Nous avons estimé qu'il y a environ 1% en masse de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) dans la chaux utilisée dans le cadre de cette étude.



**Figure II. 9** : Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de la chaux.

### II.1.13.2 Acide fulvique

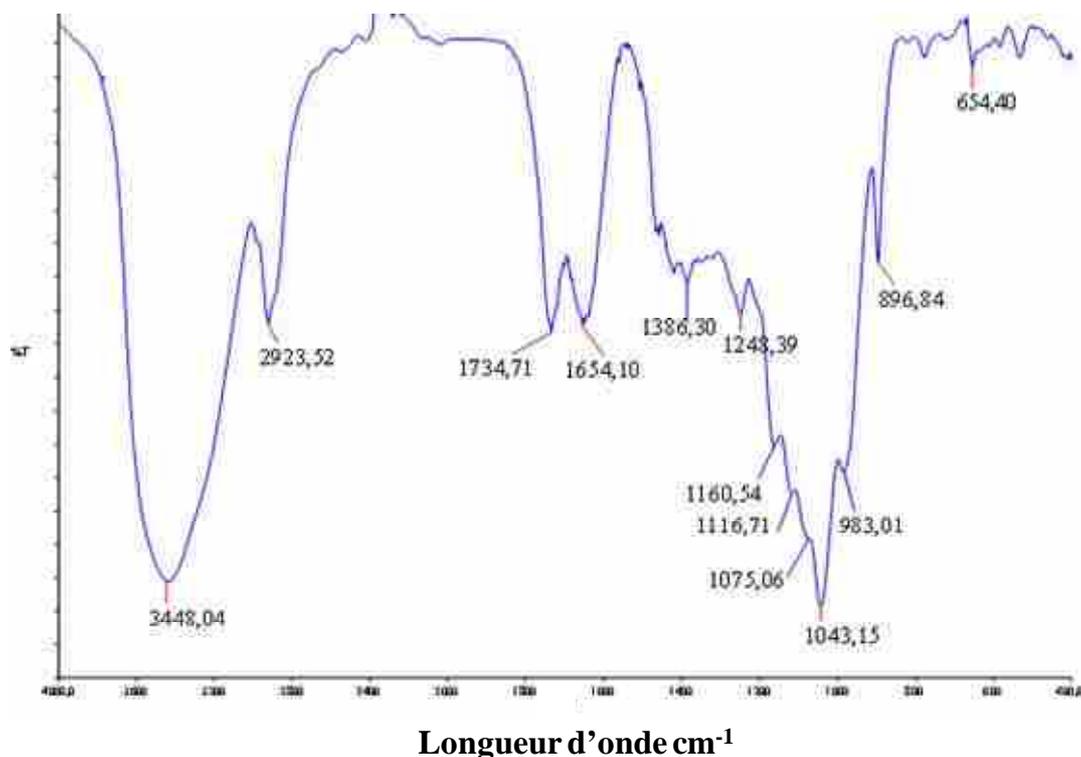
Dans cette étude nous avons utilisé un acide fulvique commercial (noté (AF)<sub>bv</sub>), qui est un produit naturel fourni par la société Bois Valor en France.

Une étude par spectroscopie infrarouge en mode transmission de (AF)<sub>bv</sub>, réalisée au LCSN (Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles) de l'Université de Limoges, montre une large bande vers 3450 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations OH des groupements phénol, alcool et carboxyle (**figure II. 10**). La bande située à 2923 cm<sup>-1</sup> correspond aux groupes alkyles CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Cette bande assez intense pourrait suggérer une présence importante de composés aliphatiques dans l'échantillon. La bande située à 1734 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux liaisons C=O des acides carboxyliques, des cétones, des aldéhydes et des esters. Le pic à 1654 cm<sup>-1</sup> quant à lui est attribuable aux liaisons C=C des cycles aromatiques substitués par des fonctions oxygénées. La bande située vers 1050 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration des liaisons C-O d'esters, d'éthers ou d'alcools présents par exemple dans les sucres. Il est important de noter que la présence des bandes à 1734 cm<sup>-1</sup> et 1654 cm<sup>-1</sup> laisse supposer que nous sommes en présence de mélanges (acides fulviques, acides humiques). En effet, elles sont généralement observées sur les spectres des acides humiques.

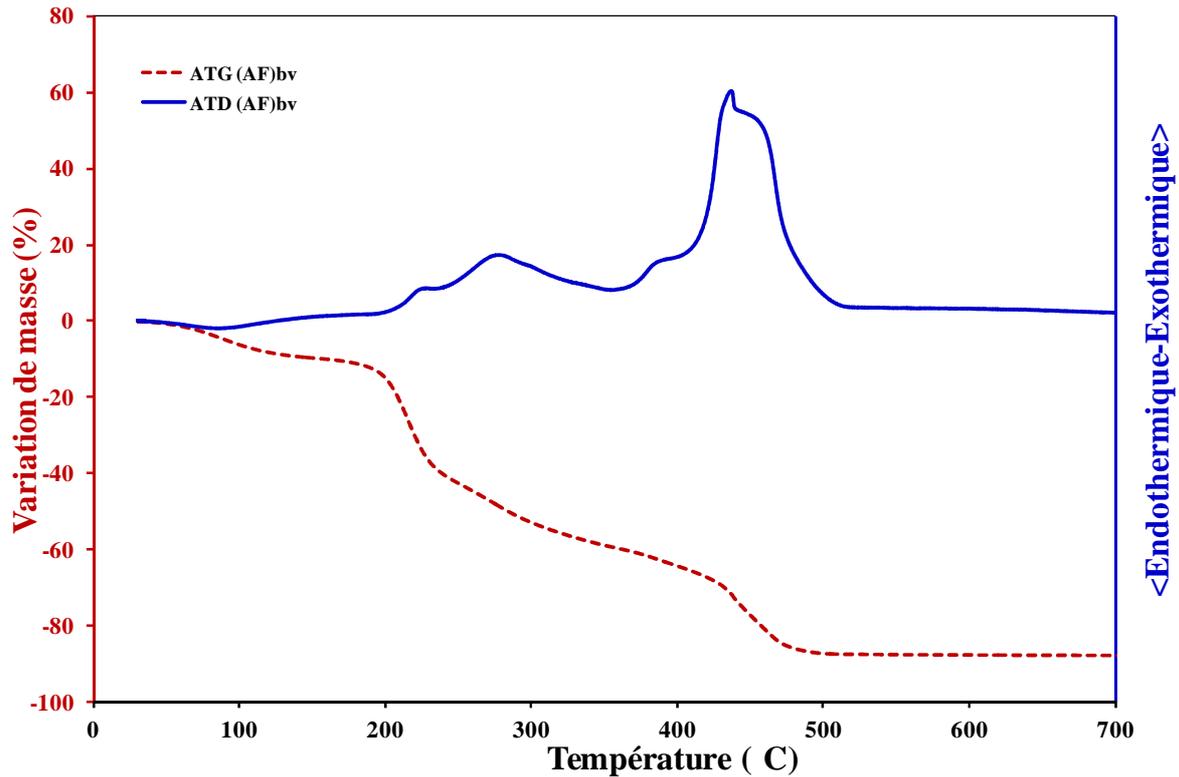
Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (**figure II. 11**) effectuées sur l'acide fulvique commercial indiquent que sa décomposition libère 79,5% de composés gazeux issus des matières organiques. L'allure de la courbe montre dans un premier temps un phénomène endothermique avec une perte de masse d'environ 10% entre 40°C et 120°C, correspondant à la déshydratation de l'échantillon. Il s'en suit une zone comprise entre 120 et 520 °C où nous observons deux phénomènes exothermiques :

- un premier pic situé entre 200°C et 310°C qui correspond à la dégradation des groupes carboxyliques et hydroxyles [76],
- un second pic situé entre 350°C et 520°C : selon Busnot et al. [76], il correspond à la décomposition de noyaux polyaromatiques.

Ces résultats sont en accord avec la constitution des AF qui contient des structures aromatiques et aliphatiques fortement substituées par des groupes fonctionnels.



**Figure II. 10** : Spectre infrarouge de l'acide fulvique commercial fourni par Bois Valor (AF)<sub>bv</sub>.



**Figure II. 11 :** Thermogrammes ATD – ATG de l'acide fulvique commercial fourni par Bois Valor (AF)<sub>bv</sub>.

## II.2 Protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques ».

Le protocole d'élaboration de ces matériaux « géomimétiques » [187] que nous avons mis au point au laboratoire, résumé sur la **figure II. 12**, se décrit comme suit : 80% en masse de l'argile a été mélangé avec un acide fulvique (valeur de  $\text{pH} < 2$ ). Après 24 heures de réaction sous agitation à 20°C, 20% en masse de chaux a été ajouté. Le mélange est maintenu sous agitation environ 30 minutes à 20°C, et le curage s'est fait pendant 18 jours à 60°C sous atmosphère saturée en eau. Par exemple, pour 50g d'argile latéritique brute, il est recommandé d'utiliser 115,5 mL d'une solution d'acide fulvique ( $V_{\text{AF}} = 97,5 \text{ mL}$  et  $V_{\text{eau}} = 18 \text{ mL}$ ) et 13g de chaux.

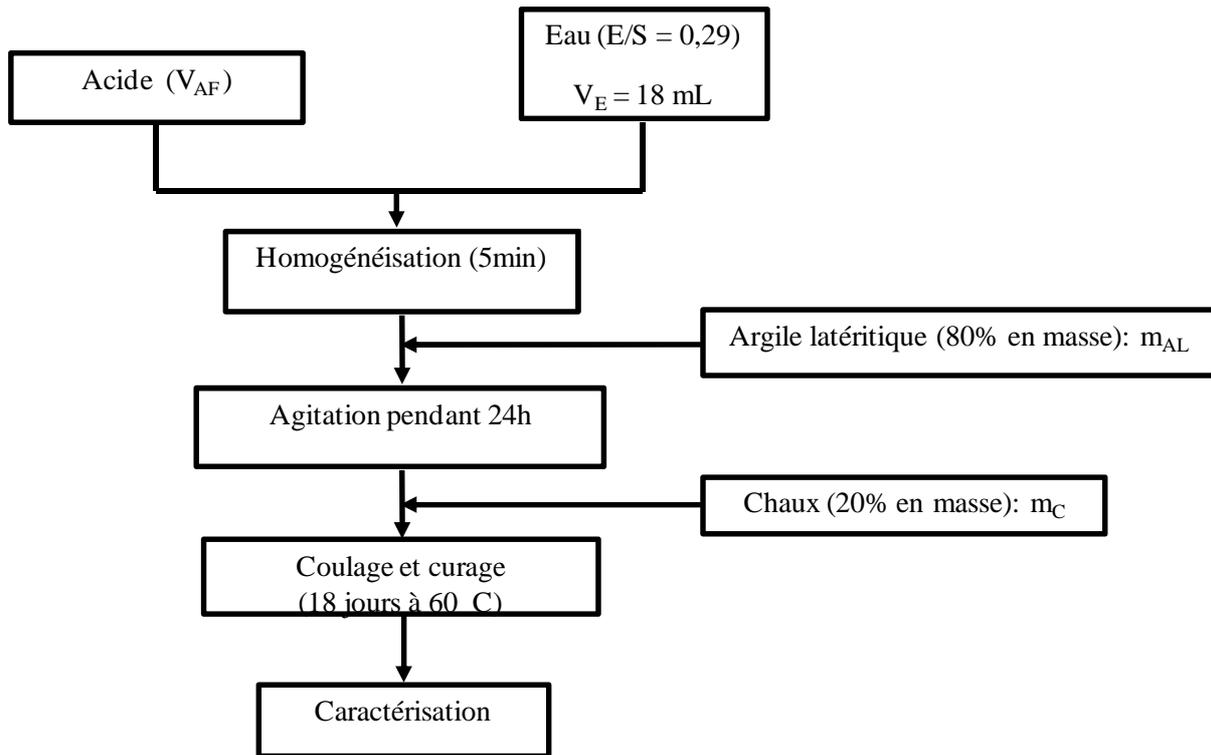


Figure II. 12 : Organigramme d'élaboration des matériaux « géomimétiques ».

## Conclusion

L'utilisation de différentes techniques a permis de caractériser les matières premières utilisées. L'argile latéritique est essentiellement composée de kaolinite, de quartz, de goethite et d'hématite. Elle contient environ 23,4% en masse de composés de fer dont 56% environ se trouve sous forme de particules libres ou à la surface des plaquettes de kaolinite. Le kaolin BIP est constitué principalement de kaolinite, de quartz et de composés micacés (illite ou muscovite).

L'hydroxyde de chaux utilisé contient environ 1% de carbonate, alors que l'acide fulvique commercial fourni par la société Bois Valor contient probablement une fraction d'acide humique.

## III Elaboration des matériaux « géomimétiques ».

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les différentes caractéristiques structurales et microstructurales des matériaux « géomimétiques » au moyen de différentes techniques (DRX, ATD/ATG, Rhéologie, MEB, RMN, Infrarouge etc.) de caractérisation des matériaux.

### III.1 Etude rhéologique des suspensions au cours de la consolidation.

#### III.1.1 Protocole et préparation des suspensions.

Le comportement rhéologique des suspensions en mode écoulement a été caractérisé en effectuant une rampe en contrainte imposée. Les mesures ont été effectuées sur des suspensions non pré-cisaillées afin de caractériser le seuil de contrainte des suspensions en relation avec l'état de structuration in situ. L'équation rhéologique  $\tau = f(\dot{\gamma})$  reliant le gradient de cisaillement,  $\dot{\gamma}$ , à la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , détermine les propriétés rhéologiques de la suspension.

Les suspensions ont été préparées selon le protocole décrit au chapitre II (**paragraphe II.2**), les mesures rhéologiques ont été réalisées à différentes étapes de l'élaboration des matériaux « géomimétiques », principalement :

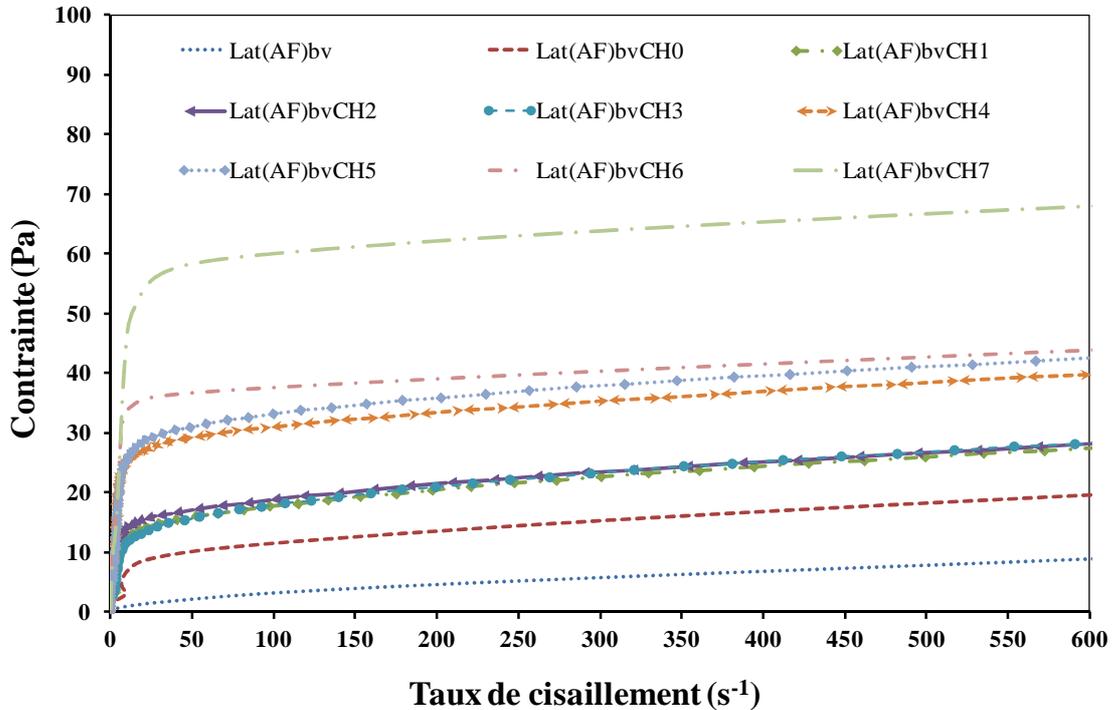
- Après 24 heures de réaction entre l'argile latéritique et l'acide fulvique commercial, l'échantillon est noté Lat(AF)<sub>bv</sub> ;
- Après neutralisation du milieu par ajout de chaux, l'échantillon est noté Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0 ;
- A chaque jour de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau.

Les échantillons sont notés Lat(AF)<sub>bv</sub>CH1, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH2,..... et Lat(AF)<sub>bv</sub>CHi respectivement pour le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, .....et i<sup>ème</sup> jour de curage.

#### III.1.2 Comportement rhéologique des suspensions.

Les suspensions présentent toutes un comportement de fluide rhéofluidifiant avec une contrainte seuil (**figure III. 1**). La contrainte seuil s'expliquerait par l'existence, au départ, d'une certaine structure ou d'une cohésion due aux forces interparticulaires dans la suspension. Cet effet résulte d'un équilibre entre les forces de friction, les forces

intermoléculaires attractives (Van Der Waals) et les forces répulsives d'origine électrostatique. Si nous considérons que nos suspensions sont concentrées (20,5 % vol de phase solide), il existe un réseau tridimensionnel d'interactions dans tout le volume. Le fluide présente alors un seuil de contrainte minimum,  $\tau_0$ , appelé également limite de plasticité, qui doit être appliqué pour briser le réseau et amorcer l'écoulement [171].



**Figure III. 1 :** Rhéogrammes des différentes suspensions (Lat(AF)<sub>bv</sub>CH<sub>i</sub>).

Le modèle d'Herschel-Bulckley a été utilisé pour modéliser les rhéogrammes obtenus dans cette étude. Son expression s'écrit :  $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$

Il permet d'obtenir les valeurs de la contrainte seuil ( $\tau_0$ ), de la consistance (k) et de l'indice d'écoulement (n). Les paramètres de simulation sont regroupés dans le **tableau III-1**.

Les observations que nous pouvons faire à la lecture du tableau III-1 sont les suivantes :

- l'indice d'écoulement, n, diminue de 0,59 à 0,35. Cette diminution de l'indice n traduit un éloignement du comportement des suspensions du comportement idéal Newtonien, pour lequel n = 1.

**Tableau III-1** : Paramètres de simulation obtenus à partir de la loi de Herschel-Bulckley.

	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Consistance k (Pa.s)	Indice d'écoulement n
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub></b>	0,02	0,20	0,59
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0</b>	1,10	0,86	0,51
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH1</b>	7,89	1,01	0,50
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH2</b>	9,28	1,78	0,36
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH3</b>	9,30	1,78	0,35
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH4</b>	19,54	2,14	0,35
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH5</b>	20,04	2,51	0,35
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH6</b>	24,66	2,33	0,35
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH7</b>	42,66	3,01	0,34

- la contrainte seuil,  $\tau_0$ , augmente de 0,02 Pa à 43 Pa et la consistance, k, croît de 0,2 Pa.s à 3,01 Pa.s. Cela traduit la formation d'un système cohésif qui renforce la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante au cisaillement. L'ajout de la chaux à la suspension modifie la charge superficielle des plaquettes d'argile. Les charges négatives portées en surface des particules d'argile et l'intensité des forces répulsives sont réduites, ce qui permet le rapprochement des particules les unes des autres pour former des agglomérats [103, 104]. Ces phénomènes pourraient être à l'origine de l'augmentation de la contrainte seuil dans les premiers instants de l'ajout de la chaux.

Par ailleurs, au fur et à mesure du processus de curage, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  sont susceptibles de réagir avec la kaolinite présente dans l'argile latéritique pour former de nouvelles phases. Ces phases pourraient être des précurseurs des phases liantes.

- le 7<sup>ème</sup> jour de curage apparaît comme le point de transition critique où la contrainte seuil a fortement augmenté ( $\tau_0 = 43$  Pa) et la consistance est d'environ 3 Pa.s. Après cette période de curage, l'échantillon a un comportement purement solide et ne peut pas être caractérisé par notre équipement rhéologique.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent au cours des sept premiers jours de curage dans nos suspensions et de mettre en évidence la formation probable de nouvelles phases, nous avons réalisé l'étude de nos échantillons à diverses échéances par la diffraction des rayons X et par des analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie.

## III.2 Etude minéralogique par diffraction des rayons X des échantillons Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH4, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH7, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH10 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

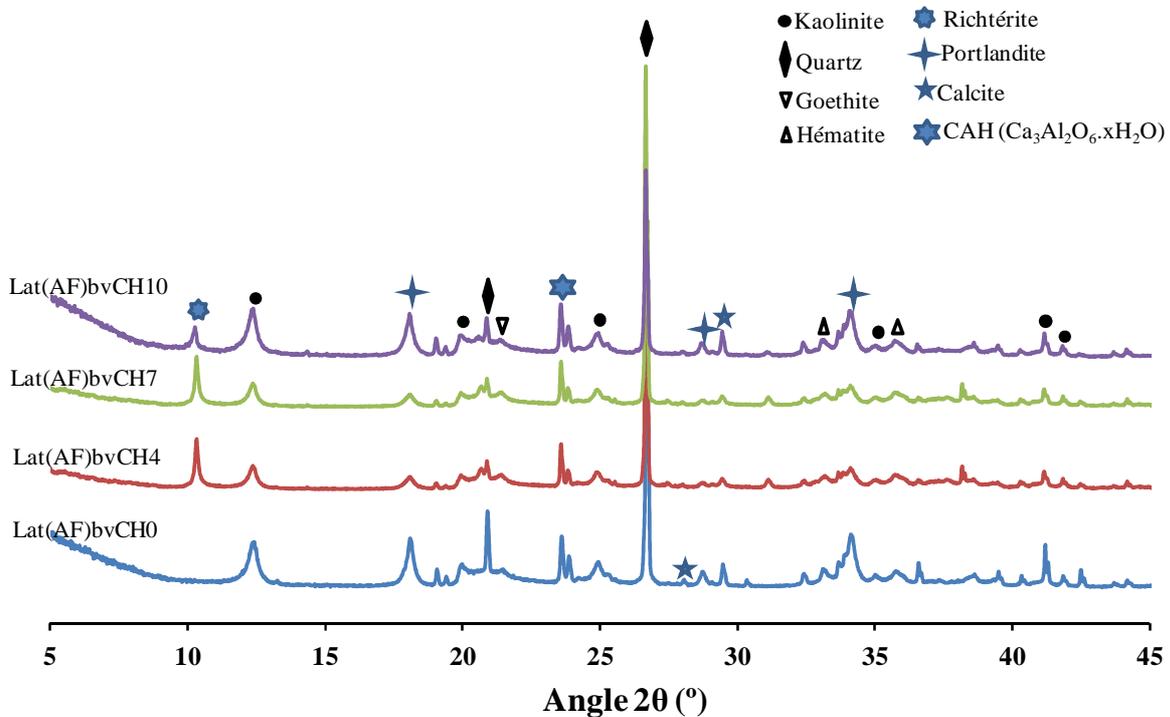
La diffraction des rayons X va nous permettre d'identifier les modifications minéralogiques telles que la formation ou la disparition de phases au cours du processus d'élaboration de nos matériaux. Avant leurs caractérisations, les échantillons Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH4, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH7 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH10 ont été figés dans de l'azote liquide, puis maintenus à -16°C pendant 72 heures et finalement lyophilisés. Les produits secs obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX).

La **figure III. 2** présente les diffractogrammes des échantillons laissés à 60°C sous atmosphère saturée en eau pendant 0, 4, 7 et 10 jours. Il est à noter l'apparition de nouvelles phases cristallines :

- la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>), due probablement à l'excès de chaux ajouté lors du processus d'élaboration des matériaux ;
- la calcite (CaCO<sub>3</sub>), qui provient de la carbonatation d'une partie de la chaux ;
- l'aluminate de calcium hydraté (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>), résultant des réactions pouzzolaniques entre les ions Ca<sup>2+</sup>, les ions aluminates et les ions OH<sup>-</sup>.
- la richtérite (K<sub>0,9</sub>Na<sub>1,6</sub>Ca<sub>0,5</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>), qui est une phase complexe, riche en cations Fe<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup>, eux-mêmes associés aux cations K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>. Cette phase, qui apparaît à partir du 4<sup>ème</sup> jour de curage à 60°C, semble être le produit des réactions de dissolution et précipitation impliquant des composés de fer ainsi que les particules d'argile sous des conditions acido-basiques.

Les richtérites sont des amphiboles (les amphiboles sont une famille de minéraux, silicates de fer, de calcium ou de magnésium) de structure monoclinique et présentant une forte teneur en sodium, une teneur modérée en calcium et une faible teneur en aluminium [188, 189]. La formule idéale est Na<sub>2</sub>Ca(Fe, Mg)<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, mais des substitutions peuvent avoir lieu au sein de la structure. Si le fer remplace le magnésium dans la structure de la matière minérale, le composé est appelé ferrichtérite. Si le fluor remplace l'hydroxyle, on parle de fluororichterite. Les cristaux de richtérite sont longs et prismatiques, les couleurs varient du marron, gris-brun, jaune à rose – rouge, ou vert pâle à vert foncé. La richtérite est stable jusqu'à 1030° ± 10°C, sous une pression totale de 1kbar. C'est un composé stable dont la décomposition se fait à des températures et pressions élevées. Par exemple, sous des

conditions entre 930°C à 50 bars et 970°C à 150 bars, la décomposition donne un mélange roedderite  $((Na, K)_2 (Mg, Fe)Si_{12}O_{30})$  + forstérite  $(Mg_2SiO_4)$  + diopside  $(CaMgSi_2O_6)$  + fonte + vapeur d'eau.

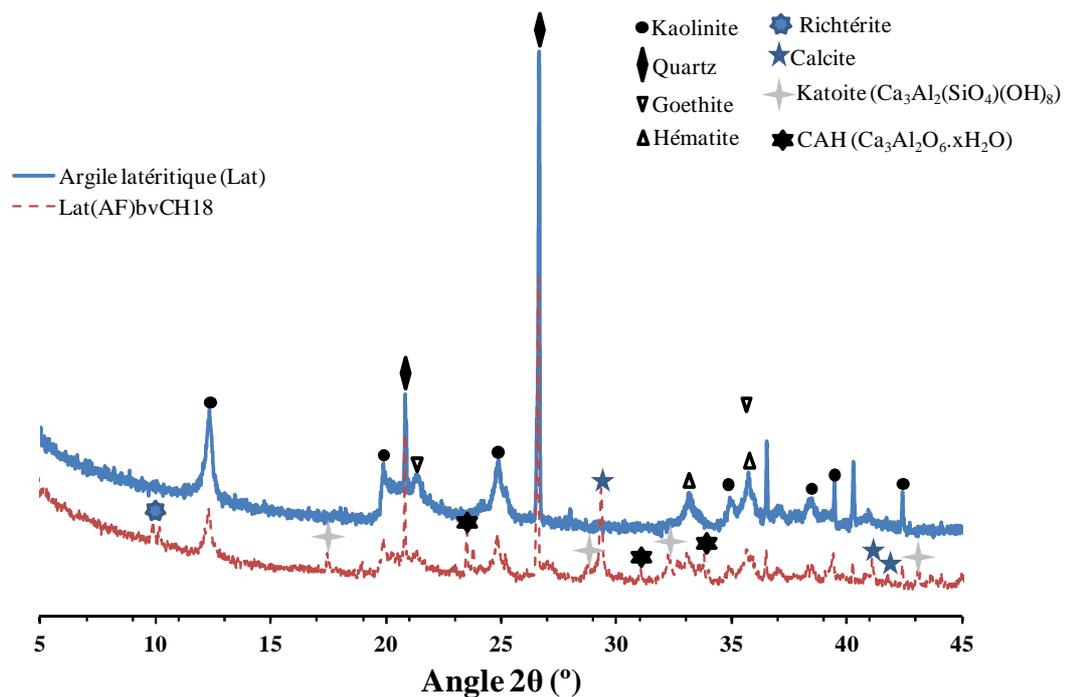


**Figure III. 2 :** Diffractogrammes des échantillons maintenus à 0, 4, 7 et 10 jours à 60°C.

Il faut noter la présence de raies entre  $2\theta = 19$  et  $20^\circ$ , que nous n'avons pas pu identifier. L'apparition de toutes ces nouvelles raies au cours des sept premiers jours de curage montre la formation de nouveaux composés cristallisés. Cela pourrait expliquer l'augmentation importante de la contrainte seuil observée lors de l'étude rhéologique des suspensions en fonction de la durée de curage à 60°C.

Après 18 jours de curage à 60°C, le matériau consolidé a été caractérisé par la diffraction des rayons X. La **figure III. 3** présente le diffractogramme du matériau consolidé comparé à celui de l'argile latéritique brute. Nous observons principalement les pics caractéristiques de la kaolinite, de la goethite, de l'hématite et du quartz. La richtérite, détectée à partir du 4<sup>ème</sup> jour de curage, est également présente dans le matériau après le 18<sup>ème</sup> jour de curage. Il en va de même pour l'aluminat de calcium hydraté  $C_3AH_6$  dont les pics de diffraction, de faible intensité, sont positionnés à  $2\theta = 23,58^\circ$  ;  $31,24^\circ$  et  $33,15^\circ$ . Une nouvelle phase est détectée avec des intensités faibles à  $2\theta = 17,56^\circ$  ;  $28,88^\circ$  et  $32,37^\circ$ . Il s'agit d'un hydrate silico-

aluminates calciques ( $C_3ASH_4$ ) de la forme  $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$  (fiche JCPDS No 00-038-0368). Ce nouveau composé est formé par la réaction pouzzolanique entre la chaux et les minéraux argileux. Toutes les phases hydratées contenant du calcium, du silicium et/ou de l'aluminium s'apparentent aux phases formées au cours de l'hydratation d'un ciment. Lors de la consolidation de ces matériaux, des fractions alumineuses et siliceuses issues de l'argile latéritique seraient dissoutes par action de la chaux puis précipitées sous forme de phases  $C_3ASH_4$  et  $C_3AH_6$  voire CSH (phases amorphes).



**Figure III. 3 :** Diffractogramme comparé de l'argile latéritique et du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

### III.3 Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique des échantillons figés et du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18

La diffraction des rayons X a permis d'identifier de nouvelles phases, telles que des hydrates alumino-calciques ( $C_3AH_6$ ), des hydrates silico-aluminates de calcium, voire des CSH et de la portlandite. Les analyses thermiques (ATD/ATG) vont nous permettre de mettre en évidence les transformations des différentes phases présentes, qu'elles soient amorphes ou cristallines.

Après une présentation des caractéristiques thermiques de l'argile latéritique, qui nous servira de référence, nous présenterons les caractéristiques thermiques des différents échantillons figés et celle du matériau consolidé obtenu après 18 jours de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau.

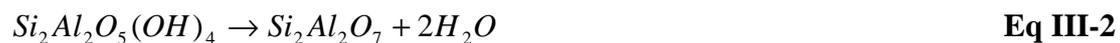
### III.3.1 Analyse thermique de l'argile latéritique.

La **figure III. 4** présente une analyse thermique différentielle (ATD) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG) de l'argile latéritique, réalisée sous air sec (débit 40 mL/min) entre la température ambiante et 1200°C avec une montée en température de 5°C/min. Le thermogramme présente quatre pics endothermiques et un pic exothermique, respectivement :

- **Entre 30-250°C**, un pic endothermique associé à une perte de masse de 1,05%. Ce pic caractérise le départ de l'eau physisorbée. Le départ de cette eau ne modifie pas la structure du matériau.
- **Entre 250 et 350°C**, nous observons un second pic endothermique qui correspond à la transformation de la goethite en hématite selon la réaction [190] :



- **Entre 350 et 550°C**, un pic endothermique intense avec une perte de masse d'environ 7,4% et un maximum à 500°C. Ce phénomène caractérise la déshydroxylation de la kaolinite. La déshydroxylation est due au départ des hydroxyles de la structure de la kaolinite sous forme d'eau et le composé ainsi obtenu, appelé métakaolinite, a une structure désorganisée. La réaction globale de déshydroxylation est la suivante [191] :



- **Vers 575°C**, un phénomène endothermique qui correspond à la transition du quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ )
- **Vers 953°C**, un phénomène exothermique est observé. Il correspond à la réorganisation structurale de la métakaolinite en une phase spinelle. La réaction est la suivante :



Nous avons effectué également une ATD/ATG couplée à la spectroscopie de masse (SM) afin d'analyser les différents gaz dégagés lors de l'analyse thermique de nos échantillons.

Sur le spectre de masse de l'argile latéritique (**figure III. 5**), nous ne notons aucun dégagement de CO<sub>2</sub>. Cela confirme l'absence de matière organique et/ ou de carbonate dans

l'argile de départ. Il faut noter que seule de l'eau ( $H_2O$ ) est dégagée au cours de l'analyse thermique de l'argile principalement entre  $0 - 170^\circ C$ ;  $200 - 350^\circ C$  et  $400 - 560^\circ C$  correspondant respectivement au départ de l'eau d'hydratation, à la déshydroxylation de la goethite et à la déshydroxylation de la kaolinite.

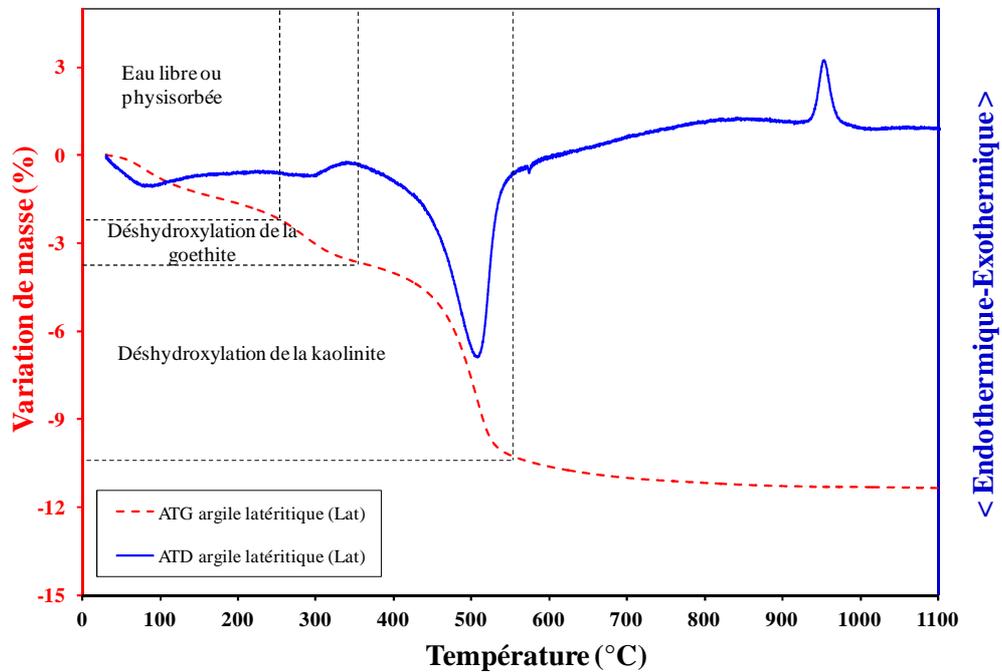


Figure III. 4 : Thermogramme ATD/ATG couplé de l'argile latéritique.

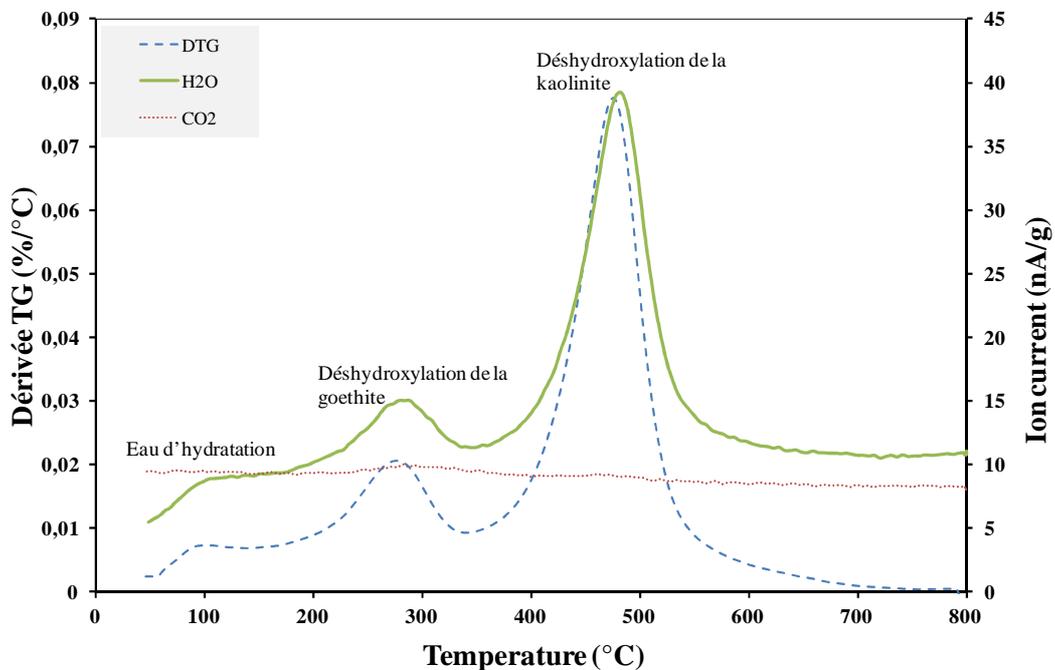


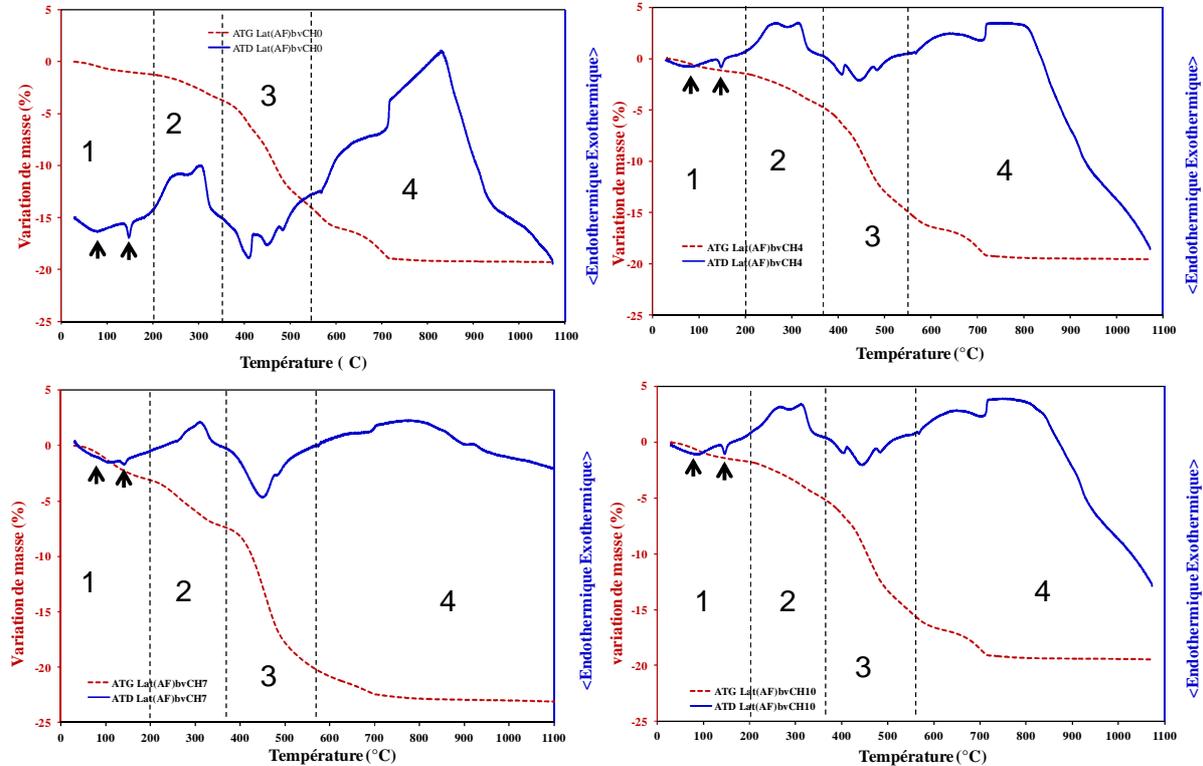
Figure III. 5 : Spectroscopie de masse de l'argile latéritique et signal dérivé de l'analyse thermogravimétrique.

### III.3.2 Analyse thermique des échantillons figés Lat(AF)<sub>bv</sub>CH0, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH4, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH7, Lat(AF)<sub>bv</sub>CH10.

Sur la **figure III. 6** se trouvent les différents thermogrammes des échantillons figés à 0, 4, 7 et 10 jours de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau. Nous observons quatre zones principales sur les différents thermogrammes.

- La **zone 1** située entre **30-200°C** comporte deux pics endothermiques alors qu'il n'y a qu'un pic dans le cas de l'argile latéritique brute. Cela pourrait suggérer la formation probable de nouvelles phases hydratées au cours de l'élaboration de nos matériaux. Selon la littérature [192, 193] l'apparition du second pic serait la signature des gels silico-calcique hydraté (CSH).
- La **zone 2 (200-390°C)**, comporte un ensemble de phénomènes qui pourraient être soit endothermiques ou exothermiques.
  - ✓ Si le phénomène est exothermique, il pourrait correspondre à la décomposition des complexes formés par la matière organique (acide fulvique) et les phases minérales présentes dans l'argile latéritique. Il est connu que les acides fulviques présentent une grande quantité de groupes fonctionnels qui peuvent fixer différents cations, principalement Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> et Si<sup>4+</sup>[70, 71] pour former des complexes. Ces cations peuvent être en solution ou à la surface des particules argileuses. Par conséquent, les complexes avec l'acide fulvique peuvent se former en solution ou à la surface des particules d'argile. Ces différentes réactions de complexation pourraient participer à la stabilisation de la structure du matériau, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la contrainte seuil observée lors de l'étude rhéologique de nos suspensions.
  - ✓ Si le phénomène est endothermique, il s'expliquerait par la décomposition de l'aluminate tricalcique hydraté (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) qui se décompose généralement dans la gamme de température 200-350°C.
- La **zone 3** située entre **390 – 530°C** montre des pics endothermiques. Ces phénomènes endothermiques seraient dus à la déshydroxylation de la chaux et de la kaolinite.
- Dans la **zone 4** nous observons trois phénomènes :
  - ✓ un premier phénomène endothermique vers 575°C qui caractérise la transition de phases du quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ),

- ✓ un second pic endothermique entre **600 et 750°C** correspondant à la décarbonatation d'une partie de la chaux ajoutée,
- ✓ l'atténuation très importante du pic de réorganisation structurale de la métakaolinite vers **950°C**.



**Figure III. 6 :** Thermogramme ATD/ATG couplé des échantillons figés à 0, 4, 7 et 10 de curage à 60°C.

### III.3.3 Analyse thermique du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18

La **figure III. 7** présente les analyses ATD/ATG couplées du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 obtenu après 18 jours de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau. Les thermogrammes montrent divers phénomènes.

- **Entre 30-250°C**, nous observons deux phénomènes endothermiques d'intensité faible avec une perte de masse d'environ de 4,3% dans le matériau consolidé. Cette perte de masse est plus importante que celle observée sur le thermogramme de l'argile latéritique (Lat). Cette augmentation de la perte de masse serait due à la décomposition de nouveaux composés hydratés tels que les CSH et CASH (C = CaO, S = SiO<sub>2</sub> et H = H<sub>2</sub>O), que nous avons observés en DRX. Selon plusieurs études [194-196], ces phases perdent leur eau d'hydratation dans cette plage de température.

- **entre 250 - 350°C**, apparaît un pic exothermique avec une perte de masse de 3,8%. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la nature exothermique de ce pic : il pourrait être dû à la décomposition de la matière organique, à la déshydratation de la ferrihydrite en hématite ou à l'oxydation de la matière organique [197, 198]. D'après la littérature [196, 199] le composé  $C_3AH_6$  détecté en diffraction des rayons X se décompose dans la gamme de température 200-350°C. Sa décomposition ( $C_3AH_6 \rightarrow C_{12}A_7H + CH$ ) est caractérisée par un phénomène endothermique qui pourrait être masqué dans le cas présent par le pic exothermique observé entre 250 et 350°C.
- **entre 350 – 550°C**, nous observons un pic endothermique qui correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et à la déshydratation de l'excès de chaux, ajouté lors de l'élaboration des échantillons.
- **entre 550 – 750°C**, une perte d'environ 3,2% en masse est enregistrée sur la courbe thermogravimétrique. Cela pourrait être dû à une décarbonation de la calcite ( $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ), qui est caractérisée par un phénomène endothermique vers 720°C sur le thermogramme ATD.
- **vers de 980°C**, le pic exothermique lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite observé dans l'argile latéritique brute disparaît dans le cas du matériau consolidé. Un tel phénomène a déjà été observé par Soro [200] lors de ses travaux. Ce dernier a attribué cette disparition à une diffusion des ions  $Fe^{3+}$  dans la métakaolinite lors de sa réorganisation structurale à partir de nodules ferriques déposés sur les plaquettes de kaolinite. Tout cela nous amène à suggérer une redistribution des particules des composés ferriques au cours du processus de consolidation de ces matériaux.

Les spectres de masse (SM) du matériau consolidé  $Lat(AF)_{bv}CH18$  (**figure III. 8**) montrent des dégagements d'eau et de gaz carbonique ( $CO_2$ ).

Au fur et à mesure de l'élévation de la température nous observons un dégagement de  $CO_2$  dans plusieurs plages de température :

- **entre 200 – 350°C**, le dégagement de gaz carbonique serait dû à la dégradation des groupements carboxyliques, hydroxyles et aliphatiques de l'acide fulvique [76],
- **entre 350 – 550°C**, le gaz carbonique dégagé proviendrait de la décomposition de noyaux polyaromatiques de l'acide fulvique [76],

- **entre 600 - 700°C** le dégagement de CO<sub>2</sub> est dû à la décarbonation de la calcite (phase détectée en DRX). Cela pourrait expliquer la perte de masse observée dans cette gamme de température en ATD/ATG couplée.

L'eau est libérée dans différentes gammes de température :

- **entre la température ambiante et 200°C**, l'eau dégagée proviendrait de l'eau « libre » ou physisorbée et de l'eau d'hydratation des CSH,
- **entre 200 – 350°C**, l'eau dégagée provient de la déshydratation des CASH et CAH et la dégradation des groupements carboxyliques, hydroxyles et aliphatiques de l'acide fulvique,
- **entre 350 – 550°C**, le dégagement de l'eau est dû à l'action combinée de la décomposition des noyaux polyaromatiques de l'AF, de la déshydroxylation de la kaolinite et de déshydratation de la chaux.

Les observations faites en SM complètent les phénomènes observés en analyse thermique (ATD/ATG) et en diffraction des rayons X (DRX).

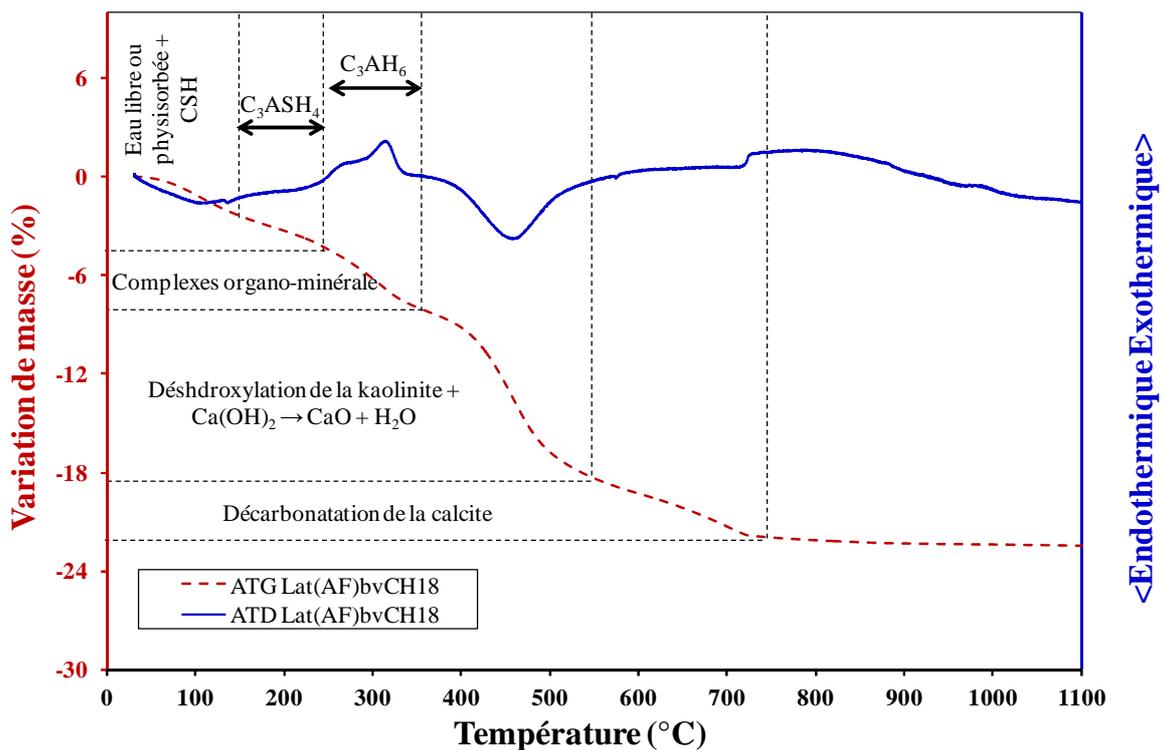
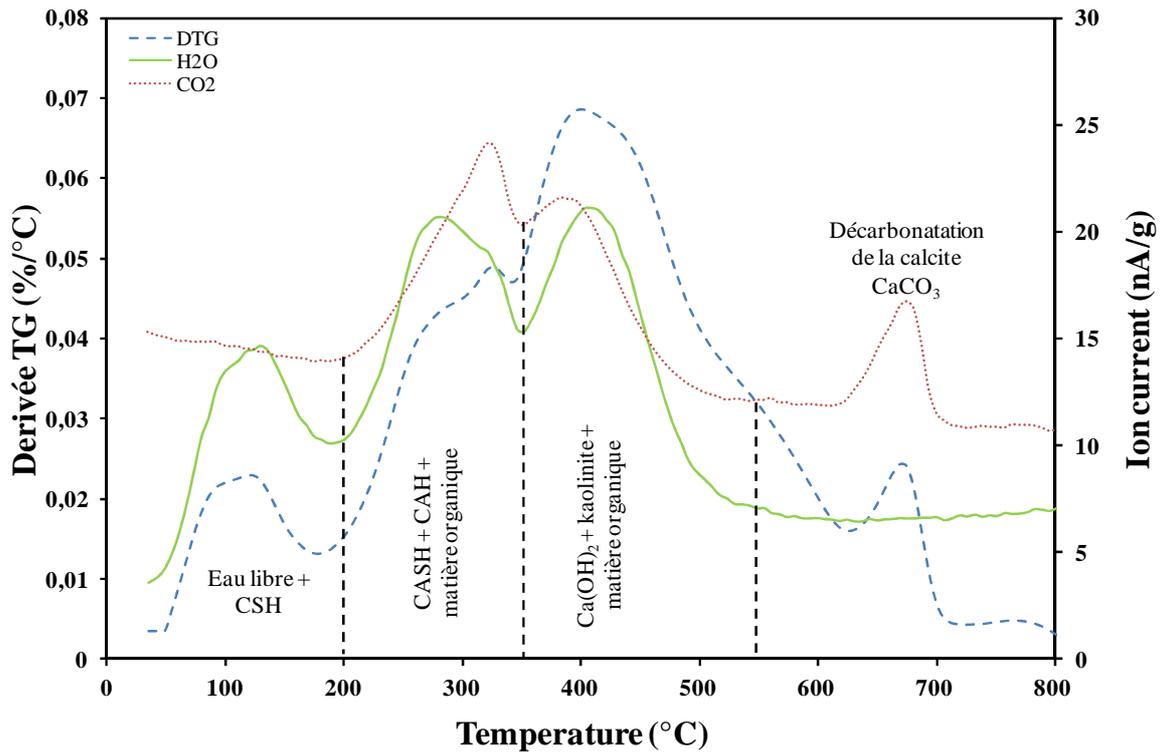


Figure III. 7 : Thermogramme ATD/ATG couplé du matériau consolidé « géomimétique ».



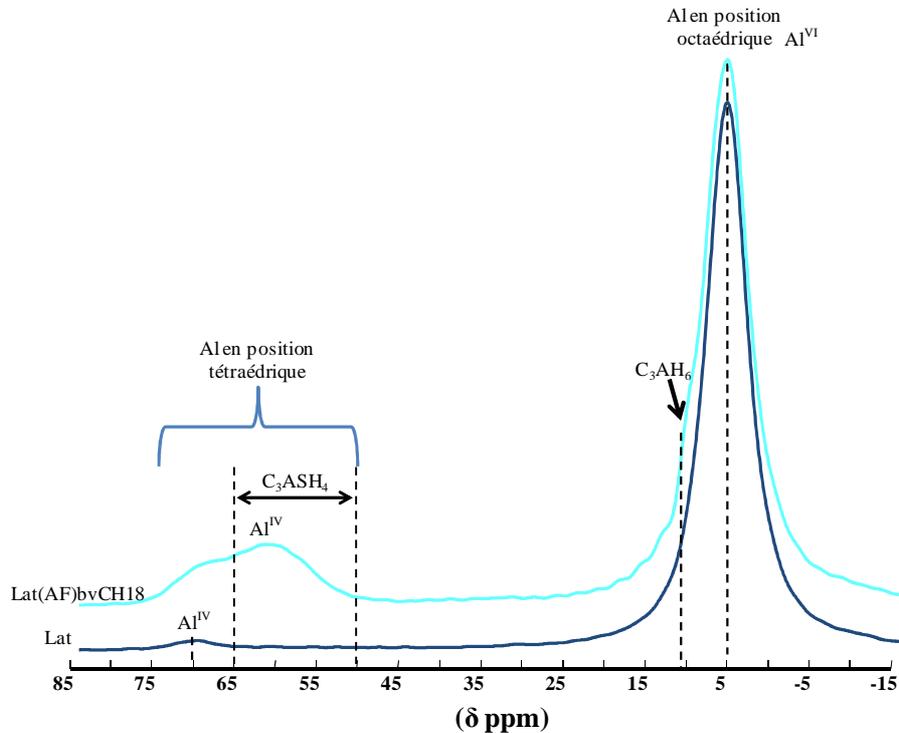
**Figure III. 8 :** Spectroscopie de masse du matériau consolidé « géomimétique » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et signal dérivé de l'analyse thermogravimétrique.

En résumé de l'étude rhéologique, de diffraction des rayons X et d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique : il semblerait que la consolidation dans les premiers instants soit liée à la réaction entre les substances humiques et l'argile. Nous pouvons également retenir l'apparition de nouvelles phases ( $C_3ASH_4$ ,  $C_3AH_6$ , voire CSH et richtérite  $K_{0,9}Na_{1,6}Ca_{0,5}Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ) lors de l'ajout de la chaux. Les composés  $C_3AH_6$ ,  $C_3ASH_4$  et voire CSH, sont des phases ayant des propriétés liantes qui s'apparentent à celles obtenues lors de l'hydratation du ciment. L'ATD/ATG a mis en évidence une disparition du pic de réorganisation de la métakaolinite. Cela serait dû à une possible migration des nodules ferriques au cours du processus de consolidation.

### III.4 Caractérisation des échantillons par RMN du solide.

La **figure III. 9** présente les spectres RMN  $^{27}Al$  de l'argile latéritique brute et du matériau consolidé. Ces spectres ont été enregistrés à une fréquence de 195 MHz en rotation à l'angle magique avec une vitesse de rotation de 60 KHz. Le spectre de l'argile latéritique met en

évidence un signal intense centré à 5 ppm, caractéristique de l'aluminium en site octaédrique ( $Al^{VI}$ ) dans les minéraux argileux et un signal de faible intensité à 70 ppm qui correspond à l'aluminium en site tétraédrique ( $Al^{IV}$ ), résultant d'une substitution d'un atome de silicium par de l'aluminium dans la couche de tétraèdres.



**Figure III. 9 :** Spectres RMN  $^{27}Al$  de l'argile latéritique et du matériau consolidé « géomimétique » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

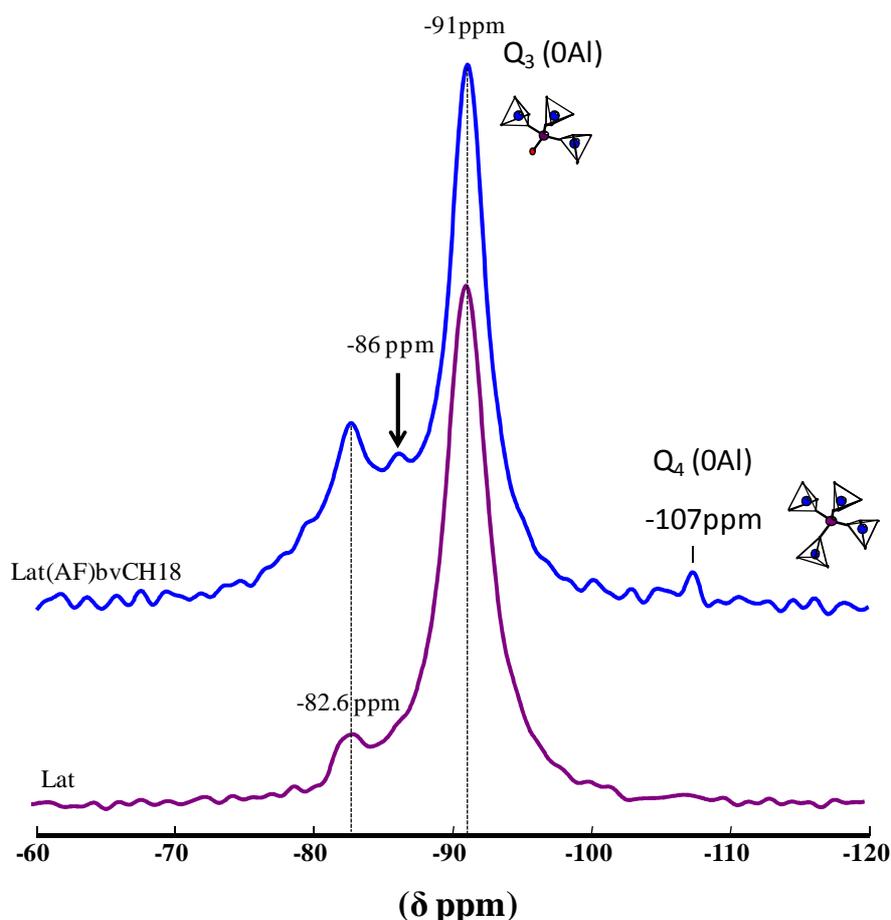
Par ailleurs, le spectre du matériau consolidé (Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18) après traitement à l'acide et à la chaux puis maintenu à 60°C pendant 18 jours sous atmosphère saturée en eau montre l'apparition d'un épaulement vers 10,5 ppm et de deux signaux larges centrés entre 60 et 70 ppm. Ces différents changements montrent la présence de nouveaux composés au sein du matériau consolidé. Le pic à 10,5 ppm serait très certainement dû à une phase hydratée. Lors de l'étude par diffraction des rayons X, nous avons observé l'apparition d'un aluminat tricalcique hydraté ( $C_3AH_6$ ) qui, d'après la littérature [122, 131, 201], présente un signal à 12,4 ppm. La différence de valeur du déplacement chimique observée pourrait être le fait de l'interaction avec les autres phases. Par conséquent, il serait possible que le pic apparu à 10,5 ppm soit la signature de l'aluminat tricalcique ( $C_3AH_6$ ).

D'après Faucon et al.[202], un atome d'aluminium en position tétraédrique au sein d'un silicate de calcium hydraté (CSH) présente généralement un signal entre 65 et 75 ppm. Cela pourrait expliquer les signaux observés dans le matériau consolidé dans le cadre de notre

étude et attesterait de la formation probable d'un silicate de calcium et d'aluminium hydraté ( $C_3ASH_4$ ) au sein du matériau consolidé avec une substitution du silicium par l'aluminium. Il pourrait s'agir de la katoite, identifiée par DRX (**figure III-3**).

La **figure III. 10** présente les spectres RMN  $^{29}Si$  de l'argile latéritique et du matériau consolidé ( $Lat(AF)_{bv}CH18$ ). Notons que l'atome de silicium se trouve toujours en coordinance tétraédrique. Toutefois, selon le degré de connectivité des tétraèdres de silicium, la position du signal varie [203]. Les unités silicatés sont notées  $Q_n$ , où Q représente un atome de silicium au centre d'un tétraèdre et n son degré de connectivité à d'autres tétraèdres. Lorsqu'un tétraèdre de silicium est connecté à un octaèdre ou un tétraèdre d'aluminium, nous le noterons  $Q_n(mAl)$ , avec n et m = 0, 1, 2, 3 ou 4, m étant le nombre de sites d'aluminium connecté au silicium.

Sur le spectre RMN de l'argile latéritique nous observons deux signaux situés à -82,6 et -91 ppm. Le signal situé à -91 ppm correspond au silicium  $Q_3$  présent dans la couche tétraédrique de la kaolinite, celui à -82,6 ppm peut être attribué soit à un site  $Q_2(0Al)$  soit un site  $Q_2(1Al)$ .



**Figure III. 10** : Spectres RMN  $^{29}Si$  de l'argile latéritique et du matériau consolidé  $Lat(AF)_{bv}CH18$ .

Le spectre du matériau consolidé fait apparaître deux nouveaux signaux à -86 et -107 ppm. Ce dernier peut être attribué à du quartz alors que le signal à -86 ppm pourrait correspondre à un site  $Q_2(1Al)$ . L'apparition de ce nouveau signal indiquerait la formation probable d'une phase silicatée avec des substitutions de silicium par l'aluminium au sein de la structure du composé hydraté. Cette observation est en accord avec le résultat précédent issu de la RMN  $^{27}Al$  montrant l'apparition de deux signaux caractéristiques de l'aluminium en site tétraédrique.

### **III.5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.**

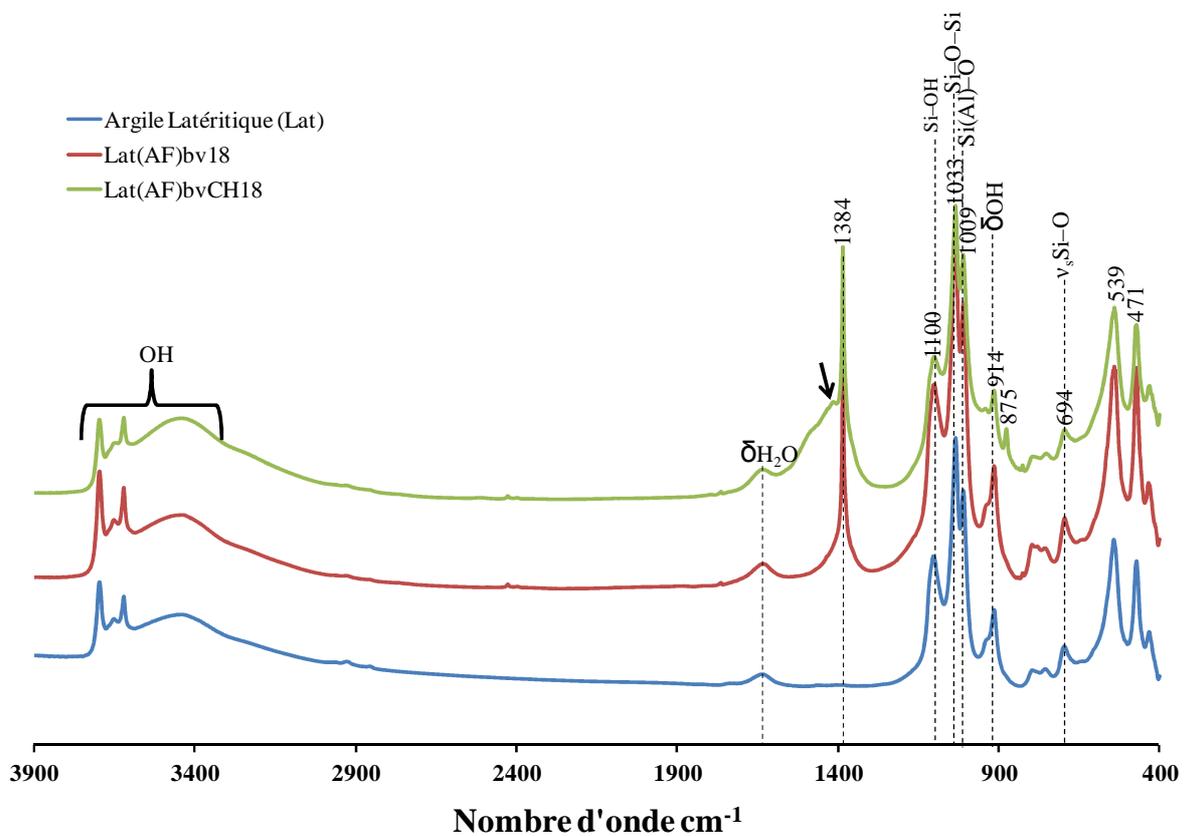
La **figure III. 11** présente le spectre infrarouge IRTF de l'argile latéritique (Lat) comparé à ceux des échantillons Lat(AF)<sub>bv</sub>18 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. 2 mg de chaque échantillon est broyé dans un mortier avec 200 mg du bromure de potassium (KBr) puis mis sous forme de pastille avant analyse. Sur le spectre de l'échantillon Lat, nous observons la présence des bandes de vibration suivantes :

- une bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongation des liaisons Si – OH,
- une bande à  $1033\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations de valence des liaisons Si – O – Si,
- une bande à  $1009\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations asymétriques des liaisons Si(Al)-O,
- une bande située à  $914\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation des groupements hydroxyle.

Les bandes à  $471\text{ cm}^{-1}$  et  $539\text{ cm}^{-1}$  sont soit dues aux vibrations de déformations des liaisons Si – O, soit dues aux vibrations des liaisons Fe – O [35]. Les bandes situées entre  $3400$  et  $3900\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence des hydroxyles de  $Al_2OH$ .

Les spectres infrarouge (IR) des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>18 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 montrent globalement les mêmes bandes de vibration que celles observées dans l'argile latéritique brute. Cependant, il faut noter l'apparition d'une nouvelle bande intense à  $1384\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  pour le matériau qui a été consolidé avec de la chaux. Hongbo et al. [204]. ont observé l'apparition d'une nouvelle bande forte et pointue à  $1384\text{ cm}^{-1}$  lors de leurs études par spectroscopie infrarouge des complexes d'acides fulviques à la surface de trois composés de fer à savoir l'hématite, la goethite et l'akaganeite. Selon ces derniers, la présence de cette bande indique qu'une partie de l'acide carboxylique a été déprotonée par

échange de ligand avec des composés à la surface des oxydes de fer. Leurs résultats sont en concordance avec ceux de Gu et al. [158] qui ont observé l'apparition d'une forte bande d'absorption vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  lorsque les acides fulviques interagissent avec les atomes de fer pour former des complexes fer-fulvates. Ainsi, ces auteurs associent la formation de ces complexes par des échanges de ligands impliquant les groupes fonctionnels carboxyliques des acides fulviques avec les oxydes de fer. Raul et al. [205] ont aussi fait les mêmes observations en comparant les spectres infrarouges (IR) des acides humiques seuls à ceux des complexes formés avec la kaolinite et l'illite. La présence de cette bande indiquerait alors la formation de complexes organo-ferriques et/ou organo-argileux au cours du processus de consolidation de ces matériaux.



**Figure III. 11** : Spectre infrarouge comparé de l'argile latéritique, de Lat(AF)<sub>bv</sub>18 et du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

### III.6 Caractérisation microstructurale du matériau consolidé « géomimétique » (Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

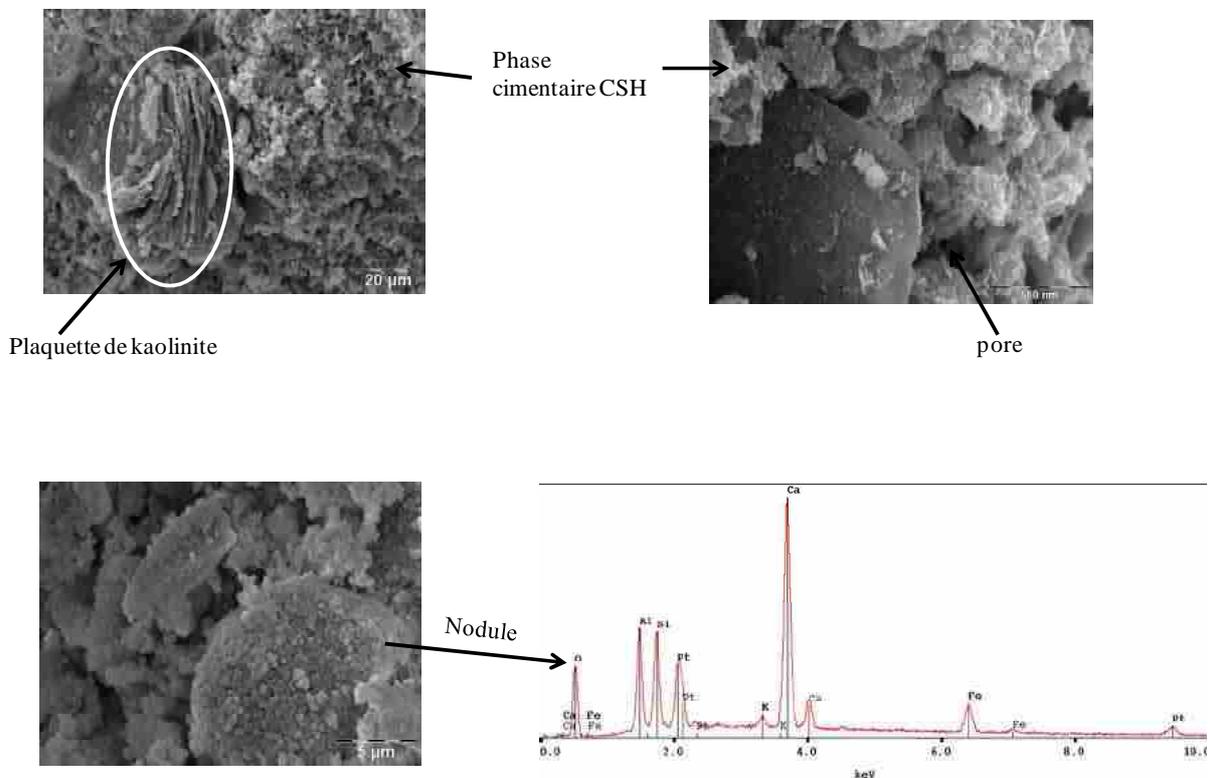
Les différentes techniques d'analyse (ATD/ATG, DRX, RMN) ont permis de mettre évidence l'apparition de nouvelles phases (CSH, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>ASH<sub>4</sub> et la richtérite) au cours du processus

de consolidation des matériaux. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous allons essayer d'observer l'effet des différents traitements (acido-basique) sur la morphologie des particules de kaolinite et obtenir des informations supplémentaires qui pourront nous aider à l'identification des modifications observées par analyses minéralogiques.

Les observations ont été réalisées sur des fractures du matériau consolidé « géomimétique ».

La **figure III. 12** montre la microstructure du matériau « géomimétique ». Nous observons :

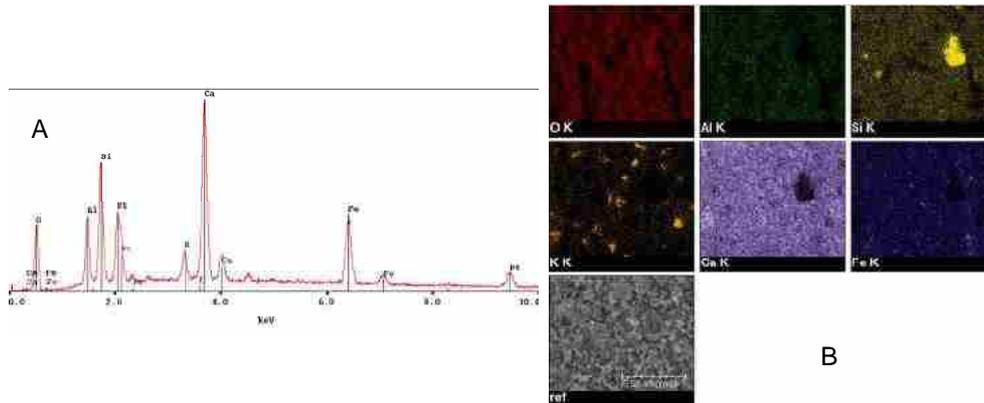
- des plaquettes de kaolinite enrobées dans la phase cimentaire obtenue par réaction pouzzolanique au cours du processus et la présence de pores au sein du matériau,
- la présence de nodule dont une analyse EDS a mis en évidence la présence d'une grande quantité de calcium.



**Figure III. 12** : Image MEB du matériau « géomimétique » consolidé (Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18) et spectre EDS ponctuel sur des nodules.

La **figure III. 13** présente une analyse EDS globale et une cartographie EDS du matériau consolidé. Il ressort de l'étude EDS que le matériau est constitué essentiellement de Ca, Si, O, Al, Fe, K. Ceci est en accord avec la composition des différentes phases détectées lors de la caractérisation minéralogique de ce matériau. Par ailleurs, la cartographie EDS montre une répartition homogène du calcium sur toute la surface du matériau élaboré. Cela montre que les

phases de types cimentaires recouvrent la totalité de l'échantillon. La présence de ces phases entraîne une cimentation des différents constituants du matériau.



**Figure III. 13** : Analyse EDS globale (A) et cartographie EDS (B) du matériau consolidé.

En résumé, la RMN de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$  a permis de montrer la présence d'un aluminat tricalcique hydraté et d'un hydrate silico-aluminat calcique au sein du matériau consolidé. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de DRX et d'ATD/ATG. A l'aide de l'infrarouge (IR) nous avons pu observer la formation de complexes organo-ferrique et/ou organo-argileux au cours du processus de consolidation du matériau. L'observation MEB a mis en évidence la présence d'un silicate de calcium hydraté (CSH) à la surface des particules d'argiles.

### III.7 Caractérisation par spectroscopie Mössbauer du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

L'analyse thermique différentielle a montré la disparition du pic de réorganisation structurale de la « métakaolinite ». Selon Soro [200], cette disparition serait l'effet d'une éventuelle diffusion des particules de fer des nodules ferriques vers la métakaolinite. Cette diffusion devrait s'accompagner d'une modification de l'environnement des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . La spectroscopie Mössbauer, très sensible à la symétrie des sites occupés par les atomes de fer, a été utilisée pour mettre en évidence une éventuelle évolution de l'environnement du fer.

Les échantillons ont été étudiés en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de Rhodium) à température ambiante. L'échantillon devrait contenir en moyenne entre 5 et 10 mg de fer par  $\text{cm}^2$ . Pour ces

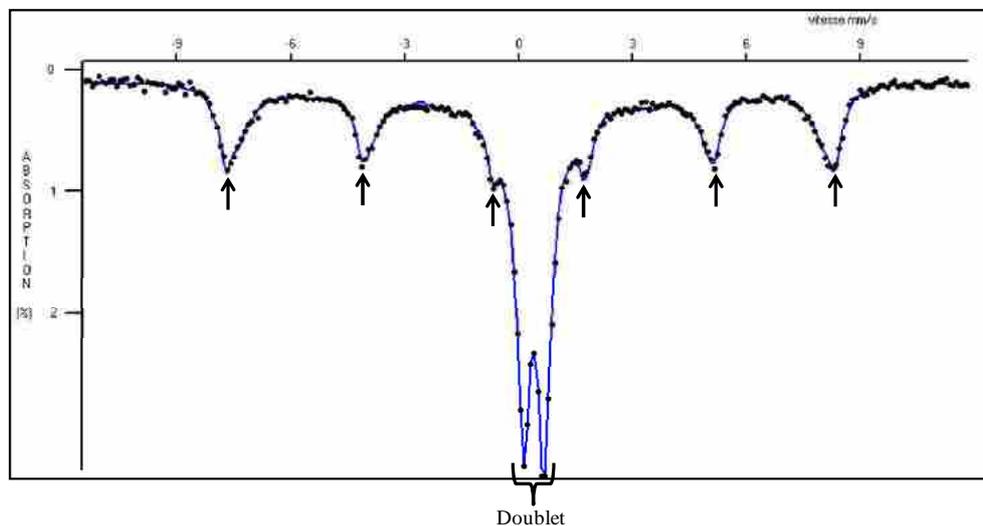
concentrations, les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Les spectres ont été enregistrés à 293 K.

La **figure III. 14** présente le spectre Mössbauer à grandes vitesses ( $-11 < v < +11$  mm/s) réalisé à 293K de l'argile latéritique brute (Lat). Les paramètres hyperfins sont regroupés dans le **tableau III-2**. L'analyse des résultats montre la présence :

- d'un sextuplet caractéristique d'un composé de fer magnétiquement ordonné dont les paramètres hyperfins permettent de penser à la signature d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) au sein de l'argile latéritique.
- d'un doublet caractéristique du fer trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en substitution dans le réseau silico-alumineux (fer structural). La valeur de la largeur de raies et la dissymétrie semblent montrer que cette signature doit être liée à l'existence de plusieurs contributions.

Afin d'étudier de façon plus pertinente et plus précise ce doublet quadrupolaire, une étude à petites vitesses ( $-4 < v < +4$  mm/s) (**figure III. 15**) a été réalisée. Cette étude a permis de montrer que la forme dissymétrique du doublet quadrupolaire observé résulterait de deux composants paramagnétiques qui sont les signatures de deux sites de fer trivalent en symétrie octaédriques dont les paramètres hyperfins sont reportés dans le **tableau III-3**.

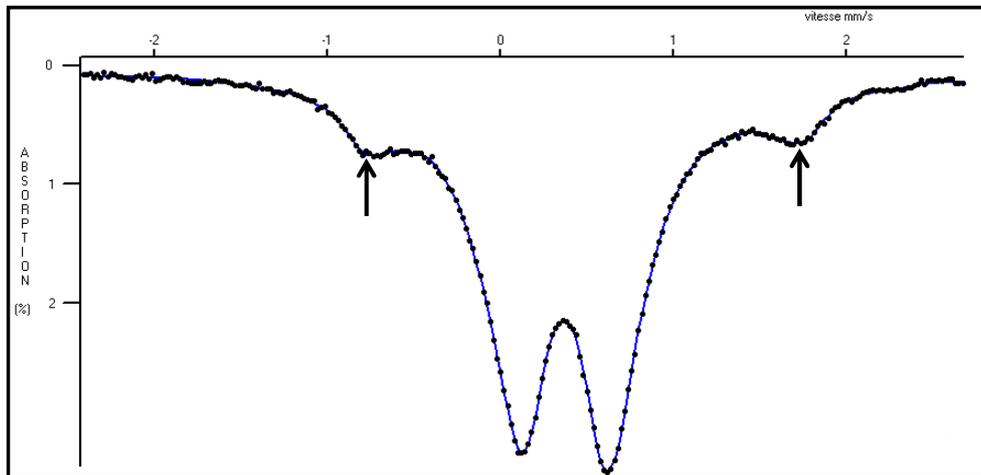
De plus, cet affinement semble montrer la présence d'une très faible quantité (<5%) de fer divalent en plus des deux composants de fer trivalent.



**Figure III. 14** : Spectre Mössbauer à grandes vitesses de l'argile latéritique.

**Tableau III-2 :** Paramètres hyperfins des divers sites de fer dans l'argile latéritique déterminés à grandes vitesses.

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\varepsilon$ (mm/s)	H(T)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%	site
1	0.336	-	-0.109	49	0.35	$\approx 30$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	0.362	0.549	-	-	0.30	$\approx 70$	Fe <sup>3+</sup> [Oh]



**Figure III. 15 :** Spectre Mössbauer à petites vitesses de l'argile latéritique.

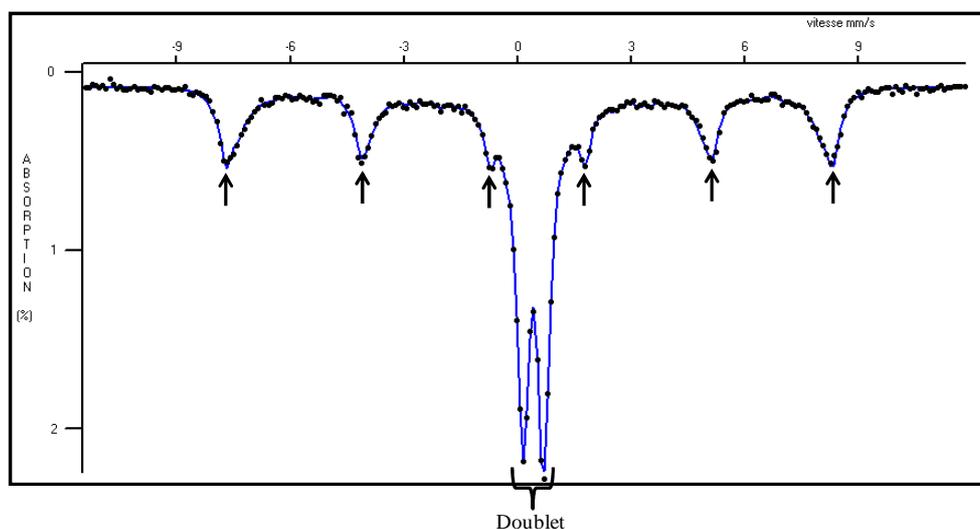
**Tableau III-3 :** Paramètres hyperfins des différents composés de fer dans l'argile latéritique déterminés à petites vitesses.

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%*	site
1	0.356	0.695	0.30	$\approx 60$	Fe <sup>3+</sup>
2	0.379	0.508	0.25	$\approx 35$	Fe <sup>3+</sup>
3	1.00	2.4	0.30	$\approx 5$	Fe <sup>2+</sup>

%\* : ce pourcentage représente le pourcentage des diverses contributions sans tenir compte des composantes liées au sextuplet.

Le spectre Mössbauer à grandes vitesses (**figure III. 16**) ainsi que les valeurs des paramètres hyperfins (**tableau III-4**) du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 obtenu après 18 jours de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau ne montrent aucune modification par rapport à l'argile latéritique brute dans la limite de détection de la technique. Comme précédemment, une étude à petites vitesses a été entreprise afin de préciser les diverses contributions liées au doublet quadrupolaire. Ainsi cette étude à petites vitesses semble indiquer une légère modification des contributions des divers sites (**tableau III-5**). Ces résultats montrent une légère réduction du

fer trivalent qui se traduit par une augmentation du fer divalent lors du traitement chimique soumis à la latérite brute. De plus, il est à noter que c'est le fer correspondant à la distribution DIS2 qui semble disparaître au profit de celui de la DIS1 et de l'apparition de fer divalent.



**Figure III. 16 :** Spectre Mössbauer à grande vitesse du matériau « géomimétique » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

**Tableau III-4 :** Paramètres hyperfins des sites de fer dans le matériau « géomimétique » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 déterminés à grandes vitesses.

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H(T)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%	site
1	0.368	-	-0.098	49	0.35	≈ 30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	0.365	0.56	-	-	0.30	≈ 70	Fe <sup>3+</sup> [Oh]

**Tableau III-5 :** Paramètres hyperfins des différents composés de fer dans le matériau « géomimétique » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 déterminés à petites vitesses.

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%*	site
1	0.356	0.68	0.30	≈ 67	Fe <sup>3+</sup>
2	0.38	0.52	0.25	≈ 25	Fe <sup>3+</sup>
3	1.00	2.4	0.30	≈ 8	Fe <sup>2+</sup>

%\* : ce % représente le % des diverses contributions sans tenir compte des composantes liées au sextuplet.

## Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation des échantillons nous ont permis de suivre l'évolution de nos matériaux au cours du processus de consolidation.

L'étude rhéologique a permis de montrer que le 7<sup>ème</sup> jour de curage à 60°C marque le point de transition du comportement rhéofluidifiant des suspensions à un comportement purement solide.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) révèlent l'apparition de nouvelles phases ayant des propriétés liantes ( $C_3AH_6$ ,  $C_3ASH_4$ , voire CSH et la richtérite) lors de la consolidation des matériaux « géomimétiques ». Grâce à l'ATD/ATG couplée, il a été observé la disparition du pic exothermique caractérisant la réorganisation structurale de la métakaolinite. Un tel phénomène serait dû à une probable diffusion des nodules ferriques pendant le processus de consolidation. Cette migration des ions  $Fe^{3+}$  a été confirmée par une étude en spectroscopie Mössbauer qui a montré une légère modification des contributions des divers sites du fer dans le matériau consolidé.

Par résonance magnétique nucléaire du solide de  $^{27}Al$  et  $^{29}Si$ , nous avons observé la présence d'un aluminat tricalcique hydraté et d'un hydrate silico-aluminat calcique dans le matériau consolidé. Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX et d'ATD/ATG. A l'aide de l'infrarouge (IR) nous avons observé la formation de complexes organo-ferrique et/ou organo-argileux au cours du processus de consolidation du matériau. La microscopie électronique à balayage MEB a permis de montrer que les hydrates formés semblent recouvrir toute la surface des particules d'argile.

## **IV Mécanismes de consolidation des matériaux « géomimétiques ».**

L'objectif de ce chapitre est d'essayer de comprendre les phénomènes chimiques pouvant être responsables de la consolidation des matériaux « géomimétiques ». Pour cela, nous avons d'abord choisi de travailler avec deux acides minéraux de façon à déterminer si ces acides peuvent donner lieu à une consolidation et connaître, le cas échéant, la nature des produits formés et la tenue à l'eau. Nous avons entrepris une démarche similaire avec deux acides organiques aliphatiques qui ont une ou deux fonctions acides. Il est à noter que nous avons également tenté d'utiliser des acides organiques comportant un cycle benzénique (acide acétylsalicylique et acide salicylique), mais leur non solubilité dans l'eau nous a contraint à renoncer à ces essais. Enfin, nous avons testé trois acides fulviques synthétisés par le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, LCSN, de l'Université de Limoges.

### **IV.1 Effet de la nature de l'acide sur la consolidation des matériaux « géomimétiques ».**

Dans ce paragraphe, nous allons présenter la nature des phases formées au cours du processus de consolidation.

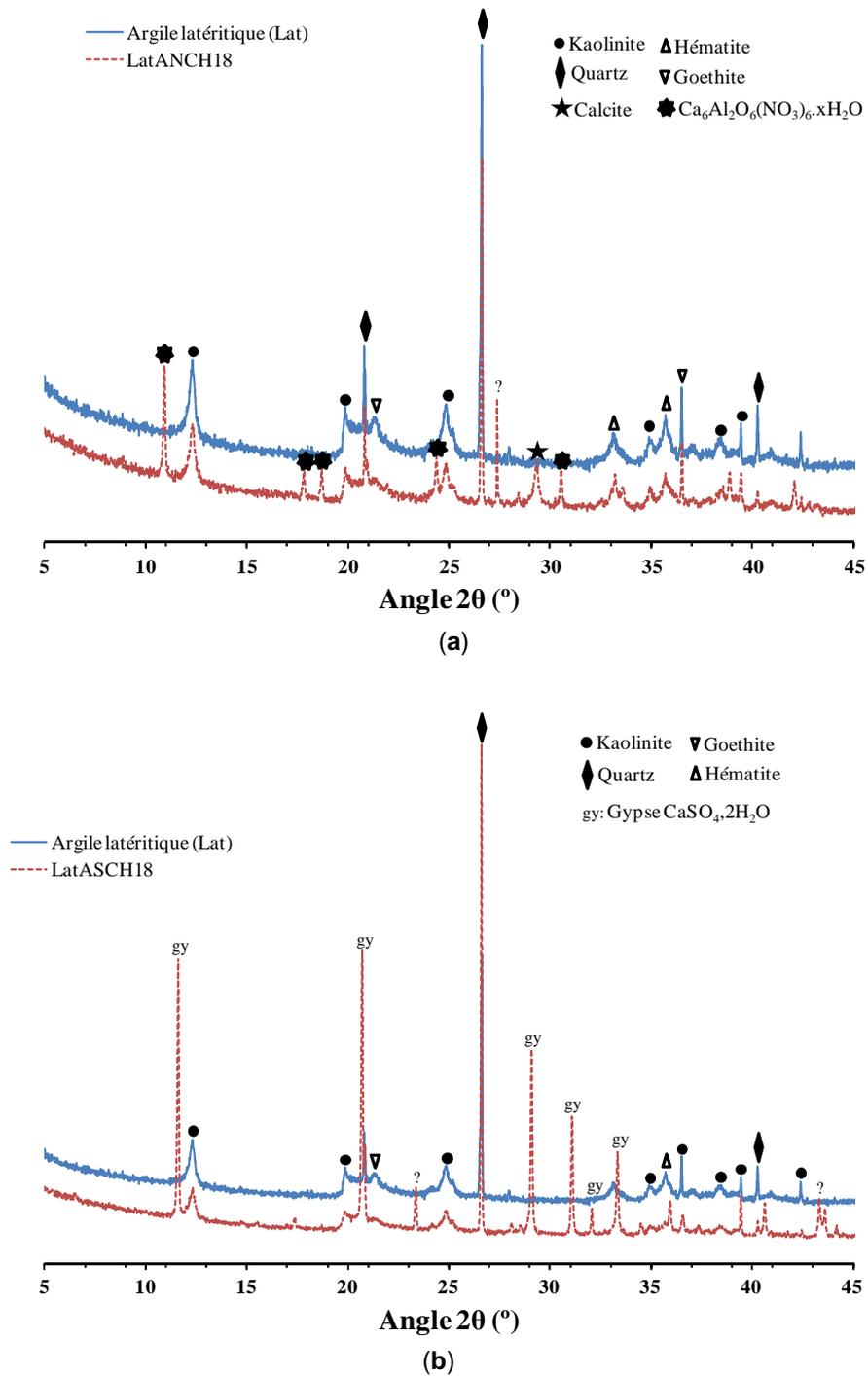
#### **IV.1.1 Cas des acides minéraux**

Nous avons utilisé deux acides minéraux : l'acide nitrique (68%) (noté AN) fourni par le laboratoire Prolabo et l'acide sulfurique (>95%) (noté AS) fourni par la société Fisher Chemical. Les matériaux obtenus après 18 jours de curage à 60°C sont respectivement notés LatANCH18 et LatASCH18 pour le matériau élaboré avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Ces matériaux ont été caractérisés au moyen de diverses techniques.

##### **IV.1.1.1 Caractérisations minéralogiques des matériaux LatANCH18 et LatASCH18.**

Les diffractogrammes des matériaux LatANCH18 et LatASCH18 (**figure IV. 1**) comparés à celui de Lat révèlent les pics caractéristiques de la kaolinite, de la goéthite, de l'hématite et du

quartz. De nouvelles phases apparaissent dans les deux cas. Dans le matériau LatANCH18, nous notons l'apparition d'un nitrate d'aluminium et de calcium hydraté ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été détecté dans le matériau LatASCH18.



**Figure IV. 1 :** Diffractogrammes de l'argile latéritique et des matériaux LatANCH18 (a) et LatASCH18 (b).

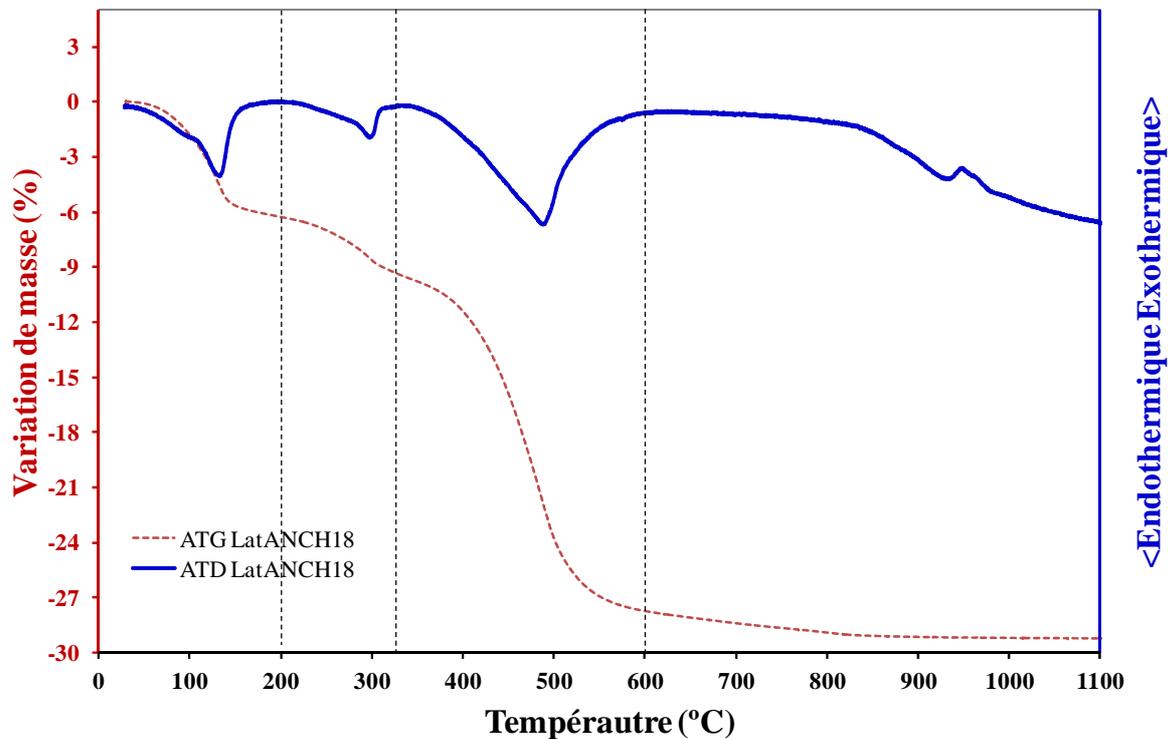
Le nitrate d'aluminium et de calcium hydraté ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) formé appartient à la famille des composés appelés hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium. Sa structure cristalline est typique d'une phase de type sulfo-aluminate de calcium (notée AFm) : elle est constituée de couches  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  chargées positivement. L'espace entre les différentes couches contient de l'eau et des ions nitrates [206].

#### IV.1.1.2 Analyses thermiques différentielles et gravimétriques des matériaux LatANCH18 et LatASCH18.

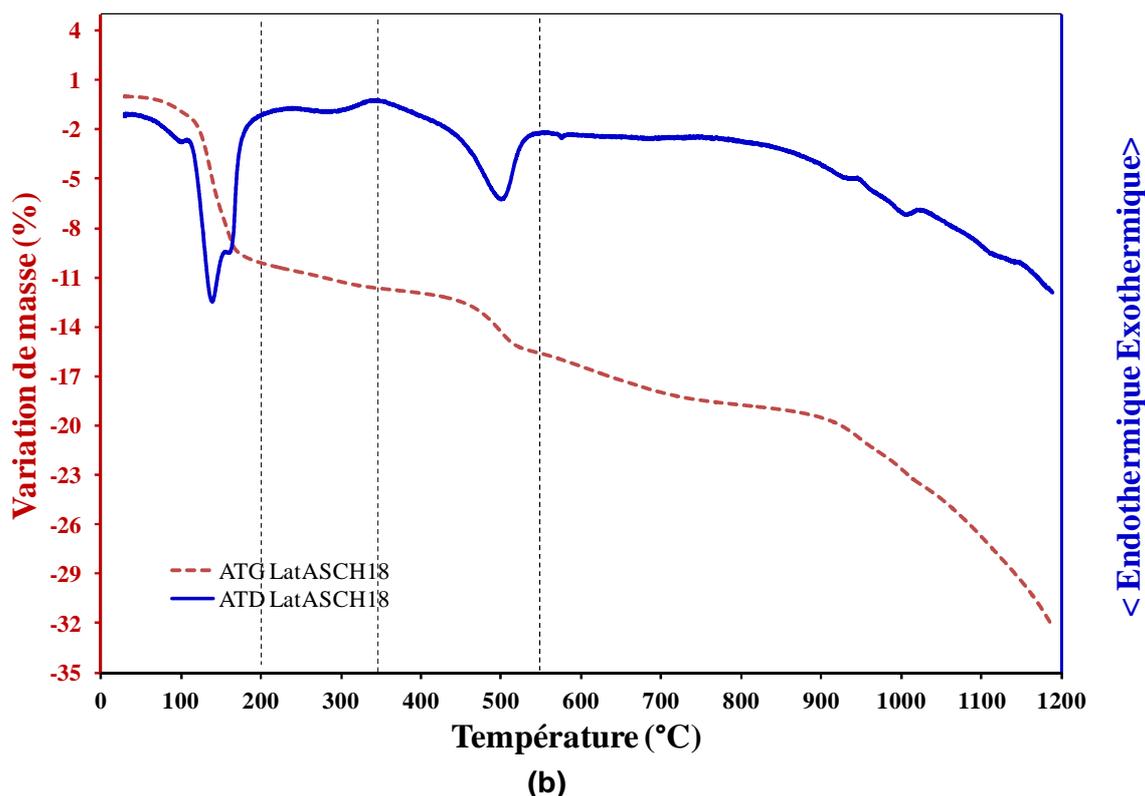
Le comportement en température des matériaux a été réalisé sous air, de la température ambiante à 1200°C, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Les thermogrammes obtenus (figure IV.2) présentent les phénomènes suivants :

- Dans le cas du matériau LatANCH18, nous distinguons :

Entre 30-200°C l'apparition d'une première bosse et d'un pic endothermique avec une perte de masse d'environ 5,8%. Ces phénomènes seraient dus à la déshydratation du nitrate d'aluminium et de calcium hydraté ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) détecté en DRX. Renaudin [206] rapporte lors de ses travaux sur les nitrates aluminate ferrite monosubstitué (nitrates AFm) que ces composés perdent leurs eaux d'hydratation en deux étapes avant 160°C. Cette transformation pourrait expliquer l'augmentation de la perte de masse observée.



(a)



**Figure IV. 2** : Thermogrammes des matériaux : (a) LatANCH18 et (b) LatASCH18.

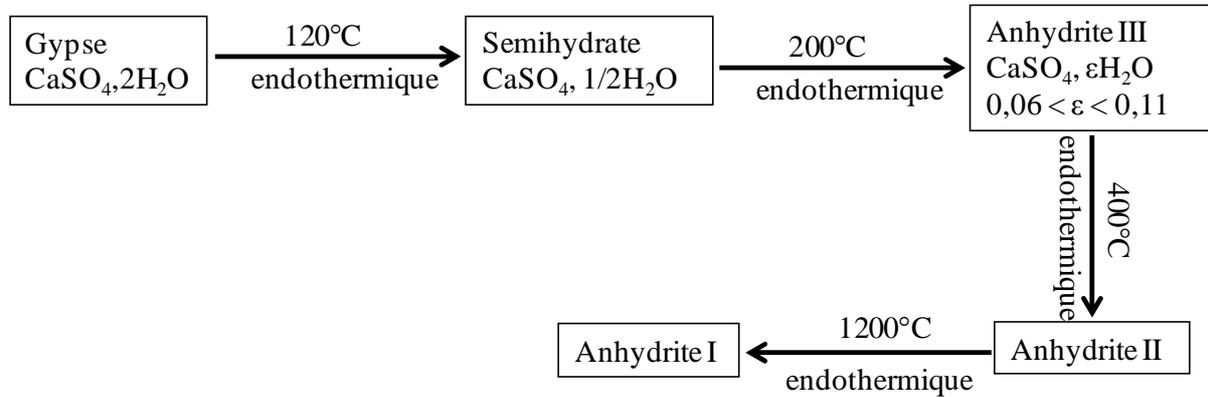
*Entre 200-340°C* un pic endothermique suivi d'une perte de masse de 3%. Cette perte de masse est plus importante comparée à celle observée pour l'argile latéritique brute (**Figure III. 4 chapitre III**). Cette augmentation est due à la déshydroxylation et à la réduction du nitrate en nitrite du composé nitrate AFm [206].

*Entre 340-600°C*, un phénomène endothermique caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite avec une perte de 16,8%. La perte de masse est pratiquement le double de celle observée dans l'argile latéritique (7,4%). Par conséquent, ce phénomène ne pourrait être attribué uniquement à la déshydroxylation de la kaolinite. Renaudin [206] a montré lors de ses études sur le comportement thermique des nitrates AFm que la décomposition des nitrites et des groupes hydroxyles a lieu de façon simultanée entre 540-560°C.

- *Dans le cas du matériau LatASCH18*, nous remarquons deux phénomènes importants:

*Entre 30-250°C* l'apparition également de deux pics endothermiques avec une perte de masse de 5,3% environ. Ces deux pics sont caractéristiques du gypse identifié en diffraction des rayons X. Les réactions de déshydratation du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se caractérisent par des pics endothermiques plus ou moins résolus : le premier, qui est aussi le plus intense est observé entre 140-150°C et le second plus petit apparaît entre 190-200°C [207].

*Au delà de 900°C*, nous remarquons sur le thermogramme ATG, une perte de masse qui évolue continuellement. L'évolution thermique du gypse peut être schématisée sur la **figure IV. 3**. L'anhydrite I est un composé instable à température ambiante mais il se décompose vers 1250°C. Ceci pourrait expliquer cette perte de masse que nous observons au-delà de 900°C.



**Figure IV. 3** : Transformation thermiques des hydrates de sulfate de calcium [208].

Dans les deux matériaux, nous remarquons une atténuation très importante du pic de réorganisation structurale de la métakaolinite vers 980°C. Ce phénomène serait dû à une possible migration des nodules ferriques au cours du processus de consolidation (comme nous l'avons indiqué dans le cas du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 chapitre III).

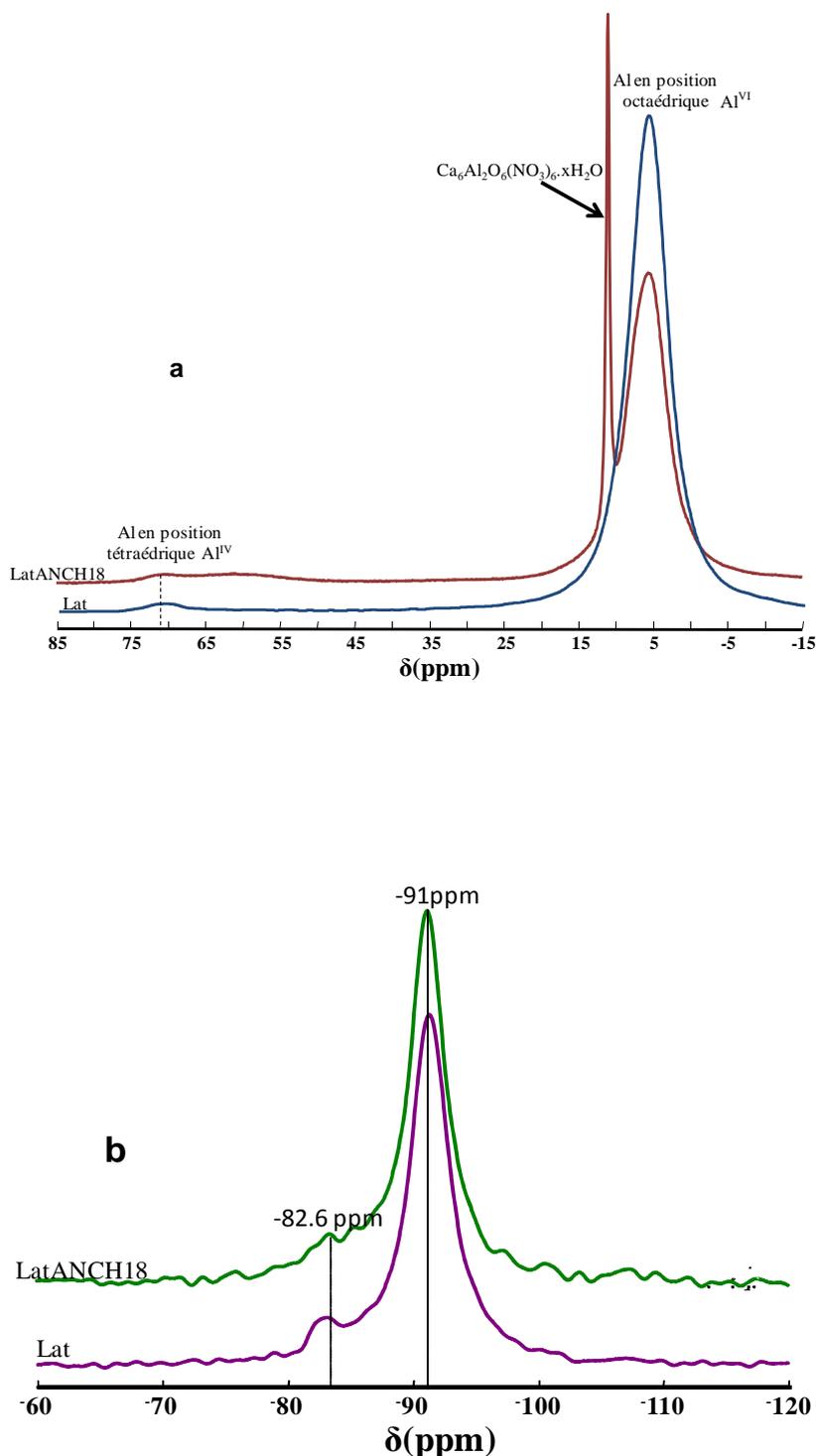
Les tests de durabilité en milieux aqueux réalisés sur les deux matériaux montrent une meilleure stabilité à l'eau du matériau LatANCH18. Ce dernier perd environ 20% de sa masse totale après 25 heures d'immersion totale dans de l'eau. En revanche, le matériau LatASCH18 se délite totalement après 3h30min. Nous pouvons expliquer cette décohésion du matériau par la solubilité des phases formées au cours de la consolidation. A 25°C, le gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) a un produit de solubilité, K<sub>s</sub>, égal à 10<sup>-2,5</sup>, alors que celui du nitrate d'aluminium de calcium hydraté est d'environ 10<sup>-28,67</sup> [209].

#### IV.1.1.3 Etude par RMN du solide du matériau LatANCH18

La **figure IV. 4** présente les spectres RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si du matériau LatANCH18 comparé à celui de l'argile latéritique brute (**chapitre III.4**). Les spectres <sup>27</sup>Al ont été enregistrés à une fréquence de 195 MHz en rotation à l'angle magique avec une vitesse de rotation de 60 KHz. Il faut noter l'apparition d'un nouveau pic à 11,25 ppm dans le matériau LatANCH18. Ce pic serait la signature probable d'une phase hydratée dans laquelle un atome d'aluminium est en

site octaédrique. Par conséquent, nous pouvons l'attribuer au nitrate d'aluminium et de calcium hydraté ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) détecté lors des analyses DRX.

Quant aux spectres  $^{29}\text{Si}$  enregistrés à une fréquence de 79 MHz en rotation à l'angle magique avec une vitesse de rotation de 10 KHz, ils ne présentent pas de modifications majeures comparées à ceux de l'argile latéritique.



**Figure IV. 4 :** Spectres RMN comparés (a)  $^{27}\text{Al}$  du matériau LatANCH18 et de l'argile latéritique (Lat) et (b)  $^{29}\text{Si}$  du matériau LatANCH18 et de l'argile latéritique (Lat).

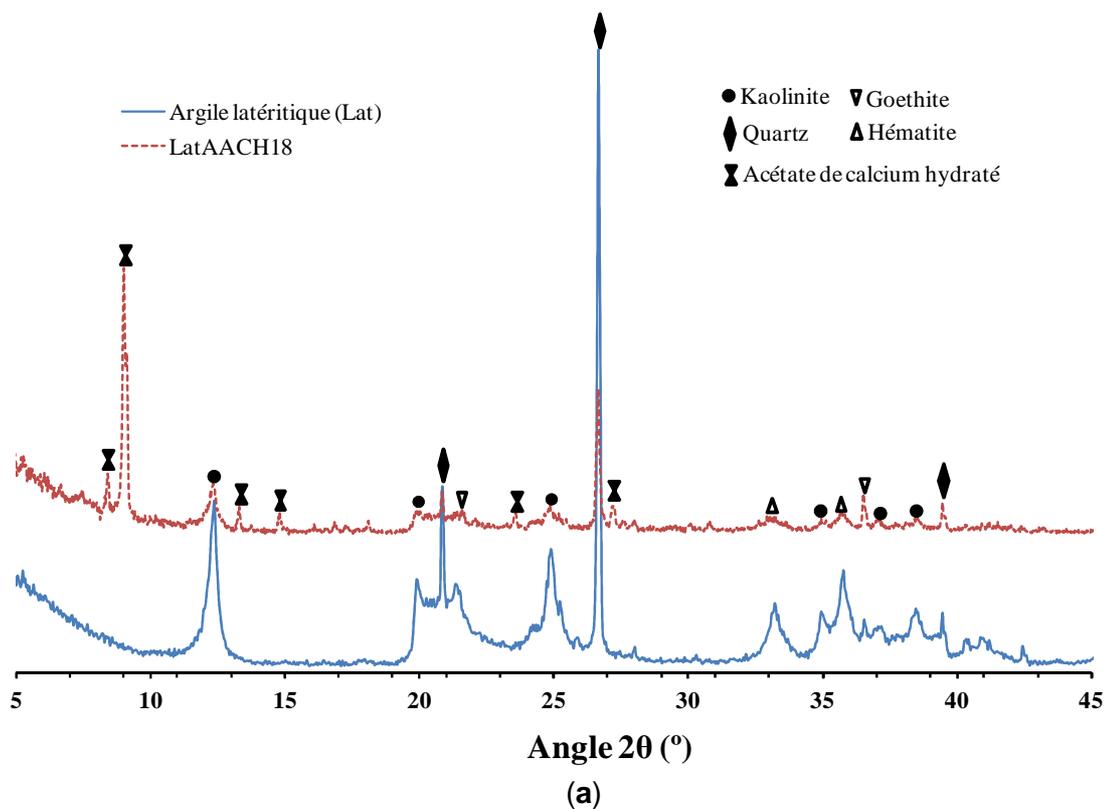
### IV.1.2 Cas des acides organiques

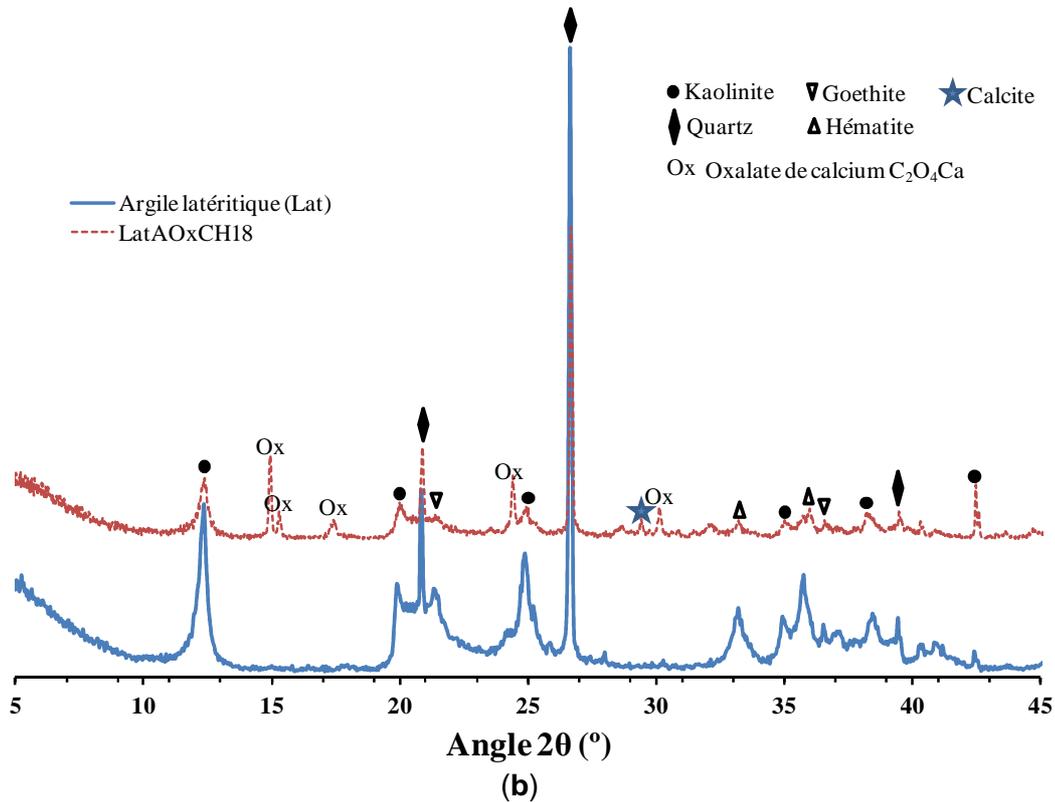
Deux familles d'acides organiques ont été utilisées, ce sont : les acides organiques aliphatiques et les acides organiques macromoléculaires.

#### IV.1.2.1 Acides organiques aliphatiques

L'acide acétique (noté AA, de formule brute  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) et l'acide oxalique (noté AOx, de formule brute  $\text{HOOC-COOH}$ ) ont été utilisés. Les matériaux obtenus après de 18 jours de curage à  $60^\circ\text{C}$  sont respectivement notés LatAACH18 et LatAOxCH18 pour le matériau élaboré avec l'acide acétique et l'acide oxalique.

La **figure IV. 5** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux LatAACH18 et LatAOxCH18 comparés à celui de l'argile latéritique. Sur les diffractogrammes des deux matériaux, nous notons la présence de la kaolinite, de la goéthite, de l'hématite et du quartz. Il faut également noter l'apparition de nouvelles phases telles que : l'acétate de calcium dans le matériau LatAACH18 et l'oxalate de calcium dans le composé LatAOxCH18.





**Figure IV. 5 :** Diffractogramme de l'argile latéritique et des matériaux : (a) LatAACH18 et (b) LatAOxCH18.

La **figure IV. 6** Présente les courbes d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG). Nous distinguons plusieurs effets thermiques :

- *Pour le matériau LatAACH18*, il faut noter :

*Entre 30-220°C* l'apparition de trois pics endothermiques respectivement à 134°C, 179°C et 216°C qui s'accompagne d'une perte de masse de 4,1%. Ces pics seraient causés par la déshydratation des phases hydratées.

*Entre 280°C-420°C*, un pic exothermique associé à une perte de masse de 8,3%. Ce phénomène proviendrait probablement de la décomposition des complexes d'acétate de calcium et de la combustion de la matière organique. L'intensité très marquée de ce pic provoque une atténuation importante des autres pics.

*Entre 420-580°C*, le pic endothermique observé correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et de l'excès de chaux ajouté lors de l'élaboration du matériau.

*Autour de 720°C*, le phénomène endothermique est lié à la décomposition de la calcite pour donner la chaux vive et produire un dégagement du dioxyde de carbone.

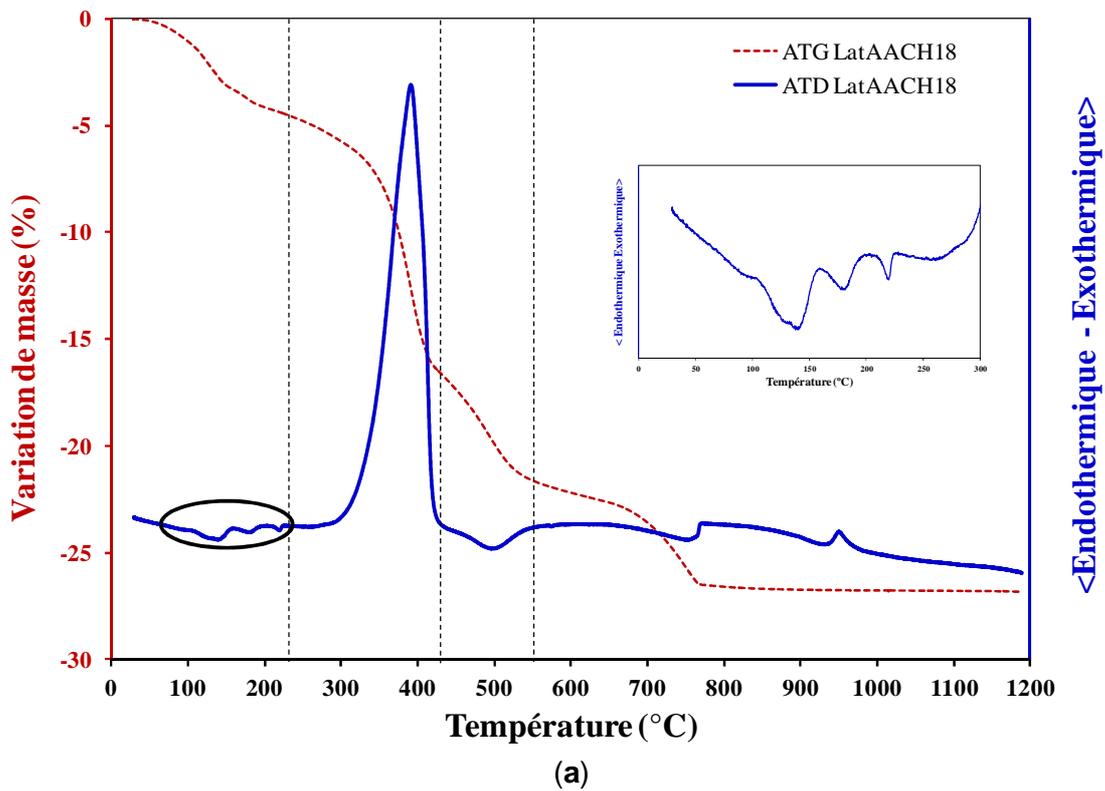
- *Pour le matériau LatAOxCH18*, nous détectons :

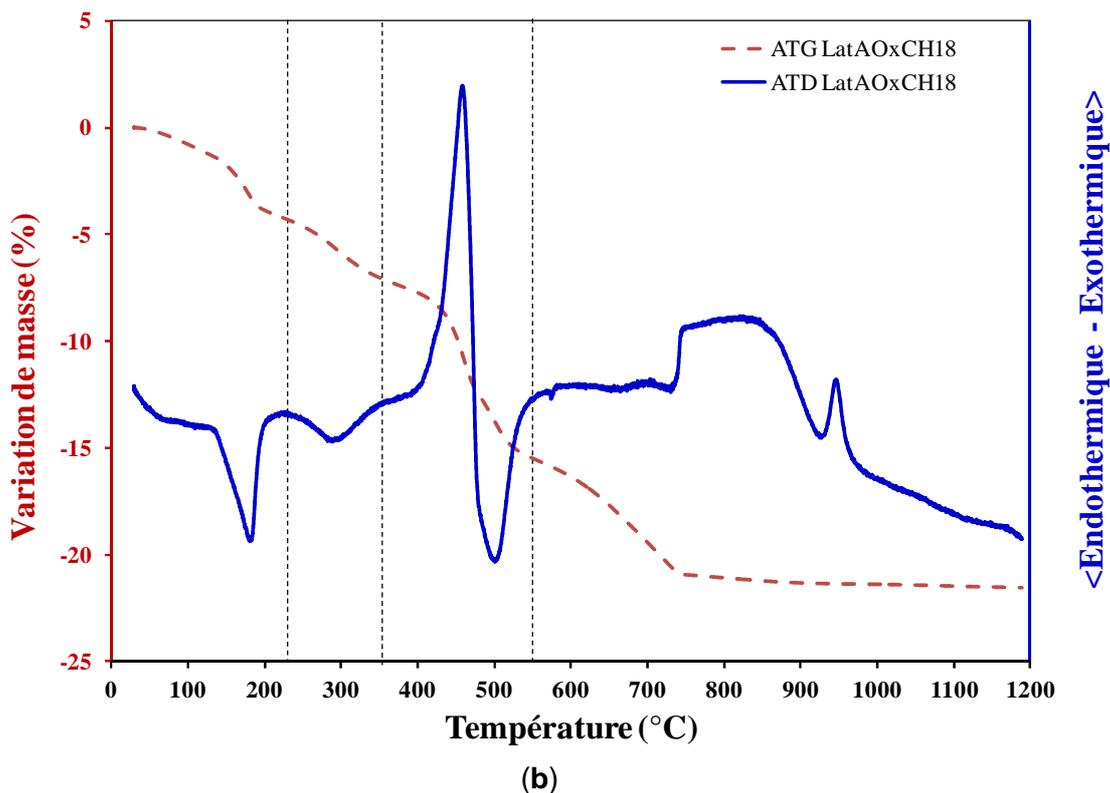
**Entre 30-220°C** un pic endothermique suivi d'une perte de masse de 3,3%. Cette perte de masse élevée comparée à celle de l'argile latéritique brute indiquerait la présence de nouvelles phases hydratées.

**Entre 220-350°C**, nous observons un second pic endothermique qui correspond à la transformation de la goethite en hématite comme dans le cas de l'argile latéritique.

**Entre 350-550°C**, nous identifions deux phénomènes accompagnés d'une perte de masse de 6,7%. Un pic exothermique qui correspondrait à la décomposition des complexes d'oxalate de calcium et à la combustion de la matière organique. Le second phénomène endothermique est dû à la déshydroxylation de la kaolinite et de la chaux. Nous remarquons un recouvrement partiel des deux phénomènes.

Dans les deux matériaux, il faut noter également une diminution très importante du pic de réorganisation structurale de la métakaolinite vers 980°C.





**Figure IV. 6 :** Thermogramme ATD/ATG des matériaux : (a) LatAACH18 et (b) LatAOxCH18.

Dans les deux cas, la tenue à l'eau est médiocre. En conclusion, l'utilisation de ces deux acides qui comptent une ou deux fonctions acides permet de former des composés avec le calcium (acétate ou oxalate de calcium) qui sont solubles dans l'eau.

#### IV.1.2.2 Acides organiques macromoléculaires

Trois acides fulviques d'origines différentes ont été utilisés. Ces acides ont été fournis par le laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de l'Université de Limoges. Ces trois acides ont été caractérisés par Kevin Kodo [210] lors de ses travaux de recherche de Master II. Les différentes caractéristiques de ces acides sont listées dans le **tableau IV-1**.

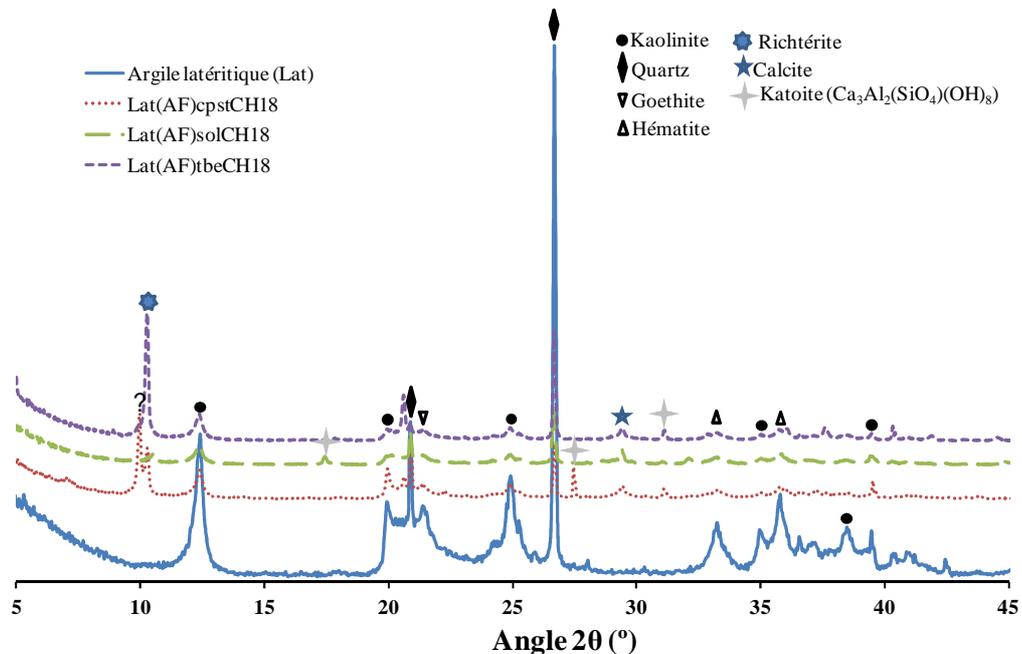
**Tableau IV-1 :** Caractéristique des différents acides fulviques utilisés.

Notation	Origine	pH	$E_4/E_6$	Acide carboxylique ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	Acide totale ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )
(AF) <sub>sol</sub>	Extrait du sol	1,18	5,36	2,04	6,43
(AF) <sub>cpst</sub>	Extrait de compost de fumier	0,94	13,75	2,53	11,94
(AF) <sub>tbe</sub>	Extrait de la tourbe	0,92	8,36	1,01	10,25

Le rapport de Welt (ratio  $E_4/E_6$ ) est largement employé pour caractériser le matériel humique. Il est déterminé par la mesure des absorbances à 465 nm ( $E_4$  pour  $E_{465}$ ) et 665 nm ( $E_6$  pour  $E_{665}$ ). L'acide fulvique extrait du compost de fumier ( $(AF)_{cpst}$ ) présente une valeur  $E_4/E_6$  plus élevée (13,75) que celle mesurée sur les acides fulviques extraits du sol ( $(AF)_{sol}$ ) et de la tourbe ( $(AF)_{tbe}$ ). Cette valeur élevée suggère la présence de composés de faible poids moléculaire, elle indique également une faible teneur en carbone, une forte teneur en oxygène, en groupements carboxyliques et une forte acidité totale. L'acide fulvique ( $(AF)_{cpst}$ ) présente une acidité totale et une acidité carboxylique plus forte que les deux autres types d'acides fulviques.

#### IV.1.2.2.1 Caractérisations minéralogiques des matériaux $Lat(AF)_{sol}CH18$ , $Lat(AF)_{tbe}CH18$ et $Lat(AF)_{cpst}CH18$ .

Une comparaison entre les diffractogrammes des matériaux élaborés avec les différents acides fulviques et celui de l'argile latéritique de départ met en évidence les raies caractéristiques de la kaolinite, de la goéthite, de l'hématite et du quartz. Nous observons également l'apparition de nouveaux composés cristallins tels que : la richtérite, la calcite et la katoïte. Il faut noter la présence de pics que nous n'avons pas pu identifier. Il est à remarquer que ces mêmes phases ont été détectées sur le diffractogramme du matériau élaboré avec un acide fulvique commercial  $Lat(AF)_{bv}CH18$  (figure III. 3 chapitre III).



**Figure IV. 7 :** Diffractogrammes des matériaux  $Lat(AF)_{cpst}CH18$ ,  $Lat(AF)_{sol}CH18$  et  $Lat(AF)_{tbe}CH18$ .

La katoite de formule  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$  est un hydrate silico-aluminate calcique ( $\text{C}_3\text{ASH}_4$  en notation cimentière). Elle serait issue de la réaction entre les fractions alumineuses et siliceuses provenant de l'argile latéritique et la chaux. Ces interactions peuvent entraîner également la formation d'un gel silico-calcique hydraté (CSH en notation cimentière). Ces composés sont en général faiblement cristallisés ou sous forme amorphe, ce qui rend leur identification difficile surtout par diffraction des rayons X.

#### IV.1.2.2.2 Analyses thermiques (ATD-ATG) des matériaux $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{sol}}\text{CH18}$ , $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{tbe}}\text{CH18}$ et $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{cpst}}\text{CH18}$ .

Les analyses thermiques ATD-ATG ont été réalisées sous air entre 30°C et 1200°C. La vitesse de montée en température était de 5°C/min. Les thermogrammes (**figure IV. 8**) des différents matériaux présentent les mêmes phénomènes thermiques qui peuvent être découpés en 4 domaines.

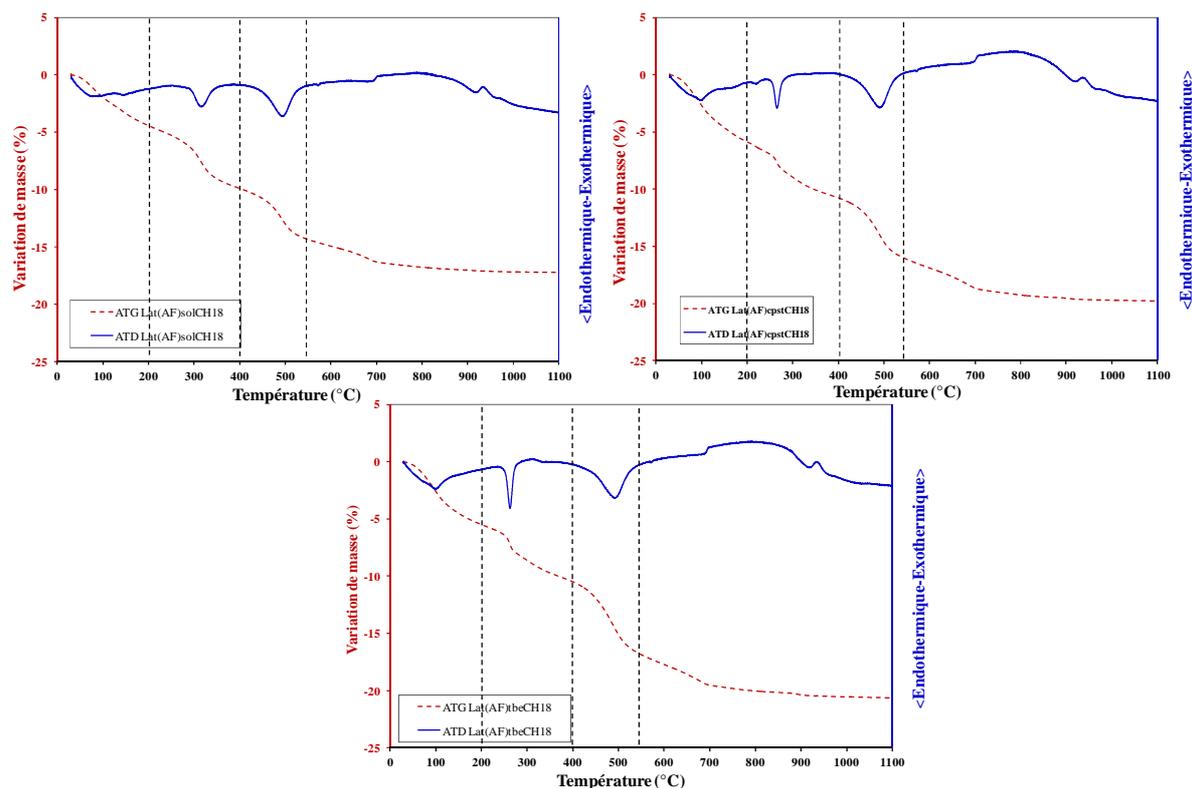
**Domaine 1 (30- 200°C)** : un phénomène endothermique est observé, accompagné d'une perte de masse de 4,4% pour  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{sol}}\text{CH18}$ , 4,6% pour  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{cpst}}\text{CH18}$  et d'environ 5% pour le matériau  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{tbe}}\text{CH18}$ . La perte de masse observée dans chacun de ces matériaux est supérieure à celle observée dans l'argile latéritique (**figure III.7 chapitre III**). Cette différence pourrait provenir de la déshydratation des phases silico-aluminates hydratées détectées en diffraction des rayons X ainsi que des CSH probablement formés.

**Domaine 2 (200-400°C)** : il apparaît un pic endothermique accompagné d'une perte de masse d'environ 3% dans chaque matériau. Cette perte proviendrait de la décomposition de la katoite détectée en diffraction des rayons X.

**Domaine 3 (400-550°C)** : nous observons un pic endothermique qui correspond à la fois à la déshydroxylation de la kaolinite et à la déshydratation de l'excès de chaux, ajouté au cours de l'élaboration des échantillons.

**Domaine 4**, nous observons :

- **vers 573°C** un pic endothermique caractéristique de la transition allotropique du quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ),
- **vers 680°** un pic endothermique qui serait la signature de la décarbonatation de la calcite.
- **vers 980°C**, le pic exothermique caractérisant la réorganisation structurale de la métakaolinite a fortement diminué. Ce phénomène a déjà été montré comme résultant d'une diffusion des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans la métakaolinite lors de sa réorganisation structurale à partir de nodules ferriques présents sur les plaquettes de kaolinite.

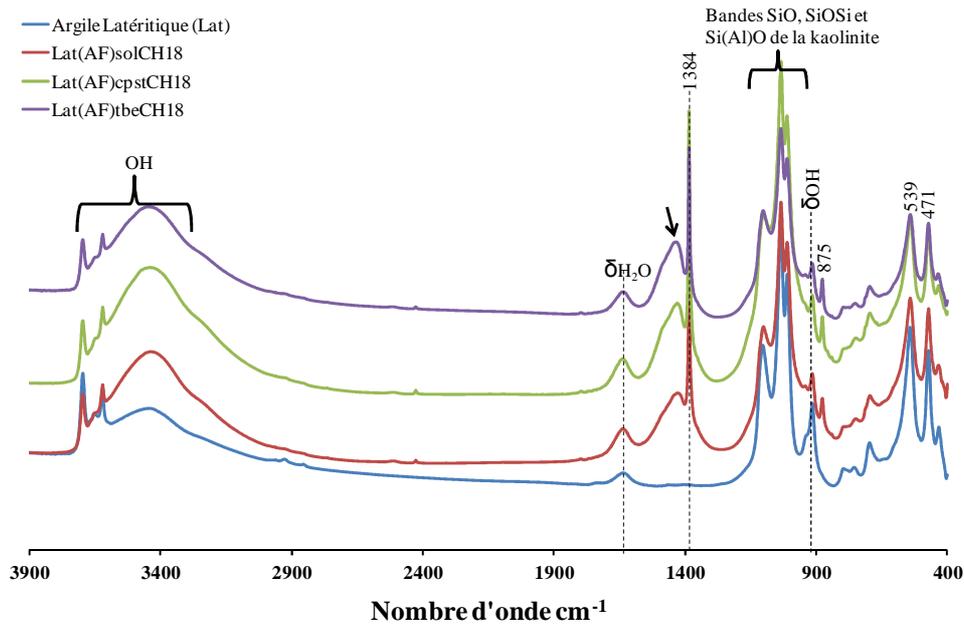


**Figure IV.8 :** Thermogrammes des matériaux  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{sol}}\text{CH18}$ ,  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{tbe}}\text{CH18}$  et  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{cpst}}\text{CH18}$ .

#### IV.1.2.2.3 Caractérisations par spectroscopie infrarouge (IR) des matériaux $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{sol}}\text{CH18}$ , $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{tbe}}\text{CH18}$ et $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{cpst}}\text{CH18}$ .

La **figure IV. 9** présente les spectres infrarouge des matériaux  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{sol}}\text{CH18}$ ,  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{tbe}}\text{CH18}$  et  $\text{Lat}(\text{AF})_{\text{cpst}}\text{CH18}$ . Des pastilles ont été réalisées à partir du mélange de 2 mg de chaque échantillon et 200 mg de KBr avant analyse.

Les spectres infrarouges (IR) des différents matériaux montrent globalement les mêmes bandes de vibration que celles observées dans l'argile latéritique brute (**figure III. 11 chapitre III**). Cependant, il faut noter l'apparition d'une nouvelle bande intense à  $1384\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement vers  $1420\text{ cm}^{-1}$  dans tous les matériaux élaborés. L'apparition de ces deux nouvelles bandes montre la formation de complexes entre la matière organique et les phases minérales de l'argile [158, 204].



**Figure IV. 9 :** Spectre infrarouge comparé de l'argile latéritique et des matériaux Lat(AF)<sub>sol</sub>CH18, Lat(AF)<sub>cpst</sub>CH18 et Lat(AF)<sub>tbe</sub>CH18.

## IV.2 Elaboration des matériaux LatCH18.

Dans ce paragraphe, nous avons élaboré des matériaux sans acide dans le milieu noté LatCH18. Après 18 jours à 60°C sous atmosphère saturée en eau, le matériau obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie afin de connaître la nature des phases formées.

### IV.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme du matériau LatCH18 a été enregistré dans la gamme  $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de 10,1 seconde par pas. La **figure IV.10** montre le diffractogramme du matériau consolidé LatCH18 comparé à celui de l'argile latéritique brute. Nous observons principalement les pics caractéristiques de la kaolinite, de la goéthite, de l'hématite et du quartz. Il faut remarquer la présence de nouveaux pics, ces pics correspondent respectivement à l'aluminate tricalcium hydraté ( $C_3AH_6$ ) et à la calcite.

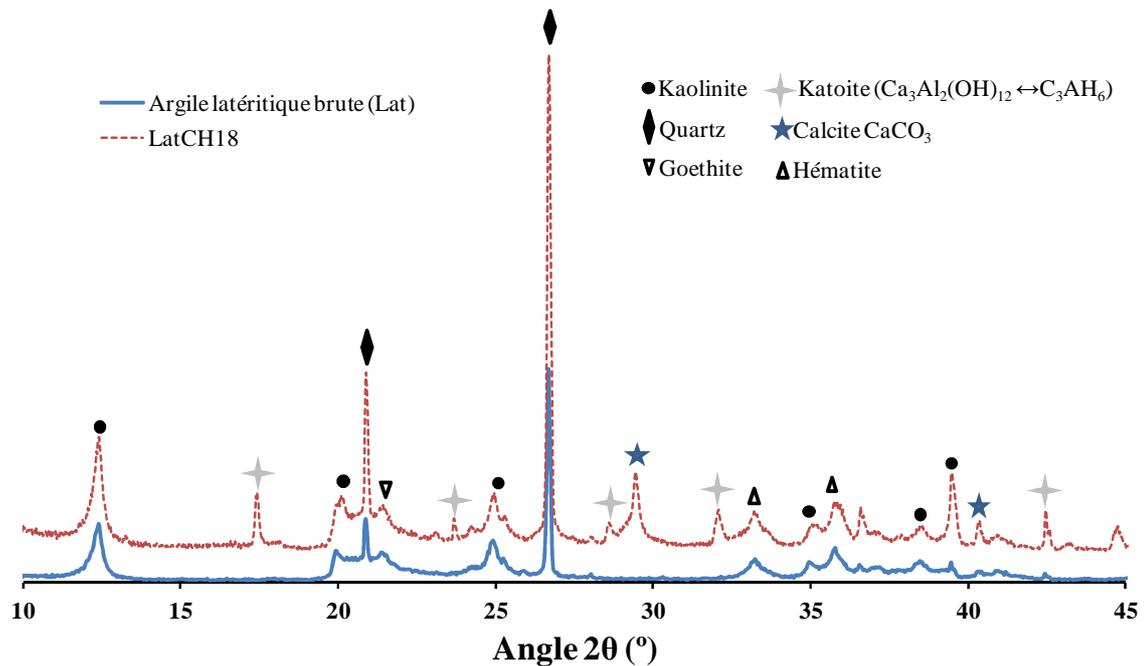


Figure IV.10 : Diagrammes comparatifs de l'argile latéritique et du matériau LatCH18.

#### IV.2.2 Caractérisation par analyses thermiques différentielle et gravimétrique.

La **figure IV. 11** montre l'évolution du matériau LatCH18 en fonction de la température. Les thermogrammes ont été enregistrés en la température ambiante et 1200°C à une vitesse de montée de 5°C/min.

En comparant les analyses thermique différentielle et thermogravimétrique du matériau LatCH18 et celle de l'argile latéritique brute (figure III-4 chapitre III) nous observons les phénomènes suivants :

**De 30 à 200°C**, un pic endothermique accompagné d'une perte de masse d'environ 3%. Cette valeur élevée suggère la présence de nouveaux composés hydratés au sein du matériau consolidé LatCH18. Les composés pourraient être des gels de silicates d'aluminium hydratés car il a été montré que le mélange argile et chaux en présence de l'eau provoque la formation de composés ayant des propriétés liantes tels que (CSH, CASH et CAH).

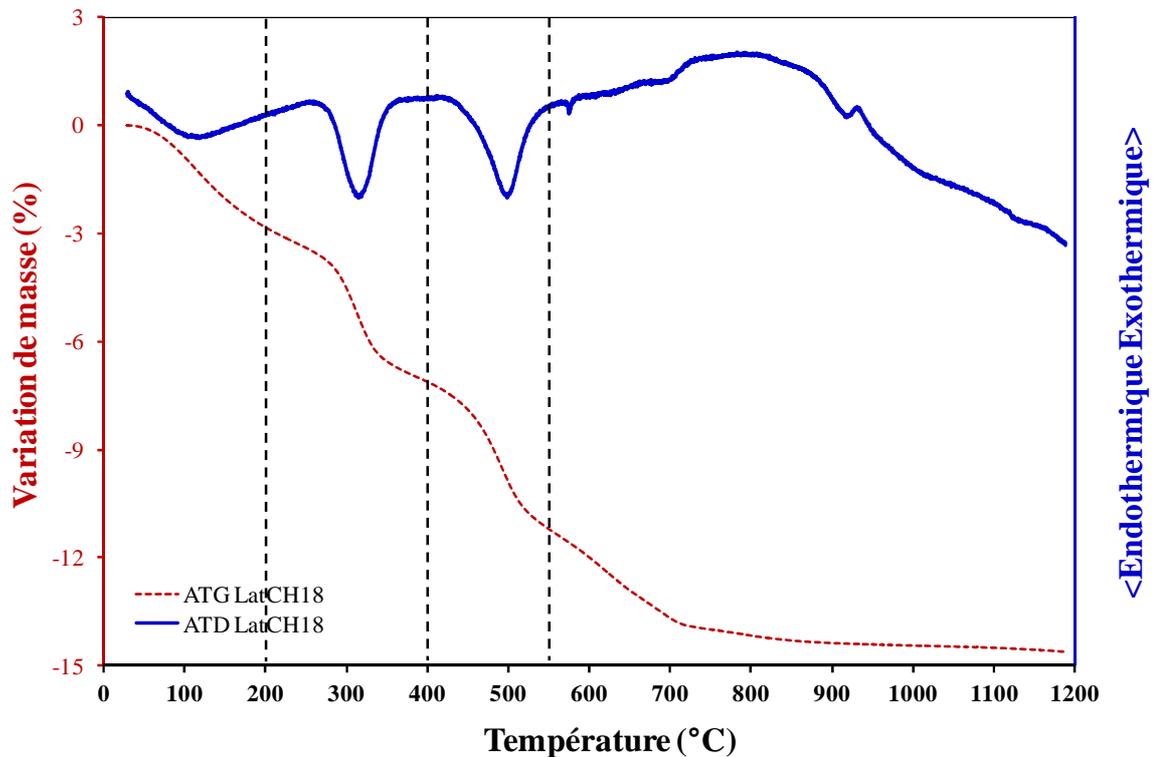
**Entre 200 et 400°C**, un pic endothermique d'intensité plus marqué que celui observé dans l'argile latéritique brute. Par conséquent, il est attribué à la fois aux pertes d'eau structurale de la goethite et à la décomposition de l'aluminate tricalcium hydraté détecté en diffraction des

rayons X. D'après la littérature [196, 199] le composé  $C_3AH_6$  se décompose dans la gamme de température 200-350°C et cette décomposition est caractérisée par un phénomène endothermique.

**Entre 400°C et 550°C** le un pic endothermique observé qui correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et à la déshydratation de l'excès de chaux, ajouté lors de l'élaboration du matériau.

**Vers 575°C**, un phénomène endothermique qui correspond à la transition du quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ).

**Vers 980°C**, le pic de réorganisation structurale de la métakaolinite a fortement diminué. Ce phénomène est du la diffusion des nodules ferriques à travers la métakaolinite.



**Figure IV. 11** : Thermogrammes du matériau LatCH18.

En termes d'aspect extérieur, le composé élaboré en utilisant de l'acide fluorique ( $Lat(AF)_vCH18$ ) est plus lisse que celui préparé uniquement avec de la chaux ( $LatCH18$ ). Cette observation est probablement à relier à la nature chimique des composés formés au cours du processus de consolidation.

L'utilisation des divers acides organiques ou minéraux permet d'obtenir des matériaux consolidés après 18 jours à 60°C sous atmosphère saturée en eau. Les diffractogrammes indiquent que les phases minérales de l'argile latéritique sont toujours présentes après exposition à ces acides. Nous notons par ailleurs la formation de nouvelles phases cristallines telles que :

- les phases similaires à celles rencontrées dans l'hydratation du ciment et la richtérite ( $K_{0,9}Na_{1,6}Ca_{0,5}Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ) dans le cas des matériaux élaborés avec les acides fulviques.
- un nitrate d'aluminium et du calcium hydraté ( $Ca_6Al_2O_6(NO_3)_6 \cdot xH_2O$ ) et probablement des hydrates alumino-calciques de type CSH dans le matériau élaboré avec l'acide nitrique.
- des composés ou des complexes organo/minéral dans tous les échantillons élaborés avec un acide organique (acétate de calcium, oxalate de calcium détectés par DRX, complexes acide fulvique-matière détecté par IR).

Les matériaux « géomimétiques » obtenus avec les acides organiques macromoléculaires (acides fulviques) présentent de bonnes durabilités en milieu aqueux par rapport à ceux élaborés avec les acides organiques aliphatiques et les acides minéraux. La stabilité en milieu aqueux de ces matériaux pourrait s'expliquer en comparant la solubilité des phases formées et qui sont probablement responsable de leur consolidation. D'après la littérature [209, 211], nous pouvons classer ces phases par ordre de solubilité croissante (**tableau IV-3**) :

CASH <  $C_4A(NO_3)_2H_{10}$  <  $C_3AH_6$  < CSH <  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (gypse) <  $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  (acetate de calcium).

il est possible que les complexes formés entre les acides fulviques et la matière minérale aient une meilleure stabilité chimique et ne soient pas décomposés ou lixiviés comme le seraient les autres composés indiqués dans le tableau IV-3

**Tableau IV-2:** Solubilité des différentes phases [209, 211] formées pendant la consolidation

phases	PKs	Ks
$C_3AH_6$	20,84	$1,44 \cdot 10^{-21}$
$C_3AS_{0,8}H_{4,4}$	29,87	$1,35 \cdot 10^{-30}$
$C_3A(NO_3)_2H_{10}$	28,67	$2,14 \cdot 10^{-29}$
$C_{1,67}SH_{2,1}$	13,17	$6,76 \cdot 10^{-14}$
$C_{0,83}SH_{1,3}$	8	$10^{-8}$
Gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,5	$3,14 \cdot 10^{-3}$
Acetate de calcium $Ca(C_2H_3O_2)_2$	-1,36	22,94

Un récapitulatif de toutes les formulations élaborées dans cette partie ainsi que l'état de consolidation des matériaux obtenus sont regroupés dans le **tableau IV-3**.

**Tableau IV-3** : Résultats des tests de consolidation et de tenue à l'immersion dans l'eau

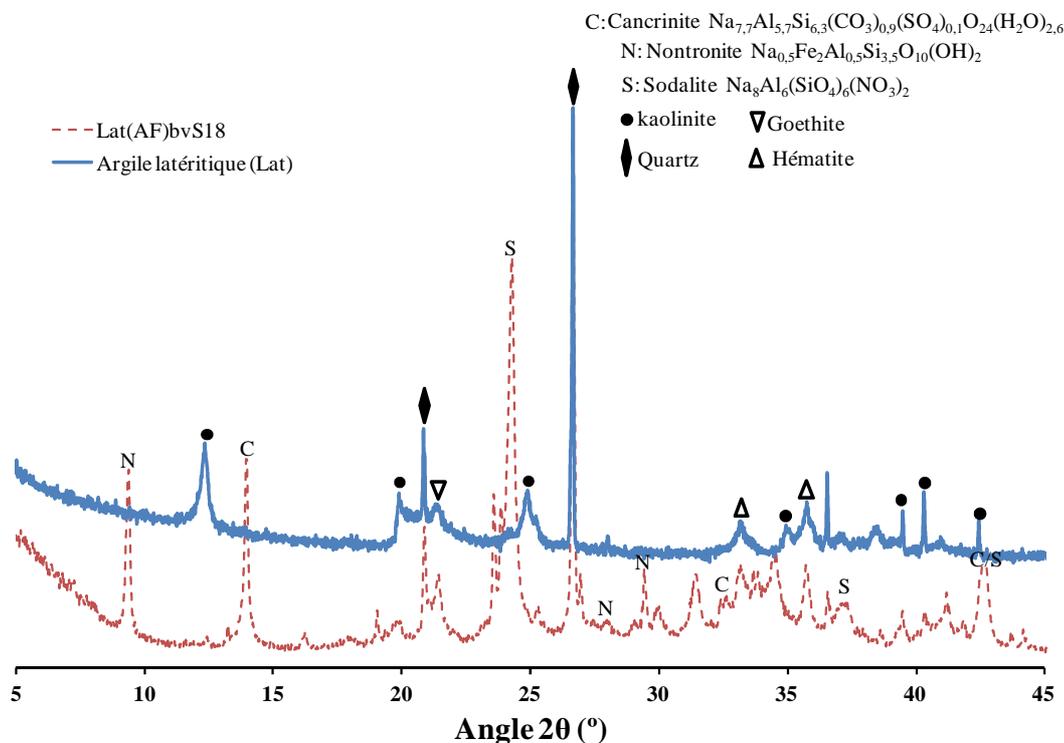
<b>Formulation</b>	<b>Consolidation (oui/non)</b>	<b>Tenue à l'immersion dans l'eau</b>
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>18</b>	<i>non</i>	-
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18</b>	<i>oui</i>	Après 25 h d'immersion dans l'eau, 10% de perte de masse
<b>LatANCH18</b>	<i>oui</i>	Après 25 h d'immersion dans l'eau, 20% de perte de masse
<b>LatASCH18</b>	<i>oui</i>	Délitement total après 3h30min d'immersion dans l'eau.
<b>LatAACH18</b>	<i>oui</i>	Délitement total après 20 minutes d'immersion dans l'eau
<b>LatAOxCH18</b>	<i>oui</i>	-
<b>Lat(AF)<sub>sol</sub>CH18</b>	<i>oui</i>	-
<b>Lat(AF)<sub>epst</sub>CH18</b>	<i>oui</i>	Après 48 h d'immersion dans l'eau, 10,5% de perte de masse
<b>Lat(AF)<sub>tbe</sub>CH18</b>	<i>oui</i>	Après 48 h d'immersion dans l'eau, 9,6% de perte de masse
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>S18</b>	<i>oui</i>	délitement total après 30 minutes d'immersion dans l'eau
<b>LatCH18</b>	<i>oui</i>	Après 48 h d'immersion dans l'eau, environ 3% de perte de masse

### **IV.3 Effet de la nature de la base sur la consolidation des matériaux « géomimétiques ».**

Pour étudier l'influence de la base sur l'état de consolidation des matériaux « géomimétiques », nous avons substitué la chaux par l'hydroxyde de sodium (la soude NaOH) fourni par le laboratoire Prolabo. Après un temps de curage de 18 jours sous atmosphère saturée en eau à 60°C, les matériaux consolidés (noté Lat(AF)<sub>bv</sub>S18) ont été caractérisés au moyen de différentes techniques (DRX, ATD/ATG, IR et MEB).

### IV.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

Le diffractogramme du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18 comparé à celui de l'argile latéritique brute est présenté sur la **figure IV. 12**. Nous observons l'apparition de nouvelles phases cristallines telles que la sodalite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$ ), la cancrinite ( $\text{Na}_{7,7}\text{Al}_{5,7}\text{Si}_{6,3}(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{0,1}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}$ ) et la nontronite ( $\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_2\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Ces phases seraient issues d'une réaction de type « géopolymérisation » entre les espèces siliceuses, alumineuses provenant de l'argile et les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  issus de la soude [212, 213]. Il faut remarquer une forte atténuation de toutes les raies caractéristiques de la kaolinite dans le matériau élaboré avec la soude. Par contre, avec l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aucune modification majeure n'a été observée sur la minéralogie de l'argile (**DRX Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 chapitre III**). Toutes ces observations sont en accord avec les travaux de Claret [144] ou encore Elert et al [145]. Ces auteurs ont étudié la réactivité d'un sol argileux, composé d'illite, kaolinite, montmorillonite et quartz, dans trois solutions différentes : KOH, NaOH et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ils n'ont observé quasiment aucune modification avec l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figure IV. 12 :** Diagrammes DRX comparatifs de l'argile latéritique et du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

### IV.3.2 Caractérisation par ATD/ATG du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée avec l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sous balayage d'air de la température ambiante (30°C) à 1200°C. La vitesse de montée en température était de 5°C/min.

Les thermogrammes sont présentés sur la **figure IV. 13**. Nous distinguons les principaux domaines ci-après.

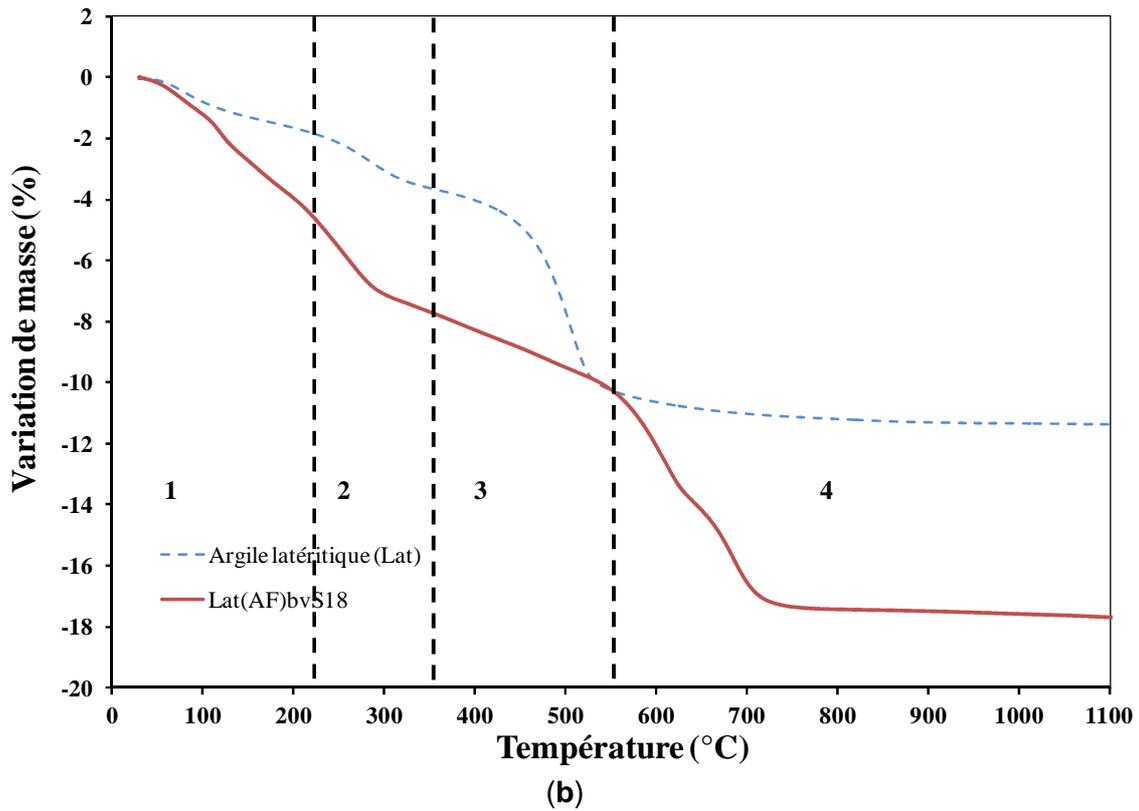
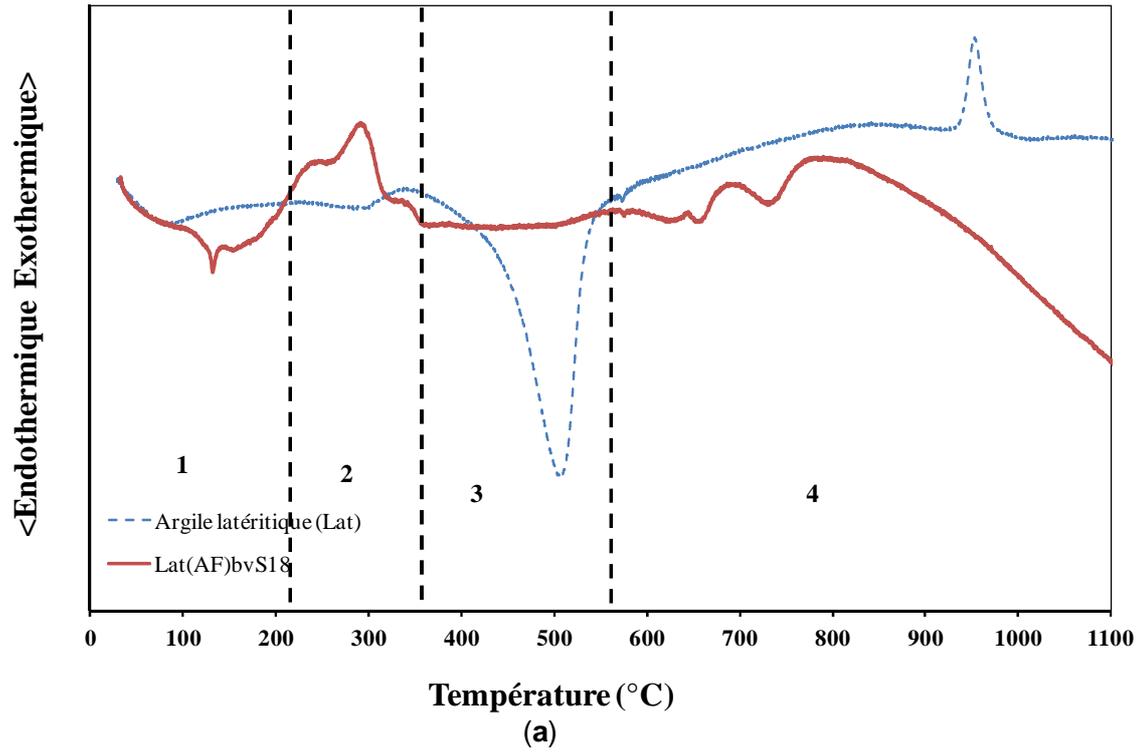
**Zone 1 (30°C-230°C)** : deux phénomènes endothermiques dans le matériau élaboré par rapport à l'argile brute. Ils sont accompagnés d'une perte de masse totale d'environ 4%. Ces pics seraient très probablement dus au départ de l'eau d'hydratation des différentes phases observées en DRX.

**Zone 2 (230°C-370°C)** : un pic exothermique caractéristique de la décomposition de la matière organique et associé à une perte de masse d'environ 2,8%.

**Zone 3 (370°C-550°C)** : il faut remarquer la quasi-disparition du pic caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite dans le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18. Ce résultat est cohérent avec les observations faites en DRX. En revanche, nous enregistrons une perte de masse d'environ 2,5% dans ce domaine de température, qui pourrait être due à la déshydroxylation de la kaolinite résiduelle dans le matériau élaboré.

**Zone 4 (550-1100°C)** : nous observons plusieurs phénomènes. Autour de 750°C le pic endothermique observé est la signature d'une décarbonatation (de la calcite et/ou cancrinite). Il faut remarquer la présence d'un pic endothermique entre 600 et 700°C, qui pourrait être dû à la déshydroxylation de la cancrinite. Hassan Ishmael [214] a montré lors de ses études sur le comportement thermique des cancrinites que ces composés perdent leur eau de constitution de façon progressive. Les pertes maximales en eau dans ces composés sont signalées à 304°C et 683°C.

Il faut noter également la disparition du pic de réorganisation de la métakaolinite dans le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

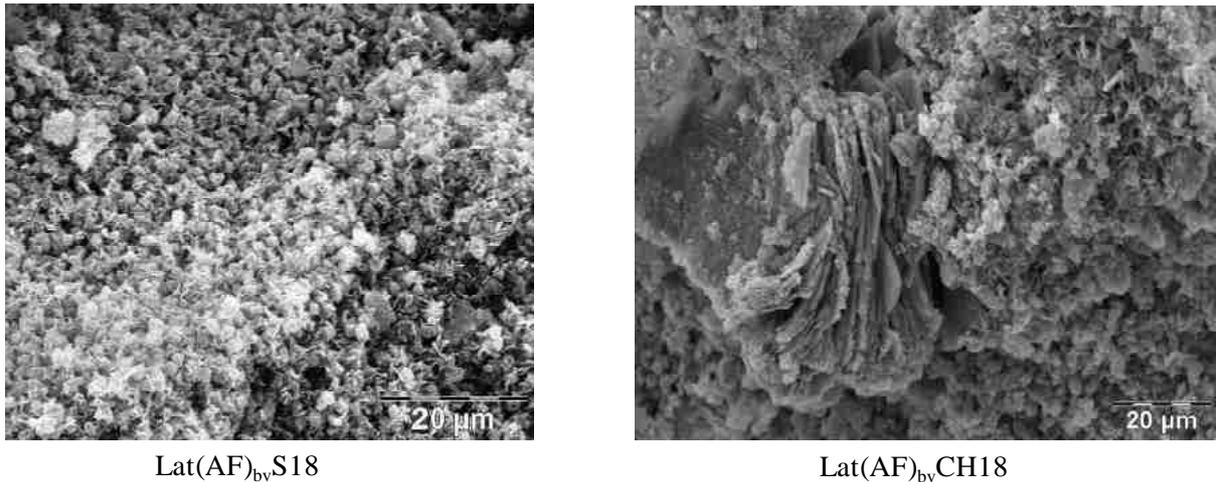


**Figure IV. 13 :** Courbes comparatives d'analyses thermiques différentielles (a) et thermogravimétriques (b) de l'argile latéritique et du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

### IV.3.3 Caractérisation par MEB et infrarouge du matériau

#### Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

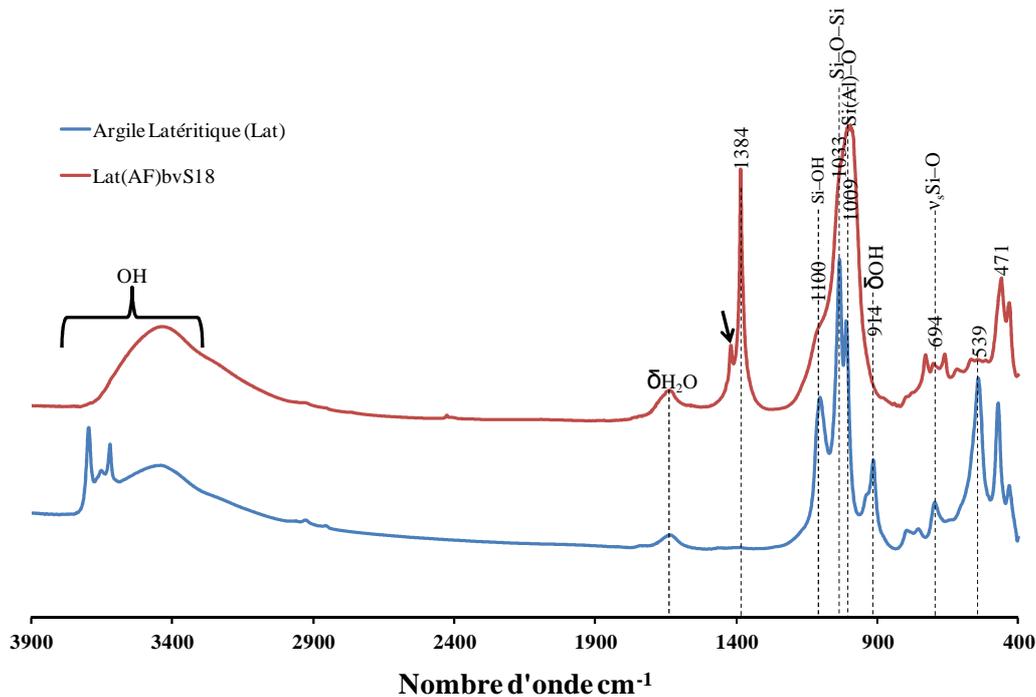
Les images MEB (**figure IV. 14**) du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18 mettent en évidence une destruction des feuillets de kaolinite. Cela laisse supposer que les particules de la kaolinite ont subi une forte altération lors de l'ajout de la soude. En revanche, dans le matériau élaboré avec la chaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18, les feuillets de kaolinite sont conservés.



**Figure IV. 14** : Images MEB des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>S18 et Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

Le spectre infrarouge du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18 (**figure IV. 15**) montre plusieurs modifications lors de la consolidation du matériau. Nous observons :

- la disparition des quatre bandes situées entre  $3400$  et  $3900\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Al – OH, indique la disparition de la kaolinite.
- l'apparition d'une large bande d'absorption vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  serait due à la présence de l'eau dans la sodalite [212].
- la transformation en une large bande des bandes à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1033\text{ cm}^{-1}$  et  $1009\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique respective de la vibration des liaisons Si – OH, Si – O – Si et Si(Al)-O.
- l'apparition d'une nouvelle bande intense à  $1384\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  dans le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>S18. La présence de ces bandes indique la formation de complexes entre l'acide fulvique et les matières minérales (organique-argile ou organique-composés de fer) [158].



**Figure IV. 15 :** Spectres infrarouge de l'argile latéritique et du matériau consolidé Lat(AF)<sub>bv</sub>S18.

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium NaOH permet d'obtenir un matériau consolidé après 18 jours à 60°C sous atmosphère saturée en eau. La soude provoque la destruction de la kaolinite et entraîne la formation de nouveaux composés tels que la sodalite et la cancrinite. Ces deux minéraux font partie du groupe des feldspathoïdes. Ils sont constitués d'un assemblage de tétraèdres de silicium et d'aluminium délimitant des cavités dans lesquelles se placent les cations de compensation du déficit de charge. L'espace libre restant est occupé par les molécules de sel (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etc.), d'hydroxyde ou d'eau [212].

Le matériau élaboré avec la soude (NaOH) se délite rapidement dans l'eau par rapport à celui élaboré avec la chaux qui reste stable dans l'eau.

#### IV.4 Effet des différents composés de fer sur le processus de consolidation des matériaux « géomimétiques ».

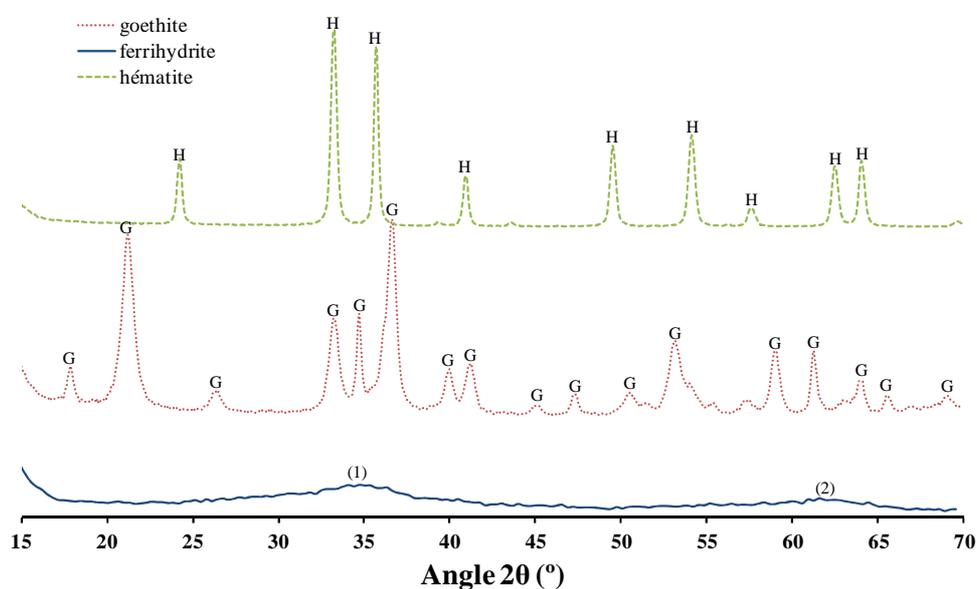
L'objectif de cette partie est d'étudier le rôle des composés de fer dans le processus de consolidation des matériaux « géomimétiques ». Pour cela, des matériaux modèles ont été élaborés, en utilisant un mélange composé de kaolin BIP (argile commerciale comme source

de kaolinite) et de différents composés de fer, à savoir l'hématite, la goethite et la ferrihydrite, probablement présents dans l'argile latéritique brute. Ce mélange va être utilisé en substitution de l'argile latéritique dans le protocole d'élaboration du matériau « géomimétique ».

#### IV.4.1 Synthèse des composés de fer.

Nous avons synthétisé trois composés de fer à savoir la goethite, l'hématite et la ferrihydrite. Les méthodes de synthèse de ces phases de fer sont décrites au chapitre II. Après leur synthèse, les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques afin de s'assurer de la concordance entre le produit obtenu et la phase ferrique souhaitée.

La **figure IV. 16** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes phases ferriques synthétisées. Le diffractogramme de la ferrihydrite permet de confirmer que cette phase est très peu ordonnée et les larges bandes observées montrent qu'il s'agit d'une ferrihydrite de type 2-line [35]. En revanche, les raies caractéristiques de la goethite et de l'hématite synthétisées dans notre travail coïncident parfaitement avec celles des fiches JCPDS (01-081-0462 pour la goethite et 04-003-2900 pour l'hématite).



**Figure IV. 16 :** Diagramme de diffraction des rayons X des composés de fer synthétisés (goethite, hématite et ferrihydrite).

Nous avons également déterminé les surfaces spécifiques de ces composés de fer synthétisés par la méthode BET. Les valeurs obtenues pour la goethite, l'hématite et la ferrihydrite sont

respectivement de 81,11 ; 29,9 et 305,11 m<sup>2</sup>/g. Les valeurs de surfaces spécifiques reportées dans la littérature varient de 30 à 85 m<sup>2</sup>/g pour la goethite [215]. Celle de la ferrihydrite peut atteindre 600 m<sup>2</sup>/g.

#### IV.4.2 Tests de consolidation des matériaux modèles.

Le fer a été introduit dans le kaolin BIP de deux manières : par voie physique, c'est-à-dire par mélange des poudres, et par voie chimique pour la ferrihydrite et la goethite. L'introduction de fer sous forme d'hématite par voie chimique n'a pas été envisagée car le protocole supposait une calcination à environ 400°C.

La voie chimique qui consiste à précipiter directement les composés ferriques dans une suspension de kaolinite a été faite selon la méthode décrite par Arias et al [178]. D'après les travaux de Soro [69] la ferrihydrite précipiterait à la surface des plaquettes de kaolinite. Pour l'élaboration du matériau, 50 g du kaolin BIP enrichi en fer (environ 8,8% de phase de fer) ont été pesés. Puis, selon le même protocole (Chapitre II), les mêmes quantités d'eau, d'acide fulvique et de chaux ont été introduites. Les différentes formulations réalisées sont consignées dans le **tableau IV-4**.

**Tableau IV-4** : Tests de consolidation des matériaux modèles

<b>Formulation</b>	<b>Consolidation (oui/non)</b>	<b>stabilité en l'immersion dans l'eau</b>
<b>K(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP+acide fulvique+chaux)</b>	<i>non</i>	-
<b>KG1(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP enrichi en goethite par voie physique+acide fulvique+chaux)</b>	<i>oui</i>	5 heures
<b>KG2(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP enrichi en goethite par voie chimique+acide fulvique+chaux)</b>	<i>non</i>	-
<b>KF1(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP enrichi en ferrihydrite par voie physique+acide fulvique+chaux)</b>	<i>oui</i>	15 minutes
<b>KF2(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP enrichi en ferrihydrite par voie chimique+acide fulvique+chaux)</b>	<i>non</i>	-
<b>KH1(AF)<sub>bv</sub>CH (kaolin BIP enrichi en hématite par voie chimique+acide fulvique+chaux)</b>	<i>oui</i>	90 minutes

Nous observons que les formulations dans lesquelles les composés de fer ont été précipités directement à la surface des plaquettes de kaolinites par voie chimique ne sont pas consolidées au bout de 18 jours à 60°C. En supposant que les composés de fer se déposent à la surface de la kaolinite, cela entraînerait une saturation des sites réactionnels de la kaolinite. Par conséquent, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  apportés par la chaux réagiraient avec l'acide fulvique et ne pourraient pas se lier aux autres cations pour former des hydrates.

Les matériaux élaborés à partir d'un simple mélange kaolin BIP/composés de fer se consolident au bout de 18 jours à 60°C. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les oxy-hydroxydes de fer sont plus réactifs vis-à-vis des substances humiques que la kaolinite. Par conséquent, l'acide fulvique s'adsorberait préférentiellement sur les composés de fer. Ainsi les sites réactionnels de la kaolinite seraient disponibles pour réagir avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la chaux, entraînant la formation de composés ayant des propriétés liantes (réactions pouzzolaniques).

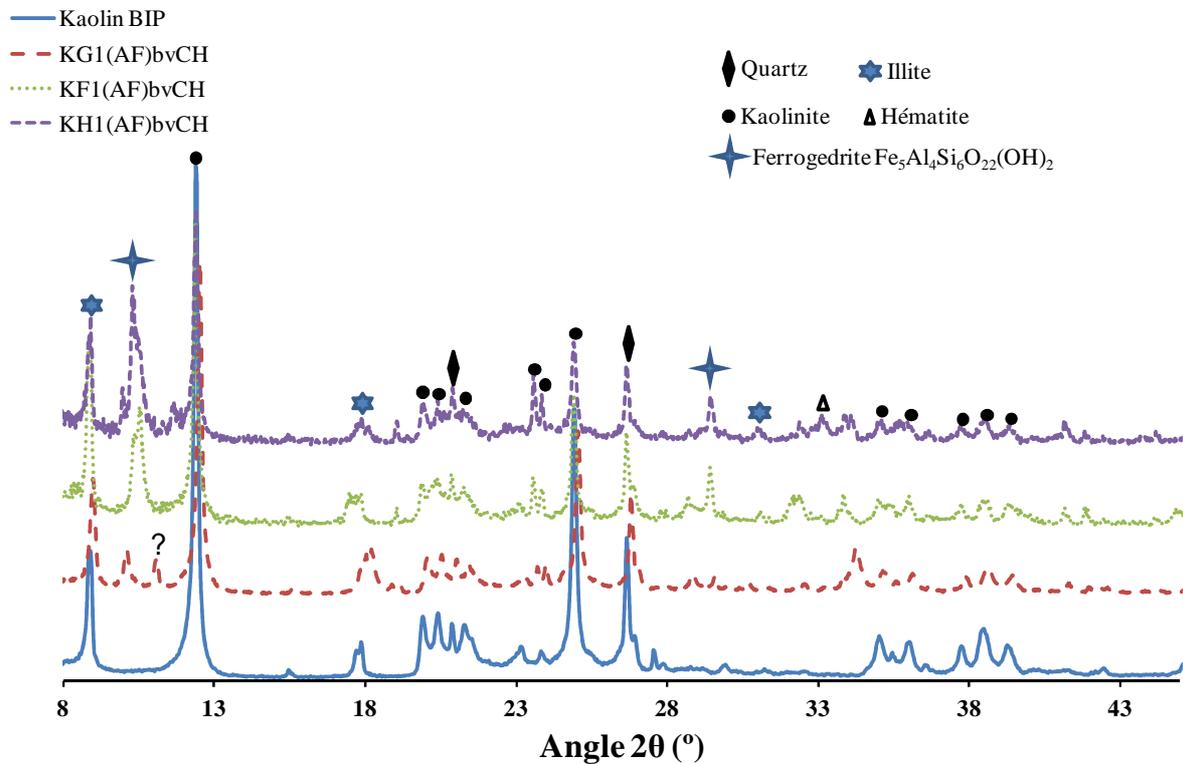
La différence de réactivité de la kaolinite et des oxy-hydroxydes de fer vis-à-vis des substances humiques est due à la différence de distribution des sites réactifs sur les surfaces des deux minéraux. Par ailleurs, les précurseurs de fer ont une surface spécifique élevée comparativement au kaolin BIP, ce qui les rend plus réactifs que la kaolinite du kaolin BIP.

Le mélange kaolin BIP/goethite conduit à des matériaux « géomimétiques » qui présentent une meilleure stabilité (durabilité) en milieu aqueux par rapport à ceux issus des mélanges kaolin BIP/hématite et kaolin BIP/ferrihydrate. Il semblerait donc que la goethite a une participation importante dans le processus de consolidation.

#### **IV.4.3 Caractérisation minéralogique des matériaux modèles consolidés.**

La **figure IV-17** montre une comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux modèles avec celle du kaolin BIP brut. Le diffractogramme du kaolin BIP montre qu'il est constitué essentiellement de kaolinite, de quartz et d'illite. Par contre, nous notons l'apparition d'une nouvelle phase dans les différents matériaux modèles. Il s'agit de la ferrogédrite de formule chimique  $\text{Fe}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_{22}$ . Cette phase résulterait de l'interaction des composés de fer et des espèces siliceuses et alumineuses provenant de l'argile latéritique.

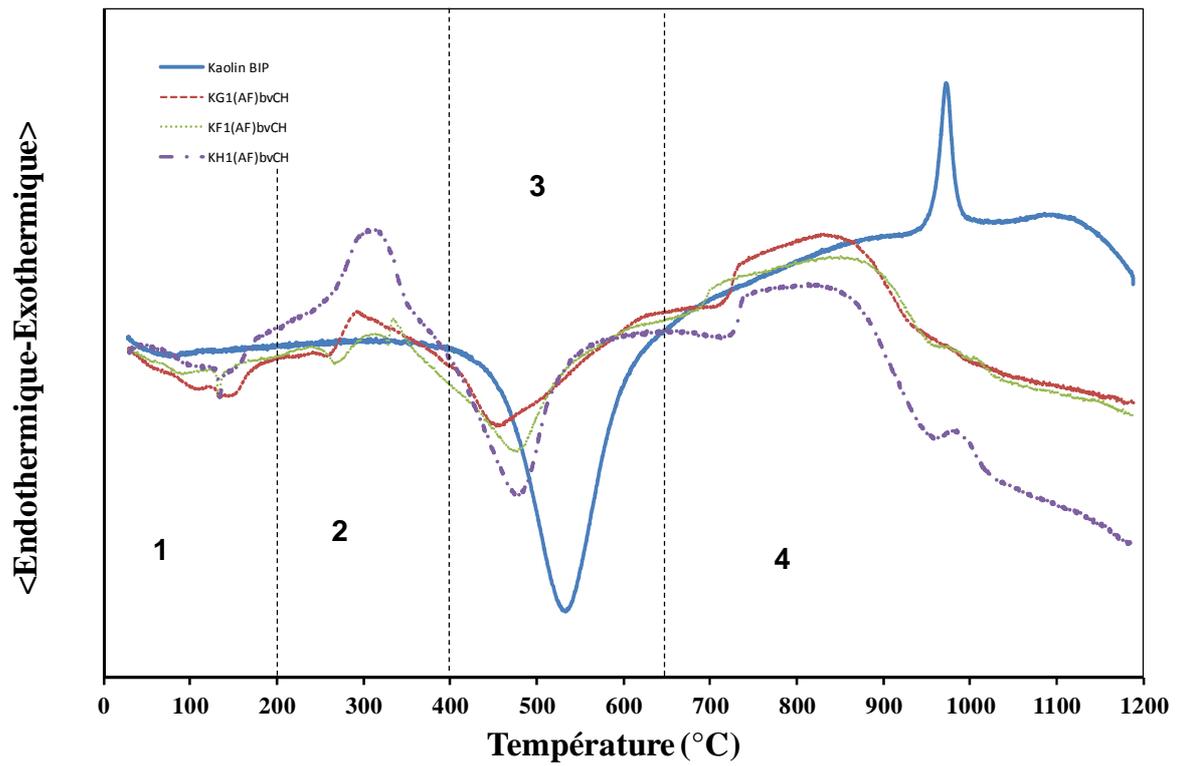
Il faut noter la présence des pics que nous n'avons pas pu identifier. Tout ceci montre la formation de nouveaux composés dans les matériaux modèles.



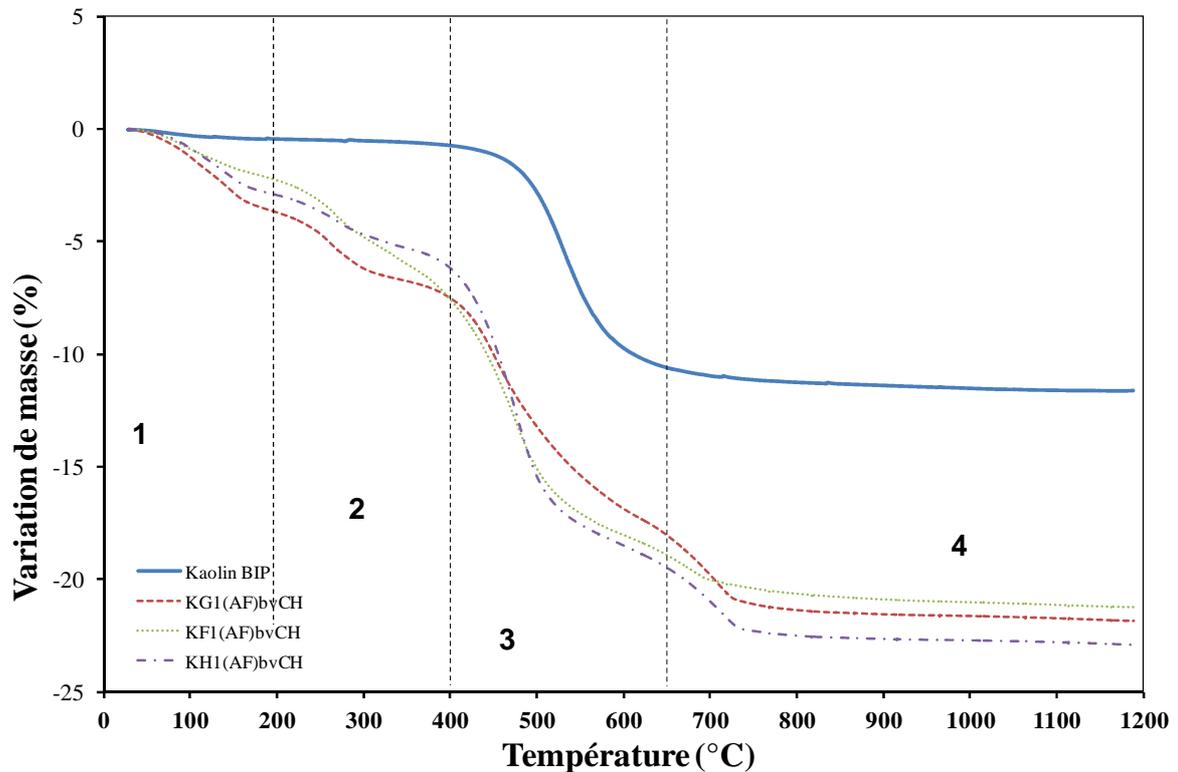
**Figure IV. 17 :** Diffractogrammes des matériaux modèles KG1(AF)<sub>bv</sub>CH, KH1(AF)<sub>bv</sub>CH et KF1(AF)<sub>bv</sub>CH.

#### IV.4.4 Analyses thermiques (ATD-ATG) des matériaux modèles consolidés.

Les analyses thermiques ATD-ATG des matériaux modèles ont été réalisées sur des échantillons broyés à 100 µm avec une vitesse de montée de 5°C/min sous balayage d'air. Les thermogrammes des différents échantillons comparés à celui du kaolin BIP brute sont présentés sur la **figure IV-18**.



(a)



(b)

Figure IV-18 : Thermogrammes (a) ATD et (b) ATG des matériaux modèles et du kaolin BIP.

Les thermogrammes du kaolin BIP présentent deux phénomènes thermiques :

**Entre 400-650°C** un pic endothermique qui caractérise la déshydroxylation de la kaolinite. Il est accompagné d'une perte de masse d'environ 11,6%.

**Vers 980°C**, nous avons un pic exothermique intense. Il correspond à la réorganisation structurale de la métakaolinite.

Sur les courbes ATD-ATG des matériaux modèles nous observons :

**En deçà de 200°C**, un pic endothermique est observé dans tous les échantillons. Il est suivi d'une perte d'environ 2%. Cette perte de masse plus importante dans les matériaux modèles par rapport au kaolin BIP suggère la présence de nouveaux composés hydratés au sein de ces matériaux.

**Entre 200 – 400°C**, une transformation exothermique associée à une perte de masse d'environ 2,9% est observée dans les échantillons **KH1(AF)<sub>bv</sub>CH**. Elle correspondrait à la transformation de la ferrihydrite en hématite, ce qui pourrait indiquer qu'au cours du processus de consolidation, il y aurait dissolution de l'hématite suivie d'une re-précipitation sous forme de ferrihydrite. La seconde interprétation consisterait à dire que ce pic serait associé à la dégradation de la matière organique et/ou des complexes organo-minéraux.

Par contre, dans les échantillons **KF1(AF)<sub>bv</sub>CH** et **KG1(AF)<sub>bv</sub>CH**, nous distinguons deux phénomènes :

- entre 200 et 300°C, un pic endothermique est observé, il serait la signature de la transformation de la goethite en hématite. Ce pic est accompagné d'une perte de masse d'environ 2,3% et 2% respectivement pour les matériaux **KG1(AF)<sub>bv</sub>CH** et **KF1(AF)<sub>bv</sub>CH**.
- entre 300 – 400°C, un pic exothermique qui correspondrait à la transformation de la ferrihydrite en hématite. Tout ceci laisse penser qu'une partie de la ferrihydrite se serait transformée en goethite au cours du processus de consolidation du matériau. La perte de masse associée à cette transformation est d'environ 1,6% et 3,6% respectivement pour les matériaux **KG1(AF)<sub>bv</sub>CH** et **KF1(AF)<sub>bv</sub>CH**.

**Entre 400 – 600°C**, une transformation endothermique est observée dans les matériaux modèles. Ce pic moins intense et déplacé vers les basses températures comparé à celui du kaolin BIP brut correspondrait à une déshydroxylation de la kaolinite et à la déshydratation de la chaux. La perte de masse qui accompagne ce phénomène est d'environ 10,8% pour **KH1(AF)<sub>bv</sub>CH**, 8,5% pour **KG1(AF)<sub>bv</sub>CH** et 9% pour **KF1(AF)<sub>bv</sub>CH**.

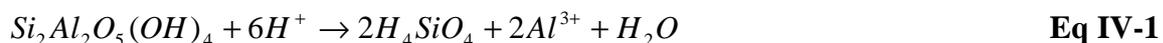
Vers 980°C, nous remarquons une diminution très importante du pic caractéristique de la réorganisation structurale de la métakaolinite. Cet effet a déjà été montré comme étant une conséquence de la diffusion des nodules ferriques à travers la métakaolinite [69, 200].

### IV.5 Mécanismes des phénomènes chimiques responsables de la consolidation des matériaux « géomimétiques ».

Le but de ce paragraphe est de décrire les réactions chimiques pouvant expliquer la formation des différentes phases susceptibles d'être responsables de la consolidation des matériaux « géomimétiques ». Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre II, l'élaboration des matériaux « géomimétiques » est un processus acido-basique qui nécessite un passage en milieu acide pendant 24 heures suivi d'une neutralisation du milieu par utilisation d'une base (Ca(OH)<sub>2</sub>).

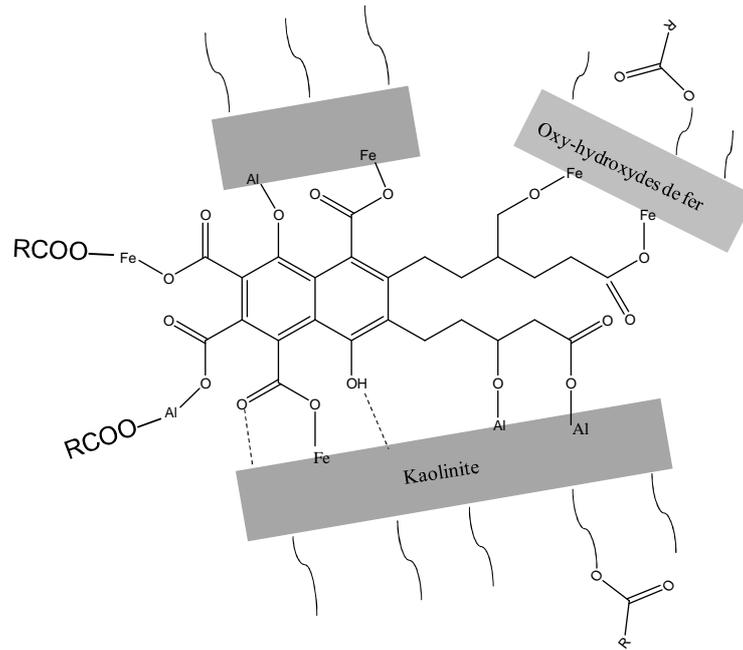
La réactivité des minéraux argileux au contact de solutions aqueuses peut être considérée de deux façons distinctes, même si dans la réalité, ces deux phénomènes se produisent simultanément dans le système solide-solution. Il est observé d'une part une réactivité mettant en jeu la stabilité thermodynamique du minéral vis-à-vis des solutions et d'autre part une réactivité superficielle qui explique les propriétés de rétention.

La dissolution des minéraux aluminosilicates dans des solutions acides est raisonnablement bien connue. En solution aqueuse, la dissolution d'une kaolinite est contrôlée directement par le pH du milieu et indirectement par les réactions secondaires impliquant le silicium et l'aluminium. En milieu acide, la dissolution de la kaolinite peut être décrite par l'équation IV-1 [216].



Lorsque le pH augmente jusqu'à une valeur approximativement égale à 8, les vitesses initiales de libération du silicium et d'aluminium diminuent lentement, puis augmentent plus rapidement après pH = 8 [133, 138].

Dans un milieu acide contenant un acide organique macromoléculaire (acide humique ou fulvique) deux phénomènes pourraient se produire. Il s'agit : d'une part une dissociation partielle de la kaolinite entraînant la libération des ions Al<sup>3+</sup> et de l'acide silicique H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Eq IV-1) et d'autre part, un phénomène de complexation des minéraux argileux (complexes organo-argileux) et/ou des composés de fer (complexes organo-ferriques) par l'acide fulvique (figure IV. 19).



**Figure IV. 19** : Schéma de complexation de la matière organique à la surface des phases minérales.

L'ajout de chaux dans le mélange entraîne une libération d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) en solution (**Eq IV-2**). Cela a pour conséquence une augmentation plus ou moins importante du pH du mélange en fonction de la quantité de chaux ajoutée. A 20°C, la valeur maximale de pH que peut atteindre le milieu est celui d'une solution saturée de chaux, soit 12,6. A cette valeur de pH, les solubilités de la silice et de l'alumine sont élevées. Divers mécanismes de formation des produits de la réaction entre la silice ou l'alumine avec la chaux ont été proposés par des chercheurs.

Selon Eades [109], la forte valeur de pH est à l'origine de la dissolution de la silice des minéraux argileux. Cette silice dissoute se combine aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  libérés par la chaux pour donner du silicate de calcium. Certains auteurs [97, 217] suggèrent que la chaux réagit directement avec les minéraux argileux par l'attaque des feuillets sur leurs bords qui sont en contact avec l'eau pour donner un matériau de type cimentaire. Les principales réactions chimiques en milieu alcalin (chaux) peuvent être schématisées comme suit :

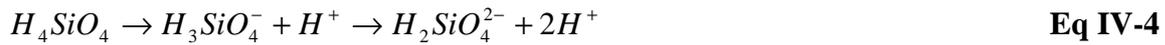
- ionisation de l'hydroxyde de calcium



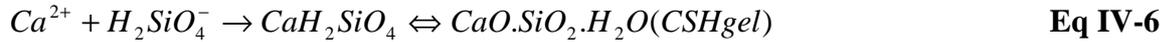
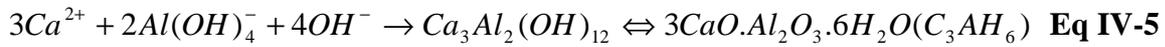
- dissolution partielle des minéraux argileux  $\text{pH} > 11$



- dissociation de l'acide silicique



A pH = 12,  $H_2SiO_4^{2-}$  est l'espèce stable de l'acide silicique. Ces ions  $H_2SiO_4^{2-}$  et  $Al(OH)_4^-$  peuvent se combiner avec les ions calcium pour donner les phases de types cimentaires :



Il peut également y avoir une insertion du silicium dans le réseau de l'aluminate tricalcium hydraté ( $C_3AH_6$ ), entraînant la formation des silicates d'aluminium de calcium hydraté (CASH). Cette famille de composé est connue sous le nom de katoite de formule générale  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{4-x}(OH)_{4x}$  avec x variant de 1,5 à 3.

## Conclusion.

Le but de chapitre était d'étudier l'effet des différents réactifs acido-basiques ainsi que des différents constituants de l'argile latéritique sur le processus de consolidation des matériaux « géomimétiques ». Pour cela, divers acides (minéraux et organiques) ainsi que la soude (base) ont été utilisés. Il ressort de cette étude que :

Les matériaux obtenus avec les acides organiques macromoléculaires (acides fulviques) montrent de bonnes propriétés de tenue à l'eau par rapport à ceux élaborés avec les acides organiques aliphatiques et les acides minéraux.

Le remplacement de l'hydroxyde de calcium ( $Ca(OH)_2$ ) par l'hydroxyde de sodium (NaOH) provoque des modifications importantes au niveau de la minéralogie de l'argile de départ. Le matériau élaboré avec la soude se délite très rapidement dans l'eau.

Le remplacement de l'argile latéritique par un mélange kaolin BIP/goethite, kaolin BIP/hématite et kaolin BIP/ferrihydrate montre que tous ces mélanges obtenus par voie physique permettent d'obtenir une consolidation. Si le mélange est effectué par précipitation in-situ des oxy-hydroxydes de fer, le matériau ne se consolide pas. Il est à noter que les matériaux modèles élaborés par mélange physique d'une argile modèle avec de la goethite présentent la plus longue tenue à l'eau.

D'après tous les résultats obtenus, il ressort que deux phénomènes importants seraient à l'origine de la consolidation des matériaux « géomimétiques » élaborés avec les acides fulviques. Il s'agirait :

- des phénomènes de complexation des plaquettes argileuses et des oxy-hydroxydes de fer par les groupements fonctionnels issus de l'acide fulvique.
- des phénomènes de dissolution-précipitation des minéraux argileux entraînant la formation des phases ayant des propriétés liantes (les silicates de calcium hydratés CSH, les aluminates de calcium hydratés CAH et les composés mixtes silico-aluminate de calcium hydratés CASH).

## **V Propriétés thermiques et mécaniques des matériaux « géomimétiques ».**

L'isolation thermique joue un rôle fondamental pour la réduction des consommations énergétiques et également pour créer un espace de vie sain et plus confortable. C'est dans cette optique que beaucoup de recherches sont faites sur les matériaux poreux et isolants [218]. Dans cette partie de notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et mécaniques de deux échantillons, à savoir Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18. Nous avons retenu ces deux échantillons car ils présentent une bonne tenue à l'eau. Compte tenu des enjeux sur les matériaux isolants dans le but de faire des économies d'énergie, nous avons plus accentué notre étude sur les propriétés thermiques de nos matériaux. Dans un premier temps nous présenterons des résultats sur la chaleur spécifique des matériaux, puis sur la conductivité thermique et enfin sur les propriétés mécaniques.

### **V.1 Chaleur spécifique ( $C_p$ )**

La chaleur spécifique correspond à l'énergie qu'il faut apporter à un kilogramme du matériau pour élever sa température de 1°C. Un matériau de construction ayant une chaleur spécifique élevée contribue à l'inertie thermique du bâtiment. Ce comportement des matériaux à emmagasiner de la chaleur est un principe fondamental pour la conception bioclimatique des bâtiments. Ceci contribue au confort de l'habitation en atténuant les variations des écarts de températures. Par ailleurs, les valeurs de chaleur spécifique peuvent également être nécessaires pour le calcul de la conductivité thermique. La chaleur spécifique peut être calculée à partir de données issues de la littérature ou mesurées par calorimétrie.

#### **V.1.1 Détermination de la chaleur spécifique**

##### **V.1.1.1 Calcul de la chaleur spécifique de matériaux argileux.**

La chaleur spécifique d'un matériau multiphasé ne dépend pas de la manière dont ses constituants sont agencés mais uniquement de la fraction massique de chaque composant et de leur chaleur spécifique respective. On peut alors la calculer selon la loi des mélanges :

$$C_p = \sum_i x_i C_{pi} \quad \text{Eq V-1}$$

avec  $x_i$  la fraction massique du constituant  $i$  et  $C_{pi}$ , sa chaleur spécifique [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

Des travaux antérieurs menés sur des argiles après cuisson [219] ont montré que la loi des mélanges, appliquée sur la composition chimique exprimée en oxydes donne des valeurs de chaleur spécifique en très bon accord avec les mesures expérimentales. Des travaux plus récents [220] ont permis de prendre en compte les groupements hydroxyles pour calculer, via la loi des mélanges, la chaleur spécifique d'argiles crues.

### V.1.1.2 Mesure de la chaleur spécifique

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre C80 de la marque SETERAM. La mesure de la chaleur spécifique nécessite deux expériences : un blanc (creusets vides) et une avec l'échantillon à mesurer et un creuset vide. Les mesures ont été réalisées entre  $40^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$ . Etant donné la forte inertie du four, 2 heures de stabilisation à  $30^\circ\text{C}$  sont nécessaires avant tout cycle de température. Pour les mesures; la vitesse de montée en température est très lente ( $0,2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), suivie d'un nouveau palier de 2 heures à  $220^\circ\text{C}$ . Avant la mesure les échantillons ont été séchés pendant 48 heures à  $60^\circ\text{C}$ .

### V.1.2 Résultats

La chaleur spécifique de l'argile latéritique brute et celle de l'argile frittée à  $900^\circ\text{C}$  ont été calculées à partir de la loi des mélanges à  $20^\circ\text{C}$ . Le **tableau V-1** présente les données pour le calcul et les résultats.

**Tableau V-1** : Données pour le calcul de la chaleur spécifique de l'argile latéritique brute et frittée

Oxyde	Cp oxyde ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) à $20^\circ\text{C}$	Argile latéritique brute	Argile frittée à $900^\circ\text{C}$
$\text{SiO}_2$	741	41%	46,3%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	773	24%	27,3%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	655	21%	23,5%
$\text{CaO}$	752	1%	1,04%
$\text{TiO}_2$	689	1,6%	1,85%
Groupement hydroxyles Cp(OH)	3000	9,4%	0%
Eau physisorbée Cp (eau)	4200	2%	0%
Cp calculé ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )		1011	728

La chaleur spécifique des matériaux Lat(AF)bvCH18 et LatANCH18 a été déterminée expérimentalement, car la loi des mélanges est plus difficilement applicable dans ces matériaux dans lesquels des réactions ont lieu avec l'acide et la chaux. Les résultats regroupés dans le **tableau V-2** montrent une valeur de la chaleur spécifique de l'argile crue supérieure à celle de l'argile frittée. Cela s'explique par la présence de groupements hydroxyles dans l'argile latéritique brute (9.4% en masse) comparée à l'échantillon fritté.

La chaleur spécifique du matériau Lat(AF)bvCH18 est proche de celle de Lat\_crue. La chaleur spécifique du matériau LatANCH18 plus élevée (1402 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) laisse suggérer une présence de phases ayant une chaleur spécifique élevée telle que les phases hydratées. Cette observation va dans le même sens que les résultats d'analyses thermogravimétriques. L'ATG du matériau LatANCH18 (figure IV. 2 chapitre IV) montre une perte de masse totale d'environ 30% contre seulement 20% pour le matériaux Lat(AF)bvCH18 (figure III. 7 chapitre III). Cela montre que ce matériau contient plus de phases hydratées. La diffraction des rayons X du LatANCH18 a permis de détecter un nitrate d'aluminium et du calcium hydraté (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O). Ce composé est très sensible aux conditions d'humidité [211] et pourrait être à l'origine de l'augmentation de la chaleur spécifique observée dans ce matériau via une absorption d'eau.

**Tableau V-2** : Chaleur spécifique des différents échantillons

	Lat_crue (calculée)	Lat_frittée_900°C (calculée)	Lat(AF) <sub>bv</sub> CH18 (mesurée)	LatANCH18 (mesurée)
Cp (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1011	728	969	1402

## V.2 Conductivité thermique

La conduction thermique est un mode de transfert de la chaleur provoqué par une différence de température entre deux régions d'un même milieu ou entre deux milieux en contact sans déplacement de matière. Pour un flux de chaleur donné, traversant une paroi d'un matériau, ayant la température d'une face fixée, la température de la face opposée dépend de la conductivité thermique  $\lambda$  qui s'exprime en W. m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La conductivité thermique est définie par la loi de Fourier (**Eq V-2**).

$$\vec{\phi} = -\lambda \overrightarrow{gradT} \quad \text{Eq V-2}$$

où  $\vec{\phi}$  représente la densité de flux de chaleur ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

### V.2.1 Méthodes de détermination de la conductivité thermique.

Il existe diverses méthodes pour déterminer la conductivité thermique des matériaux. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé deux méthodes : la méthode flash laser et la méthode du disque chaud.

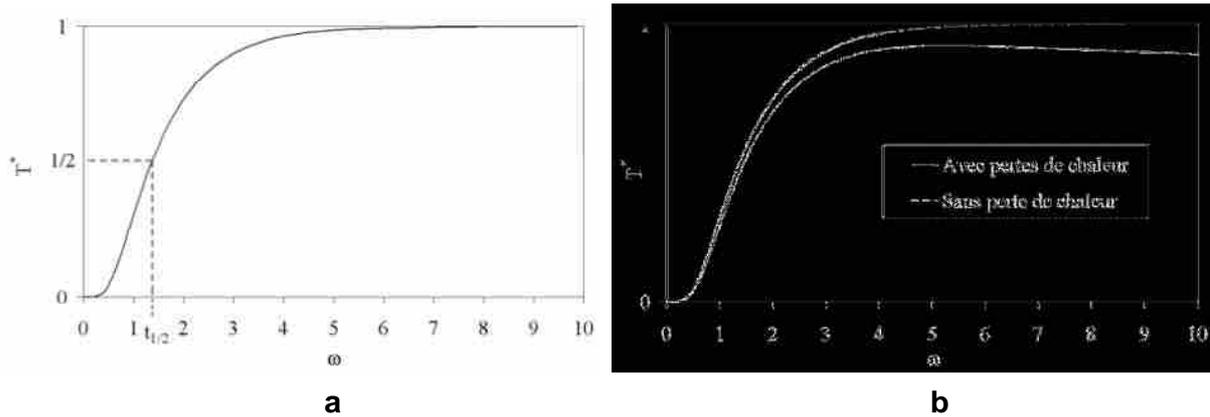
#### V.2.1.1 Méthode flash Laser

##### a) Principe

La méthode flash laser a été développée par Parker (1961) [221] pour mesurer la diffusivité thermique d'un matériau en régime transitoire. La mesure est rapide et les échantillons peuvent être de petite taille. Cette technique appartient au groupe des méthodes impulsionnelles dont le principe est de produire une impulsion énergétique sur la face avant d'un échantillon et de suivre l'évolution de la température en fonction du temps sur la face opposée. La diffusivité thermique est déterminée en analysant le thermogramme ainsi obtenu. Le matériau étudié est considéré homogène, isotrope et on suppose que ses propriétés thermophysiques ne varient pas avec la température pendant la durée de l'expérience. La face avant doit être uniformément irradiée pendant une durée très brève par rapport au temps caractéristique de l'augmentation de la température en face arrière, et l'énergie fournie par le laser doit être absorbée sur une fine couche en face avant de l'échantillon. Enfin, dans le modèle développé par Parker, il est supposé qu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu environnant après l'impulsion. La diffusivité thermique est calculée par l'expression suivante (Eq V-3) qui fait intervenir l'épaisseur,  $e$ , de l'échantillon et le temps  $t_{1/2}$ , nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de sa température maximale.

$$\alpha = 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Eq V-3}$$

Par la suite, des modèles ont été développés pour tenir compte des pertes de chaleur pendant l'essai, en particulier, le modèle de Degiovanni.



**Figure V. 1** : Température réduite en fonction du temps réduit sur la face arrière : (a) sans perte thermique, (b) avec perte de chaleur sur les frontières de l'échantillon.

La conductivité thermique est ensuite obtenue en utilisant l'expression :

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Eq V-4}$$

où  $\rho$  est la masse volumique apparente et  $C_p$  la chaleur spécifique du matériau.

### b) Appareillage

Le montage utilisé a été développé au laboratoire GEMH, il est constitué d'un laser de type YAG dopé néodyme qui émet une longueur d'onde de  $1,054 \mu\text{m}$  avec une durée d'impulsion de  $450 \mu\text{s}$  pour approcher au maximum un pic de Dirac. Le faisceau de sortie présente un diamètre de  $16 \text{ mm}$  et l'énergie délivrée par le laser peut être modulée entre  $28$  et  $128 \text{ J}$ .

Nous utilisons un détecteur infrarouge HgCdTe, refroidi à l'azote liquide, de marque Optilas pour le suivi de la température de la face arrière. Il est sensible dans une bande spectrale comprise entre  $6$  et  $13 \mu\text{m}$ . L'échantillon est sous forme de disque de  $10 \text{ mm}$  de diamètre et de  $1-2 \text{ mm}$  d'épaisseur. Cette technique couvre la gamme de diffusivité thermique :  $10^{-7}$  à  $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , permettant ainsi de mesurer aussi bien des matériaux très isolants que des matériaux très conducteurs de la chaleur.

### c) Méthode tenant compte des pertes thermiques

Les pertes thermiques par les différentes faces de l'échantillon conduisent à une chute progressive de la température de la face arrière qui donne une température maximale plus faible que celle calculée dans le cas idéal. La valeur de la diffusivité thermique sera donc surestimée si on ne tient pas compte de ces pertes. Pour remédier à ce problème, Degiovanni [222] propose des équations qui prennent en compte les pertes de chaleur sur toutes les faces d'un échantillon cylindrique. La détermination de la diffusivité fait intervenir des points particuliers du thermogramme pendant la montée en température,  $t_{1/2}$ ,  $t_{1/3}$ ,  $t_{2/3}$  et  $t_{5/6}$ .

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left( \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq V-5}$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 0,968 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left( \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq V-6}$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[ 5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7,1793 \left( \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq V-7}$$

$t_{1/2}$ ,  $t_{1/3}$ ,  $t_{2/3}$  et  $t_{5/6}$  représente les temps nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne les fractions correspondantes de sa température maximale.

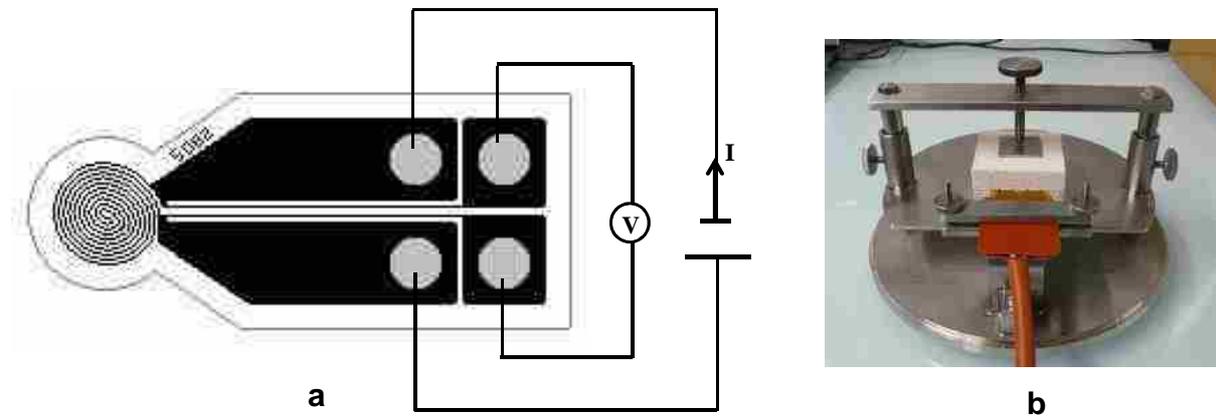
### V.2.1.2 Méthode du disque chaud

#### a) Principe de la technique

La méthode du disque chaud, qui fonctionne en régime transitoire, donne directement accès à la conductivité du matériau. Cette technique a été développée au début des années 1990 par Silas Gustafsson [223]. Une sonde (**figure V. 2a**), est placée entre deux blocs du matériau à mesurer (**figure V. 2b**). La sonde est constituée d'un fil de nickel enroulé sous forme d'une double spirale et inséré dans un film en Kapton. La sonde joue à la fois le rôle de source surfacique de chaleur (par effet joule) et de capteur de l'élévation de température, via la mesure de la résistance électrique du fil. La mesure consiste à imposer une puissance à l'échantillon à partir d'un instant  $t = 0$  et à suivre l'élévation de la température de la sonde au cours du temps (**figure V. 3**). Le milieu autour de la sonde constitué du matériau est supposé infini et à l'équilibre thermique avant le début de l'essai, à la température  $T_0$ . L'analyse de l'élévation de la température en fonction du temps permet de calculer la conductivité thermique.

Les mesures nécessitent deux blocs ou deux cylindres du matériau dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques centimètres. Typiquement pour nos échantillons, deux disques de 3 cm de diamètre et 2 cm d'épaisseur ont été utilisés. Les dimensions minimales des échantillons et le rayon de la sonde à utiliser doivent tenir compte de l'hypothèse d'un milieu infini pendant l'essai. Un appareil commercial de la marque Hot Disk

AB (Suède) a été utilisé. Il permet de mesurer des conductivités thermiques comprises entre 0,01 et 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.



**Figure V. 2** : Schéma d'une sonde (a) et un montage d'une mesure au disque chaud (b)

### b) Calcul de la conductivité thermique

L'augmentation de la résistance en fonction du temps s'exprime sous la forme :

$$R(\tau) = R_0 [1 + \beta \Delta T(\tau)] \quad \text{Eq V-8}$$

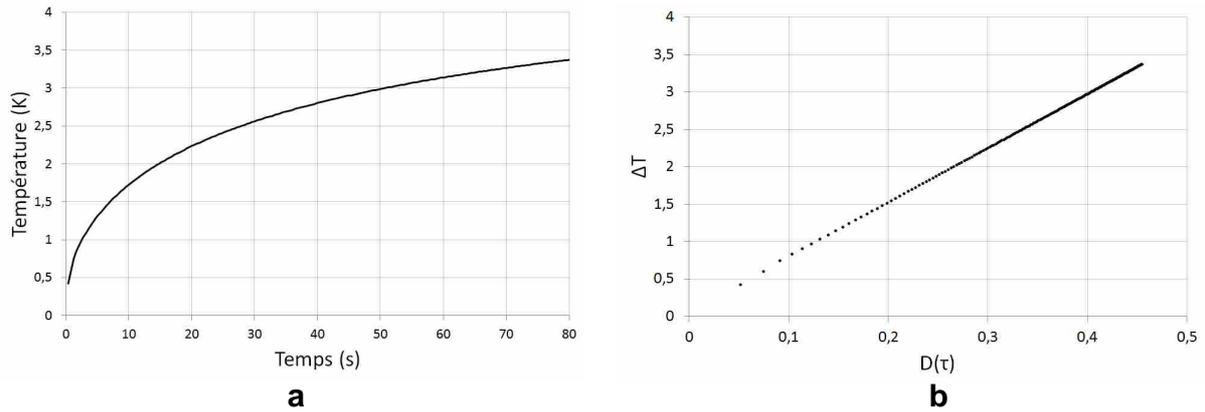
où  $\tau$  est le temps caractéristique égal à  $\tau = \sqrt{\frac{\alpha t}{r^2}}$ , avec :  $t$  le temps,  $\alpha$  la diffusivité thermique et  $r$  le rayon de la sonde.  $R_0$  est la valeur de la résistance initiale du fil à la température  $T_0$ , avant le début de l'essai,  $\beta$  est le coefficient de température de la résistivité électrique et  $\Delta T = T - T_0$ .

La résolution de l'équation de la chaleur pour une source surfacique dans un milieu infini de conductivité thermique  $\lambda$ , donnée par Carslaw et Jaeger [224] et réexprimé par Gusafsson [223], permet d'écrire l'élévation de la température de la sonde en fonction de  $\tau$  :

$$\Delta T(\tau) = P_0 \frac{1}{r \lambda (\pi)^{3/2}} D(\tau) \quad \text{Eq V-9}$$

où  $D(\tau)$  est une fonction sans dimension qui dépend des paramètres géométriques de la sonde.  $P_0$  est la puissance délivrée par la sonde.

Etant donné que  $\tau$  dépend de la diffusivité thermique, qui n'est pas connue avant l'essai, une méthode itérative est utilisée pour tracer  $\Delta T(\tau)$  en fonction de  $D(\tau)$  jusqu'à l'obtention d'une droite dont la pente permet de calculer la conductivité thermique.



**Figure V. 3** : Elévation de température en régime transitoire (a) et (b)  $\Delta T$  en fonction de  $D(\tau)$

Les résistances thermiques de contact entre la sonde et les échantillons ajoutent une contribution à la différence de température  $\Delta T(\tau)$ . Cette contribution devient constante après un temps court devant la durée de l'essai. Il est donc nécessaire, pour s'affranchir de cette contribution d'éliminer les premiers points de l'essai pour obtenir un comportement linéaire entre  $\Delta T(\tau)$  et  $D(\tau)$ .

Enfin, pour satisfaire l'hypothèse selon laquelle le milieu est infini, il est utile d'estimer la profondeur de pénétration de la chaleur autour de la sonde pendant l'essai. La profondeur de pénétration est égale à :  $\Delta_p = K\sqrt{\alpha t_{\max}}$  où  $t_{\max}$  la durée totale de l'enregistrement et  $K$  une constante de l'ordre de l'unité. Ce paramètre est également important dans l'étude des matériaux hétérogènes puisqu'il permet de comparer la distance sondée avec la taille des hétérogénéités.

### V.3 Modèles analytiques de prédiction de la conductivité thermique effective.

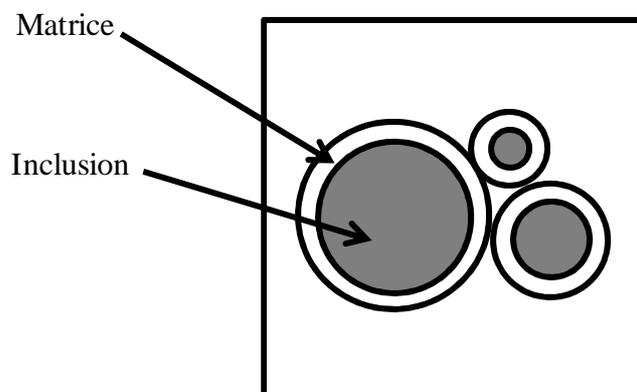
La conductivité thermique est une propriété de transport. A ce titre, elle dépend, contrairement à la capacité calorifique, de l'arrangement spatial de chaque phase dans le matériau. Cette caractéristique rend son estimation plus complexe. Dans le cas d'un matériau poreux, la conductivité thermique effective dépend des conductivités thermiques du solide et du gaz dans les pores, du taux de porosité, de la taille, et de la forme des pores. Prédire la valeur de cette conductivité thermique effective pour un matériau nécessite d'avoir un maximum d'informations sur la microstructure et de disposer d'outils analytiques qui prennent en compte ces informations.

Il existe de nombreux modèles analytiques permettant de calculer la conductivité thermique effective,  $\lambda_{\text{eff}}$ , de matériaux biphasés en fonction des conductivités thermiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des deux phases présentes et de leur fraction volumique respective  $v_1$  et  $v_2$ . Ces modèles peuvent être appliqués aux cas des matériaux poreux dans ce cas la conductivité thermique effective s'exprimera en fonction de  $v_p$ , la fraction volumique des pores,  $\lambda_s$  et  $\lambda_p$ , les conductivités thermiques du solide et des pores.

Dans le cas de nos travaux, nous allons présenter les deux modèles analytiques utilisés pour prédire la conductivité thermique effective de nos matériaux. Il s'agit du modèle de Hashin-Shtrikman et de la théorie de la percolation du milieu effectif.

### V.3.1 Modèle de Hashin et Shtrikman

Le modèle de Hashin et Shtrikman (HS) pour les matériaux biphasés, homogènes et isotropes, considère que tout le volume du matériau peut être rempli par des inclusions sphériques du matériau (i) entourées d'une calotte sphérique du matériau (m), qui est la matrice (**figure V.4**) [225]. Suivant que la matrice est la phase la plus isolante ou la phase la plus conductrice, le modèle HS (**Eq V-10**) permet de calculer la limite inférieure et la limite supérieure de la conductivité thermique effective. Il s'agit des bornes les plus restrictives de la conductivité thermique effective pour un matériau isotrope. Dans le cas des matériaux poreux, la limite inférieure n'a pas de sens physique car elle décrit une situation où des inclusions solides sont entourées d'une matrice d'air et un tel matériau ne peut exister d'un point de vue mécanique. Nous nous limiterons à l'utilisation de la borne supérieure qui peut être calculée par l'équation **Eq V-11** :



**Figure V. 4** : Représentation géométrique du modèle de Hashin et Strikman (HS).

$$\lambda = \lambda_m + \frac{v_i}{\frac{1}{\lambda_i - \lambda_m} + \frac{v_m}{3\lambda_m}} \quad \text{Eq V-10}$$

m : matrice et i : inclusion

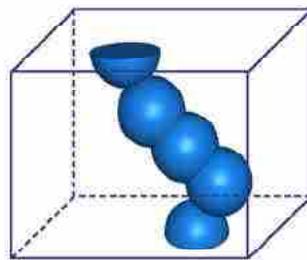
$$\lambda_{eff,max} = \lambda_s + \frac{v_p}{\frac{1}{\lambda_p - \lambda_s} + \frac{v_s}{3\lambda_s}} \quad \text{Eq V-11}$$

s : solide et p : pore

### V.3.2 Théorie de la percolation du milieu effectif

La percolation exprime le passage d'une information entre deux points d'un système. Dans le cas d'un matériau poreux, le modèle de percolation fait l'hypothèse que les pores sont repartis de façon aléatoire et sont interconnectés entre eux (**figure V. 5**). Landauer donne en 1952 une expression permettant de calculer la conductivité électrique effective de matériaux constitués d'un mélange de phases continues [226]. Il fait l'hypothèse que le matériau peut être découpé en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires. Chacune de ces zones est entourée de manière non préférentielle par des régions de phase 1 et 2 en respectant les fractions volumiques de chacune. L'expression à laquelle il aboutit est applicable au cas de la conductivité thermique de matériaux poreux [227]. Cette expression est associée à la théorie de la percolation du milieu effectif.

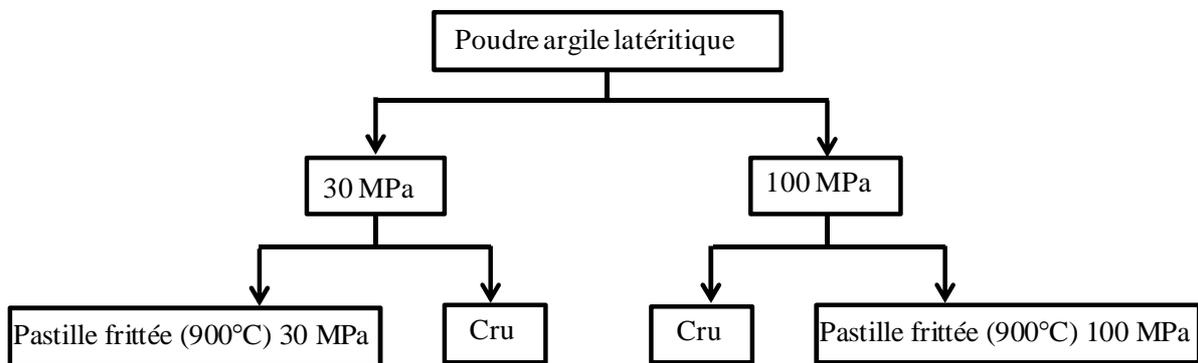
$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} [\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) + ([\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1)]^2 + 8\lambda_1\lambda_2)^{1/2}] \quad \text{Eq V-12}$$



**Figure V. 5** : Percolation de la phase solide par les pores (sphères bleues)

## V.4 Comparaison de la conductivité thermique des matériaux « géomimétiques » avec celle de l'argile crue et de l'argile frittée à 900°C.

La conductivité thermique de la phase solide des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18 a été comparée à celle d'échantillons réalisés à partir de la même argile pressée puis traitée thermiquement. Pour cela, nous avons élaboré des échantillons (**figure V. 6**) à partir de la poudre d'argile latéritique pressée à 30 MPa et 100 MPa. Les pastilles obtenues ont une épaisseur d'environ 2 mm et un diamètre de 13 mm.



**Figure V. 6** : Organigramme d'élaboration des pastilles.

La conductivité thermique des échantillons d'argile a été déterminée par la mesure de la diffusivité par la méthode flash laser. Pour les échantillons Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18 les méthodes flash laser et disque chaud ont été utilisées, elles donnent des résultats très proches. Afin de comparer les propriétés des phases solides, nous avons utilisé le modèle de la percolation, dont la validité dans cette gamme de porosité a été montrée dans des études antérieures, pour extrapoler la conductivité thermique de la phase solide (100% dense). L'expression utilisée pour le calcul est celle de Landauer (**Eq V-12**) réécrite sous une forme qui permet de calculer directement  $\lambda_s$ .

$$\lambda_s = \frac{2\lambda_{eff}^2 - \lambda_{eff} \lambda_p (3v_p - 1)}{\lambda_p + \lambda_{eff} (3v_s - 1)} \quad \text{Eq V-13}$$

Les valeurs de  $\lambda_s$  déterminées à partir de cette expression sont regroupées dans le tableau V-2.

**Tableau V-2** : Conductivité thermique effective et de la matrice solide des échantillons

Echantillon	Conductivité thermique effective $\lambda_{\text{eff}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique du solide $\lambda_{\text{s}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
<b>Lat_crue_30MPa</b>	0,55	37	1,16
<b>Lat_crue_100MPa</b>	0,65	34	1,30
<b>Lat_frittée_900°C_30MPa</b>	0,30	41	0,60
<b>Lat_frittée_900°C_100MPa</b>	0,37	38	0,67
<b>Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18</b>	0,19	60	1,16
<b>LatANCH18</b>	0,81	40	1,0

La conductivité thermique effective est plus faible dans les échantillons frittés que dans les échantillons crus. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les échantillons frittés possèdent un taux de porosité plus élevé que les échantillons crus et pressés. La très faible valeur de la conductivité thermique effective du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 par rapport aux autres matériaux s'explique alors par son taux de porosité élevé (60%). Le taux de porosité des échantillons testés variant entre 34 et 60%, il serait intéressant de regarder la conductivité thermique de la matrice solide (100% dense).

La valeur de conductivité thermique est plus élevée pour les échantillons pressés à 100 MPa par rapport à ceux pressés à 30 MPa. Cela s'expliquerait par le fait qu'à 100 MPa la cohésion entre les plaquettes ou entre les grains est plus grande qu'à 30 Mpa.

La conductivité thermique de la matrice solide est beaucoup plus faible dans les échantillons frittée à 900°C que dans les échantillons crus. Cette diminution serait due à l'état de cristallisation des phases qui constituent les échantillons. A 900°C la kaolinite présente dans l'argile est transformée en métakaolinite, qui est un composé de structure désorganisée (amorphe). La présence de phases amorphes dans l'échantillon à 900°C entrainerait la diminution de la conductivité thermique du matériau [218].

Quant à nos matériaux « géomimétiques » Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18, nous avons une conductivité thermique de la matrice solide de 1,16 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celle des échantillons crus. Dans nos matériaux élaborés la consolidation est assurée par des phases similaires à celles retrouvées dans l'hydratation du ciment c'est-à-dire des gels CSH, CSAH et des CAH. Ces phases cimentaires jouent le rôle de colle entre les particules du matériau. La conductivité thermique de ces phases est comprise entre 1 et 1,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [228]. Le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 n'est pas celui qui a une conductivité thermique de la matrice solide la plus basse mais le procédé

d'élaboration de ce matériau permet d'avoir 60% de porosité sans ajout d'agents porogènes, ce qui est intéressant pour la préparation de matériaux isolants poreux.

## **V.5 Influence de l'eau résiduelle sur la conductivité thermique des matériaux « géomimétiques ».**

Les matériaux poreux peuvent capter de l'humidité de l'air. Ceci a pour conséquence, des variations de masse des échantillons lorsque l'humidité relative de l'air varie. Cette augmentation de masse est due à la fixation de molécules d'eau en surface du matériau : c'est le *phénomène d'adsorption*. Cette caractéristique physique est représentée par des courbes d'équilibre dans des conditions isothermes : les *isothermes d'adsorption*. Les variations de la teneur en eau des matériaux peuvent entraîner des modifications des propriétés thermiques. Concernant la chaleur spécifique, la valeur pour l'eau liquide est de  $4200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [227] et des valeurs identiques ont été obtenues pour l'eau liquide adsorbée [229]. Pour des matériaux argileux, les valeurs sont typiquement comprises entre  $750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  selon la quantité de groupements hydroxyles. Ainsi, une faible quantité d'eau dans le matériau entraîne une augmentation non négligeable de la chaleur spécifique en se basant sur la loi des mélanges. Concernant la conductivité thermique, la valeur pour l'eau liquide est de  $0,61 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [227]. Cette valeur étant trente fois supérieure à celle de l'air ( $\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), on suppose que la quantité d'eau présente dans les pores peut affecter la conductivité thermique effective.

Dans un premier temps, nous présenterons les différents modes de fixation de l'humidité. Dans un second temps, les courbes de gain de masse de nos matériaux seront présentées, puis les résultats expérimentaux de conductivité thermique. Enfin, nous confronterons les résultats expérimentaux à des prédictions par des modèles analytiques.

### **V.5.1 Modes de fixation de l'humidité**

Il existe différents états de l'eau dans le matériau. L'eau peut être :

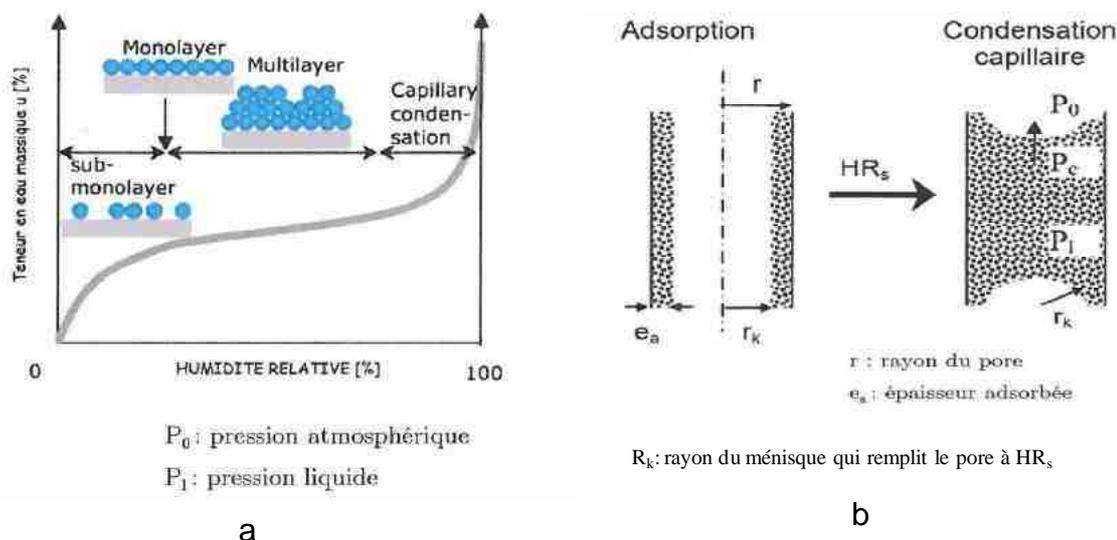
- fixée par adsorption chimique,
- fixée par adsorption physique : ce phénomène de surface fixe des molécules de gaz ou de liquide sur les surfaces solides des adsorbants. La molécule adsorbée n'est pas dégradée, et demeure dans sa forme initiale mais n'est plus à l'état libre.
- liée mécaniquement par les forces capillaires,

- libre, avec une énergie de liaison nulle.

Le mécanisme de fixation de l'humidité peut se faire en trois étapes et est présenté sur la **figure V. 6** [230, 231].

- **Etape 1** : les molécules d'eau se trouvent sous forme adsorbée autour des grains. Elles recouvrent en une couche la surface des pores où elles sont maintenues sous l'effet des forces de Van Der Waals : c'est l'adsorption monocouche. Dans ce cas, la phase gazeuse est continue et les échanges d'eau se font par changement de phase et par diffusion de vapeur.
- **Etape 2** : lorsque l'humidité est plus importante, la première couche fixée à l'étape 1 constitue alors une surface où une autre monocouche des molécules secondaires peut venir s'adsorber, et ainsi de suite. La couche s'épaissit et il s'agit de l'adsorption multicouche ou multimoléculaire. Dans ce cas, le transfert de l'humidité se fait simultanément par le transfert de l'eau liquide et de vapeur.
- **Etape 3** : Les couches multimoléculaires se rejoignent et forment un pont liquide séparé de la phase gazeuse par un ménisque. L'eau est retenue à la surface des pores par des forces capillaires. Ceci entraîne le remplissage des pores les plus fins puis des pores plus importants : c'est la **condensation capillaire**. La phase liquide est continue et la phase gazeuse se trouve sous forme de bulles occluses et les transferts d'eau se font par capillarité. Ce phénomène explique pourquoi un matériau poreux, initialement en équilibre avec le milieu extérieur, se remplit progressivement d'eau quand l'humidité relative augmente de manière isotherme.

Un pore peut être symbolisé ici par deux plaques parallèles (**figure V. 7**), lorsque l'humidité relative augmente, nous pouvons distinguer clairement la différence entre l'adsorption multimoléculaire correspondant à l'accumulation de couches de molécules d'eau d'épaisseur  $e_a$  et la condensation capillaire, pour laquelle il apparaît un pont liquide séparé de la phase gazeuse par un ménisque.



**Figure V. 7 :** Différentes étapes des isothermes de sorption (a) et condensation capillaire dans un pore [230, 231].

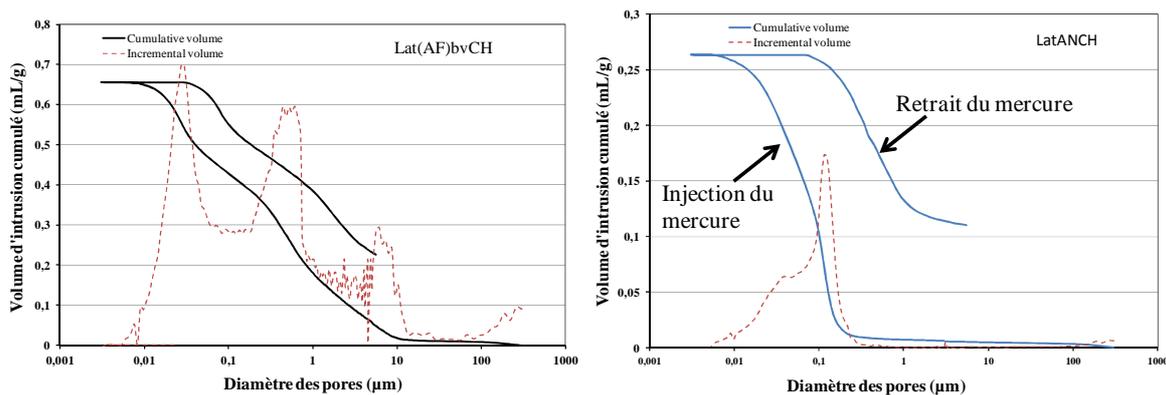
### V.5.2 Caractérisation de la structure poreuse.

La porosimétrie au mercure est le moyen le plus utilisé pour accéder à la distribution des diamètres de pores d'un matériau poreux. Le principe consiste à introduire progressivement du mercure dans le réseau poreux initialement vide. Le mercure étant un liquide non-mouillant, il ne pénètre pas spontanément dans les pores sous l'action des forces capillaires. Il est nécessaire d'appliquer une pression  $P$  supérieure à la pression capillaire pour le forcer à pénétrer dans les pores de l'échantillon. Par paliers successifs de pression croissante, il pénètre dans l'échantillon (intrusion). La pression appliquée est liée aux diamètres des cols donnant l'accès aux pores. Puis l'échantillon est vidé par paliers successifs de pression décroissante (extrusion). La pression est alors liée à la taille des pores.

La **figure V. 8** représente la distribution du volume poreux des matériaux  $\text{Lat}(\text{AF})_{bv}\text{CH18}$  et  $\text{LatANCH18}$  en fonction du diamètre des pores.

Pour l'échantillon  $\text{Lat}(\text{AF})_{bv}\text{CH18}$  contenant 60,6% de porosité, nous observons deux populations de pores. Des mésopores ( $2 < \Phi < 50$  nm) ayant un volume cumulé de 0,23 mL/g et des macropores ( $50 \text{ nm} < \Phi < 1 \mu\text{m}$ ) avec un volume cumulé de 0,29 mL/g.

Pour l'échantillon  $\text{LatANCH18}$  contenant 33,7% de porosité, nous distinguons une classe de pores (mesopores), de diamètre environ 12 nm et un volume cumulé de 0,26 mL/g.



**Figure V. 8** : Distribution en taille de pores des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.

### V.5.3 Test de sorption des matériaux « géomimétiques ».

Afin de quantifier l'influence de l'eau résiduelle sur la conductivité thermique effective, nous avons placé les échantillons dans des humidités relatives différentes. Les échantillons ont été initialement séchés pendant une semaine à 40°C puis pendant 48 heures à 110°C. Ils ont été ensuite placés dans des enceintes étanches où l'humidité relative est fixée par l'utilisation de gel de silice, de solutions salines saturées ou d'eau distillée. Le **tableau V-4** précise les agents utilisés pour contrôler l'humidité relative. La masse des échantillons a été suivie en fonction du temps. Les mesures de la conductivité thermique ont été effectuées lorsque la masse a atteint une valeur constante, par la méthode du disque chaud en plaçant le dispositif de mesure dans une enceinte où l'humidité relative est régulée.

**Tableau V-4** : différents agents utilisés pour fixer la valeur de l'humidité dans l'enceinte.

Agents utilisés	Humidité relative à la température ambiante (%)
Gel de silice	<3
Chlorure de lithium (LiCl)	12
Carbonate de potassium K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43
Chlorure de potassium (KCl)	85
Eau (H <sub>2</sub> O)	≈99

La **figure V. 10** présente l'évolution du gain de masse en fonction du temps des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18. A la température ambiante, l'adsorption d'eau par les deux échantillons augmente avec l'augmentation du taux d'humidité relative. Le gain de masse passe de 2,5% à 12% HR à environ 28,5% à 99%HR pour le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. Il passe de 2,6% à 12%HR à environ 22% à 99%HR pour le matériau LatANCH18.

L'analyse des courbes de gain de masse à différents taux d'humidité nous permet d'émettre des hypothèses quant aux modes de fixation de l'eau dans nos échantillons.

- Aux humidités relatives de 12% et 43%, l'adsorption serait probablement de type monomoléculaire et/ou multimoléculaire.
- A 85% et 99% d'humidité relative, on suppose un remplissage des mésopores par le phénomène de condensation capillaire. A ces humidités les courbes de prise de masse présentent un point d'inflexion marquant un changement de régime. Dans le matériau LatANCH18, il a été détecté par DRX la présence d'un nitrate d'aluminium et de calcium hydraté ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Balonis [211] a montré que ces composés sont très sensibles aux conditions d'humidité. Il a examiné ces échantillons dans trois environnements différents (100%, 35% HR et air sec à 85°C). Il a constaté une diminution de la distance basale qui passe de 10,49 Å pour l'échantillon à 100% HR à 8,60 Å pour l'échantillon séché à 85°C. En revanche, dans le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 nous avons identifié des phases de types cimentaires telles que CSH, CASH et C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Ces phases sont susceptibles d'adsorber de l'eau à des taux humidité élevés entraînant soit la formation de nouveaux hydrates ou une augmentation de la proportion de ces hydrates dans le matériau. Tous ces phénomènes pourraient être à l'origine du changement de régime observé sur les courbes de prise de masse de ces matériaux à des humidités relatives élevées (85% et 99% HR).

La condensation capillaire qui a lieu dans les pores de petite taille à de forts taux d'humidité peut s'exprimer par la relation de Kelvin **Eq V-17** [232].

$$r_p = \frac{-2\gamma\mathcal{W}}{RT \ln\left(\frac{p_v}{p_{vsat}}\right)} \cos \theta \quad \text{Eq V-17}$$

Avec  $r_p$  rayon du pore (m)

$\gamma$  : tension superficielle de l'eau (72 mN. m<sup>-1</sup>)

V : volume molaire partiel de l'eau (18.10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

T : température absolue (296 K)

$p_v$  : pression de vapeur (Pa)

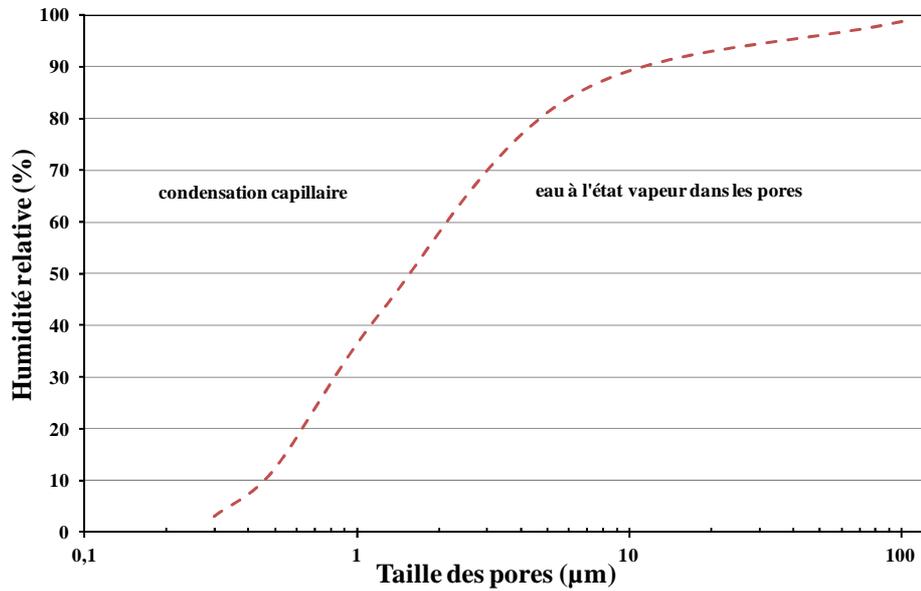
$p_{vsat}$  : pression de vapeur saturante (Pa)

$\theta$  : angle de mouillage (°)

Or l'humidité relative peut s'exprimer  $HR = \frac{p_v}{p_{vsat}} \times 100$ . De plus, le mouillage est en général

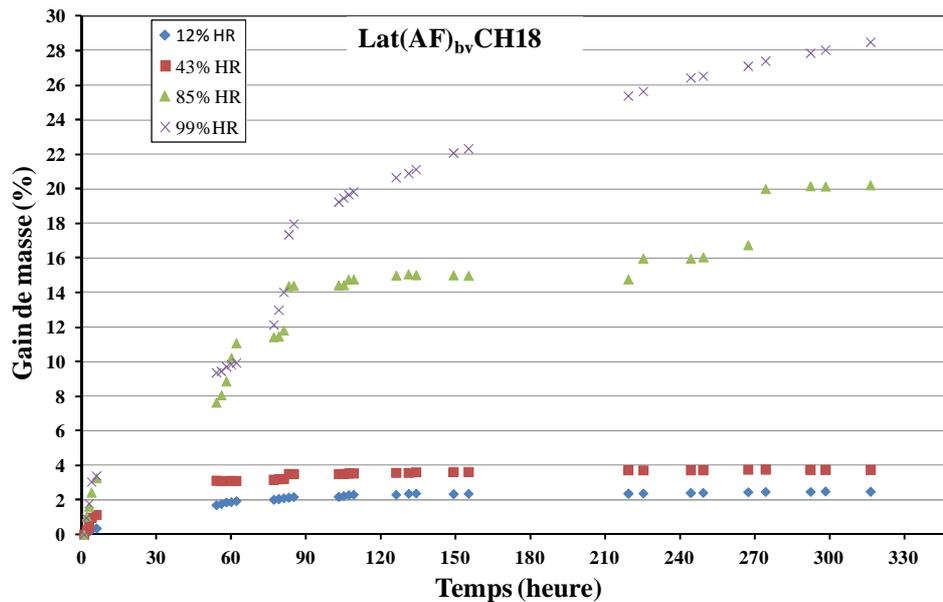
considéré parfait ( $\cos\theta = 1$ ). Cette expression nous a permis de déterminer la taille des pores

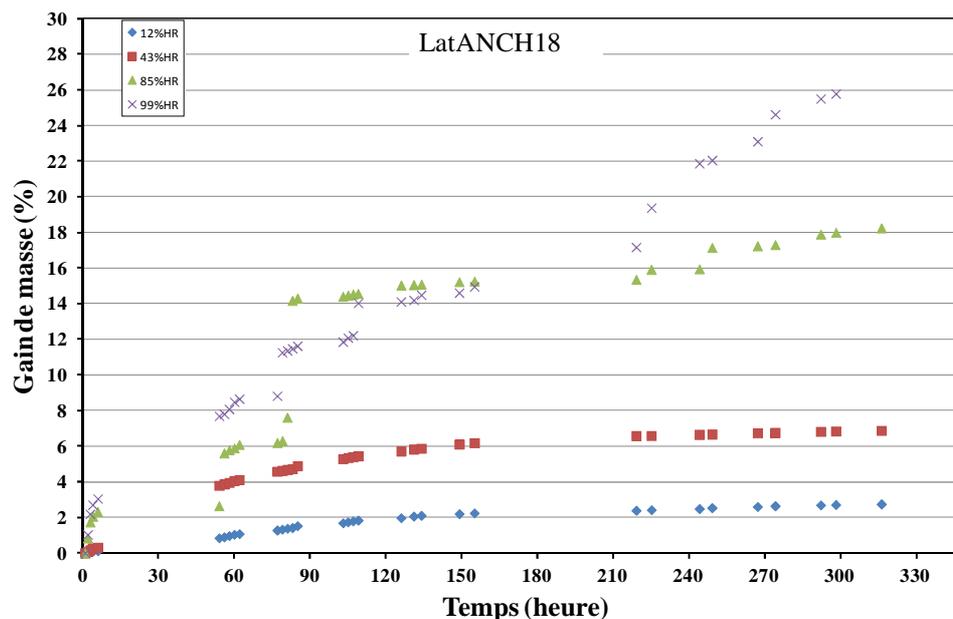
dans lesquels il y aurait condensation capillaire aux différents taux d'humidité utilisés (**figure V. 9**)



**Figure V. 9 :** Frontière entre la condensation capillaire et la présence d'eau à l'état vapeur pour différentes tailles de pores et d'humidité relative selon l'expression de Kelvin.

La courbe montre bien que les premiers pores à se remplir d'eau sont les plus petits. Au fur et à mesure que l'humidité relative augmente la condensation capillaire se fait dans des pores plus gros mais ne dépasse jamais les 100 nm.





**Figure V. 10** : Prise de masse des matériaux Lat(AF)bvCH18 et LatANCH18 à 12%, 43%, 85% et 99% d'humidité relative.

## V.6 Conductivité thermique effective des matériaux.

L'influence du taux d'humidité relative sur la conductivité thermique effective des matériaux élaborés a été étudiée par le biais de mesures expérimentales et de prédictions par des modèles analytiques.

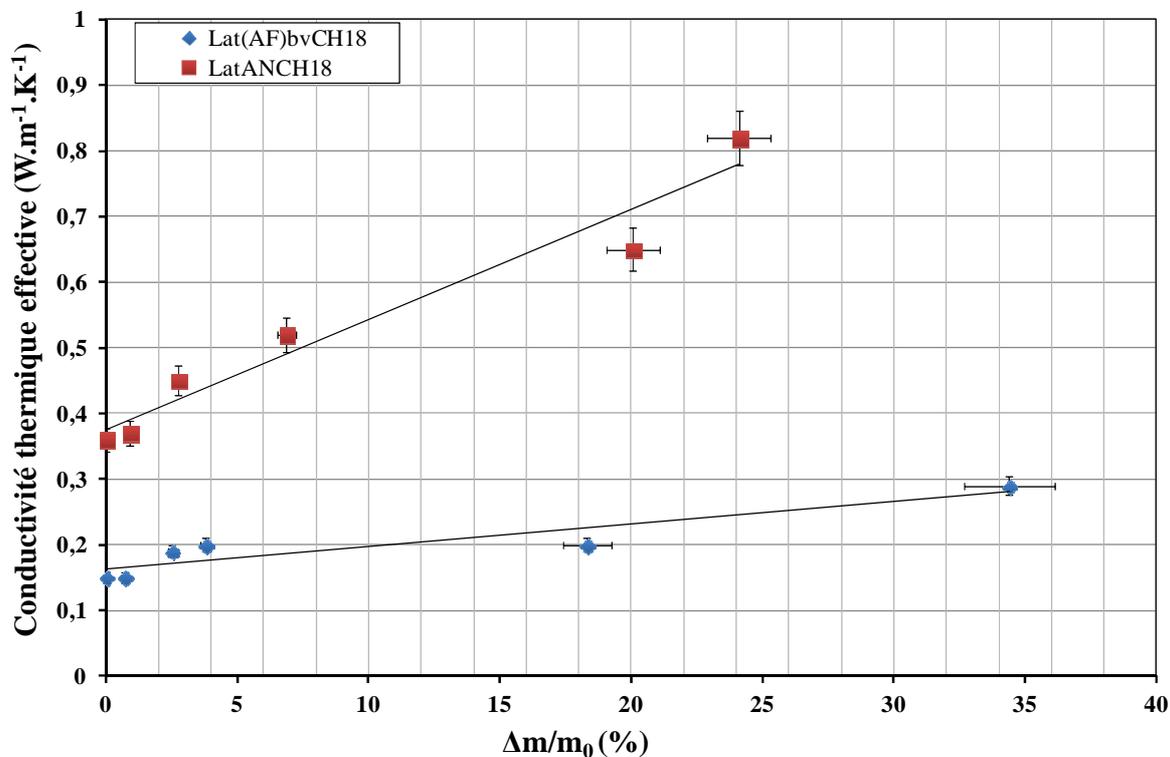
### V.6.1.1 Résultats expérimentaux

Après la stabilisation des masses des échantillons dans les différentes humidités relatives, la conductivité thermique effective des échantillons a été mesurée à l'aide de la méthode du disque chaud. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le **tableau V-5**. La conductivité thermique effective ( $\lambda_{\text{eff,sec}}$ ) du matériau entièrement sec a été obtenue sur un échantillon séché pendant une semaine à 40°C, puis pendant 48 heures à 110°C et il a été refroidi dans un dessiccateur.

**Tableau V-5** : Conductivité thermique effective et gain de masse des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18 à différents taux d'humidité relative.

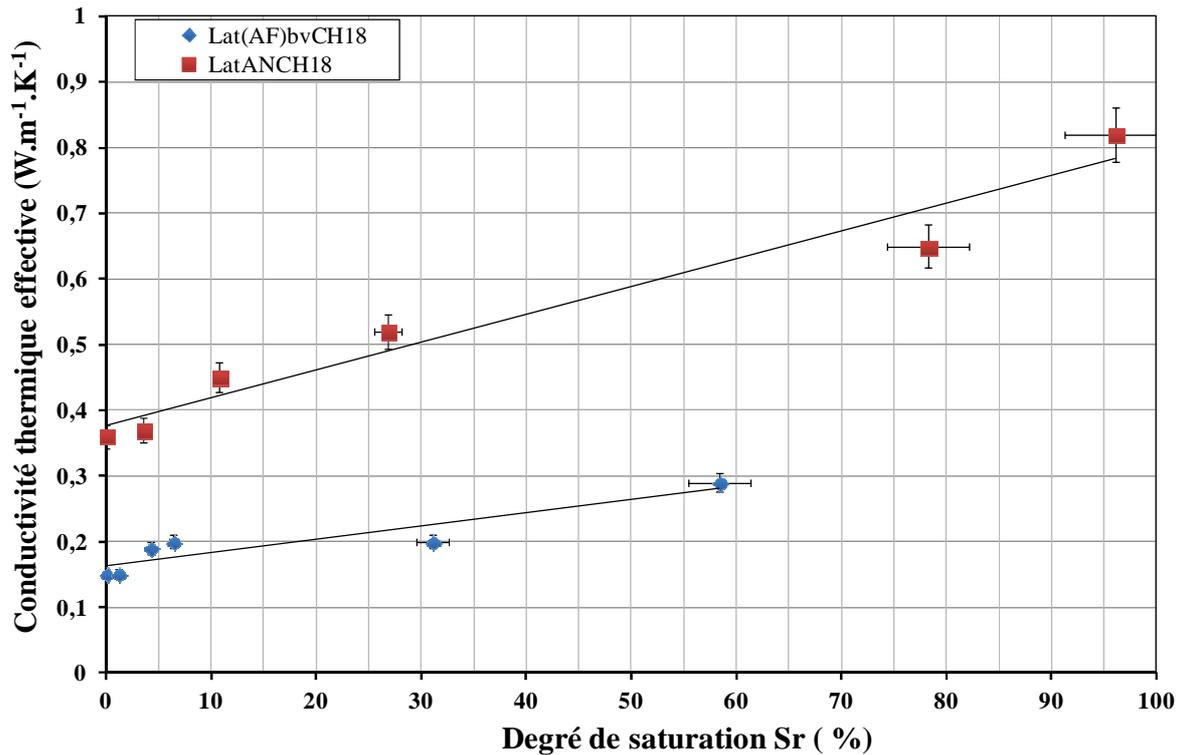
Humidité relative (%)	Gain de masse (%)	$\lambda_{\text{eff}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Gain de masse (%)	$\lambda_{\text{eff}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	Lat(AF) <sub>bv</sub> CH18	Lat(AF) <sub>bv</sub> CH18	LatANCH18	LatANCH18
sec	0	0,15	0	0,37
<3	0,73	0,16	0,9	0,37

12	2,45	0,19	2,76	0,45
43	3,78	0,2	6,9	0,52
85	18,32	0,22	20,1	0,65
99	34,4	0,29	24	0,82



**Figure V. 11** : Conductivité thermique effective en fonction de la teneur en eau (%) dans les matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.

A partir des valeurs du **tableau V-5**, nous avons tracé la conductivité thermique effective de chaque matériau en fonction la teneur en eau (**figure V. 11**). Nous remarquons une augmentation de la conductivité thermique effective de chacun des échantillons. Cette augmentation s'explique par le remplacement d'un volume d'air ayant une conductivité thermique inférieure à  $0,026 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  par un volume d'eau de conductivité thermique d'environ  $0,6 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . [227]. Les résultats sont également présentés en fonction du degré de saturation ( $S_r$ ) qui est défini comme la fraction volumique d'eau dans les pores. ( $S_r = V_{eau} / V_{pores}$ ).



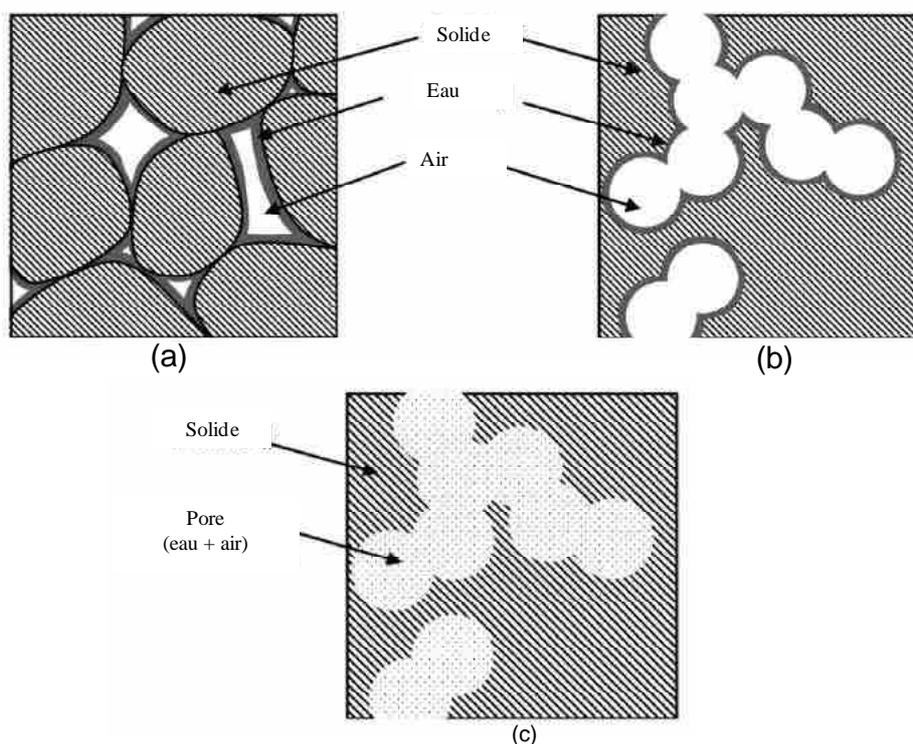
**Figure V. 12 :** Conductivité thermique effective des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18 en fonction du degré de saturation (Sr)

#### V.6.1.2 Prédiction de la conductivité thermique effective à l'aide de modèles analytiques.

Prédire la conductivité thermique effective d'un matériau à l'aide de modèles analytiques demande la connaissance de la conductivité thermique de chaque phase qui le compose. Les valeurs utilisées pour l'eau et l'air sont respectivement :  $0,61 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur de la conductivité thermique de l'air ne tient pas compte de l'effet Knudsen qui dans des pores de petites dimensions entraîne une diminution de la conductivité thermique du gaz [233, 234]. La prise en compte de cet effet dans les calculs analytiques, avec les données de nos matériaux, n'affectent pas de manière significative les valeurs des prédictions. Quant à la conductivité thermique de la phase solide, elle a été extrapolée à partir de la valeur de la conductivité thermique effective de l'échantillon complètement séché, à l'aide de l'expression de Landauer (Eq V-13), on la note  $\lambda_{\text{solide}}$ . La conductivité thermique effective a été calculée à l'aide d'une modélisation analytique en deux étapes, basée sur des simplifications géométriques de la microstructure du matériau comme le montre la **figure V. 12**. Cette simplification de la microstructure a été déjà utilisée par Nait-Ali [227] dans le cas de

céramiques de zircone poreuse pour prédire la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau.

Le matériau (**figure V. 12a**) composé de solide, d'eau et d'air est assimilé à un système simplifié de trois phases (**figure V. 12b**) dans le lequel les pores sont repartis de façon aléatoire et l'eau est localisée à l'interface entre le solide et l'air. En supposant que les pores, constitués par l'eau et l'air peuvent être assimilés à une phase homogène, avec une conductivité thermique  $\lambda_{\text{pore}}$ , le matériau peut être simplifié à un système composé de deux phases (phase solide et les pores) comme le montre la **figure V. 12c**.



**Figure V. 12 :** simplifications géométriques du matériau à un système composé de deux phases [227].

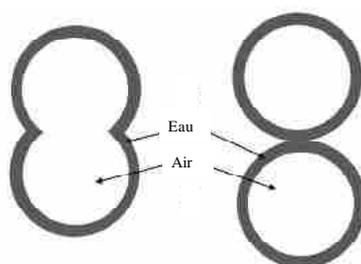
Faisant l'hypothèse d'une distribution aléatoire des pores dans la matrice solide, l'expression de Landauer (**Eq V-12**) nous a permis de prédire les valeurs de la conductivité thermique de nos matériaux avec comme données d'entrée les conductivités thermiques  $\lambda_{\text{solide}}$ ,  $\lambda_{\text{pore}}$  et  $v_{\text{solide}}$ ,  $v_{\text{pore}}$  les fractions volumiques des phases correspondantes.

Pour le calcul de  $\lambda_{\text{pore}}$ , nous avons fait l'hypothèse que les couches d'eau sont adsorbées à la surface du solide. Cette simplification sur la localisation de l'eau nous a conduit à utiliser la limite supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman (**Eq V. 11**) pour calculer la conductivité thermique des pores. La simplification géométrique est présentée sur la **figure V. 13**. Le

**tableau V-6** regroupe les résultats expérimentaux et les prédictions analytiques à différents taux d'humidité relative.

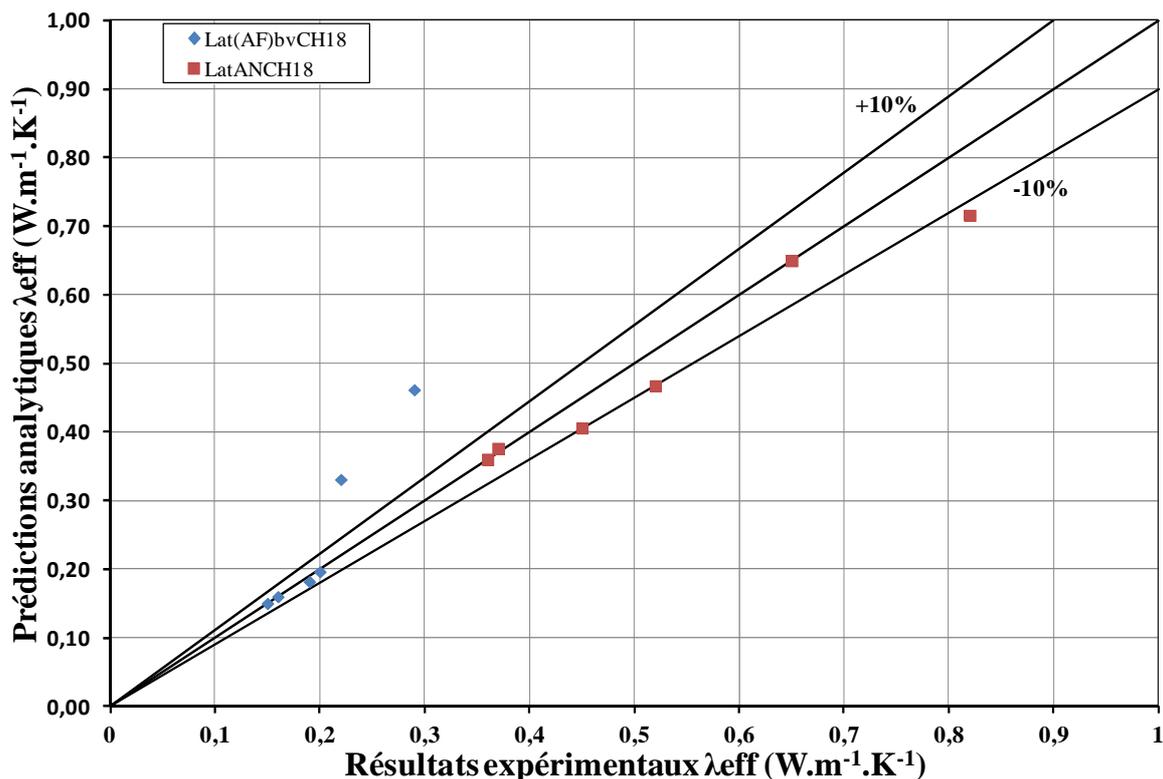
**Tableau V-6** : Détermination de la conductivité thermique effective expérimentale et par des méthodes analytiques (HS<sup>+</sup>+ TPME).

Humidité relative (HR)	Mesure expérimentale $\lambda_{\text{Lat(AF)bvCH18}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Modèle $\lambda_{\text{Lat(AF)bvCH18}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Mesure expérimentale $\lambda_{\text{LatANCH18}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	modèle $\lambda_{\text{LatANCH18}}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
sec	0,15	0,15	0,36	0,36
≈3%	0,16	0,16	0,37	0,38
12%	0,19	0,18	0,45	0,41
43%	0,2	0,2	0,52	0,47
85%	0,2	0,33	0,65	0,65
99%	0,29	0,46	0,82	0,72



**Figure V. 13** : Simplification géométrique des pores assimilés à des inclusions sphériques d'air dans une matrice d'eau.

Sur la **figure V. 14** nous avons comparé les valeurs de la conductivité thermique effective des matériaux  $\text{Lat(AF)}_{\text{bvCH18}}$  et  $\text{LatANCH18}$  obtenues grâce aux modèles analytiques aux résultats expérimentaux. Un bon accord ( $\pm 10\%$ ) est observé pour toutes les humidités relatives entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites dans le cas du matériau  $\text{LatANCH18}$ . En revanche, dans le cas du matériau  $\text{Lat(AF)}_{\text{bvCH18}}$  les valeurs de conductivités thermiques effectives obtenues par le modèle sont en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement pour des taux d'humidité relative inférieurs à 50%. Lorsque l'humidité devient très importante (85% et 99%) le modèle ne permet plus de décrire la conductivité thermique effective du matériau.



**Figure V. 14 :** Prédictions analytiques de la conductivité thermique effective en fonction des valeurs expérimentales : Hashin et Shtrikman ( $HS^+$ ) + théorie de la percolation du milieu effectif (TPME).

Les valeurs de la conductivité thermique effective sont calculées par le modèle qui considère la localisation de l'eau telle que présentée sur la **figure V. 4**. Cette simplification n'est peut être pas valide pour toutes les teneurs en eau. Nous pouvons émettre plusieurs hypothèses sur l'écart entre les prédictions analytiques et les résultats expérimentaux. Premièrement, la localisation de l'eau dans le matériau peut être différente de celle présentée en **figure V. 13**. Deuxièmement, une partie de l'eau peut réagir et former des phases hydratées pendant les tests de sorption modifiant ainsi la conductivité thermique de la phase solide.

Concernant la localisation de l'eau, dans notre cas, il peut y avoir le phénomène de condensation capillaire à des teneurs élevées. Pour essayer d'expliquer les écarts constatés dans le cas du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 à 85% et 99% d'humidité relative, nous nous sommes intéressés à la répartition en taille de pores. La courbe de porosimétrie au mercure du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 (**figure V. 8**) met en évidence deux familles de pores distinctes (des mésopores  $2nm < \Phi < 50nm$  et des macropores  $50nm < \Phi < 1\mu m$ ). Ainsi, en faisant l'hypothèse qu'il y a condensation capillaire dans les pores de petites tailles à 85% et 99% d'humidité relative, la simplification proposée à la figure V. 13 ne serait plus valide. A 85% d'HR, le volume d'eau dans le matériau permettrait de remplir une fraction des mésopores. A 99%

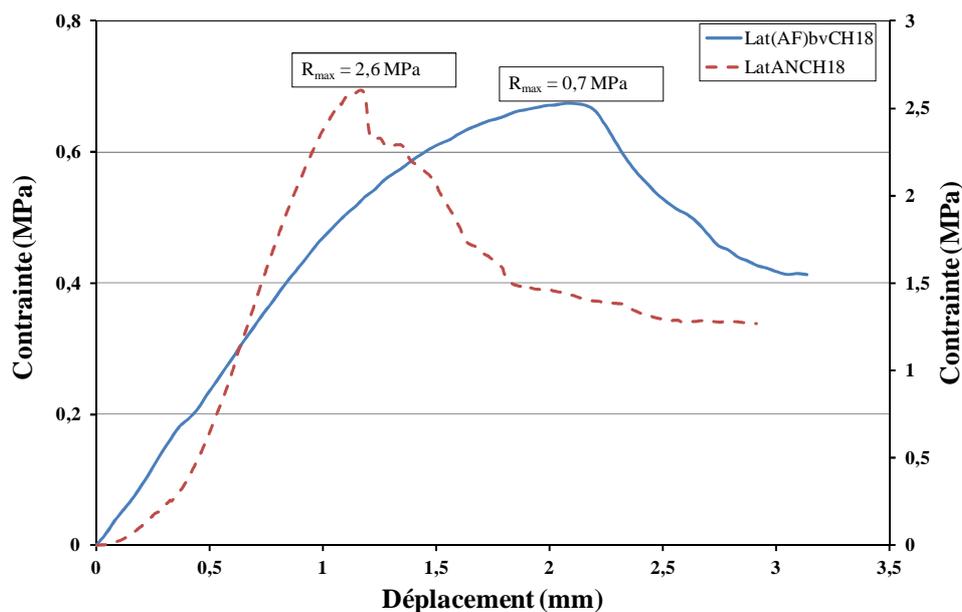
d'HR, l'eau dans le matériau permettrait de remplir entièrement les mésopores. Cependant la relation avec la conductivité thermique effective n'est pas évidente. Néanmoins, le modèle donne des prédictions satisfaisantes pour le matériau LatANCH18 sur toute la plage d'humidité étudiée et pour le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 pour des taux d'humidité relative inférieurs à 50%.

## **V.7 Caractérisations mécaniques des matériaux**

### **Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.**

#### **V.7.1 Résistance à la compression des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.**

Les tests de résistances à la compression ont été réalisés sur la machine d'essai EZ 20 LLOYD Instrument AMERTEK équipée d'une cellule de charge de 20 kN. Les éprouvettes cylindriques, préalablement rectifiées, sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture avec une vitesse de déplacement de 0,1mm/min. Nous obtenons (**figure V. 15**) une résistance à la rupture de 2,6 MPa pour le Matériau LatANCH18 et 0,7 MPa pour le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. La faible valeur de la contrainte à la rupture du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 comparée à celle du matériau LatANCH18 s'expliquerait par la différence de taux de porosité dans les deux échantillons. En effet, le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 (60,6% de porosité) a un taux de porosité environ deux fois supérieur à celui du matériau LatANCH18 (33,7% de porosité).



**Figure V. 15 :** Courbe contrainte en fonction de déplacement des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.

### V.7.2 Module d'Young par échographie ultrasonore des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.

La méthode expérimentale utilisée pour déterminer les propriétés d'élasticité des matériaux élaborés s'appuie sur la propagation d'ondes ultrasonores en milieu infini. La condition du milieu infini spécifie que la longueur d'onde du signal émis doit être petite devant les dimensions du milieu dans lequel il se propage. La détermination du module d'Young nécessite la connaissance des vitesses de propagation des ondes longitudinale  $V_L$  (solicitation en traction et compression) et transversale  $V_T$  (solicitation en cisaillement). Les modules d'Young  $E$  et de cisaillement  $G$  sont alors donnés par les expressions suivantes :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad G = \rho V_T^2$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau,  $V_L$  et  $V_T$  les vitesses longitudinale et transversale des ondes.

Le coefficient de Poisson est déterminé à partir des expressions précédentes.

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

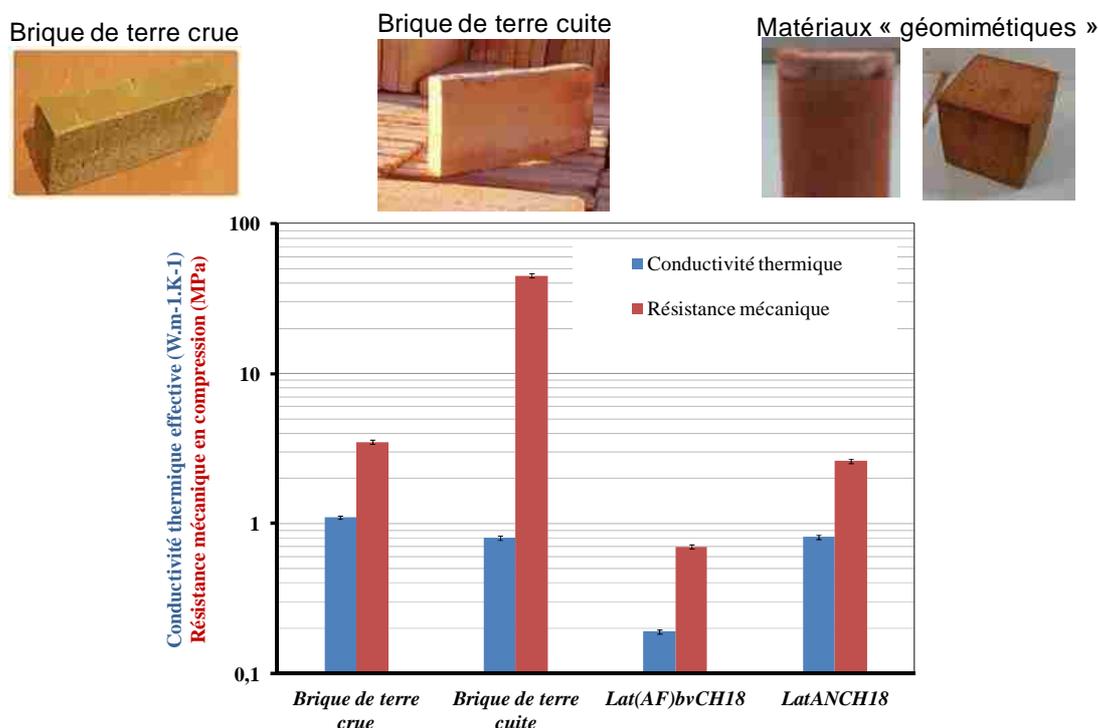
Les valeurs expérimentales des propriétés d'élasticité des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18 sont reportées dans le tableau V-7.

Le matériau LatANCH18 présente des valeurs plus élevées de E et G que celles du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. Le matériau LatANCH18 est plus élastique et moins fragile que le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18.

**Tableau V-7** : Les propriétés d'élasticité des matériaux Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et LatANCH18.

	Lat(AF) <sub>bv</sub> CH18	LatANCH18
<b>E (GPa)</b>	1,57	2,63
<b>G (GPa)</b>	0,64	1,02
<b><math>\nu</math></b>	0,22	0,29

Dans l'objectif d'une utilisation dans le domaine du bâtiment, il est important de trouver un compromis entre les propriétés thermiques et mécaniques. C'est dans cette optique que nous avons comparé les propriétés thermiques et mécaniques de nos matériaux à celles des briques de terre crue et de terre cuite. Il faut noter que les matériaux « géomimétiques » présentent une résistance en compression beaucoup plus faible par rapport à une brique de terre cuite et une brique de terre crue. Par contre, ils montrent de bonnes propriétés d'isolation thermique par rapport à une brique de terre cuite et une brique de terre crue.



**Figure V. 16** : comparaison des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux « géomimétiques » à celles des briques de terre crue et de terre cuite.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les propriétés thermiques et mécaniques de nos matériaux élaborés. Ces études nous ont permis de montrer que le matériau LatANCH18 présente de meilleures propriétés d'élasticité comparées à celles du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. Par contre, il est moins isolant que le matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. La dépendance de la conductivité thermique avec le taux d'humidité relative à laquelle les matériaux sont exposés a également été observée. La conductivité thermique de ces matériaux augmente en fonction de la teneur en eau, cette augmentation serait due à la présence de l'eau dans le matériau qui est meilleur conducteur de chaleur que l'air.

A l'aide du modèle de percolation via l'expression de Landauer, nous avons essayé de prédire la conductivité thermique de nos échantillons en fonction de la teneur en eau dans le matériau. Les valeurs expérimentales et théoriques étaient en accord dans le cas du matériau LatANCH18. Par contre, dans le cas du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 les valeurs divergent pour des HR de 85% et 99%, sans doute à cause de l'hypothèse sur la localisation de l'eau.

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif principal d'étudier les mécanismes réactionnels pouvant être responsables de la consolidation des matériaux « géomimétiques » à base d'argile tout en examinant les propriétés thermiques et mécaniques de ces matériaux. Pour ce faire, deux matières premières argileuses ont été utilisées, divers acides (organiques et minéraux), deux types de bases ainsi que trois composés de fer synthétisés (goethite, hématite et ferrihydrite) ont été utilisés.

Les matières premières argileuses utilisées sont les suivantes : une argile latéritique provenant du Cameroun, constituée d'environ 55% de kaolinite, 21% de goethite, 21% de quartz et d'environ 3% d'hématite ; le kaolin BIP (argile commerciale) a été utilisé comme argile modèle. Ce kaolin est composé d'environ 82% de kaolinite, 3% de quartz et de minéraux micacés. Le protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques » implique une étape de 24 heures de réaction de l'argile latéritique avec l'acide, suivie d'une neutralisation par ajout d'une base. La consolidation se fait à 60°C sous atmosphère saturée en eau pendant 18 jours. L'évolution des matériaux au cours du processus de consolidation a été suivi par plusieurs techniques de caractérisation.

L'étude rhéologique a mis en exergue l'augmentation de la contrainte seuil et de la consistance respectivement de 0,02 à 43 Pa et de 0,2 à 2,3 Pa.s au cours des sept premiers jours de curage des suspensions. De cette étude, il ressort que le 7<sup>ème</sup> jour de curage à 60°C marque le point de transition du comportement rhéofluidifiant des suspensions à un comportement solide.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) ont mis en évidence l'apparition de nouvelles phases ayant des propriétés liantes ( $C_3AH_6$ ,  $C_3ASH_4$ , voire CSH et la richtérite) lors de la consolidation des matériaux « géomimétiques ». A partir des résultats des analyses ATD/ATG couplées, nous avons observé une atténuation très forte du pic exothermique caractérisant la réorganisation structurale de la « métakaolinite ». Ce phénomène serait la conséquence d'une probable diffusion des nodules ferriques pendant le processus de consolidation. Cette migration des ions  $Fe^{3+}$  a été confirmée par une étude en spectroscopie Mössbauer qui a montré une légère modification des contributions des divers sites du fer dans le matériau consolidé.

Grâce à la résonance magnétique nucléaire du solide de  $^{27}Al$  et  $^{29}Si$ , il a été confirmé la présence d'un aluminat tricalcique hydraté et d'un hydrate silico-aluminat calcique détecté

en DRX au sein du matériau consolidé. La formation de complexes organo-ferrique et/ou organo-argileux au cours du processus de consolidation du matériau a été mise en évidence par une étude infrarouge (IR). La microscopie électronique à balayage MEB a permis de montrer que les hydrates formés semblent recouvrir toute la surface des particules d'argile.

L'effet de la nature de la nature des réactifs acides et alcalins sur la consolidation des composés « géomimétiques » a été étudié.

Quatre types d'acides fulviques ont été testés : un acide fulvique commercial fourni par la société Bois Valor en France et trois autres acides d'origines différentes, extraits respectivement du sol, d'un compost de fumier et de la tourbe. Les acides acétiques et oxaliques ont été également utilisés comme acides organiques aliphatiques. Nous avons également testé des acides minéraux, les acides nitrique et sulfurique. La soude (NaOH) et la chaux (Ca(OH)<sub>2</sub>) ont été utilisées comme bases dans ce travail.

Il ressort de l'étude menée avec les différents acides (organiques macromoléculaires, aliphatique et minéraux) que les matériaux obtenus avec les acides organiques macromoléculaires (acides fulviques) montrent de bonnes propriétés de tenue à l'eau par rapport à ceux élaborés avec les acides organiques aliphatiques et les acides minéraux.

La substitution de l'hydroxyde de calcium par l'hydroxyde de sodium provoque des modifications importantes au niveau de la minéralogie de l'argile de départ. Le matériau obtenu avec la soude montre une mauvaise stabilité en milieu aqueux par rapport à celui élaboré avec la chaux.

Des matériaux modèles ont été élaborés à partir du mélange kaolin BIP/goethite, kaolin BIP/ferrihydrate et kaolin BIP/hématite, afin d'étudier l'action des différents composés de fer sur l'état de consolidation. Cette étude montre que les matériaux élaborés à partir d'un mélange par voie physique kaolin BIP-composé de fer se consolident au bout de 18 jours de curage à 60°C. Lorsque le mélange est effectué par précipitation in-situ des oxy-hydroxydes de fer, le matériau ne se consolide pas. Il est à noter que les matériaux modèles élaborés par mélange physique d'une argile modèle avec de la goethite présentent la plus longue durabilité en milieu aqueux. Nous retenons de cette étude que la variété de fer qui semble être la plus active au cours de la consolidation serait la goethite (FeOOH).

Au vu de tous les résultats obtenus, la consolidation des matériaux « géomimétiques » reposerait sur la combinaison de deux phénomènes majeurs, à savoir :

- des phénomènes de complexation des plaquettes argileuses et des oxy-hydroxydes de fer par les groupements fonctionnels issus de l'acide fulvique.

- des phénomènes de dissolution-précipitation des minéraux argileux entraînant la formation des phases ayant des propriétés liantes (les silicates de calcium hydratés CSH, les aluminates de calcium hydratés CAH et les composés mixtes silico-aluminate de calcium hydraté CASH).

L'étude des propriétés thermique et mécanique de ces matériaux s'est faite sur deux matériaux distincts : un matériau élaboré avec l'acide fulvique commercial Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18 et un autre avec l'acide nitrique LatANCH18. De ces études, nous pouvons retenir que le matériau LatANCH18 présente de meilleures résistances à la compression par rapport au matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. Par contre, il présente des propriétés d'isolation thermique moins bonnes que celles du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>CH18. L'influence du taux d'humidité relative à laquelle les matériaux ont été exposés sur la conductivité thermique a également été observée. La conductivité thermique de ces matériaux augmente en fonction de la teneur en eau, cette augmentation serait due à la présence de l'eau dans le matériau qui est meilleur conducteur de chaleur que l'air.

Ce travail, qui était exploratoire, a mis en exergue les phénomènes réactionnels pouvant être à l'origine de la consolidation de ces matériaux « géomimétiques ». Toutefois, la compréhension fine des réactions chimiques entre les matières organiques et les phases minérales mériterait des approfondissements. Il faudrait également envisager des études de consolidation avec divers types de kaolin de différents degrés de cristallinité afin de comprendre l'effet de la cristallinité du minéral argileux sur l'état de consolidation. Une autre manière d'ouvrir le sujet serait de faire les investigations sur d'autres types de phyllosilicates. Cette thèse a ouvert des perspectives intéressantes en termes d'élaboration de matériaux de construction à base d'argile, destinés à l'habitat, à température ambiante ou modérée.

## Références bibliographiques

1. **B. Zinder, G.F., W. Stumm**, *The coordination chemistry of weathering. II. Dissociation of Fe(III) oxides*. Geochim. Cosmochim. Acta 50, **1986**: p. 1861–1869.
2. **Buchanan, F.**, *A journey from Malabar through the countries of Mysore Canara and Malabar*. East Indie Company, Londres, **1807**. 2: p. 436-460.
3. **Bourgeon, G., Gunnel, Y.**, *La latérite de Buchanan. Étude et gestion des sols*. **2005** vol. 12(n°2): p. pp. 87-100.
4. **Bauer, M.**, *Beiträge zur Geologie der seyschellen insbosome zur kenntnis des laterits*, in *Neues jahrb. F. min***1890**. p. pp 163-219.
5. **Warth, H., Warth F J** *The composition of Indian laterits* Geol. Mag IV, **1903**. **10**: p. 154-159.
6. **Lacroix, A.**, *Les latérites de Guinée et les produits d'alteration qui leur sont associés*, in *Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat***1913**. p. 255-356.
7. **Harrassowitz, H.**, *Böden der tropischen region. Laterit und Allitischer (Lateritischer) Rotlehm*, in *E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre*, Berlin**1930**. p. 387-436.
8. **Autret, P.**, *Latérites et graveleux latéritiques* ISTED, in *Laboratoire Central des ponts et Chaussé*, Paris**1983**. p. 38.
9. **Slansky, M., Lallemand, A., Millot, G.**, *La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphatées du gisement de Taïba*, in *Bulletin du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine***1964**. p. 311-324.
10. **Dibara, M.**, *Synthèse bibliographique sur les phénomènes latéritiques*, **1978**, Rapport de DEA., option géochimie appliquée, Université d'Orléans. p. 56.
11. **Seaton, T.H., Lacey, J.M., Pollard, A.R., Sykes, E.F., Woollorton, F.L.D.**, *Correspondence. Engineering problems associated with clay, with special reference to clay slips*. Journal of the Institution of Civil Engineers, **1938**. **9**(8): p. 523-527.
12. **De Graft-Johnson, J.W., Bhatia, W.S.**, *Engineering properties of lateritic soils. Proceedings of the 7th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, in *Mexico***1969**. p. 13-47.
13. **Herbillon, A., Gastuche, M.C** *Synthèse et genèse de l'hydrargillite*, in *C.R . Ac Sci. Minéralogie***1962**. p. 3 29 janvier
14. **Associates, L.**, *Laterite and lateritic soils, in an engineering study for A.I.D., Inc. BRRI Ghana***1971**.
15. **Maignien, R.**, *Compte rendu de recherches sur les latérites*, in *UNESCO***1966**. p. 155.
16. **Duchaufour, Ph.** *Précis de pédologie*. **1960**: Paris, Masson. 2e éd.
17. **Mohr, E.C.J.**, *Soils of equatorial regions*, in *Ann arbor, Michigan, Edwards Brothers Inc***1932**.
18. **Van Baren, F.A.**, *Soils of equatorial regions*, in *London, New York : Inter-science Publishers***1954**. p. 498.
19. **BCEOM-CEBTP**, *Manuel sur les routes dans les zones tropicales et désertiques. Tome I*, **1972**. p. 287.
20. **Maignien, R.**, *Le cuirassement des sols en Guinée, Afrique occidentale*, **1958**, Thèse Sciences. Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine Université de Strasbourg. p. 239
21. **Waegemans, G., Henry, S** *la couleur des latosols en relation avec leurs oxydes de fer*, in *C.R. 5 Cong. Int. Sc. Sol, II***1954**. p. 5.

22. **D'Hoore, J.**, *L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux*, in *Publ. INEAC, Sér. Sci.* **1954**. p. 132.
23. **Decraene, A., Laruelle, J** *les latosols à « scoriacé atypique » dans le N.E du Congo Belge*, in *6ème Cong. Int. Sc. Sol, Paris* **1956**. p. 359-366.
24. **Delvigne, J.**, *rapport intérieur ORSTOM. Etude des sols de Côte d'Ivoire*, **1963**.
25. **Vincent, B., Emile, B. K., Yann, I., Nathalie, C., Sylvain, S., Aïssata, T., Gilles, R** *Burkina Faso, géoressource et société : un projet scientifique Sud-Nord au service d'une gestion raisonnée des géoressources en Afrique intertropicale*, **2011**.
26. **Mückenhausen, E., Tavernier, R** *The soil map of Western Europe on scale 1:2,5 mill*, in *7th International Congress of Soil Sciences, Madison, Wisconsin, USA* **1960**. p. 44-48.
27. **Prescott, J.A., Pendleton, R.L.**, *Laterite and lateritic soils in Commonwealth Agricultural Bureaux London* **1952**. p. p 51.
28. **Bramao D.L., L.P.**, *Soil map of South America. Transactions of the 7th International Congress of Soil Sciences*, **1960**.
29. **Stephens, C.G.**, *Laterite at the type locality, Angadipuram, Icerala, India*. *Journal of Soil Science*, **1961**. **12**(2): p. 214-217.
30. **Caillère S., H.S., Rautureau M**, *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)*, ed. E.M. Paris. **1982**. p 9, 107 et 114.
31. **Caillère S., H.S., Rautureau M**, *Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1)*, ed. E.M. Paris. **1982**. p 184.
32. **Deng Y., W.G.N., Dixon J B**, *Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite* *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**. **vol 250**: p. pp. 379-393.
33. **Drists V A., T.C.**, *X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag, Berlin, **1990**: p. pp. 371.
34. **Jolivet, J.P.**, *L'interface oxyde-solution', chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde'*. **1994**: Inter Editions, CNRS Editions, Paris.
35. **Schwertmann, U., Cornel, R.M**, *Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization*. **2000**: edition Germany Wiley-VCH.
36. **Waychunas, G.A., Rea, B. A., Fuller, C., Davis, J. A**, *Surface chemistry of ferrihydrite: part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*. *Geochim cosmochim. acta*, **1993**. **57**: p. 2251-2269.
37. **Gawryla, M.D. and D.A. Schiraldi**, *Novel Absorbent Materials Created via Ice Templating*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009. **294**(9): p. 570-574.
38. **Schwertmann, U., Cornel, R.M**, *Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization*. **1991**: edition VCH.
39. **Towe, K.M., Bradley, W.F**, *Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides"*. *J. Colloid Interface Sci*, **1967**. **24**: p. 384-392.
40. **Scheffer, B., Kuntze, H**, *Phosphate leaching from high moor soils*. *International Peat Journal* **1989**. **3**: p. 107-115.
41. **Townsend., H.E., Jr**, *Potential-pH diagrams at elevated temperature for the system iron-water*. *Corrosion Science* **1970**. **10**(5): p. 343-358.
42. **Atkinson, R.J., Posner, A. M., Quirk J. P**, *Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels*. *J inorg. Nucl. Chem* **1968**. **30**: p. 2371-2381.
43. **Olowe, A.A., Génin, J.M.R**, *The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous medium : importance of the initial ratio of the reactants*. *Corrosion Science*, **1991**. **32**(9): p. 965-984.
44. **Schulze, D.G., Schwertmann U**, *Clay Mineralogy*, **1984**. **19**: p. 521.

45. **Torrent, J.**, *Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean soils. Effect of iron oxides.* Soil Sci. Soc, Am. J, **1987. 51:** p. 78-82.
46. **Conception, D., Raphael, R., Miguel, B. J.** Colloid Interface Sci, **1994. 165:** p. 244-250.
47. **Domingo, C., Rodrigues-Clemente, R., Biesa, M. A.**, *Solid State Ionics.* **1993. 59:** p. 187-197.
48. **Frini, A., El Maaoui, M.**, *Kinetics of the Formation of Goethite in the Presence of Sulfates and Chlorides of monovalent Cations.* Journ. Of col. And interface sci, **1997. 190(2):** p. 269-277.
49. **Gastuche, M.C., Bruggenwert, T., Morland, M.M.**, *Crystallisation of mixed iron and aluminum gels.* Soil Sci. Soc, Am. J, **1964. 98:** p. 281-289.
50. **Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E.**, *Properties of goethites of varying crystallinity.* Clays Clay Min, **1985. 33(5):** p. 369-378.
51. Matijevic, E., Scheiner, P. J. Colloid Interface Sci, 1978. **63:** p. 509.
52. **Matijevic, E.**, Acc. Chem. Res, **1981. 14:** p. 22.
53. **Matijevic, E.**, ann. Rev. Mater. Sci, **1985:** p. 483.
54. **Matijevic, E.**, *Langmuir* 2. **1986. 12.**
55. **Sapijesko, R., Matijevic, E.** J. Colloid Interface Sci, **1980. 74:** p. 405.
56. **Sugimoto, T., Wang, Y.**, *Mechanism of the shape and structure control of monodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by sulfate ions.* J. Colloid Interface Sci, **1998. 207:** p. 137-149.
57. **Colombo, C., Barron, V., Torrent, J.**, *Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites.* Geochim. Cosmochim. Acta 50, **1994. 58(4):** p. 1261-1269.
58. **Torrent, J., Barron, V., Schwertmann, U.**, *Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology.* Soil Sci. Soc. Am. J, **1990. 54:** p. 1007-1012.
59. **Szytula, A., Burewicz, A., Dimitrijevic, Z., Krasnicki, S., Rzany, H., Todorovic, J., Wanic, A., Wolski, W.** *Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeO(OH).* Physica Status Solidi, **1968. 26:** p. 429.
60. **Tourné, C.M., Tourné, G.F., Weakley, T.J.R.**, J. Chem. Soc. Dalton Trans, **1986:** p. 2237.
61. **Junta-Rosso, J.L., Hochella, M.F.** *The chemistry of hematite (001) surfaces.* Geochim. Cosmochim. Acta 50, **1996. 60:** p. 305.
62. **Myriam, D.**, *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*, **2002**, Thèse de doctorat, Ecole centrale paris.
63. **Schwertmann, U.**, *Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsites.* Soil Sci. Soc. Amer, **1988. 52:** p. 288-291.
64. **Yapp, C.J.**, *Effect of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite-hematite equilibrium.* Clays Clay Miner, **1983. 31:** p. 239-240.
65. **Schwertmann, U.**, *Transformation of hematite to goethite in soils.* Nature, **1971. 232:** p. 624.
66. **Berubé, Y.G., Onoda G.Y., de Bruyn, P.L.** *Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface II Analysis of the kinetic data.* Surf. Sci, **1967. 8:** p. 448-461.
67. **Onoda, G.Y., de Bruyn, P.L.** *Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface. I - A kinetic study of adsorption.* Surf. Sci, **1966. 4:** p. 48-63.
68. **Watanabe, H., Seto, J.** *The intrinsic equilibrium constants of the surface hydroxyl groups of maghemite and hematite.* J. Bull. Chem. Soc. Jap, **1990. 63:** p. 2916-2921.

69. **Soro, N.**, *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite*, **2003**, Thèse d'Université de Limoges.
70. **MacCarthy, P., Clapp, C.E., Malcom, R.L. and Bloom P.R.**, *Humic substances in soil and crop sciences*. **1990**: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America.
71. **Balesdent, J.**, *Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols de France*. Vol. 3(4). **1996**: Etud et Gestion des sols. 245-260.
72. **Schnitzer, M.a.S.U.K.**, *Humics Substances in the Environment*, in Newyork, Marcel Dekker**1972**.
73. **Vaughan, D.a.O., B. G.** , *Soil organic matter: a perspective on its nature, extraction, turnover an role in soil fertility*. In *Soil organic matter and biological activity*. **1985**: E. M. D. Vaughan and R. E. Malcom. 1-36.
74. **Schulten, H.R., Leinweber, P.**, *Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling*. J. Anal. Appl, **1996**. **Pyrolysis 38**: p. 1-53.
75. **Peña-médez, E.M., Havel, J., Patocka, J** *Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedecine*. J. Appl. Biomed, **2005**. **3**: p. 12-24.
76. **Busnot, A., Busnot, F., Le Querler, J F., Yazbeck, J**, *caracterisation de materiel humique terrestre de la region de Bas-Normande*. Thermochimica Acta **1995**. **254**: p. p 319-330.
77. **Eyheraguibel, B.**, *Caractérisation des substances humiques biomimétiques : effets sur lesvégétaux*, **2004**, Toulouse: Thèse 3ème cycle, Institut National Polytechnique de Toulouse. p. 230.
78. **Richard, J.F.**, *Caractérisation de substances humiques like- comparaison avec des substances humiques naturelles*, **2002**, Thèse de Doct., INP Toulouse. p. 156.
79. **Andreux, F., Munier-Lamy, C.**, *Genèse et propriétés des molécules humiques*. In : *M. BONNEAU & B SOUCHIER, Pédologie 2 : Constituants et propriétés du sol*. **1994**: éditions Masson.
80. **Buffle, J.**, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. ChichesterUK, Ellis Horwood Ltd, **1988**.
81. **Stevenson, F.J.**, *Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter*. 1982: In Stevenson FJ, editor. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
82. **Christensen, B.**, *Carbon in primary and secondary organo-mineral complexes. Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils*. **1996**: eds. Carter and Stewart. pp 97-165.
83. **Chenu, C., Plante, A.F**, *Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the "primary organo-mineral complexes*. European journal of Soil Science, **2006**. **57**: p. p 596-607.
84. **Emerson, W., Foster R. & Oades, J. M.**, *Organo-mineral complexes in relation to soil aggregation and structure*. **1986**: eds. Huang and Schnitzer, Soil Science Society of America. pp.521-548.
85. **Duchaufour, P.**, *La fraction organique. Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement*. **2001**: 6ème édition de l'Abrégé de pédologie, Dunod (ed.). Paris. p 35-60.
86. **Deng, Y., Dixon, J.**, *Soil organic matter and organic-mineral interactions*. Vol. no. 7. **2002**: Soil Mineralogy with Environmental Applications, Soil Sci. Soc Am. Book Series. p 69-107.
87. **Theng, B.K.G.**, *The chemistry of clay-organic reactions*. wiley, New York, **1974**.

88. **Hasset, J.J., Banwart, W.** *L the sorption of nonpolar organics by soils and sediments*, In. *Reaction and Movement of Organic chemicals in soils*. SSSA Publ, **1989**. **22**: p. 31-44.
89. **Bailey, G.W., White, J. L** *Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil*. Rev. Sci. Instrum, **1970**. **32**(29-92).
90. **Calvet, R., Terce, M., Arviev, J. C.** *Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents*. **1980**: Ann. Agron.
91. **Parfitt, R.L., Farmer, V. C.,Fraser, A. R.** *Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic and humic acids on goethite, gibbsite and imogolite* J. Soil Sci, **1977b**. **28**: p. 289-296.
92. **Farmer, V.C., Mortland, M.M** *An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite*. J. Chem. Soc. A, **1966**: p. 344-351.
93. **Serratos, J.M.**, *Infrared analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes*. Clays Clay Miner, **1966**. **14**: p. 385-391.
94. **Boardman, D.I., Glendinning, S., Rogers, C.D.F.**, *Development of stabilisation and solidification in lime-clay mixes*. Vol. 51(6). **2001**: Geotechnique. p 533-543.
95. **Little, D.N.**, *Handbook for stabilization of pavement subgrades and base courses with lime*. **1995**: National Lime Association, Arlington. p 219
96. **Muller, C.J.**, *Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics*, **2005**, Thèse de Doctorat Swiss Federal Institute of Technology Zurich. p. p 125
97. **Clare, K.E., Cruchley, A.E.**, *Laboratory experiments in the stabilization of clays with hydrated lime*, in *Geotechnique***1957**. p. 7: 97-110.
98. **Cabane, N.**, *Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques: contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation*, **2004**, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, Université Jean Monet. p. 182.
99. **Arabi, M., Wild, S.**, *Property changes induced in clay soils when using lime stabilization*, in *Municipal Engineer (London)***1989**. p. 85 - 99.
100. **Bell, F.G.**, *Lime stabilization of clay minerals and soils*. Engineering Geology, **1996**. **42**(4): p. 223-237.
101. **Diamond, S., Kinter, E.B.**, *Mechanisms of soil-lime stabilization*, in *Highway Research Record***1965**. p. 83-102.
102. **Khattab S.A.A, A.M.M., Fleureau J.M.**, *Effect of initial suction on the swelling pressure and porosity of lime-stabilised clays*, in *Proceedings of 3rd Int. Conference on unsaturated soils 10-13 march, Recife–Brazil*, (A.A.Balkema Publishers, *Unsaturated Soils*, Jucà, de Campos & Marinho Editors, ISBN 90 5809 371 9**2002**. p. 605-609.
103. **Locat, J., Berube, M.A., Choquette, M.**, *Laboratory investigations on the lime stabilization of sensitive clays - shear-strength development*. Canadian Geotechnical Journal, **1990**. **27**(3): p. 294-304.
104. **Locat, J., Tremblay, H., Lerouel, S.**, *Mechanical and hydraulic behavior of a soft inorganic clay treated with lime*. Canadian Geotechnical Journal, **1996**. **33**(4): p. 654 - 669.
105. **McKallister, L.D., Petry, T.M.**, *Leach tests on lime-treated clays*. ASTM Geotechnical Testing, **1992**. vol **15**(2): p. pp 106-114.
106. **Lasledj, A.**, *Traitement des sols argileux à la chaux: processus physico-chimique et propriétés géotechniques*, **2009**, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans. p. 359.
107. **Rossi, P.L., Ildefonse, P., De Nobrega, M.T., Chauvel, A.**, *Study of structural and mineralogical transformations caused by compaction with or without lime addition to*

- lateric clays from Brazil., in *Bulletin of the International Association of Engineering Geology* **1983**. p. 153-159.
108. **Nicolas, M.**, *Approche multi-echelle du traitement des sols a la chaux etudes des interactions avec les argiles*, in *Faculté des sciences et des techniques* **2010**, Université de Nantes.
  109. **Eades, J.L., Grim, R.E.**, *Reaction of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization*, in *Highway Research Board Bulletin* **1960**. p. 51-63.
  110. **Ormsby W.C, K.E.B.**, *Strength development and reaction products in lime-montmorillonite-water systems*. *Public Roads*, **1973**. **37**( 4): p. 136 - 148.
  111. **Rajasekaran, G., Murali, K., Srinivasaraghavan, R.**, *Fabrication and mineralogical studies on lime treated marine clays*. *Ocean Engineering*, **1997**. **24**(3): p. 227 - 234.
  112. **Le Roux, A.**, *Contribution à l'étude du traitement à la chaux des matériaux argileux*, **1969**, Thèse de doctorat Université des Sciences d'Orsay. p. 106.
  113. **Eades, J.L., Grim, R.E.**, *A quick test to determine requirements for lime stabilization*, in *Highway Research Board Bulletin* **1966**. p. 61-72.
  114. **Clara, H., Handy, R.L.**, *Characteristics of lime retention by montmorillonitic clays*, in *Highway Research Record* **1963**. p. 55 - 69.
  115. **Rao, S.M., Shivananda, P.**, *Role of curing temperature in progress of lime-soil reactions*. *Geotechnical and Geological Engineering*, **2005**. **23**(1): p. 79 - 85.
  116. **Nonat, A.**, *Modelling hydration and setting of cement*. *Ceramics*, **2005**. **92**: p. 247-257.
  117. Cao, Y.C., *Preparation of thermally stable well-dispersed water-soluble CdTe quantum dots in montmorillonite clay host media*. *J Colloid Interface Sci*, 2012. **368**(1): p. 139-43.
  118. **Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J.**, *<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. *Advanced Cement Based Materials*, **1996b**. **3**(3-4): p. 144-156.
  119. **Lecoq, X.**, *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> et des caractéristiques de ses produits de réaction*, **1993**: Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. p. 137.
  120. **Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M.**, *Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and EELS*. *Journal of the American Ceramic Society*, **1993**. **76**(9): p. 2285-2288.
  121. **Chen, X.**, *Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée*, **2007**, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. p. p 202.
  122. **Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J., Petit, J.C.**, *Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR*. *Inorganic Chemistry*, **1998**. **37**(15): p. 3726-3733.
  123. **Skibsted, J., Hall, C.**, *Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale*. *Cement and Concrete Research*, **2008**. **38**(2): p. 205-225.
  124. **Sun, G.K., Young, J.F., Kirkpatrick, R.J.**, *The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples*. *Cement and Concrete Research*, **2006**. **36**(1): p. 18-29.
  125. **Kalousek, G.L.**, *Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite*. *Journal of the American Ceramic Society*, **1957**. **40**(3): p. 74-80.

126. **Minard, H.**, *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C<sub>3</sub>S - C<sub>3</sub>A - sulfates - alcalins*, **2003** Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. p. 183.
127. **Odler, I.**, *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Hewlett (Editor), **2003**: p. 241-298.
128. **Damidot, D., Glasser, F.P.**, *Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C by thermodynamic calculations*. *Cement and Concrete Research*, **1995**. **25**(1): p. 22-28.
129. **Whittington, B.I., Cardile, C.M.**, *The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry*. *International Journal of Mineral Processing*, **1996**. **48**(1-2): p. 21-38.
130. **Mercury, J.M.R., Turrillas, X., de Aza, A.H., Pena, P.**, *Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO<sub>2</sub> at temperatures below 90°C*. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**. **179**(10): p. 2988-2997.
131. **Rivas Mercury, J.M.P., P.; De Aza, A.H.; Turrillas, X.; Sobrados, I.; Sanz, J.**, *Solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR investigations on Si-substituted hydrogarnets*. *Acta Materialia*, **2007**. **55**: p. 1183-1191.
132. **Bauer, A., Berger, G.**, *Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C*. *Applied Geochemistry*, **1998**. **13**(7): p. 905-916.
133. **Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R.**, *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **1999**. **63**(19-20): p. 3261-3275.
134. **Kohler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H.**, *An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C*. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **2003**. **67**(19): p. 3583-3594.
135. **Lee, W.K.W., Van Deventer, J.S.J** *Chemical interactions between siliceous aggregates and low-Ca alkali-activated cements*. *Cement and Concrete Research*, **2007**. **37**(6): p. 844-855.
136. **Oelkers, E.H., Schott, J., Gauthier, J.M., Herrero-Roncal, T.**, *An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2008**. **72**(20): p. 4948-4961.
137. **Rozalen, M., Huertas, F.J., Brady, P.V.**, *Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2009**. **73**(13): p. 3752-3766.
138. **Stumm, W.**, *Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition*. . *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, **1997**. **120**(1-3): p. 143-166.
139. **Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C., Charlet, L.**, *The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**. **273**(1): p. 234-246.
140. **Walther, J.V.**, *Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge*. *American Journal of Science*, **1996**. **296**(7): p. 693-728.
141. **Rozalen, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., Garcia-Palma, S., Linares, J.**, *Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2008**. **72**(17): p. 4224-4253.
142. **Bouchet, A., Cassagnabère, A., Parneix, J.C.**, *Batch experiments: results on MX80*. In: *N. Michau (Editor), Ecoclay II: Effect of Cement on Clay Barrier Performance Phase II*, **2004**: Final Report (ANDRA).

143. **Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M.**, *Experimental transformation of Na,Csmectite under basic conditions at 150°C.* Applied Clay Science, **2004.** **26**(1-4): p. 259-273.
144. **Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B.**, *Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): possible influence of organic matter on clay mineral evolution.* Clays and Clay Minerals, **2004.** **52**(5): p. 515-532.
145. **Elert, K., Sebastian, E., Valverde, I., Rodriguez-Navarro, C.**, *Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra formation: implications for the conservation of earthen architecture.* Applied Clay Science, **2008.** **39**(3-4): p. 122-132.
146. **Konan, K.L., Peyratout, C., Bonnet, J.P., Smith, A., Jacquet, A., Magnoux, P., Ayrault, P.**, *Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium.* Journal of Colloid and Interface Science, **2007.** **307**(1): p. 101-108.
147. **Stumm, W.**, *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology: The Solid-Electrolyte Interface as Exemplified by Hydrous Oxides; Surface Chemistry and Surface Reactivity*, **1992a:** P ays-BasK, luwer AcademicP ublishersp. p. 443- 472.
148. **Evans, L.T., Russell, E. W.**, *The adsorption of humic and fulvic acids by clays.* J. Soil Sci, **1959.** **10:** p. 119-132.
149. **Theng, B.K.G., Sharpenseel, H. W.**, *The adsorption of 14C-labelled humic acid by montmorillonite* **1975,** Proc. Int. Clay Conf. p. 643-653.
150. **Theng, B.K.G.**, *Interactions between montmorillonite and fulvic acid.* Geoderma **36,** **1976.** **15:** p. 243-251.
151. **El, S., Emerson** *Changes in the physical properties of soil due to precipitated aluminum and iron hydroxides: I. Swelling and aggregate stability after drying. .* Soil Sci. Soc, Am. Proc, **1975.** **39:** p. 1056-1063.
152. **Turchenek., O.**, *Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques.* Geochim cosmochim. acta, **1979.** **21:** p. 311-343.
153. **Cornejo, J.**, *Porosity evolution of thermally treated hydrous ferrous oxide gel.* J. Colloid Interface Sci, **1987.** **115:** p. 260-263.
154. **Cornejo, J., Hermosin, M. C.**, *Evolution of porosity and changes in heat treated lepidocrocite.* J. Soil Sci, **1988.** **39:** p. 265-274.
155. **Schwertmann, U., Kodama, H., Fisher, W. R.**, *Mutual interaction between organic and iron oxides. In: P. H Huang and M. Schniter (Eds),. Interaction of soil minerals with Natural organics and microbes.* **1986:** SSSA Publ No 17 Madison, WI.
156. **Bartoli, F., Philipp, R., Portal, J. M., Burtin, B.**, *Poorly ordered hydrous Fe oxides colloidal dispersion and soil aggregation: II. Modification of silty soil aggregation with Fe(III) polycations and model humic macromolecules.* J. Soil Sci, **1992.** **43:** p. 59-75.
157. **Tate, K.R., Theng, B. K. G** *Organic matter and its interactions with inorganic soil constituents In: B. K. G. Theng (Ed). Soils with variable charge. .* New Zealand Soc. Soil Sci **1980:** p. 225-245.
158. **Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Ilang, L., McCarthy, J. F.**, *Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models* Environ. Sci. Technol, **1994.** **28:** p. 38-46.
159. **Miller, W.P., Zelazny, L. W., Martens, D. C.**, *Dissolution of synthetic crystalline and non crystalline iron oxides by organic acids.* Geoderma **36,** **1986:** p. 1-13.
160. **Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G** *Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions.* Inorg. Chem, **1987.** **26:** p. 3713-3717.

161. **Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A.** *Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid.* *Hydrometallurgy*. **1997**. **46**: p. 215-227.
162. Reinik, J., et al., *Alkaline modified oil shale fly ash: Optimal synthesis conditions and preliminary tests on CO<sub>2</sub> adsorption.* *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **196**(0): p. 180-186.
163. **Atkinson R.J., P.A.M., Quirk J.P.** *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface.* *J. Phys. Chem.*, 1967. **71**(3): p. 550-558.
164. **Lu, M.C.**, *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite.* *Chemosphere* **40**, **2000**: p. 125–130.
165. **Voïnovitch, I.A.**, *Analyse des sols, roches et ciments : méthodes choisies.* **1988**: Edition Masson, Paris. 348.
166. Vallet-Regí, M., et al., *Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications.* *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(1): p. 26.
167. **Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E.** *Adsorption of gases in multimolecular layers.* *Journal of the American Chemistry Society*, **1938**. **vol 60**: p. 309.
168. **DECARREAU, A.**, *Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications.* Vol. 21 **1990**: Société Française de minéralogie et cristallographie Paris. p 8.
169. **BOUAZIZ, R., ROLLET, A. P.** *L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques.* Vol. tome 2. **1972**: Paris : Gauthier-Villars. p 227.
170. **Smykatz-KLOSS, W.**, *Differential thermal analysis*, in *New York : Springer-Verlag* **1974**. p. p 185.
171. **Coussot, P., Ancy C.** *Rhéophysique des pâtes et des suspensions.* **1999**: EDP Sciences Paris, France. 1-37.
172. **Midoux, N.**, *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique.* **1993**: Tec et Doc -Lavoisier, Paris, France. p 513.
173. **Pernès, P.**, *Mécanique des milieux continus déformables : application à la mécanique des liquides parfaits et des liquides newtoniens.* **2003**: Cemagref Editions, Strasbourg, France. pp. 300-385.
174. **Barnes, H.A., Hutton, J. F., Walters, K** *An Introduction to Rheology.* Elsevier Science Publishers B. V, **1989**.
175. **Christian, J.**, *Effet mössbauer et applications à la physique du solide.* *Pure & Appl. Chem*, **1976**. **48**: p. p 53-64.
176. **Hesse, J., Rubartsch, A.** *Model independant evolution of overlapped Mossbauer spectra* *Journal of physics E: Scintific Instruments*, **1974**. **7**: p. 526.
177. **Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J-O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G.**, *Modelling one and two-dimensional solid state NMR spectra.* *Magn. Reson. Chem*, **2002**. **vol 40**: p. p 70-76.
178. **Arias, M., Barral, M. T., Diaz-Fierros, F.** *Effects of iron and aluminium oxides on the colloïdal and surface properties of kaolin.* *Clays and Clay Minerals*, **1995**. **43**: p. 406-416.
179. **Blanchart, P., Soro, N. S., Aldon, L., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J. M., Bonnet, J. P** *Iron role on mullite formation from kaolin's.* *Journal of American ceramic society*, **2003**. **86**: p. p 129-134.
180. **Sei, J., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Quiquampoix, H., Straunton** *Role of iron oxide in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory Coast.* *Clays and clay minerals*, **2002**. **50**: p. p 212-224.
181. **Guyot, J.**, *Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption.* Vol. 20. **1969**: Ann. Argon. p 359.

182. **Lietard, O.**, *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallochimiques et morphologiques des kaolins*, **1977**: These de Doctorat, Nancy.
183. **Sei, J.**, *Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire*, **1998**: Thèse, Université de Montpellier II.
184. **Hall, G.E.M., Vaive, J.E., MacLaurin, A.I.**, *Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils.* . Journal of Geochemical Exploration, **1996**. **56**: p. 23-36.
185. **Schnitzer, M., Scuppi, P.**, *The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0.5M NaOH and 0.1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions.* Can. J. Soil. Sci, **1989**. **69**: p. 253-262.
186. **Mehra O. P., J.M.L.**, *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite – citrate suestem buffered with sodium bicarbonate.* Clays and Clay Minerals, **1960**. **7**: p. 317-327.
187. **Lecomte-Nana, G., Goure-Doubi, H., Smith, A., Wattiaux, A., Lecomte, G.**, *Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based "geomimetic" materials.* Applied Clay Science **2012**. **70**: p. 14-21.
188. **Robert, W.C.**, *The Phase Equilibria of Richterite and Ferrichterite.* American Mineralogist, **1975**. **60**: p. 367-374.
189. **Robert, W.C.**, *The physical properties of the Mg-Fe Richterites.* American Mineralogist, **1974**. **59**: p. 518-528.
190. **Farmer, V.C.**, *The layer silicates. In- the infrared spectra of minerals.* **1974**, Mineralogical Society, London.
191. **Bellontom, G., A., Artioli, G., Clarks, M.**, *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence part I: kaolinite dehydration.* Phys. Chem. Miner, **1995**. **22**: p. 207-214.
192. **Assal, H.H.**, *Sil Ind*, **2003**. **68**(5-6): p. 55-60.
193. **Rojas, M.F., Cabrera, J.**, *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems.* Cement and Concrete Research, **2002**. **32**: p. 133-138.
194. **Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A.** *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste.* Cement and Concrete Research, **2005**. **35**(3): p. 609-613.
195. **Das, S.K., Mitra, A., Dasgopkar, P.K.**, *Thermal analysis of hydrated calcium aluminates.* journal of Thermal Analysis, **1996**. **47**(3): p. 765-774.
196. **Saikia, N.J., Sengupta, P., Gogoi, P.K., Borthakur, P.C.**, *Hydration behaviour of lime-co-calcined kaolin-petroleum effluent treatment plant sludge.* . Cement and Concrete Research, **2002**. **32**(2): p. 297-302.
197. **Dinu, M.I.**, *Comparison of complexing ability of fulvic and humic acids in the aquatic environment with iron and zinc ions.* Water Resources, **2010**. **37**(1).
198. **Schwertmann, U., Fischer, W. R.**, *Natural "amorphous" ferric hydroxide.* Geoderma **1973**. **10**: p. 237-247.
199. **Serry, M.A., Gupa, R. K., El-Jemaly, H., El-Didamony,** *Metakaolin-lime hydration products.* Thermochemica Acta, **1984**. **79**: p. 103-110.
200. **Lecomte-Nana, G., Jean-Pierre, B., Nibambin, S.**, *Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: A semi-quantitative X-ray diffraction study.* Journal of the European Ceramic Society, **2013**. **33**: p. 669-677.
201. **Pena, P., Mercury, J.M.R., de Aza, A.H., Turrillas, X., Sobrados, I., Sanz, J.**, *Solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR characterization of hydrates formed in calcium*

- aluminat-silica fume mixtures*. Journal of Solid State Chemistry, **2008**. **181**: p. 1744-1752.
202. **Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J.C., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H**, *Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio*. Journal of Physical Chemistry B, **1999**. **103**(37): p. 7796-7802.
203. **Goodman, B.A., Russell, J.D., Montez, B., Oldfield, E., Kirkpatrick, R.J**, *Structural studies of imogolite and allophanes by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Phys. Chem. Miner, **1985**. **12**(6): p. 342-346.
204. **Hongbo, F., Xie, Q**, *Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation*. Chemosphere 63, **2006**.
205. **Raul, E., Martinez, S., Prasesh, S., Andreas, K**, *Surface binding site analysis of  $\text{Ca}^{2+}$  homoionized clay-humic acid complexes*. Journal of colloid and Interface Science, **2010**. **352**: p. 526-534.
206. **Renaudin, G., Rapin, J. P., Humbert, B., François, M**, *Thermal behaviour of the nitrated AFm phase  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and structure determination of the intermediate hydrate  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Cement and Concrete Research **2000**. **30**: p. 307-314.
207. **Vieillefon, J.**, *Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux*. Cah ORSTOM, sér. pédol, **1979**. **XVII**(3): p. 195-223.
208. **Boustingorry, P.**, *Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté - Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse*, **2002**, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE.
209. **Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P**, *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$* . Cement and Concrete Research **2007**. **37**: p. 1379-1410.
210. **Kevin, K.**, *Extraction et caractérisation d'acides fulviques naturels et artificiels. Travail préliminaire à l'étude des interactions organo-minérales.*, **2012**: rapport de master.
211. **Balonis, M.**, *The influence of inorganic chemical accelerators and corrosion inhibitors on the mineralogy of hydrated portland cement systems*, **2010**: Thesis University of Aberdeen.
212. **Neyroud, J.A.**, *Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite*, **1972**: Ecole polytechnique Fédérale, Zurich.
213. **Hua, X.**, *Goepolymerisation of aluminosilicate minerals* 2002: University of Melbourne.
214. **Hassan, I.**, *the thermal behavior of cancrinite*. the Canadian Mineralogist, **1996**. **34**: p. 893-900.
215. **Anderson, M.A., Tejedor-Tejedoert, M.I., Stanforth, R.R**, *Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of Phosphate by Goethite*. Environ. Sci. Technol, **1985**. **19**(7): p. 632-637.
216. **Cama, J., Ganor, J**, *The effects of organics acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution*. Geochimica and Cosmochimica Acta, **2006**. **70**: p. 2191-2209.
217. **Stocke, P.T.**, *Diffusion and diffuse cementation in lime and cement stabilized clayey soils*. Special Report 8. Australian Road Research Board, Victoria, Australia, **1972**.
218. **Bourret, J.**, *Elaboration de céramiques alvéolaires à base de kaolin: propriétés thermiques et mécaniques*, **2012**: Thèse de doctorat Université de Limoges.
219. **Michot, A.**, *Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C*, **2008**: Thèse de Doctorat UNIVERSITE DE LIMOGES.

220. **Ben Lakhal, S., Lecomte, G.L., Lemercier, H., Nait-Ali, B., Smith, D.S.,** , *Evolution of heat capacity of clay-based materials after a thermal treatment : influence of dehydroxylation* Proceedings ECERS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm., **2011**.
221. **Parker, W.J.**, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*. Journal of applied physics, **1961**.
222. **Degiovanni, A.**, *Diffusivité et méthode flash*. Revue Gén. Therm. F, **1977**. **185**.
223. **Gustafsson, S.E.**, *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solids materials*. Rev. Sci. Instrum, **1991**. **62**(3).
224. **Carslaw, H.S., . Jaeger, J.C.**, *Conduction of Heat in Solids*. Oxford Science Publications, **1959**.
225. **Hashin, Z., Shtrikman, S.**, *A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials*. J. Appl. Phys, **1962**. **33**: p. 3125-3131.
226. **Landauer, R.**, *The electrical resistance of binary metallic mixtures*. j. Appl. Phys, **1952**. **21**: p. 779-784.
227. **Nait-Ali, B., Danglade, C., Smith, D. S., Haberko, K.**, *Effect of humidity on the thermal conductivity of porous zirconia ceramics*. Journal of European Ceramic Society, **2013**.
228. **Mounanga, P.**, *Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*, **2003**: Thèse de Doctorat Université de NANTES.
229. **Hirasawa, Y., Urakami, W.**, *Study on specific heat of water adsorbed in zeolite using DSC*. International Journal of thermophys, **2010**. **31**: p. 2004-2009.
230. **Collet, F.**, *Caractérisations hydrique et thermique de matériaux de génie civil à faibles impacts environnementaux*, **2004**, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.
231. **Samri, D.**, *Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction approche expérimentale et modélisation numérique*, **2008**, Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. p. 58-59.
232. **Jean-François, D.**, *Équilibre et Transfert en Milieux poreux*, **2012**: Université Joseph Fourier
233. **Collishaw, P.G., Evans, J. R. G.**, *An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials*. J Mater Sci, **1994**. **29**(9): p. 2261–73.
234. **Litovsky, E., Shapiro, M., Shavit, A.**, *Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials. Part 2. Refractories and ceramics with porosity exceeding 30*. J Am Ceram Soc, **1996**. **79**(5): p. 1366–76.23.

## Annexes :

Les analyses thermiques différentielles et gravimétriques permettent d'étudier la stabilité thermique mais, également, d'estimer le degré d'aromaticité du matériel humique et entre autre de déterminer le taux de matière organique de l'échantillon.

Les profils des trois figures montrent, dans un premier temps, une perte de masse entre 50 et 150°C, correspondant à la déshydratation de l'échantillon. Ensuite une zone comprise entre 150 et 600 °C (selon l'échantillon), qui correspond à la dégradation de la matière organique. Sur le thermogramme de l'acide fulvique extrait de la tourbe, nous observons deux phénomènes exothermiques (150-500°C) centré vers 250°C et 410°C. Ces deux phénomènes bien distincts correspondent à la dégradation de composés organiques ayant des stabilités thermiques différentes, avec notamment l'élimination des groupes fonctionnels carboxyles, hydroxyles et amines. Alors que sur le thermogramme de l'acide fulvique extrait du compost de fumier, il faut noter plusieurs phénomènes superposés (150-500°C), attribués à la dégradation de composés organiques peu stables thermiquement (entre 250 et 400°C), avec notamment l'élimination des groupes fonctionnels carboxyles, hydroxyles et amines, et de composés plus stables (entre 400 et 500°C).

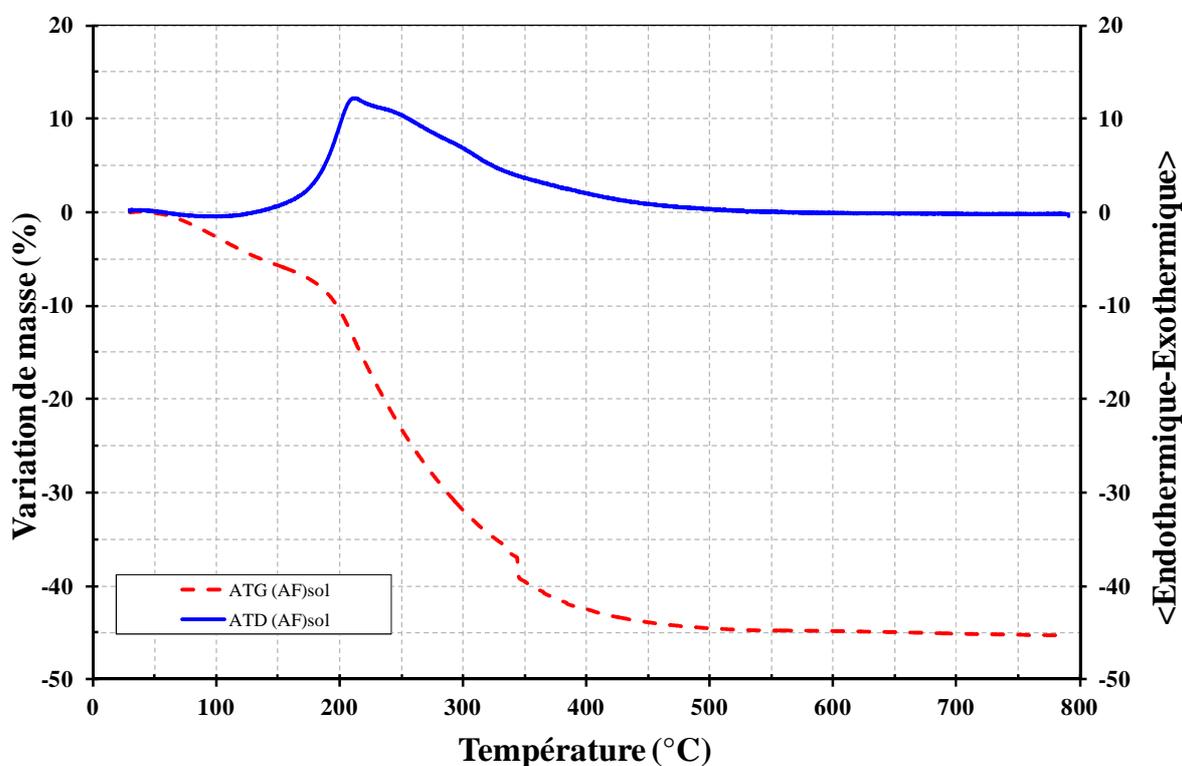


Figure 1 : ATD-ATG de l'acide fulvique extrait du sol.

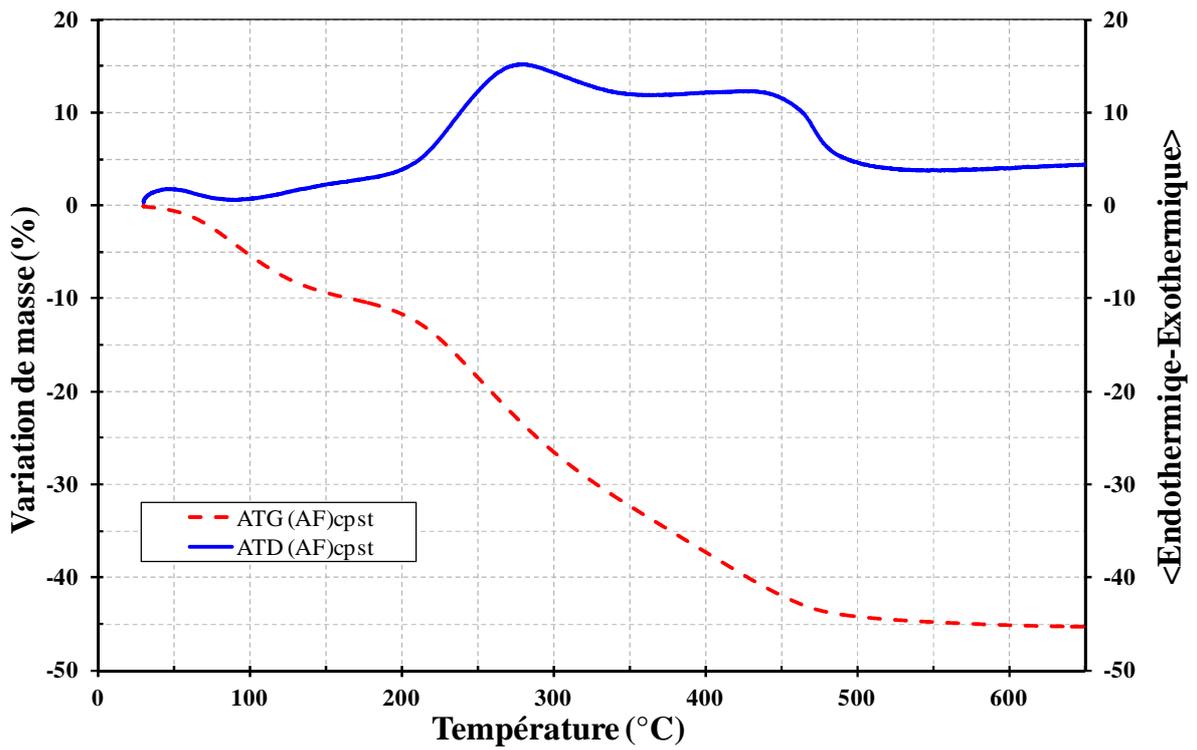


Figure 2 : ATD-ATG de l'acide fulvique extrait du compost de fumier.

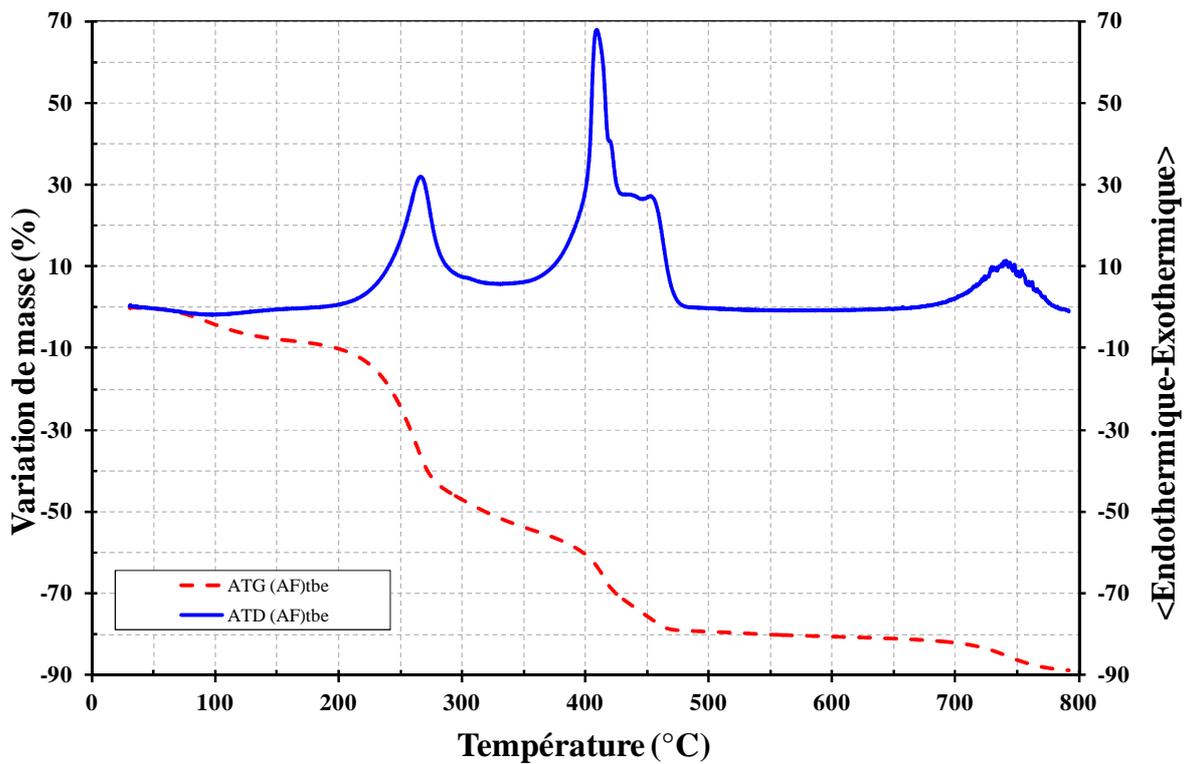


Figure 3 : ATD-ATG de l'acide fulvique extrait de la tourbe.

## Annexe 2

### Caractérisation thermique de l'échantillon Lat(AF)<sub>bv</sub>18.

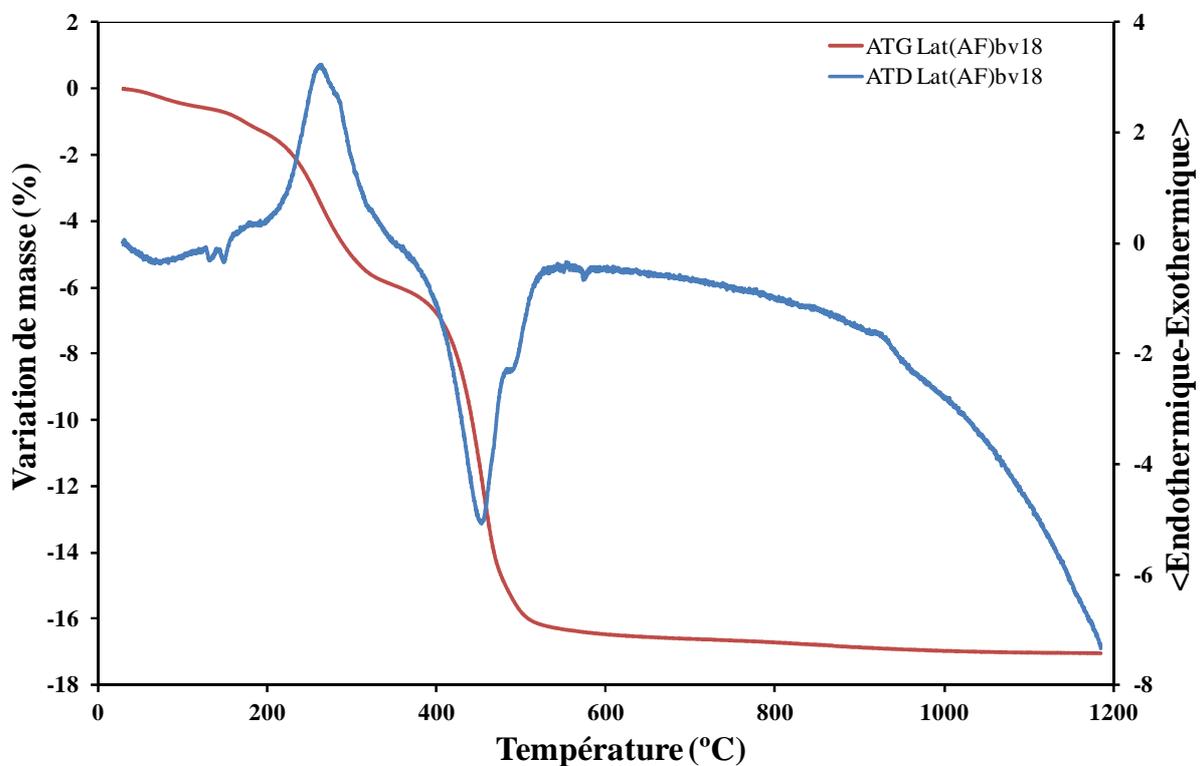
Lat(AF)<sub>bv</sub> est l'échantillon obtenu après 18 jours de curage à 60°C sous atmosphère saturée en eau du mélange argile latéritique acide fulvique de Bois Valor. Le thermogramme de l'échantillon Lat(AF)<sub>bv</sub> peut être divisé en quatre zones.

**Zone 1 (30-200°C)** correspond à la déshydratation de l'échantillon, il est caractérisé par un effet endothermique.

**Zone 2 (200-390°C)** caractérisée par un pic exothermique, correspond à la dégradation de la matière organique et/ou des complexes organiques phases minérales.

**Zone 3 (390-550°C)**, il est observé un pic endothermique qui est dû à la déshydroxylation de la kaolinite.

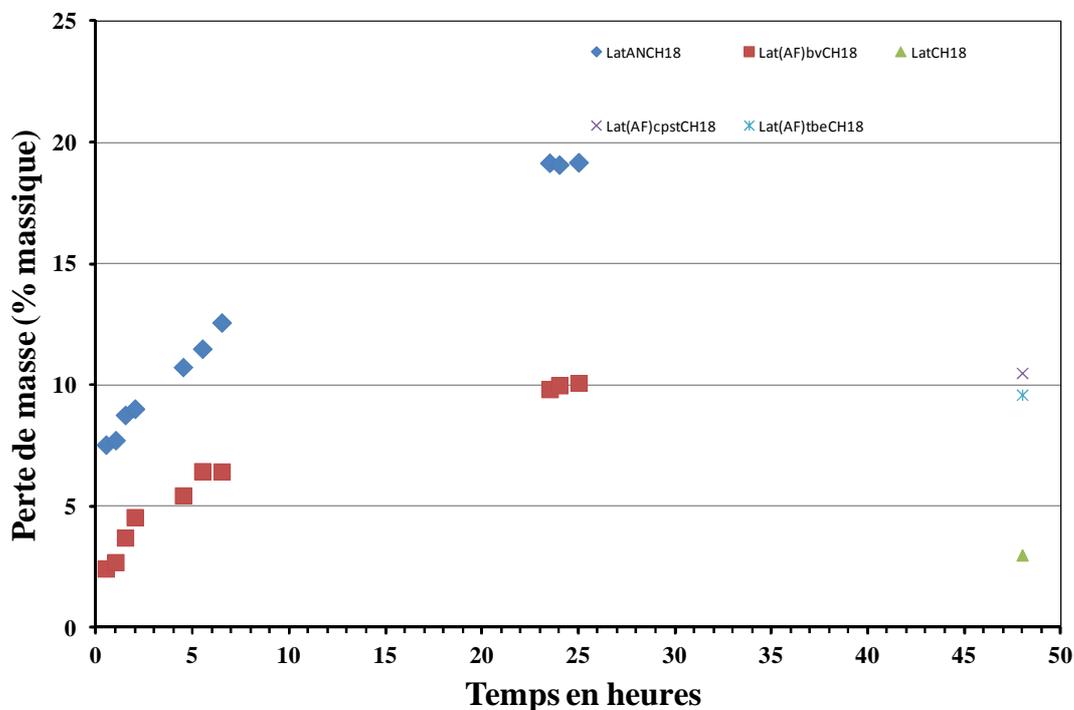
**Zones 4 (au-delà de 600°C)**, il faut remarquer une forte atténuation du pic de réorganisation structurale de la métakaolinite. Ce phénomène est attribué à une diffusion possible des nodules ferrique à travers la métakaolinite.



**Figure 4 :** Thermogramme du matériau Lat(AF)<sub>bv</sub>.

## Annexe 3

Après un curage de 18 jours à 60°C sous atmosphère saturée en eau, les différents échantillons sont séchés à l'étuve à 40°C pendant une semaine. Après le séchage les échantillons de masse  $m_0$  sont placés dans un cristalliseur et ils sont immergés d'eau. Ensuite ils sont séchés à l'étuve pendant une nuit. et pesés, le calcul de la perte de masse se fait par une différence entre les deux masses obtenues Les composés élaborés avec les acides oxalique et acétique présentent des fissures après le séchage à 40 °C pendant une semaine. La **figure 5** montre la perte de masse des différents matériaux en fonction de la durée d'immersion dans l'eau.



**Figure 5** : Evolution de la perte de masse en fonction du temps