

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences - Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°32 - 2006

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Koffi Léon KONAN

Le 05 juillet 2006

**Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique
riche en calcium**

Directeurs de Thèse : Agnès SMITH

Jean-Pierre BONNET

Jury

Rapporteurs : Jocelyne BRENDLÉ

Professeur, ENSC Mulhouse

Patrick MAGNOUX

Directeur de Recherche, Université de Poitiers

Examineurs :

Hubert BRIL

Professeur, Université de Limoges

Gabrielle KRA

Professeur, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)

Jean-Pierre BONNET

Professeur, GEMH, ENSCI Limoges

Agnès SMITH

Professeur, GEMH, ENSCI Limoges

Alain JACQUET

Ingénieur de Recherche, LCR Lafarge, Lyon

JE DÉDIE CETTE THÈSE

A la mémoire de :

Mon père KONAN Kouassi

Ma mère KOFFI Akissi

A toute ma famille

A AFFOUA Pauline

Et à KONAN Moïé Marie - Vianney Eva

Ce travail est aussi le leur.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'Université de Limoges au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (G.E.M.H) E.A. 3278, dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (E.N.S.C.I).

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur des Universités à l'E.N.S.C.I, qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire. Il m'a permis de bénéficier du financement de cette thèse et a toujours su me soutenir. Je le remercie pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de mon séjour en France. Il m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa rigueur pour le travail bien fait.

Je prie Madame Agnès Smith, Professeur des Universités à l'E.N.S.C.I, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués. Elle n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour la recherche de collaborations dans ce travail. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Hubert BRIL, Professeur à l'Université de Limoges, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Monsieur Patrick MAGNOUX, Directeur de recherche C.N.R.S à l'Université de Poitiers et Madame Jocelyne BRENDELE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, ont accepté de juger ce travail avec grand intérêt. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis très reconnaissant envers Madame Gabrielle KRA, Professeur à l'Université de Cocody – Abidjan et Monsieur Alain JACQUET, Ingénieur de recherche au Laboratoire Central de Recherche du groupe Lafarge, qui ont accepté de participer au jury de cette thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à écouter leurs nombreux conseils.

Monsieur Philippe AYRAULT, Ingénieur au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'Université de Poitiers, n'a pas ménagé ses efforts pour caractériser l'acidité des différents échantillons que je lui ai envoyés, de manière extrêmement rigoureuse et appliquée. Je lui suis chaleureusement reconnaissant pour sa gentillesse et son dévouement.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier, 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.

Je tiens à remercier particulièrement Pamela BATHIAS, au secrétariat du G.E.M.H, pour son dévouement et sa disponibilité au travail.

Mes remerciements vont également à Madame HOUPHOUËT BOIGNY D., à Messieurs ABBA-TOURE A. et OYETOLA S., tous Professeurs à l'Université de Cocody - Abidjan, ainsi qu'à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Unité de Formation et de Recherche des Sciences des Structures de la Matière et de Technologie (UFR SSMT) qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de mes travaux.

J'exprime mes sincères remerciements à toute l'équipe du Laboratoire Central de Recherche du groupe Lafarge, qui a soutenu financièrement et matériellement ce travail de recherche.

Enfin, j'adresse un très grand merci à mes collègues thésards, compagnons de laboratoire et voisins de bureau, pour leur soutien au cours de toutes ces années passées ensemble.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION.....	10
I LES ARGILES : DESCRIPTION ET PROPRIETES DE SURFACE.....	14
I.1 Structure cristalline des argiles	14
I.1.1 Les plans anioniques X, Y et Z.....	15
I.1.2 Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques.....	16
I.2 Classification des minéraux argileux	17
I.2.1 Les minéraux phylliteux	18
I.2.1.1 Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	18
I.2.1.2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	21
I.2.2 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.....	22
I.2.3 Les minéraux interstratifiés.....	24
I.2.4 Les composés non phylliteux associés aux argiles	24
I.3 Propriétés et intérêt des argiles	24
I.4 Description de l'adsorption de surface d'argile.....	25
I.4.1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles	26
I.4.2 Théorie des échangeurs d'ions.....	29
I.5 Propriétés acido-basiques des sites réactionnels.....	30
I.6 Conclusion	33
I.7 Références bibliographiques.....	34
II TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	38
II.1 Méthode de détermination de la composition chimique quantitative (ICP).....	38
II.1.1 Principe de la méthode.....	38
II.1.2 Mise en solution des échantillons	39
II.2 Techniques de caractérisation structurale et microstructurale.....	40
II.2.1 Analyse minéralogique (DRX).....	40
II.2.2 Mesure de la surface spécifique (BET)	40
II.2.3 Mesure de la masse volumique.....	41

II.2.4 Analyse granulométrique.....	41
II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
II.3 Méthode de caractérisation de l'acidité de surface par spectrométrie infrarouge (IR)	42
II.3.1 Principe de la méthode.....	42
II.3.2 Préparation des échantillons	43
II.3.3 Exploitation des spectres	44
II.4 Méthode de caractérisation de la charge de surface par Acoustophorèse	44
II.4.1 Relation entre la charge et le potentiel de surface	44
II.4.2 Principe de la méthode.....	45
II.5 Protocoles expérimentaux et préparation des mélanges et des pâtes	46
II.5.1 Préparation des suspensions	46
II.5.2 Préparation des pâtes	47
II.5.3 Etude rhéologique.....	47
II.5.3.1 Les fluides Newtoniens	48
II.5.3.2 Les fluides non Newtoniens	48
II.5.3.2.1 Les fluides non Newtoniens sans contrainte seuil	49
II.5.3.2.2 Les fluides non Newtoniens avec contrainte seuil.....	49
II.5.3.2.3 Caractère thixotrope et rhéopectique des fluides non newtoniens.....	50
II.5.3.3 Procédé expérimental.....	50
II.6 Références bibliographiques	53
III COMPORTEMENT DES ARGILES DANS UN MILIEU BASIQUE RICHE EN CALCIUM.....	56
III.1 Présentation des matières premières	56
III.1.1 Matières premières utilisées	56
III.1.2 Composition chimique	57
III.1.3 Composition minéralogique	58
III.1.4 Morphologie des plaquettes.....	60
III.1.5 Distribution granulométrique	61
III.1.6 Surface spécifique et masse volumique.....	63
III.1.7 Mesure de l'acidité de surface des argiles.....	63
III.2 Comportement des argiles en solution.....	66
III.2.1 Préparation de la solution de chaux saturée	66

III.2.2	Choix du procédé de préparation des suspensions	66
III.2.3	Comportement des argiles en milieu aqueux	69
III.2.4	Comportement des argiles en solution de chaux saturée.....	72
III.2.5	Séparation entre le signal des ions calcium et le signal des ions hydroxyle	74
III.2.5.1	Interaction entre argile et solution de soude.....	74
III.2.5.2	Interaction entre argile et solution de chlorure de calcium	76
III.2.6	Comportement des argiles en présence de grains d'hydroxyde de calcium.....	79
III.2.6.1	Adsorption des ions Ca^{2+} et OH^-	79
III.2.6.2	Suivi de la dissolution des plaquettes argileuses.....	84
III.3	Mesures de charges de surface des argiles	85
III.3.1	Charge de surface naturelle des argiles	85
III.3.2	Influence du cation adsorbé sur la charge de surface.....	86
III.4	Comportement rhéologique des argiles	92
III.5	Conclusion	97
III.6	Références bibliographiques.....	98
IV	EFFET D'ADDITIFS SUR LES INTERACTIONS ENTRE LES ARGILES ET LE MILIEU BASIQUE RICHE EN CALCIUM.....	102
IV.1	Choix des additifs utilisés	102
IV.1.1	Présentation des additifs.....	102
IV.1.2	Comparaison du comportement des additifs dans la solution de chaux saturée .	104
IV.1.3	Le polyacrylate de sodium : un complexant du calcium.....	105
IV.2	Influence des additifs sur les interactions entre l'argile et la solution de chaux saturée	107
IV.2.1	Cas du polyacrylate de sodium	108
IV.2.2	Cas du CTAC	110
IV.2.3	Cas du PCP 27.....	114
IV.3	Influence des additifs sur le comportement rhéologique	115
IV.3.1	Cas du CTAC	116
IV.3.2	Cas du PCP 27.....	118
IV.4	Conclusion	120
IV.5	Références bibliographiques.....	121
	CONCLUSION GENERALE	124
	ANNEXES	127

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Pour réaliser des mortiers ou des bétons de construction, l'utilisation de sable ou de granulats est indispensable pour renforcer les propriétés mécaniques des ouvrages. Le ciment lie les grains de sable ou les granulats. Pendant longtemps, pour toute construction, le sable était prélevé sur le littoral et les granulats dans les rivières. Face à l'érosion avancée du littoral et à la pollution des rivières du fait du prélèvement massif de sable ou de granulats, les entreprises du bâtiment et du génie civil sont amenées à réaliser des bétons avec du sable et des granulats extraits des carrières. Cependant, contrairement aux sables et granulats de rivière qui sont assez propres, ceux issus des carrières contiennent généralement des matériaux argileux.

De nos jours, le ciment Portland artificiel (CPA) est le ciment le plus couramment utilisé. Il est composé de clinker finement broyé auquel on ajoute quelques pour cent de gypse dont la fonction est de ralentir la cinétique d'hydratation des aluminates du clinker. L'ajout d'eau au ciment Portland anhydre va provoquer son hydratation et la formation d'une pâte, milieu poreux composé de silicates de calcium hydratés et d'une solution interstitielle remplissant les pores. Cette solution interstitielle est une solution basique saturée en hydroxyde de calcium et contenant des cations alcalins (Na^+ , K^+), ce qui lui confère un pH élevé (supérieur à 12,5) [1]. Le calcium est l'un des cations déterminants dans la formation des hydrates. En effet, lorsque la dissolution du constituant principal du ciment Portland, le silicate tricalcique (50% à 70% de la composition massique du clinker [2]), a introduit suffisamment d'ions Ca^{2+} en solution ($[\text{Ca}^{2+}] > 1,7\text{mmol/l}$), des silicates de calcium hydratés précipitent. La précipitation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est observée quand la concentration en calcium de la solution est plus élevée ($[\text{Ca}^{2+}] > 22\text{mmol/l}$).

Les interactions entre les produits cimentaires et les matériaux minéraux naturels sont justement à la base d'un thème de recherche au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) dont l'un des objectifs est d'ouvrir de nouveaux champs d'application pour ces matériaux de grande diffusion. En effet, les argiles (aluminosilicates) représentant 74% de l'écorce terrestre sont des matières intéressantes à valoriser dans l'industrie cimentaire. Une voie qui a été explorée est le traitement thermique préalable de ces argiles afin de les transformer en pouzzolanes de synthèse. Dans notre cas, la présence des argiles est

subie du fait de leur existence sur les granulats. Les matériaux argileux interagissent avec le milieu cimentaire. Ces interactions, différentes selon la nature de l'argile, sont susceptibles d'influencer à la fois le temps de prise (**annexe 1**) et l'aptitude des plaquettes d'argile à s'agglomérer, rendant difficile le mélange et la mise en place de la pâte de ciment. Les interactions aux interfaces entre le milieu cimentaire et les argiles s'avèrent être donc un souci majeur pour les différents acteurs de l'industrie cimentaire.

Notre objectif est de comprendre les mécanismes d'interaction aux interfaces entre les plaquettes argileuses et un milieu basique riche en calcium et d'identifier les différents comportements rhéologiques des suspensions d'argile en milieu cimentaire. La compréhension et la maîtrise de ces phénomènes impliquent la connaissance de la physico-chimie de surface des particules. Malheureusement, bien que de nombreuses techniques permettent l'étude des cations métalliques en solution et au sein du solide, il est en revanche beaucoup plus délicat de caractériser la surface de particules de petite taille, aussi bien du point de vue structural que chimique. La surface comporte très souvent des défauts tels que des substitutions, fautes d'empilement qui constituent des sites d'adsorption dont la réactivité est variable.

Par rapport à ce contexte, le manuscrit se présente en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description générale de la structure et des propriétés de surface des argiles. Dans le second chapitre, nous exposons les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les argiles et le protocole de préparation des suspensions à étudier pour atteindre notre objectif. Le chapitre trois est dédié à la caractérisation physico-chimique des argiles utilisées dans ce travail et à l'étude de leur interaction avec une solution basique riche en calcium. Pour ce faire, deux solutions basiques seront testées, à savoir une solution saturée de chaux, où nous disposons d'une source limitée d'ions calcium, et une solution constituée d'eau osmosée et de grains d'hydroxyde de calcium où nous avons une source continue d'ions calcium. Nous verrons comment la nature du cation adsorbé influe sur le signe de la charge de surface des plaquettes argileuses. Une étude rhéologique permettra de faire une corrélation entre ces différentes interactions et le comportement des plaquettes argileuses en milieu basique riche en calcium. Enfin, dans un dernier chapitre, une étude fondamentale de l'effet spécifique de trois adjuvants (le polyacrylate de sodium, le chlorure de cetyltriméthylammonium ou CTAC et le polyacrylate polyox à base polyméthacrylique estérifié à 40% en masse de polyéthylène glycol ou PCP 27) permettra de sélectionner l'adjuvant approprié pour empêcher le piégeage des ions calcium, d'une part, et favoriser la

fluidification, d'autre part. Le manuscrit se termine par une synthèse des résultats de ce travail et les perspectives qui en découlent.

[1] Schmidt F. et Rostasy F. S., "A method for the calculation of the chemical composition of the concrete pore solution", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, N° 5, pp. 1159-1168, 1993.

[2] Faucon P., "Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par l'eau", Thèse Université de Cergy Pontoise, 1997.

CHAPITRE I :

LES ARGILES : DESCRIPTION ET

PROPRIÉTÉS DE SURFACE

I Les argiles : description et propriétés de surface

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

I.1 Structure cristalline des argiles

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à $2\mu\text{m}$ [1]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [2]. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions O^{2-} ou OH^- jointifs dans laquelle les cations sont dispersés [3]. En effet, d'une façon générale, le rayon ionique des cations constitutifs (**Tableau I.1**) est inférieur à celui des anions O^{2-} ou OH^- auxquels ils sont associés.

Ions	Rayons en Å	
	Coordinnence 4	Coordinnence 6
O^{2-}	1,30	1,32
K^+	-	1,46
Ca^{2+}	-	1,08
Na^+	1,07	1,10
Mg^{2+}	0,66	0,80
Fe^{2+}	0,71	0,86
Fe^{3+}	0,57	0,73
Al^{3+}	0,47	0,61
Si^{4+}	0,34	0,48
H_2O (*)	-	1,45
NH_4^+ (*)	-	1,43

Tableau I.1: Rayons ioniques effectifs des principaux anions et cations contenus dans les phyllosilicates [4]. * La forme H_2O et NH_4^+ est assimilée à une sphère.

I.1.1 Les plans anioniques X, Y et Z

La charpente anionique des phyllosilicates peut être construite par la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans sont dénommés X, Y et Z.

Le plan anionique X 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 (rayon ionique $O^{2-} = 1,30 \text{ \AA}$; dimensions des hexagones : côté, $2,60 \text{ \AA}$ et diagonale, $5,20 \text{ \AA}$). Cette cavité a un diamètre de $2,6 \text{ \AA}$. Chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordination 4) (**Figure I.1**).

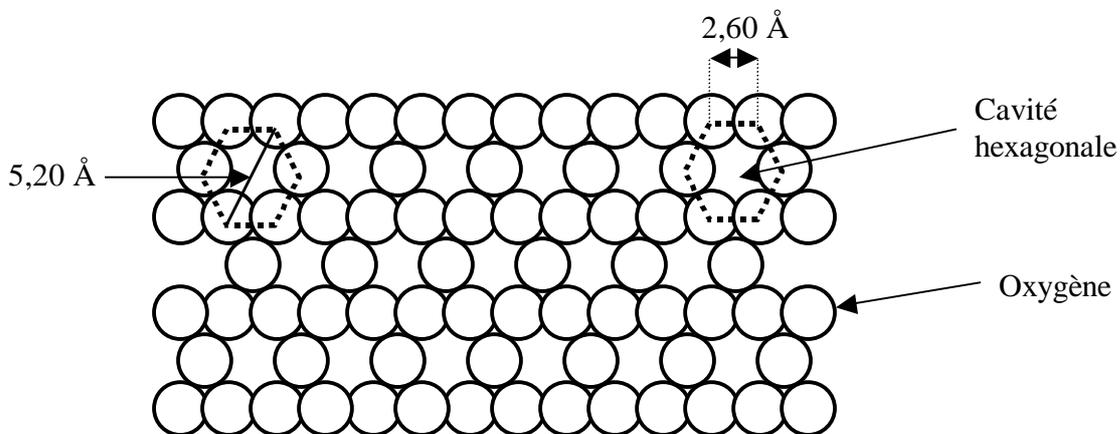


Figure I.1: Représentation schématique du plan anionique X

Le plan anionique Y 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-} (**Figure I.2**).

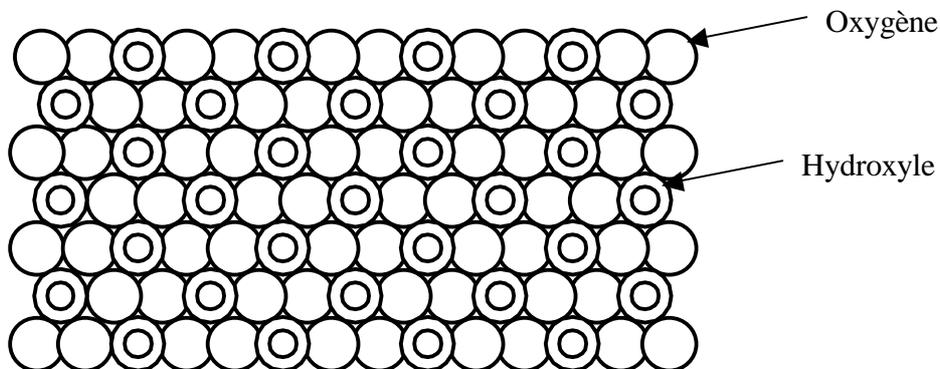


Figure I.2 : Représentation schématique du plan anionique Y

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH⁻ (**Figure I.3**). Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

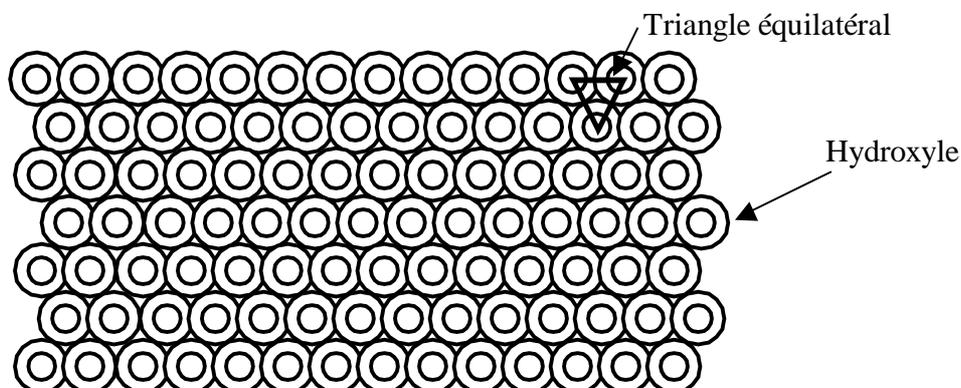


Figure I.3 : Représentation schématique du plan anionique Z

I.1.2 Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques

Une couche ionique est formée de plusieurs plans ioniques ; généralement, elle comporte un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. Elle est désignée par le nom du motif que ces superpositions de plans composent : couche de tétraèdres siliceux et couche d'octaèdres alumineux ou magnésiens. L'empilement d'un plan anionique compact (Y ou Z) et d'un plan anionique à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques et celui de deux plans compacts (Y ou Z) donne des sites octaédriques. Dans la première situation, la superposition des plans anioniques X et Y par exemple, se fait de telle sorte que l'ion OH⁻ du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques (entre les deux plans) où peuvent se loger des cations tels que Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ ou Cr³⁺. Les sites octaédriques quant à eux correspondent généralement à la disposition du plan anionique Z au-dessous de Y. Ces sites sont susceptibles d'être occupés par des cations tels que Al³⁺, Fe³⁺ ou Mg²⁺.

L'unité structurale de cet assemblage, qui contient les 6 OH⁻ de Z, les 2 OH⁻ et les 4 O²⁻ de Y, définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique. Chaque couche tétraédrique est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de

six tétraèdres. Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par les trois oxygène de la base. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés « oxygène pontant » ou encore « oxygène basal ». Le quatrième atome d'oxygène, situé à la pointe de chaque tétraèdre, fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Il est appelé « oxygène apical » et est commun aux tétraèdres et aux octaèdres. Les sommets des tétraèdres pointent vers les octaèdres. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et deux groupements OH⁻. La couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques grâce aux atomes d'oxygène apicaux.

I.2 Classification des minéraux argileux

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [5]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

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

I.2.1 Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés (**Tableau I.2**). Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. 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 (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T).

I.2.1.1 Les minéraux de type 1/1 (T-O)

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. 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 SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (**Figure I.4**) [7]. 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.5**). L'un des trois, B ou C, reste inoccupé. Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement 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'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène

interfeuillet. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm.

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
$1T + 1O = 4,5\text{Å}$ charge électrique du feuillet ≈ 0 $1T + 1O + \text{Esp. Int.} = 7\text{Å}$	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, Chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
$1T + 1O + 1T = 7\text{Å}$ charge électrique du feuillet ≈ 0 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 9\text{Å}$	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet: $0,2 - 0,6$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 18\text{Å}$ Esp. Int. : cations \pm hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; $2\text{H}_2\text{O}$: 14Å ; EG : 17Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet: $0,6 - 0,9$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 15\text{Å}$ Esp. Int. : cations \pm hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; $2\text{H}_2\text{O}$: 14Å ; EG : 14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet $\approx 0,9$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} \approx 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} \approx 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet variable $1T + 1O + 1T + 1O$ (Esp. Int.) = 14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES donbassite CHLORITES DI- TRIOCTAÉDRIQUES Cookeite sудоite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, spheridanite

Tableau I.2: Classification des minéraux argileux [6]

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; $2\text{H}_2\text{O}$: 2 couches d'eau associée au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol)

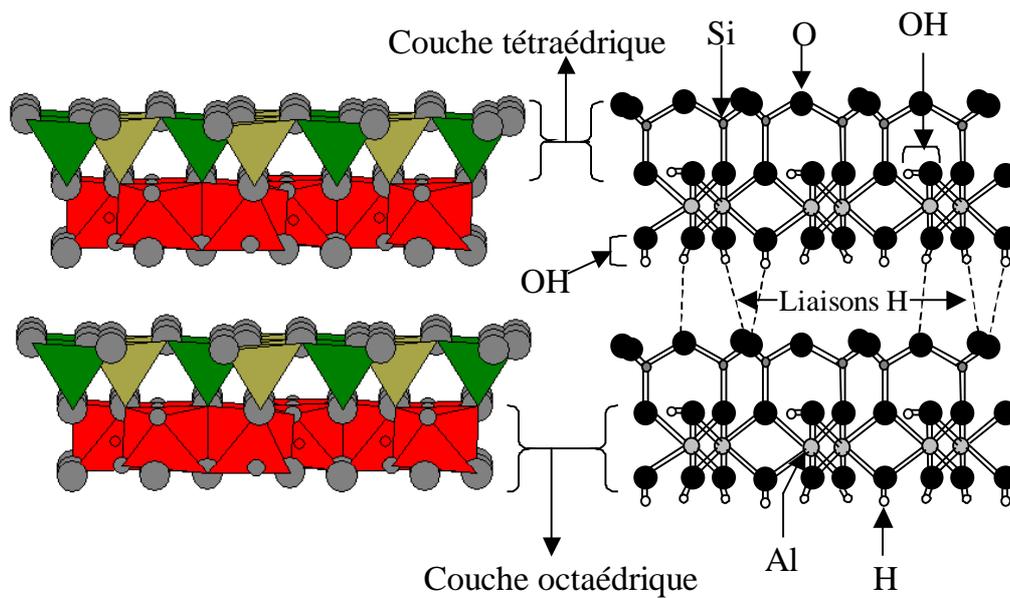


Figure I.4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)

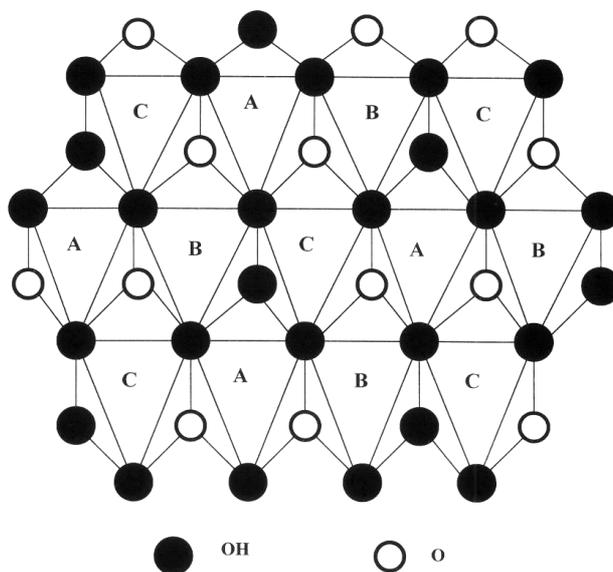


Figure I.5: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [8]

I.2.1.2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (**Figure I.6**).

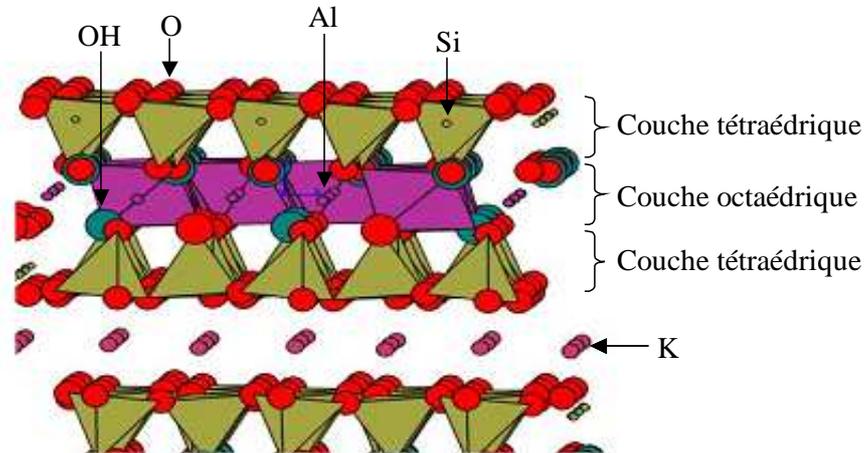


Figure I.6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite)

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9\AA . Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet.

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à $1\mu\text{m}$, et est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de 10Å. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions K^+ non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

Le cas des smectites, comme la montmorillonite, est un peu différent de celui de l'illite. En effet, dans les smectites, le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante.

I.2.2 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles (**Figure I.7**) :

- 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.

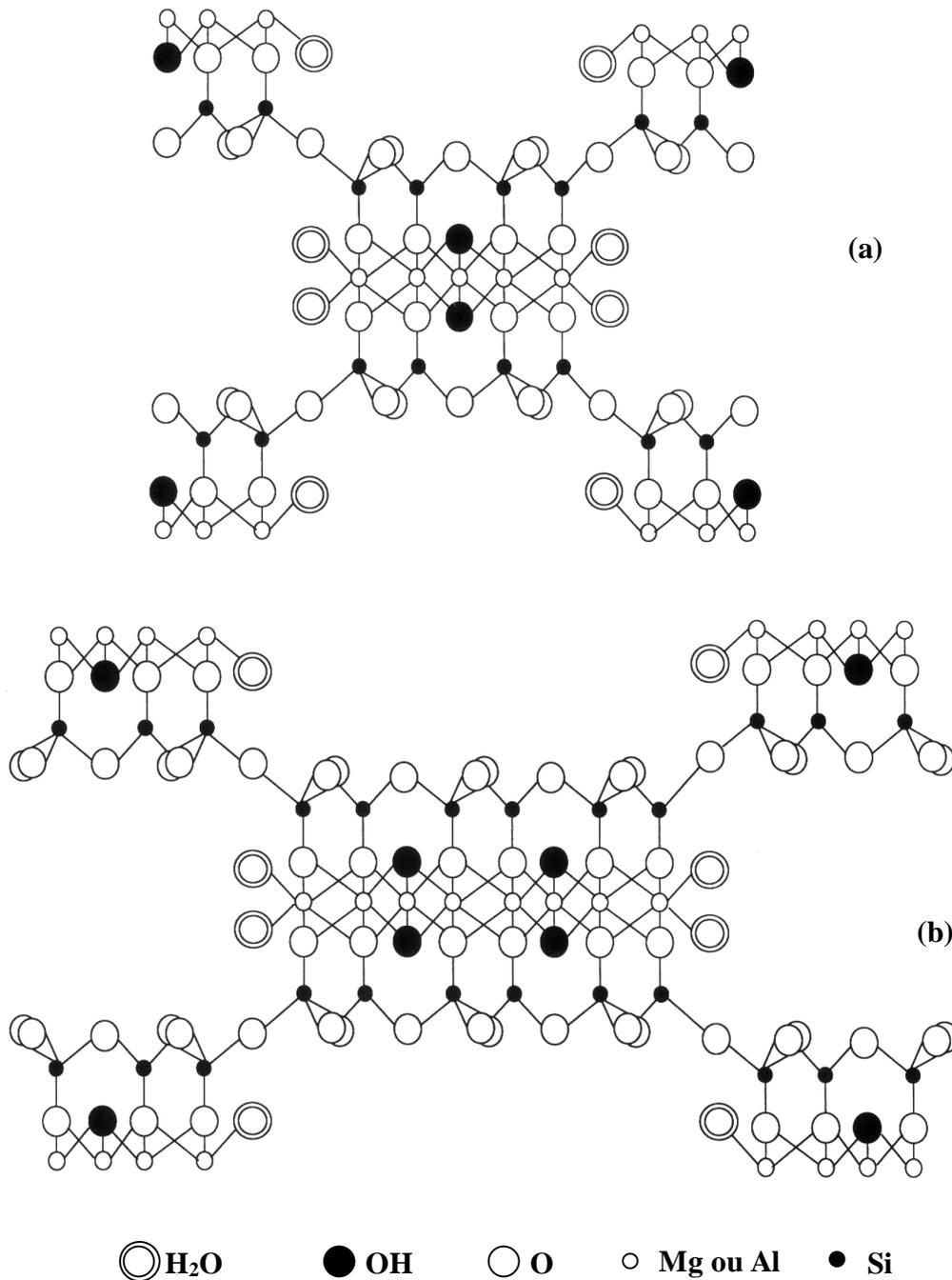


Figure I.7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite [9]

I.2.3 Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types :

- les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...ou AABBBAA...),
- les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....).

I.2.4 Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels 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 impuretés peut modifier les propriétés physico-chimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles.

I.3 Propriétés et intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [10]. Enumérons quelques utilisations.

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés [11]. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgitites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leur propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

I.4 Description de l'adsorption de surface d'argile

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (**Figure I.8**) : les faces basales (plans (001)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

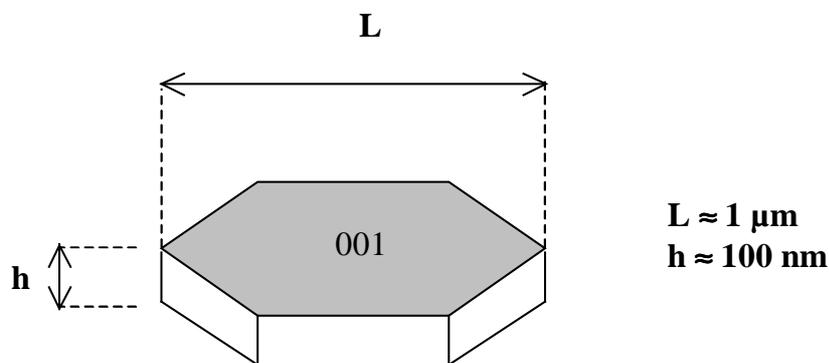


Figure I.8 : Structure d'une plaquette de kaolinite [12].

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption [13], en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière – ou formation de précipité – à l'interface liquide-solide. De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile

[14]. Dans la littérature, on distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH [15].

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature [16-21]. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Cette interprétation est à rapprocher de la théorie DLVO (Derjaguin et Landau [22], Verwey et Overbeek [23]) développée pour expliquer la formation de couches plus ou moins structurées d'ions quand une particule solide est immergée dans une solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique : c'est la théorie des échangeurs d'ions. Ces deux modèles, complexation de surface et échangeur d'ions, ont été très largement utilisés dans la littérature [24][25] pour interpréter les mécanismes d'adsorption des cations, alcalins ou autres éléments métalliques, sur les minéraux argileux.

I.4.1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles

Quand l'argile est en suspension dans de l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface. La couche compacte contient des ions de charge opposée à la surface du solide et la couche diffuse des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte. La théorie correspondante dite DLVO permet d'estimer l'énergie potentielle d'interaction entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée (**Figure I.9**).

Supposons que la particule solide soit chargée négativement en surface. Le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique Ψ diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de charge σ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges

(c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (x). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmotz (OHP), porteur de la densité de charge σ_d . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmotz (IHP), porteur de la densité de charge σ_β . Dans cette couche, seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se loger (complexes de sphère interne). La deuxième partie est comprise entre le plan interne de Helmotz (IHP) et le plan externe de Helmotz. Elle prend en compte les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques (complexes de sphère externe).

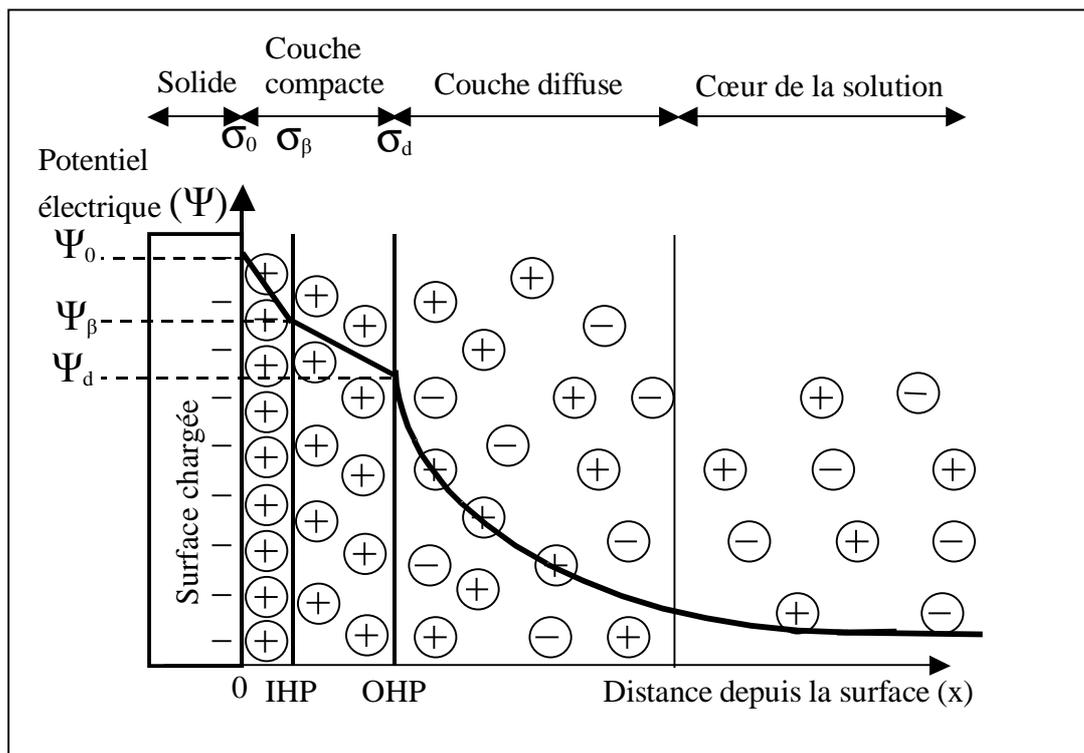


Figure I.9 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

Intéressons-nous à la couche compacte de suspensions argileuses. En supposant que les surfaces argileuses sont chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs [26] :

- le rayon des cations non hydratés,
- la charge des cations,
- leur énergie d'hydratation.

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque le rayon ionique augmente.

L'accessibilité relative de la surface des particules argileuses est généralement influencée par la force ionique. La force ionique notée I (mol/l) est donnée par la relation suivante **(I-1)** :

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 [C_i] \quad \text{(I-1)}$$

où Z_i et C_i sont respectivement la charge et la concentration des ions i dans la solution électrolytique. La force ionique a pour effet de faire varier l'épaisseur de la couche diffuse qui vient écranter les cations adsorbés dans la couche compacte. L'épaisseur de la couche diffuse est appelée longueur de Debye-Hückel, elle est notée χ^{-1} et désigne la portée de l'interaction électrostatique. Elle peut se calculer à partir de l'expression suivante **(I-2)** :

$$\chi = e \cdot \left[\frac{2 \cdot \text{Na} \cdot I}{\varepsilon \cdot k \cdot T} \right]^{1/2} \quad \text{(I-2)}$$

avec : Na nombre d'Avogadro

ε permittivité diélectrique du milieu

I force ionique de la solution

e charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

k constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T température absolue

Il est à noter, d'après cette expression, que l'épaisseur de la couche diffuse diminue quand la force ionique de la solution augmente.

I.4.2 Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles [27]. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitution au sein du cristal argileux). On considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Le nombre de sites d'échange, X_i , est appelé capacité d'échange des sites de type i (CE_i exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur). Ce paramètre correspond à priori à la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée à la surface du solide.

Ainsi, par exemple, la capacité d'échange cationique CEC permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. Les valeurs généralement admises pour les matériaux qui nous intéressent sont mentionnées dans le **Tableau I.3**. Elles sont exprimées en milli-équivalents (meq) pour 100g d'argile, sachant que le milli-équivalent est égal au rapport (charge / masse molaire) x 1000. Cette grandeur expérimentale est admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations. Cependant, certains résultats expérimentaux pointent la limite de ce paramètre. Par exemple, des mesures d'adsorption de sodium sur une kaolinite de Cornouaille effectuées par Ferris et Jepson [28] montrent l'existence d'un palier de saturation couvrant le domaine de pH 3 à 5, suivi d'une augmentation de la quantité de sodium adsorbé en milieu plus basique. S'il est possible d'attribuer le palier à une compensation complète des charges négatives portées par un groupe homogène donné de sites réactionnels, il faut alors admettre que la remontée en milieu basique correspond à l'amorce de la saturation d'un deuxième type de sites. Cette interprétation est d'autant plus plausible qu'elle permet de comprendre les différences de valeurs trouvées suivant l'élément (césium ou calcium adsorbés, mesurés par ailleurs par les mêmes auteurs).

Matériaux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectite	80-150

Tableau I.3: Ordre de grandeur de la CEC pour trois types d'argile [5]

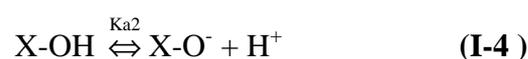
Comme dernier exemple d'étude montrant l'existence de sites multiples, on peut citer les travaux de Schutless et Huang [29]. Ces auteurs ont mesuré la rétention du nickel en milieu NaClO_4 (10^{-2} M) sur plusieurs minéraux dont des argiles. Bien que la teneur utilisée en élément métallique ne permette pas de saturer les sites superficiels des minéraux, les courbes de pourcentage d'adsorption en fonction du pH présentent clairement des paliers qu'il est difficile d'expliquer uniquement par la chimie en solution du nickel. Les auteurs ont donc conclu à l'existence probable de plusieurs types de sites d'adsorption.

I.5 Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux. On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

- l'acido-basicité au sens de Brönsted

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes **(I-3)** **(I-4)** :



où Ka_1 et Ka_2 sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce X-OH_2^+ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est X-O^- . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH_2^+ et X-O^- sont

équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante **(I-5)** :

$$\text{pH}_{(\text{P.C.N})} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad \text{(I-5)}$$

- l'acido-basicité au sens de Lewis

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brönsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH⁻, donneur d'électrons, ou à un autre donneur L⁻, base plus forte, selon l'équilibre suivant **(I-6)** :



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH⁻ pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide (Si-O⁻/H⁺). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H⁺ ou des ions hydroxyle OH⁻.

D'autres études **[13][15]**, concernant le comportement des argiles en milieu aqueux, considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutre **(Figure I.10)**. Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, Carty a observé dans une kaolinite bien cristallisée, le kaolin Kga-1b, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite. En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représentent 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui

charge électrique, mais qui sont donneurs ou accepteurs d'électrons. Ainsi, toute formation d'une liaison par coordinence (donneur-accepteur de doublet) constitue une réaction acido-basique dont le résultat est la formation d'une liaison de covalence. Le produit obtenu est un complexe. Cette théorie présente l'avantage d'être valable pour des solvants autres que l'eau.

Ainsi chaque atome d'oxygène sur une surface basale siliceuse étant lié à deux atomes de silicium a ses deux doublets libres pour fixer des accepteurs d'électrons (cations ou hydrogène des molécules d'eau). De même, sur la surface basale alumineuse contenant le groupement OH, les liaisons O-H sont polarisées du fait de la différence d'électronégativité des atomes liés. Autrement dit, l'un des atomes, l'hydrogène, est accepteur d'électrons tandis que l'autre atome, l'oxygène, est donneur d'électrons. Cela entraîne la fixation de donneurs ou d'accepteurs selon l'atome considéré.

Quant à la surface latérale, elle est occupée par des atomes d'oxygène, plus volumineux et plus nombreux que les atomes de silicium ou d'aluminium. Après rupture de la liaison Si-O à caractère covalent, l'atome d'oxygène aura un électron célibataire. Il aura alors tendance à accepter un électron pour atteindre la structure électronique de l'octet. Dans le cas de la rupture de la liaison Al-O à caractère ionique marqué, l'atome d'oxygène qui est plus électronégatif que l'atome d'aluminium se retrouve avec deux doublets électroniques. Il aura tendance à interagir avec des accepteurs d'électrons qui peuvent être les atomes d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau et/ou les cations.

I.6 Conclusion

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillettes et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions). Quel que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il apparaît qu'interviennent à la fois les surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses. Pour rendre compte des interactions entre les argiles et les espèces environnantes, nous allons

utiliser l'approche de Brønsted et également la description de Lewis qui n'a pas, à notre connaissance, été évoquée dans la littérature.

I.7 Références bibliographiques

- [1] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.
- [3] Bouchet A., Meunier A. et Sardini P., "Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X", Bulletin Elf Exploration Production, Mémoire 23, p. 136, Pau, 2000.
- [4] Whittaker E. J. M. et Muntus R., "Ionic radii for use in geochemistry", Geochim Cosmochim-Acta 34, pp. 945-956, 1970.
- [5] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1)", Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [6] Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8-21, Paris, 1990.
- [7] Deng Y., White G. N. et Dixon J. B., "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [8] Drists V. A. et Tchoubar C., "X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin, 1990.
- [9] Millot G., "Géologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, Géochimie", Masson et Cie, p. 35, Paris, 1964.
- [10] Velde B., "Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.

- [11] Baron A., Bernard A., Deloye FX, Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., "L'analyse minéralogique des sols argileux", Ed. Eyrolles, p. 50, Paris, 1971.
- [12] Carty W. M., "The colloidal nature of kaolinite", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 77, pp. 72-76, 1999.
- [13] Sposito G., "The surface chemistry of soils", Oxford University Press, p. 277, Oxford, 1984.
- [14] Zhou Z. et Gunter W. D., "The nature of the surface charge of kaolinite", Clays and clay minerals, Vol. 40, N° 3, pp. 365-368, 1992.
- [15] Tombácz E., Libor Z., Illés E., Majzik A. et Klumpp E., "The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles", Organic Geochemistry, Vol. 35, pp. 257-267, 2004.
- [16] Sposito G., "Surface reactions in natural aqueous", Colloidal Systems, Chimia, Vol. 43, pp. 169-176, 1989.
- [17] Hiemstra T. et Van Riemsdijk W. H., "A surface structural approach to ion adsorption: the Charge Distribution (CD) Model", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.179, pp. 488-508, 1996.
- [18] Bradbury M. H. et Baeyens B., "Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, N° 13, pp. 2325-2334, 2002.
- [19] Sawhney B. L., "Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review", Clays and clay minerals, Vol. 20, pp. 93-100, 1972.
- [20] Bradbury M. H. et Baeyens B., "Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, N° 3/4, pp. 325-336 1999.
- [21] Kraepiel A. M. L., Keller K. et Morel F. M. M., "A model for metal adsorption on montmorillonite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 210, pp. 43-54, 1999.

- [22] Derjaguin B. W. et Landau L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes", *Acta Physiochim. URSS*, Vol.14, pp. 633-662, 1941.
- [23] Verwey E. J. W. et Overbeek J. G., "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier Publishing, p. 216, Amsterdam, 1948.
- [24] Alvarez-Puebla R. A., Dos Santos Jr. D. S., Blanco C., Echeverria J. C. et Garrido J. J., "Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 285, pp. 41-49, 2005.
- [25] Sei J., "Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire", Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1998.
- [26] Jolivet J. P., "Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes, dans *De la solution à l'oxyde*", *Savoirs actuels*, InterEditions / CNRS Editions, pp. 15-16, Paris, 1994.
- [27] Viallis-Terrisse H., "Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [28] Ferris A. P. et Jepson W. B., "The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 51, pp.245-259, 1975.
- [29] Schutless C. P. et Huang G. P., "Adsorption of heavy metal by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals", *Soil Science Society American Journal.*, Vol. 54, pp. 679-688, 1990.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION
ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

II Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux

Les argiles sont des matériaux naturels qui contiennent des minéraux argileux, des composés qui n'induisent aucune plasticité (par exemple le quartz) et quelquefois de la matière organique. La détermination des propriétés physico-chimiques et l'identification des phases constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre ces matériaux minéraux naturels et une solution aqueuse. Cette détermination nécessite l'association de plusieurs techniques. Les techniques expérimentales utilisées et leur apport dans la caractérisation des minéraux argileux seront présentés dans ce chapitre.

II.1 Méthode de détermination de la composition chimique quantitative (ICP)

La composition chimique des échantillons a été déterminée par spectrométrie d'émission Plasma ICP-AES [1].

II.1.1 Principe de la méthode

La spectrométrie atomique d'émission, utilisant la technique du plasma d'argon induit par des hautes fréquences (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry ICP-AES) comme source d'ionisation et d'excitation, a pour principale application l'analyse d'échantillons sous forme liquide. Le terme plasma désigne des gaz partiellement ionisés. La source ICP apparaît comme une flamme blanche, brillante et très intense. Sa température (> 7000 K), plus élevée que celle de la spectrométrie de flamme (3000 K), est à l'origine de l'intérêt qu'elle suscite en analyse. En effet, à ces températures, les espèces moléculaires sont parfaitement dissociées en atomes excités et/ou ions libres. Ceci permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments avec une très bonne sensibilité (limite de détection dans l'eau de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ pour beaucoup d'éléments). Comme la plupart des techniques physico-chimiques, c'est une méthode comparative : les concentrations élémentaires de l'échantillon à analyser sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées quotidiennement avec des solutions contenant des quantités connues des éléments à doser.

L'échantillon à doser, préalablement mis en solution, est pompé et converti en aérosol (ensemble de très fines particules 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. Un appareil ICP-AES classique comprend donc les éléments suivants :

- un système d'introduction d'échantillon qui permet d'amener l'échantillon au plasma,
- une torche,
- un générateur haute fréquence,
- un système optique qui analyse le spectre émis,
- des systèmes de détection et de traitement du signal qui permettent les déterminations qualitatives et quantitatives à partir du rayonnement émis.

II.1.2 Mise en solution des échantillons

50 mg de chaque échantillon de granulométrie inférieure ou égale à 100 μ m, préalablement séché à 110°C pendant 24 heures, sont pesés puis introduits dans un tube en téflon. Ils sont ensuite dissous par l'action de 9 mL de HF (28% en volume) et de 3 mL de HNO₃ (68% en volume) dans un dispositif micro-onde (CEM, MARS 5). La dissolution est réalisée au cours d'une montée (en 35 min) en température (T_{max} = 180°C) et en pression (pression atteinte = 3 MPa), suivie d'un palier de 20 min. La descente se fait à la température ambiante. La mise en solution est une étape capitale pour l'obtention de résultats fiables et reproductibles. Tout doit donc être fait pour éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière.

II.2 Techniques de caractérisation structurale et microstructurale

II.2.1 Analyse minéralogique (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe.

Le porte échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une de ces rotations permet de régler l'angle d'incidence α du faisceau tandis que l'autre, contrôlée par un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe perpendiculaire à sa surface, assurant ainsi une répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Quant au mouvement de translation, il permet de positionner l'échantillon afin que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage. Les diagrammes en réflexion asymétrique ainsi obtenus présentent, après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux [2]. Dans notre cas, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ est utilisé comme témoin dans le domaine angulaire 2θ (où θ représente l'angle d'incidence) d'environ 120° . La diffraction des rayons X a été réalisée sur des préparations non orientées sous forme de poudre de granulométrie inférieure à $100\mu\text{m}$ avec un temps d'acquisition de 15 heures et un angle d'incidence de 5 degrés.

II.2.2 Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.

II.2.3 Mesure de la masse volumique

La détermination de la masse volumique des poudres a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics Accupyc 1330 (Norcross USA). Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la pression P_1 régnant dans une chambre calibrée et de la pression P_2 dans la cellule contenant l'échantillon. Elle repose sur la loi de Mariotte (II-1) :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad \text{(II-1)}$$

Le volume de la cellule, V_{cell} , et le volume d'expansion, V_{exp} , sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon, V_{ech} , permet d'estimer sa masse volumique.

II.2.4 Analyse granulométrique

Les distributions granulométriques des argiles ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser de type Coulter. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule.

Le matériau brut est mis en suspension dans de l'eau contenant un défloculant. Il s'agit d'hexamétophosphate de sodium (HMP) à raison de 1 gramme par litre d'eau osmosée. La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons pour désagglomération.

II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type HITACHI SC-2500. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui 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 30.000 fois.

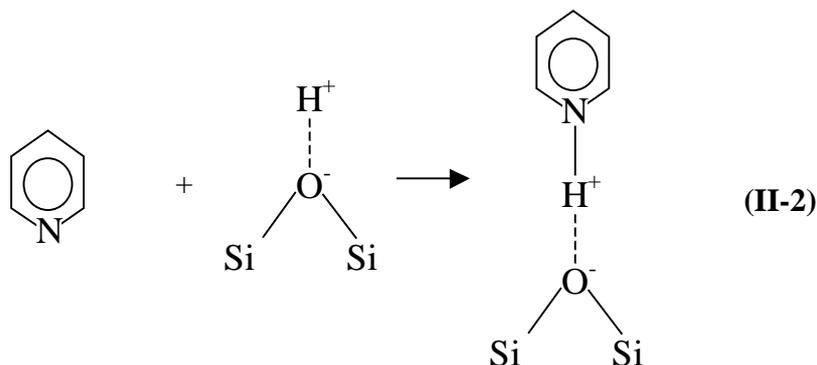
L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à 100 μ m est dispersée dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon pour séchage. L'acétone a été préférée à l'eau pour faciliter justement le séchage. L'ensemble est métallisé par une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation.

II.3 Méthode de caractérisation de l'acidité de surface par spectrométrie infrarouge (IR)

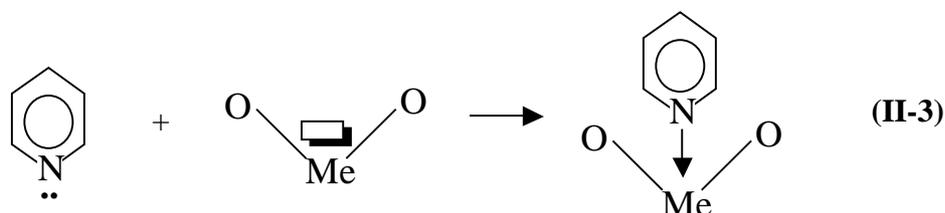
II.3.1 Principe de la méthode

Pour la caractérisation de l'acidité de surface des matériaux minéraux, des molécules basiques sont couramment utilisées. L'adsorption de ces molécules sondes est suivie in-situ par spectrométrie infrarouge [3]. Parmi les molécules sondes, nous pouvons citer la pyridine dont la constante de basicité (K_b) est égale à $1,46 \cdot 10^{-9}$ M, soit un pK_b de 8,84. Cette molécule, de formule brute C_5H_5N , possède un doublet électronique sur l'azote. L'adsorption de la pyridine à la surface des zéolites utilisées comme supports de catalyseur, permet de distinguer deux types de sites [4-9] :

- les sites acides de Brønsted : un proton de la surface du solide est transféré vers la molécule sonde, ce qui conduit à la formation d'un ion pyridinium selon la réaction (II-2). La bande d'adsorption de cet ion pyridinium apparaît à 1545 cm^{-1} .



- les sites acides de Lewis : le doublet électronique de la molécule sonde est transféré vers le solide qui présente une lacune électronique selon la réaction (II-3). La création d'une liaison de coordination entre la pyridine et la surface du solide se manifeste généralement à 1450 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} et autour de 1610 cm^{-1} .



Me = Al ou Fe

= lacune électronique

II.3.2 Préparation des échantillons

Une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 cm^2 de surface (masse de 20 mg) est pressée hydrauliquement sous une pression de 4.10^8 Pa . Afin d'ôter au maximum l'eau physisorbée, le protocole, utilisé habituellement pour les zéolites, a été appliqué à chaque pastille d'argile (**Figure II.1**).

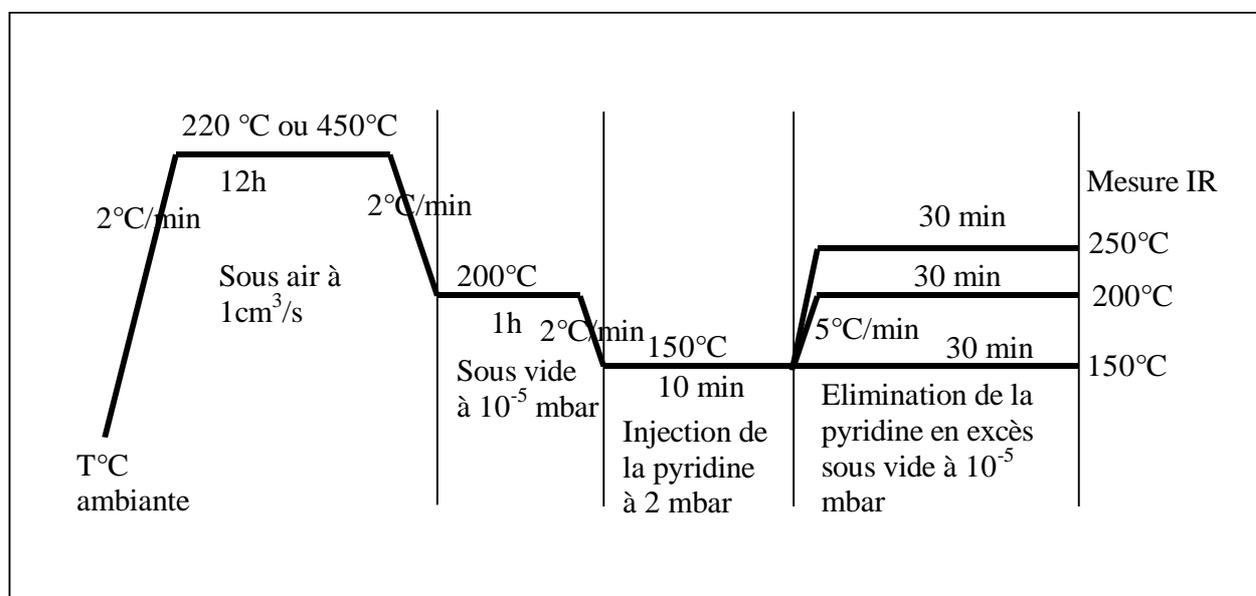


Figure II.1 : Cycle de préparation des échantillons pour les mesures Infrarouges

Les spectres dans la région $1300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ sont enregistrés avec un spectromètre Nicolet NEXUS IRTF à transformée de Fourier (résolution 2 cm^{-1}).

II.3.3 Exploitation des spectres

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Brönsted (1545 cm^{-1}) et aux sites de Lewis (1450 cm^{-1}) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en μmole par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation [10] (II-4) :

$$Q = \frac{A.S}{\varepsilon.m} \times 1000 \quad (\text{II-4})$$

avec

- A : aire intégrée de bande IR en unité d'adsorbance (cm^{-1})
- S : surface de la pastille (cm^2)
- ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}.\mu\text{mol}^{-1}$)
- m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Brönsted et de Lewis est déterminé à l'aide des raies caractéristiques de l'interaction entre la pyridine et le solide sur les spectres d'absorbance et en utilisant les coefficients d'extinction de $1,13 \text{ cm}.\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Brönsted) et de $1,28 \text{ cm}.\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Lewis).

II.4 Méthode de caractérisation de la charge de surface par Acoustophorèse

II.4.1 Relation entre la charge et le potentiel de surface

La couche compacte est modélisée par deux condensateurs C_1 et C_2 en série (**Figure II.2**). C_1 est la capacité intégrale de la région interne de la double couche quand C_2 est la capacité intégrale de la région externe. Le plan externe de Helmholtz, de potentiel Ψ_d , marque la séparation entre la couche compacte, dans laquelle la variation du potentiel est linéaire, et la couche diffuse, dans laquelle la variation du potentiel suit une loi exponentielle. Il est admis que ce plan se confond pratiquement avec le plan de cisaillement correspondant au plan de séparation de la particule solide avec la phase liquide environnante. Pour cette raison, Ψ_d est assimilé au potentiel électrocinétique de la particule et déduit des valeurs de mobilité électrophorétique.

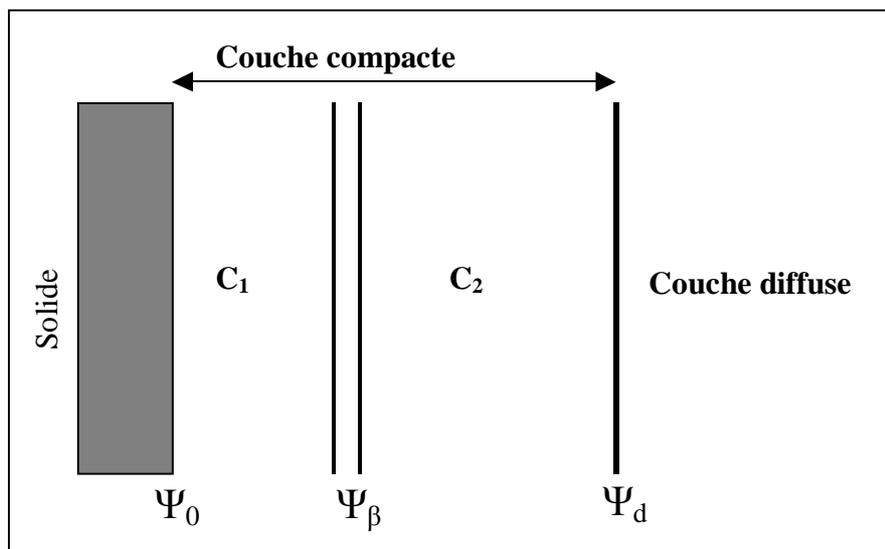


Figure II.2 : Représentation du modèle électrique équivalent de l'interface

II.4.2 Principe de la méthode

Pour l'évaluation de la charge de surface, la technique utilisée est l'acoustophorèse. Le principe de cette technique repose sur la mobilité électrophorétique de particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique.

L'application d'un champ électrique alternatif de haute fréquence entre deux électrodes plongées dans la suspension de particules chargées entraîne un déplacement de celles-ci vers l'électrode de charge opposée. Cela conduit à une déformation périodique de la distribution des charges mobiles de la double couche électrique de chaque particule et crée une onde sonore de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore est appelée amplitude sonore électrocinétique, qui sera notée par la suite E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude) [11]. C'est la pression générée par la particule et par unité de force du champ électrique. Elle s'exprime en Pascal, mètre par Volt (Pa.m/V). Le signal E.S.A. est détecté à l'aide d'un capteur piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore mesurée. La détermination du potentiel zêta, par les mesures acoustophorométriques, s'appuie essentiellement sur la théorie développée par O'Brien. Cette théorie tient compte de la forme sphérique des particules en suspension. Dans le cas présent (plaquettes d'argiles), cette condition n'est pas remplie. Cette étude se limitera donc à la détermination de l'amplitude du signal ESA à partir de la conversion de la mobilité dynamique μ_0 selon la relation (II-5)[12].

$$ESA = A \phi \mu_0 \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \quad (\text{II-5})$$

Dans cette expression, A représente une constante liée à l'appareil, ϕ la fraction volumique de la poudre, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les particules et le solvant et ρ_0 la masse volumique du solvant. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Northborough, USA). Cet appareil est équipé d'une sonde de mesure ESA de référence PPL-80 (**Figure II.3**).

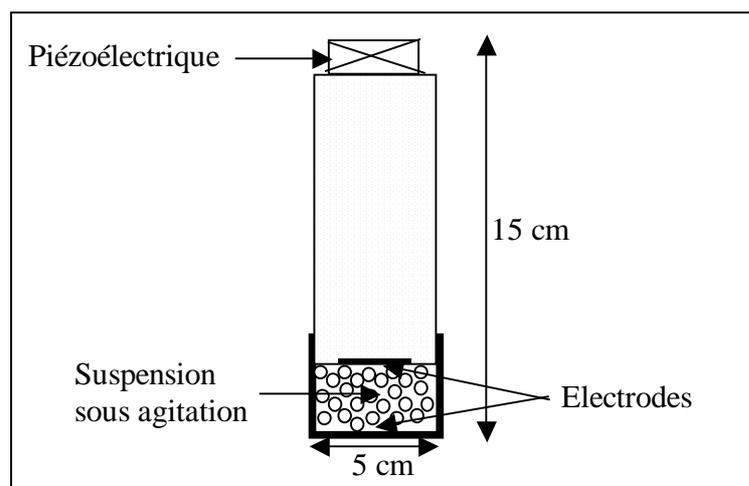


Figure II.3 : Schéma de la cellule de mesure ESA

II.5 Protocoles expérimentaux et préparation des mélanges et des pâtes

II.5.1 Préparation des suspensions

La préparation des suspensions doit répondre à deux contraintes : d'une part, le respect du temps de contact entre les constituants pour tous les mélanges, d'autre part, le respect de l'ordre chronologique d'introduction des différents constituants.

Pour la mise au point d'un protocole expérimental fiable et reproductible, plusieurs paramètres (durée et environnement des expériences, fréquence des prélèvements et méthode de dosage des ions en solution) ont dû être réglés. Deux suspensions de rapports massiques solution sur argile différents ont été testés, à savoir deux et huit. Les résultats expérimentaux,

c'est-à-dire dosage des ions calcium en solution par ICP et mesure du pH, seront discutés au chapitre III.

II.5.2 Préparation des pâtes

Toutes les suspensions utilisées pour les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un agitateur à hélice. La pale de malaxage est dotée de vitesses de rotation variables. Le protocole opératoire a été calqué sur celui de la norme EN 196-3 (norme destinée à la préparation de mortiers pour des tests de temps de prise à l'aiguille Vicat). La **Figure II.4** résume les étapes essentielles de préparation des pâtes. Les mesures rhéologiques ont été réalisées dans une gamme de temps qui sera justifiée au chapitre III.

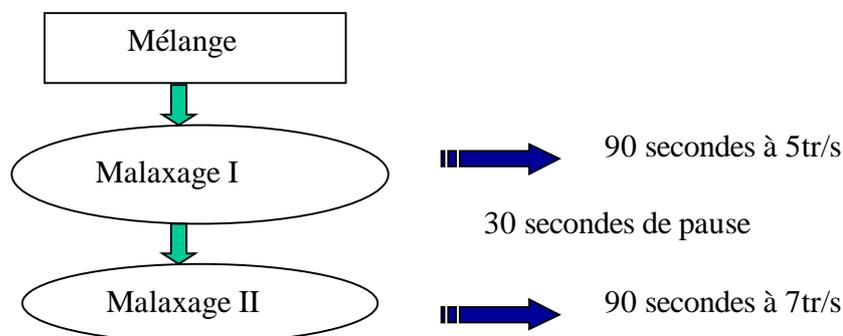


Figure II.4 : Chronogramme de préparation des pâtes

II.5.3 Etude rhéologique

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement des suspensions sous l'action de contraintes extérieures. L'équation rhéologique d'état $\tau = f(\dot{\gamma})$ reliant la déformation de cisaillement, $\dot{\gamma}$, à la contrainte de cisaillement, τ , détermine les propriétés rhéologiques 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 $\tau, \dot{\gamma}$ (gradient de vitesse de cisaillement), à pression et température extérieures constantes. Il existe deux types de fluide : les fluides normaux ou Newtoniens et les fluides anormaux ou non Newtoniens (**Figure II.5**) [13-16].

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

représente alors la résistance à l'écoulement d'un fluide. Pour les fluides non Newtoniens, il peut être défini une viscosité 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 $\tau = f(\dot{\gamma})$.

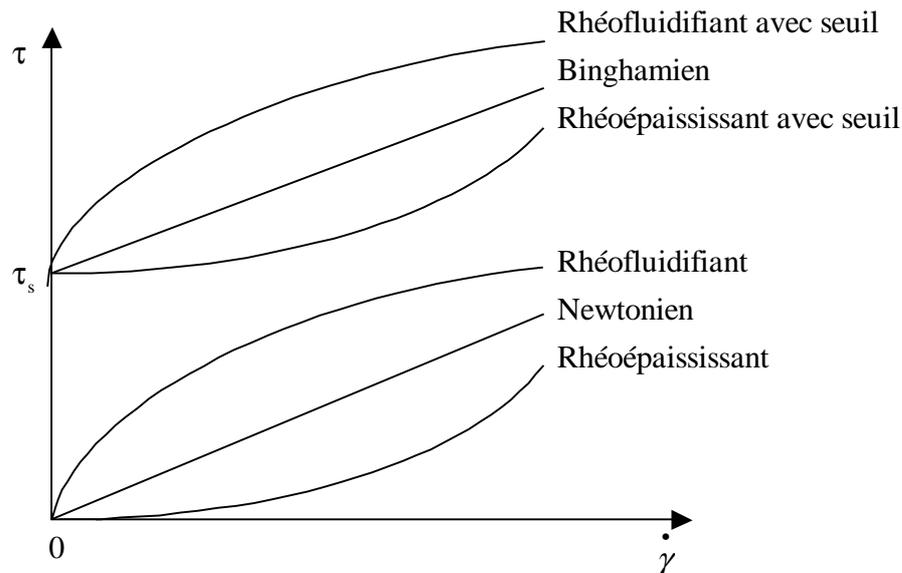


Figure II.5 : Courbes d'écoulement des différents comportements rhéologiques

II.5.3.1 Les fluides Newtoniens

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

II.5.3.2 Les fluides non Newtoniens

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

- 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.5.3.2.1 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 l'indice de la consistance et n (indice d'écoulement) traduit l'écart par rapport au comportement Newtonien. Si n est égal à 1, inférieur à 1 ou supérieur à 1, le comportement est respectivement newtonien, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans cette loi, le coefficient de viscosité apparente η a pour expression **(II-6)** :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K}{\left(\dot{\gamma}\right)^{(1-n)}} \quad \text{(II-6)}$$

avec $K = n k$

a) Les fluides rhéofluidifiants

Le comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique est caractérisé par une diminution de la viscosité apparente lorsque le gradient de vitesse augmente. La courbe d'écoulement correspondant à ce comportement va s'incurver vers le bas. Ce comportement, fréquemment recherché dans les procédés céramiques, est entre autre dû à l'orientation des particules et des chaînes polymériques dans le sens de la contrainte, ce qui réduit la résistance à l'écoulement.

b) Les fluides rhéoépaississants

Le comportement rhéoépaississant ou dilatant est caractérisé par une augmentation de la viscosité apparente lorsque le gradient de vitesse augmente. La courbe d'écoulement correspondant à ce comportement va s'incurver vers le haut.

II.5.3.2.2 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 minimum, τ_s , 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 on a ajouté le terme τ_s (II-7).

$$\tau = \tau_s + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{II-7})$$

Si $n = 1$, le fluide a un comportement Binghamien,

si $n < 1$, le fluide est dit rhéofluidifiant avec seuil,

si $n > 1$, le fluide est dit rhéoépaississant avec seuil.

Dans le cas particulier des fluides rhéofluidifiants avec seuil d'écoulement, il est possible d'utiliser l'équation de Casson (II-8).

$$\left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_s}\right)^2 = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II-8})$$

où τ_s est le seuil de Casson et η la viscosité de Casson.

II.5.3.2.3 Caractère thixotrope et rhéopectique des fluides non newtoniens

Un fluide non newtonien peut avoir une caractéristique thixotrope si sa viscosité dépend de la durée d'application de la contrainte de cisaillement. Lorsqu'un fluide s'écoule, l'effort nécessaire pour le faire écouler à une vitesse constante peut diminuer au cours du temps. On dit qu'un fluide est thixotrope si en appliquant brusquement puis en maintenant constant soit le taux de cisaillement (vitesse de rotation du rhéomètre), soit la contrainte de cisaillement, la viscosité diminue avec la durée de l'écoulement ou du malaxage. Lorsque le corps ne retrouve pas intégralement son état initial après un repos assez long, on parle de thixotropie partielle.

Un fluide non newtonien peut avoir une caractéristique rhéopectique si sa viscosité augmente avec la durée d'écoulement ou de malaxage.

II.5.3.3 Procédé expérimental

Pour accéder expérimentalement à la loi de comportement des suspensions d'argile, au moins de façon approchée, il est généralement réalisé un écoulement en cisaillement simple : tout se passe alors comme si les particules en suspension glissaient les uns sur les autres

parallèlement à une direction fixe. Pour ce faire, il suffit de confiner le fluide entre deux outils, l'un étant en rotation par rapport à l'autre grâce à l'application d'une force. Dans un tel dispositif, appelé rhéomètre, on mesure la contrainte appliquée (force tangentielle divisée par l'aire du fluide) en fonction du gradient de vitesse (vitesse de déplacement divisée par l'épaisseur du fluide).

Le choix d'une des géométries de mesure (plan/plan, cône/plan, cylindres coaxiaux, cylindres à double entrefer) dépend pour une grande part de la viscosité de l'échantillon à analyser. Pour des suspensions chargées, lorsque les mesures sont réalisées dans les cylindres coaxiaux, une ségrégation du solide le long des parois est généralement observée, ce qui conduit à des mesures erronées.

Au cours de cette étude, les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de marque CARRIMED, de référence CSL 100 (**Figure II.6**). Ce dispositif présente l'avantage de nécessiter une faible quantité de suspension (quelques millilitres). Néanmoins, 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.

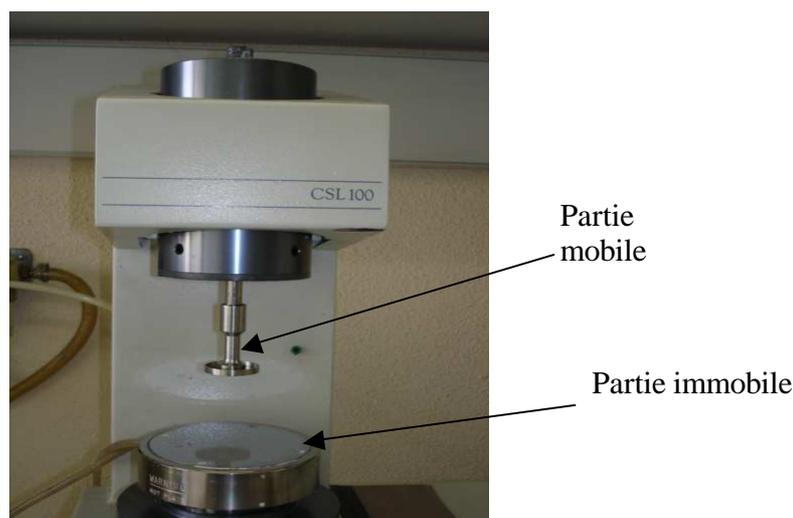


Figure II.6 : Photographie du dispositif de mesure rhéologique

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées à l'aide du mode écoulement et du dispositif de mesure plan/plan. Pour l'ensemble des mesures effectuées dans cette étude, un entrefer de 1mm a été choisi compte tenu de la taille de la plus grosse particule dans les différents échantillons (0,1mm). Chaque essai se déroule à une température de 20°C. Le protocole opératoire pour caractériser les suspensions est schématisé à la **Figure II.7** :

- une montée linéaire de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale en 2 minutes,
- un palier à la contrainte maximale de 30 secondes,
- une descente de la contrainte également en 2 minutes.

La contrainte maximale atteinte est choisie en fonction de la viscosité des suspensions.

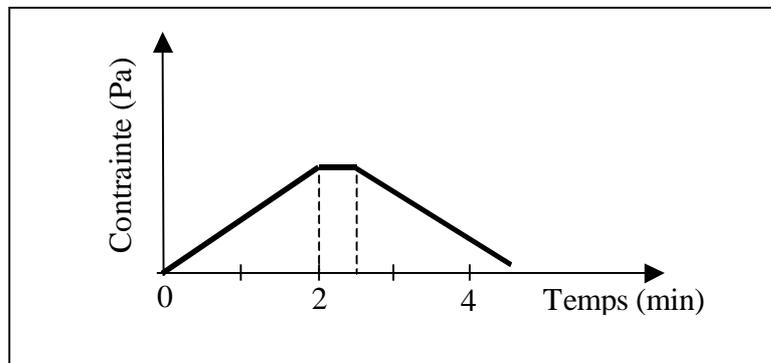


Figure II.7 : Cycle de mesure rhéologique

II.6 Références bibliographiques

- [1] Voïnovitch I. A., "Analyse des sols, roches et ciments : méthodes choisies", Edition Masson, p. 348, Paris, 1988.
- [2] Masson O., Guinebretière R. et Dauger A., "Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plat sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120)", Journal of Applied Cristallography, Vol. 29, pp. 520-546, 1996.
- [3] Parry E. P., "An Infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity", Journal of Catalysis Vol. 2, pp. 371-379, 1963.
- [4] Yuan P., Wu D. Q., He H. P. et Lin Z. Y., "The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface : a combined IR and Raman Study", Applied Surface Science, Vol. 227, pp. 30-39, 2004.
- [5] Laforge S., Ayrault P., Martin D. et Guisnet M., "Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors", Applied Catalysis A, Vol. 279, pp.79-88, 2005.
- [6] Yu H. P. P. et Brown D. R., "Lewis and Brønsted acid catalysis with AIMMS: dependence on exchange cation", Catalysis Letters, Vol. 56, N°. 1, pp. 57-64, 1998.
- [7] Bagshaw S. A. et Cooney R. P., "FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species", Chemistry of Materials, Vol. 5, pp. 1101-1109, 1993.
- [8] Gil A., Vincente M. A. et Korili S. A., "Effect of Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays", Journal of Catalysis, Vol. 229, pp.119-126, 2005.
- [9] Kooli F. et Jones W., "Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation", Clay Minerals, Vol. 32, N°. 4, pp.633-643, 1997.
- [10] Guisnet V., Ayrault P., Datka J., "Acid properties of dealuminated mordenites studied by IR spectroscopy. 2. Concentration, acid strength and heterogeneity of OH groups", Polish Journal of Chemistry , Vol. 71, pp.1455, 1997.

- [11] O'Brien R. W., Cannon D. W. et Rowlands W. N., "Electroacoustic determination of particle size and zeta potentiel", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 173, p. 406-418, 1995.
- [12] Walldal C., "Flocculation studied with the ESA technique", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 217, pp. 49-59, 1999.
- [13] Coussot P. et Ancey C., "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", EDP Sciences, pp. 1-37, Paris, France, 1999.
- [14] Pernès P., "Mécanique des milieux continus déformables : application à la mécanique des liquides parfaits et des liquides newtoniens", Cemagref Editions, pp. 300-385, Strasbourg, France, 2003.
- [15] Couarraze G. et Grossiord J. L., "Initiation à la rhéologie", Tec et Doc - Lavoisier, p. 272, Paris, France, 1991.
- [16] Midoux N., "Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique", Tec et Doc - Lavoisier, p. 513, Paris, France, 1993.

CHAPITRE III :

COMPORTEMENT DES ARGILES DANS

UN MILIEU BASIQUE RICHE EN CALCIUM

III Comportement des argiles dans un milieu basique riche en calcium

Dans l'eau, les grains anhydres du ciment se dissolvent pour former des silicates de calcium hydratés (CSH) et de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), en équilibre avec une solution de pH très basique. Le milieu cimentaire est donc basique et riche en cations dont le plus important est le calcium. L'hydroxyde de calcium ou chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ constitue un milieu idéal pour simuler le milieu cimentaire. L'étude de son interaction avec les argiles devra donc favoriser la compréhension des mécanismes se déroulant dans les mélanges argile-ciment.

III.1 Présentation des matières premières

III.1.1 Matières premières utilisées

Les matériaux argileux qui ont été largement utilisés au cours de cette présente étude sont :

- un kaolin, nommé kaolin KF, commercialisé par la société Damrec,
- une illite et une montmorillonite, toutes deux fournies par Lafarge.

En plus de ces trois principales argiles, en cas de besoin, trois autres argiles ont également été employées. Il s'agit de :

- deux kaolins relativement purs, Kga-1b, bien cristallisé et Kga-2, mal cristallisé. Ces deux kaolins proviennent de l'Etat de Georgie (USA) et ont déjà fait l'objet de nombreuses études [1-4],
- un kaolin moins pur que les deux précédents, nommé kaolin AGS, également fourni par Lafarge.

Toutes les analyses ont été réalisées avec le matériau argileux réduit en poudre de granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$.

III.1.2 Composition chimique

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxyde pour chaque argile (**Tableau III.1**).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	P.F* à 1000°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Total
Kga-1b	44,2	39,7	0,21	0,05	1,39	0,01	-	0,03	13,49	1,11	99,08
Kga-2	43,9	38,5	1,13	0,07	1,39	-	-	0,03	13,52	1,14	98,61
AGS	45,63	34,81	1,28	0,52	2,37	-	0,19	0,13	14,12	1,31	99,24
KF	51,65	34,7	0,68	0,34	0,12	0,08	0,03	0,08	12,7	1,49	100,38
Illite	53,29	19,94	5,77	4,98	1,34	-	3,61	3,19	9,53	2,67	101,65
Mont.	52,30	15,06	4,66	1,67	0,84	-	6,01	7,24	13,26	3,47	101,04

Tableau III.1: Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxyde (%) * P.F : Perte au feu

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. Les rapports massiques SiO₂/Al₂O₃ sont de 1,31 pour le kaolin AGS et 1,49 pour le kaolin KF au lieu de 1,1 environ pour les kaolins purs. Cet écart suggère la présence de silice libre (quartz) dans ces produits. L'illite et la montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale respectivement à 2,67 et 3,47. Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont généralement comprises entre 2 et 4 [5]. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans chaque échantillons.

La teneur en oxyde de fer, relativement faible dans les kaolins Kga-1b et KF, est assez importante dans l'illite et la montmorillonite. D'après la littérature [6][7], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH α), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃ α) et la maghémite (Fe₂O₃ γ). Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée pour l'illite et la montmorillonite. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée pour l'illite et la montmorillonite, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite, MgCa(CO₃)₂.

III.1.3 Composition minéralogique

La **Figure III.1** présente les diagrammes de diffraction des différents produits. Les pics caractéristiques de la kaolinite ($12,30^\circ$, $19,85^\circ$, $24,85^\circ$) sont principalement observés sur les diffractogrammes relatifs aux kaolins. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, les pics caractéristiques de l'illite ($8,70^\circ$) et du quartz ($26,50^\circ$) sont également observés sur les diffractogrammes relatifs aux kaolins KF et AGS. Le diffractogramme de l'illite révèle majoritairement les pics caractéristiques de l'illite ($8,70^\circ$, $19,70^\circ$, $29,36^\circ$). Enfin, les principaux pics ($5,79^\circ$, $19,67^\circ$) présents sur le diffractogramme de la montmorillonite sont caractéristiques de la montmorillonite. Le quartz est aussi mis en évidence sur ces diffractogrammes. Des calculs, réalisés en prenant en compte les résultats de l'analyse chimique et la composition chimique idéale des phases détectées par diffraction de rayons X, ont permis d'estimer les compositions minéralogiques des différentes argiles (**Tableau III.2**) (**Tableau III.3**).

La phase principale dans les kaolins Kga-1b, Kga-2, KF et AGS est la kaolinite. Les teneurs en kaolinite des échantillons Kga-1b et Kga-2 correspondent respectivement à 96% et 97%, alors que celles des échantillons KF et AGS sont comprises entre 83 et 87%. La présence d'impuretés (quartz et oxy-hydroxydes de fer) est à signaler dans les kaolins KF et AGS. L'illite est composée de 70 à 87% d'illite. La montmorillonite quant à elle contient entre 67 et 76% de montmorillonite. Des teneurs non négligeables d'oxy-hydroxydes de fer, de calcite, CaCO_3 , et de dolomite, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, sont observées dans l'illite et la montmorillonite.

Minéraux	Kga-1b	Kga-2	KF
Kaolinite	96	97	83
Quartz	< 1	< 1	10
Anatase	1	< 2	> 1
Gibbsite	> 2	0	0
Illite	0	0	6

Tableau III.2 : Composition minéralogique (% massique) des kaolins Kga-1b, Kga-2 et KF [7]

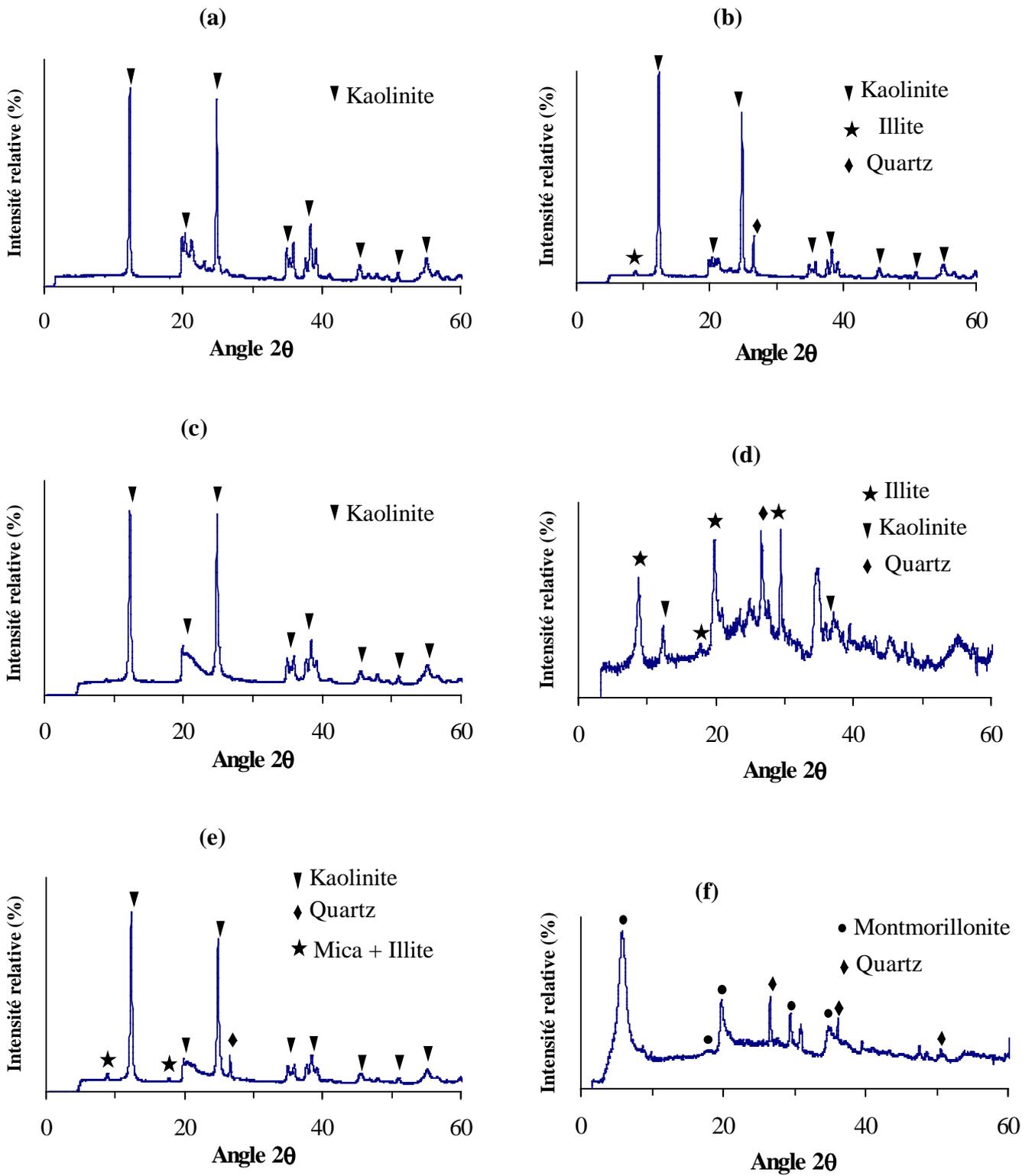


Figure III.1 : Diffractogrammes des échantillons étudiés : (a) kaolin Kga-1b, (b) Kaolin KF, (c) Kaolin Kga-2, (d) Illite, (e) Kaolin AGS et (f) Montmorillonite (**annexe 2** : diffractogrammes plus détaillés pour le kaolin AGS, l'illite et la montmorillonite).

Minéraux	Kaolin AGS		Illite		Montmorillonite	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Mica + illite	1	6	70	87	0	5
Montmorillonite	-	-	-	-	67	76
Kaolinite	83	87	5	14	0	5
Quartz	2	5	3	10	2	6
Calcite	0	1	4	7	2	5
Dolomite	-	-	0	2	3	7
Feldspaths K	-	-	0	5	0	5
Oxy-hydroxydes de fer	0	2	0	5	0	5
TiO ₂	0	3	0	2	0	1

Tableau III.3: Composition minéralogique (% massique) du kaolin AGS, de l'illite et de la montmorillonite [8]

III.1.4 Morphologie des plaquettes

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses. Les images transmises par les électrons secondaires, obtenues pour les différentes argiles étudiées, sont présentées sur la **Figure III.2**.

La morphologie des plaquettes de kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale). Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite. Enfin, les plaquettes de montmorillonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile.

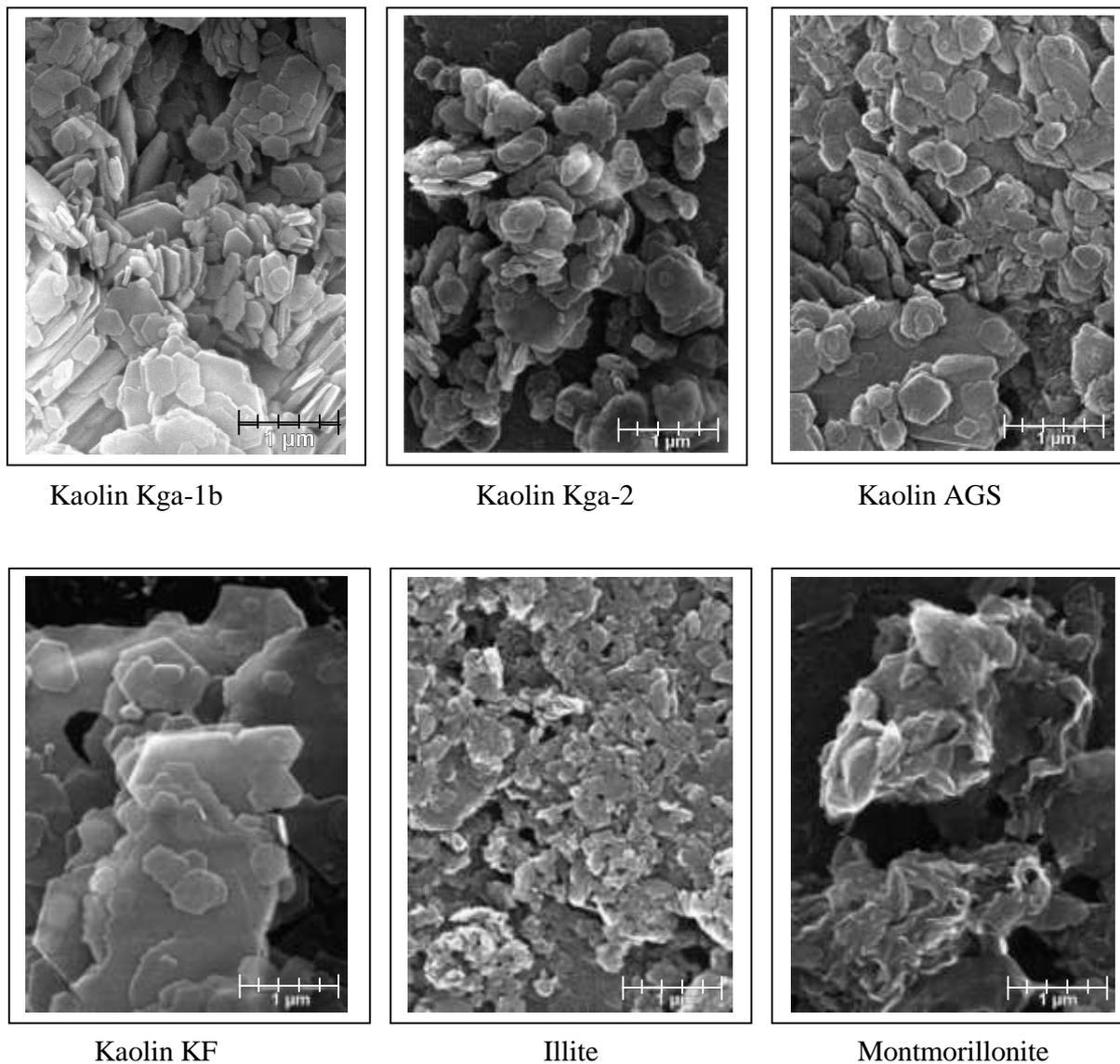


Figure III.2: Morphologie des plaquettes argileuses

III.1.5 Distribution granulométrique

Les distributions en taille des particules pour chaque argile ont été déterminées sur le matériau brut (**Figure III.3**). A partir des courbes granulométriques, il a été évalué pour chaque argile le diamètre maximum correspondant à un volume cumulé de 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) et 90% (d_{90}) du volume total des particules. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le **Tableau III.4**.

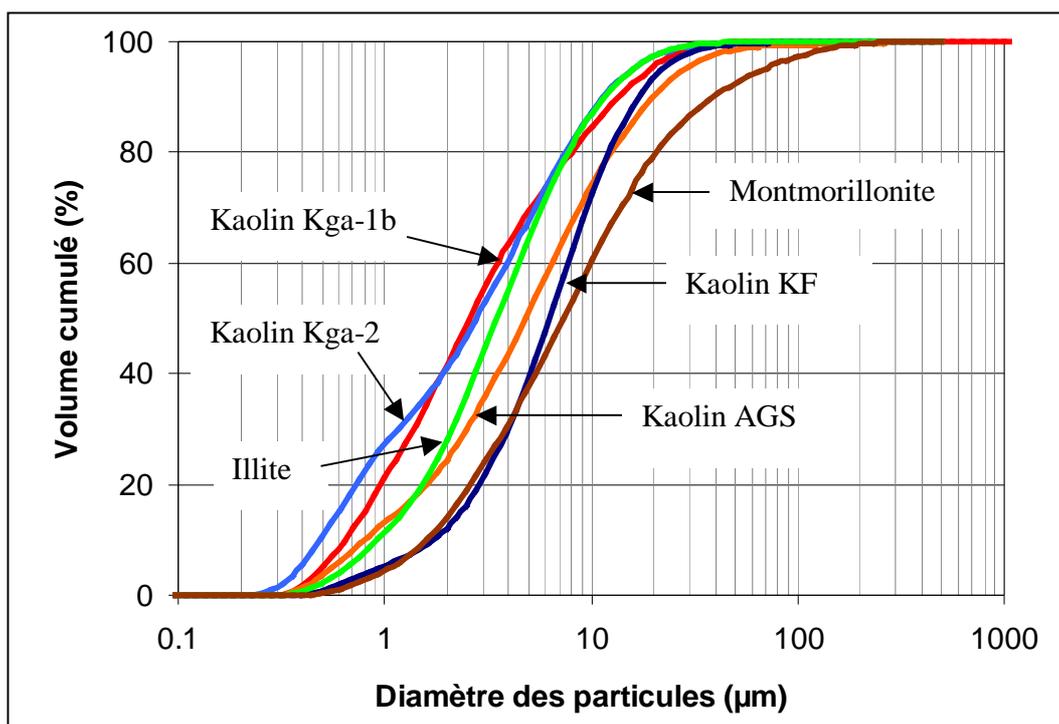


Figure III.3 : Distribution en taille des particules des matériaux étudiés

	d₁₀ (µm)	d₅₀ (µm)	d₉₀ (µm)
Kaolin Kga-1b	0,64	2,58	13,64
Kaolin Kga-2	0,49	2,83	11,99
Kaolin AGS	0,80	4,77	19,75
Kaolin KF	1,74	6,28	16,89
Illite	0,93	3,49	11,61
Montmorillonite	1,60	7,35	39,03

Tableau III.4 : Paramètres granulométriques importants pour chaque argile

Le kaolin KF et la montmorillonite présentent des valeurs de d_{50} élevées, ce qui laisse penser à une forte agglomération de ces particules qui serait la conséquence d’une mauvaise dispersion de la suspension. Il faudrait donc utiliser un dispersant autre que l’hexamétaphosphate de sodium (HMP).

III.1.6 Surface spécifique et masse volumique

Les valeurs de surface spécifique et de masse volumique pour chaque argile de granulométrie inférieure à 100 μ m ont été déterminées (**Tableau III.5**).

	Kaolin Kga-1b	Kaolin Kga-2	Kaolin KF	Kaolin AGS	Illite	Montmorillonite
Surface spécifique externe (m ² /g)	11 \pm 1	21 \pm 2	11 \pm 1	19 \pm 2	90 \pm 7	100 \pm 10
Masse volumique (g/cm ³)	2,8	2,77	2,70	2,79	2,63	2,30

Tableau III.5 : Caractéristiques physiques des différentes argiles étudiées

Les argiles de type 1/1 présentent toutes une surface spécifique faible par rapport à celle obtenue pour les argiles de type 2/1. La différence observée entre les kaolins peut être liée à la teneur en oxyde de fer [7]. Les kaolins Kga-2 et AGS qui contiennent respectivement 1,13 et 1,28% en masse d'oxyde de fer (**Tableau III.1**) ont bien une surface spécifique plus élevée que celle des kaolins Kga-1b et KF où la teneur en oxyde de fer vaut 0,21 et 0,68% en masse. Toutefois, les kaolins KF et Kga-1b présentent la même valeur de surface spécifique alors que la teneur en oxyde de fer est plus importante dans le kaolin KF. La taille des particules argileuses doit donc être prise en compte pour expliquer ces valeurs. En effet, le kaolin KF est constitué de particules ayant un diamètre moyen plus grand que celui du kaolin Kga-1b (6,28 μ m contre 2,58 μ m pour Kga-1b). Les kaolins et l'illite ont tous une masse volumique similaire comprise entre 2,60 et 2,80g/cm³. Celle de la montmorillonite, de l'ordre de 2,30g/cm³, est plus faible.

III.1.7 Mesure de l'acidité de surface des argiles

Les spectres d'absorption présentés sur la **Figure III.4** sont le résultat de la différence entre le spectre de l'argile préalablement traitée à 220°C ou 450°C et celui de l'argile après injection et évacuation de l'excès de pyridine à 150°C.

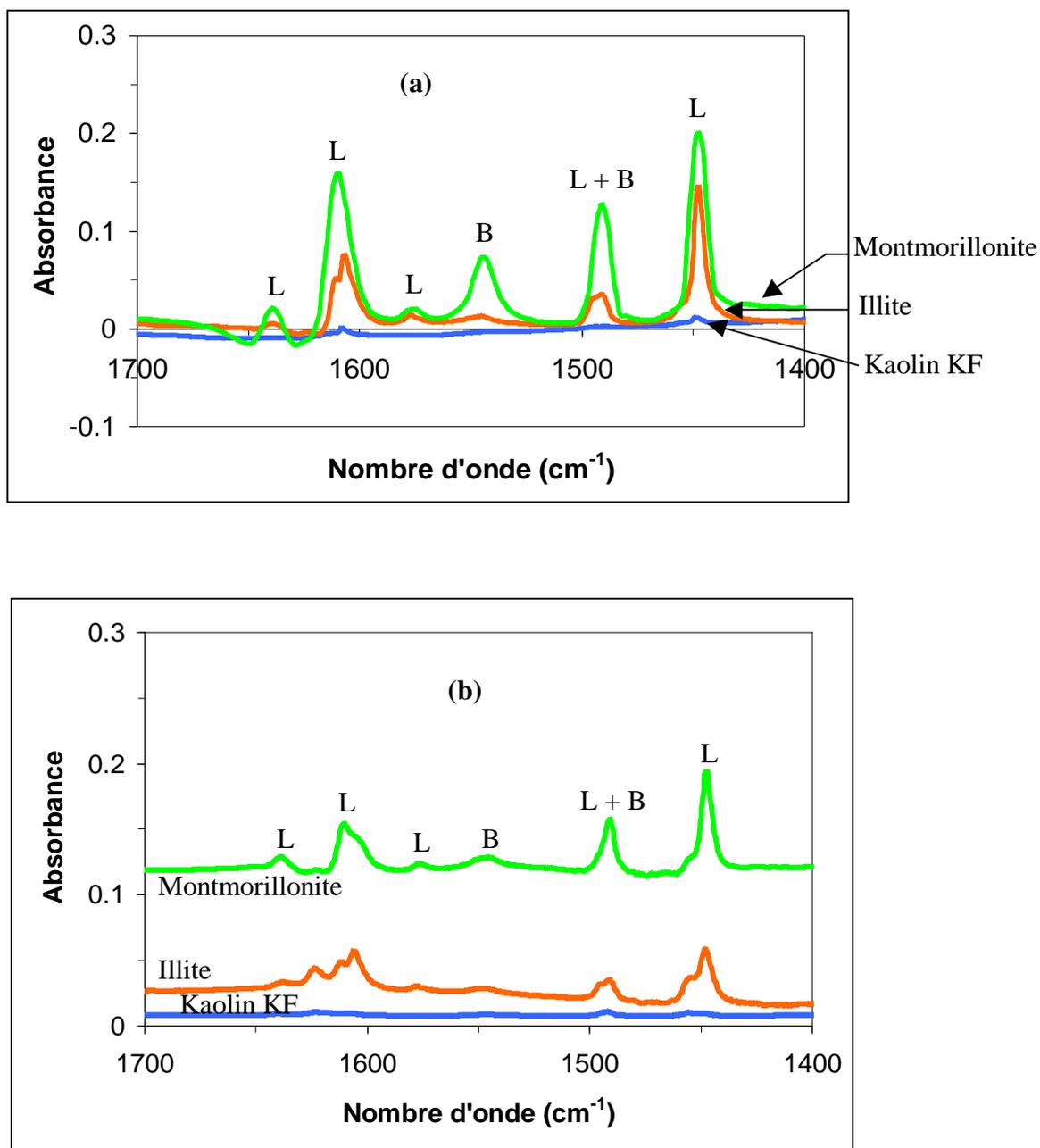


Figure III.4 : Spectres d'absorption de la pyridine pour lesquels l'excès de pyridine est évacué à 150°C (L = sites de Lewis, B = sites de Brønsted) : (a) échantillons prétraités à 220°C et (b) échantillons prétraités à 450°C.

Les résultats obtenus mettent en évidence deux types de sites d'adsorption à la surface des argiles (sites de Brønsted et de Lewis). Les quantités de sites acides de Brønsted et Lewis sont pratiquement insignifiantes dans le cas du kaolin KF (**Tableau III.6**). Pour les deux autres argiles, quelle que soit la température d'évacuation de la pyridine résiduelle (150°C, 200°C ou 250°C), les sites de Lewis demeurent plus nombreux que les sites de Brønsted dans les conditions d'activation énoncées au chapitre II (§ II.3.2). Par ailleurs, la température de

pré-traitement des échantillons a un effet sur la quantité de sites d'adsorption puisqu'elle est moins importante à l'issue d'un pré-traitement à 450°C qu'à 220°C. La quantification du nombre de sites montre que la montmorillonite possède le plus grand nombre de sites de Brönsted alors que l'illite en présente peu. Toutefois, ce nombre reste modeste par comparaison avec celui des sites de Lewis. Enfin, le spectre de l'illite révèle la présence d'un dédoublement du pic autour de 1610cm⁻¹, ce qui peut correspondre à deux types de sites de Lewis.

	Acidité par pyridine (µmol/g)						
	T°C de pré-traitement sous air	150°C		200°C		250°C	
		B	L	B	L	B	L
Montmorillonite	450	13	34	12	24	9	21
	220	82	124	75	125	41	93
Illite	450	5	36	4	24	2	21
	220	9	90	5	87	0	64
Kaolin KF	450	2	2	1	1	-	-
	220	2	5	0	3	-	-

Tableau III.6 : Quantification des sites acides de Brönsted (B) et Lewis (L) par thermodésorption de la pyridine

L'interaction entre la pyridine et les sites d'adsorption des argiles est un phénomène de surface. Pour une masse donnée, celle-ci dépend donc de la surface spécifique externe du matériau et de la charge des atomes de surface en contact direct avec la pyridine. L'illite et la montmorillonite présentent une surface spécifique externe importante, respectivement 90m²/g et 100m²/g, contrairement à celle du kaolin KF qui est de 11m²/g. L'adsorption de la pyridine par l'illite et la montmorillonite sera donc plus importante que dans le cas du kaolin KF. Ceci se traduira par un nombre de sites de Lewis et de Brönsted plus significatif pour chacune de ces argiles.

Le kaolin KF qui est une argile 1/1, ne présente pratiquement pas de substitutions ni dans la couche tétraédrique ni dans la couche octaédrique. En revanche, la montmorillonite et l'illite qui sont des argiles de type 2/1, se caractérisent par des substitutions importantes à la

fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Dans la couche tétraédrique, le silicium peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} . Cette substitution peut être décrite en notation de Kröger et Vink par la formation du couple $M'_{\text{Si}} + h^\circ$, où M'_{Si} désigne un cation trivalent dans le sous réseau du silicium et h° un trou d'électron. Ce dernier pourrait être à l'origine des sites acides de Lewis.

A 450°C , la déshydroxylation naissante du matériau et des impuretés de fer, combinée avec le début de désorganisation de la structure, peut expliquer la diminution importante du nombre de sites de Brønsted et de Lewis.

III.2 Comportement des argiles en solution

III.2.1 Préparation de la solution de chaux saturée

La solution de chaux saturée a été obtenue par la dissolution d'une poudre d'hydroxyde de calcium de pureté égale à 96%. Cette poudre, de surface spécifique égale à $15 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un diamètre moyen des agglomérats de $5,74\mu\text{m}$ déterminé par voie sèche, est commercialisée par la société MERCK. La limite de solubilité de cette poudre est de $1,70 \text{ g/l}$ à 20°C .

2g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont donc introduits dans 500 ml d'eau osmosée (précaution prise afin d'avoir une solution effectivement saturée) contenus dans un flacon en PVC. Le flacon est hermétiquement fermé et mis sous balayage d'azote pour éviter la carbonatation lors de l'agitation. En effet, en présence d'air, le dioxyde de carbone se combine au calcium pour former le carbonate de calcium. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 30 minutes. La solution est récupérée et filtrée deux fois sur Büchner à l'aide de papier filtre dont les pores ont un diamètre de $3\mu\text{m}$. Le filtrat récupéré est mis dans un flacon en polyéthylène et conservé dans une boîte à gants sous azote sec. Cette solution de chaux saturée a une concentration en calcium de $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et un pH de 12,6. La source d'ions calcium et hydroxyle ainsi réalisée peut évoluer dans le temps une fois en contact avec l'argile. Ceci peut permettre de quantifier les concentrations d'espèces chimiques adsorbées par l'argile.

III.2.2 Choix du procédé de préparation des suspensions

La méthode de préparation des suspensions a été testée avec le kaolin KF en fonction du temps de contact et du rapport massique entre l'argile et le solvant. Il s'agit de mélanger de

l'argile avec la solution saturée de chaux et de suivre en fonction du temps écoulé après le mélange, la concentration en ions calcium et hydroxyle dans la solution. La masse de solution de chaux saturée sur la masse d'argile a été choisie égale à deux et huit. Les variations de la concentration en calcium et en hydroxyle du surnageant pour chaque rapport sont présentées respectivement sur les **Figure III.5** et **Figure III.6**. Les résultats obtenus révèlent une variation très aléatoire des concentrations des espèces chimiques dans le surnageant, surtout dans les premières heures pour le rapport massique égal à 8, alors qu'elle est régulière pour le rapport massique égal à 2. Après 45 minutes de contact, la variation de la concentration en calcium et hydroxyle du surnageant semble avoir atteint un régime stationnaire surtout pour le rapport solution/solide de 2.

Le rapport massique solution sur solide égal à 2 a donc été retenu car il permet de travailler avec une quantité convenable de solide tout en conservant un volume suffisant de surnageant pour les analyses chimiques. Le mélange ainsi réalisé est agité au turbulot pendant 10 minutes puis centrifugé. Le surnageant est récupéré à l'aide d'une pipette en plastique pour éviter de prélever les particules argileuses. Il est ensuite stocké dans une boîte à gants sous balayage d'azote pour éviter la carbonatation. Le temps total de contact entre l'argile et la solution alcaline est fixé à 45 minutes. Deux familles de suspensions sont préparées :

- (i) argile en solution de chaux saturée, notée EC,
- (ii) argile et eau osmosée E dans laquelle sont ajoutés des grains de chaux, notée GC.

Le protocole de préparation des suspensions est décrit schématiquement sur la **Figure III.7**.

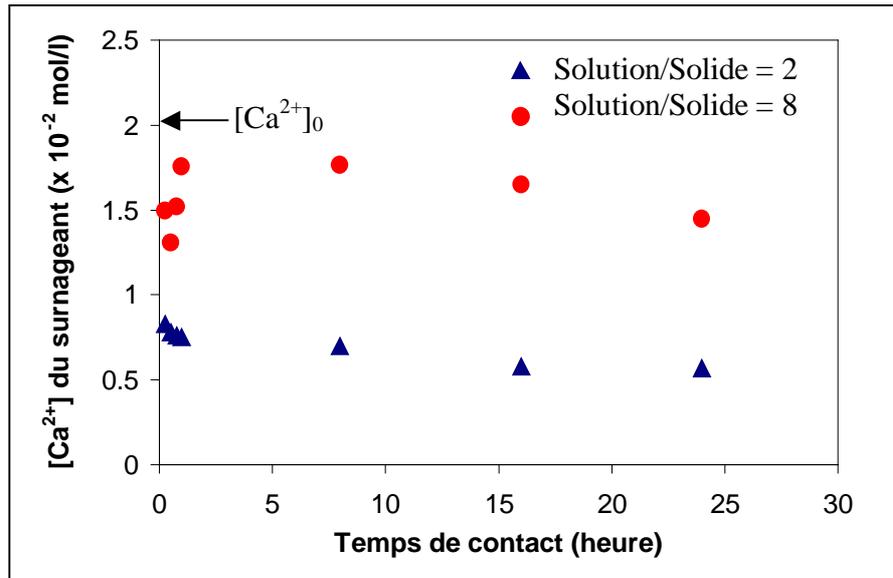


Figure III.5 : Evolution de $[Ca^{2+}]$ du surnageant en fonction du temps pour différents rapports solution/solide (cas du kaolin KF)

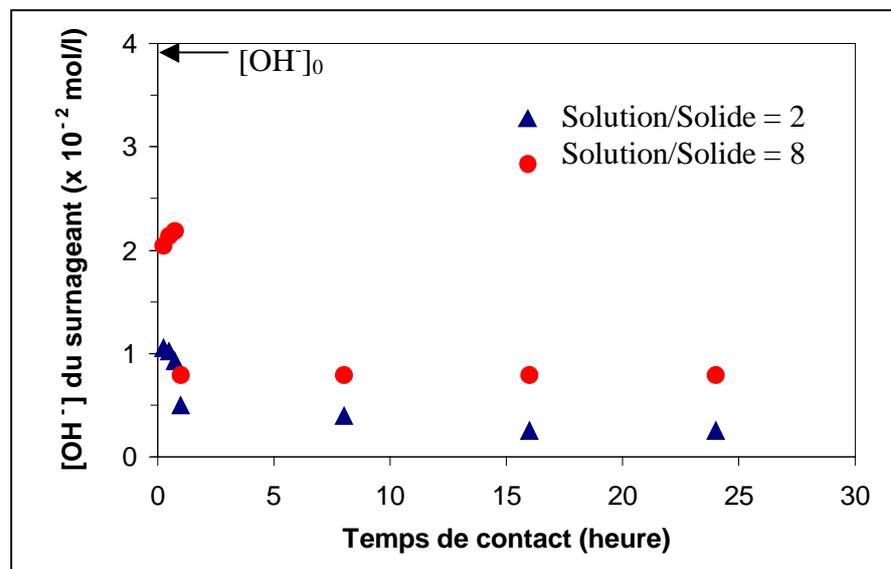


Figure III.6 : Evolution de $[OH^-]$ du surnageant en fonction du temps pour différents rapports solution/solide (cas du kaolin KF)

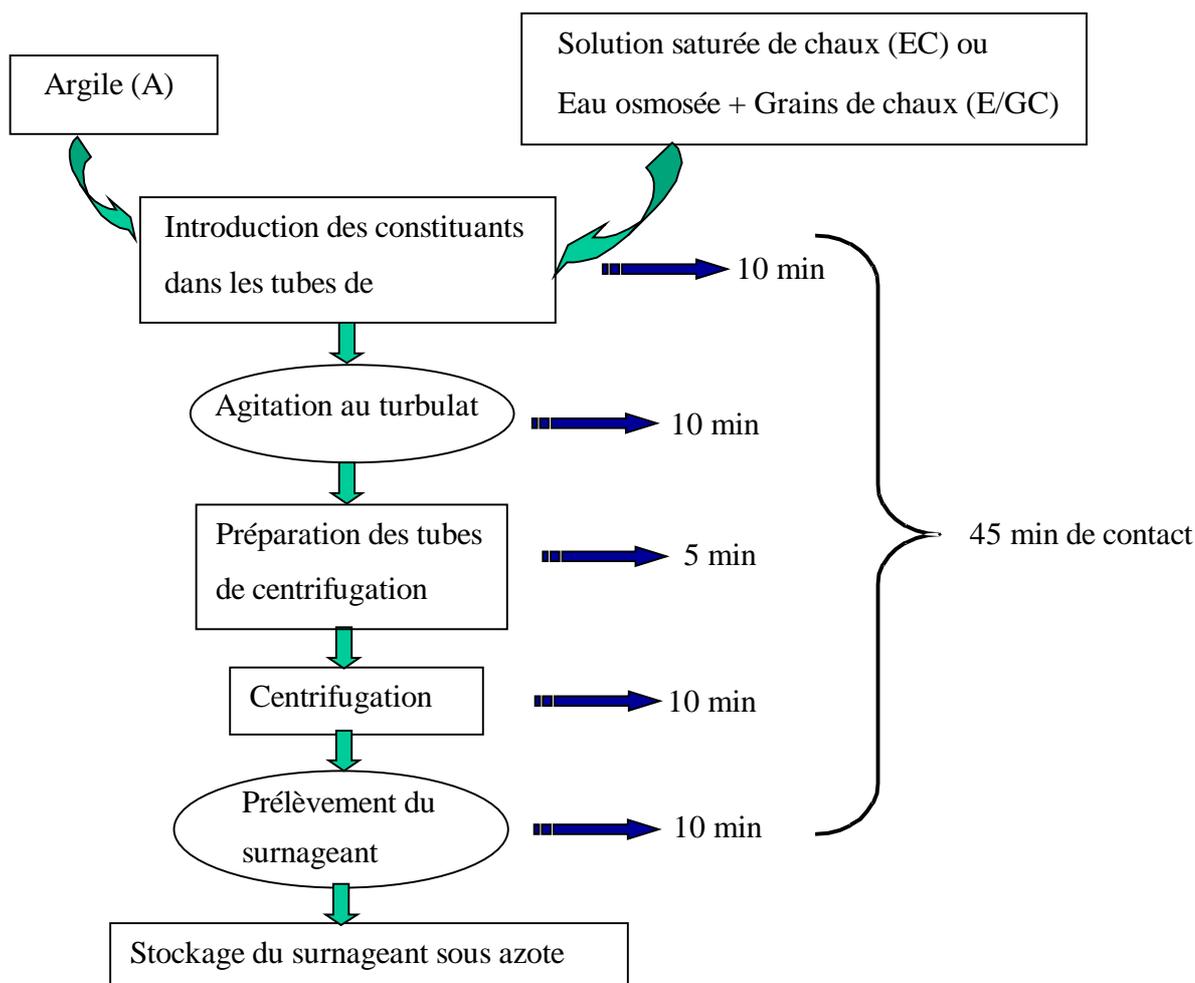


Figure III.7: Organigramme de préparation des suspensions pour analyse chimique (rapport massique solution sur argile égal à 2)

III.2.3 Comportement des argiles en milieu aqueux

Une solution aqueuse est constituée principalement de molécules polaires de H₂O dont la taille est de quelques angströms. Ces particules exercent les unes vis-à-vis des autres des forces d'attraction de type van der Waals qui maintiennent le mélange à l'état liquide. Le pouvoir ionisant et dissociant de l'eau liquide entraîne l'auto dissociation notable des molécules selon la réaction suivante **(III-1)** :



De ce fait, les molécules d'eau présentent un caractère amphotère. Ce dernier confère au liquide le rôle de solvant protique pour lequel le concept acide-base est lié à l'échange du proton entre l'eau et des donneurs (acides) ou des accepteurs (bases) de protons. L'eau osmosée peut donc apporter des informations sur la prédominance du caractère accepteur ou donneur des surfaces argileuses étudiées. Le **Tableau III.7** donne les valeurs de pH des

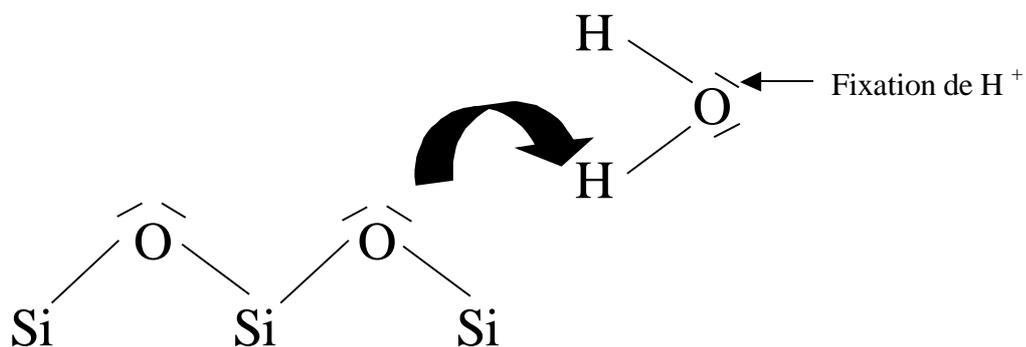
surnageants issus des suspensions illite-eau osmosée et montmorillonite-eau osmosée comparées à celles des argiles kaolinitiques.

Kaolin Kga-1b	Kaolin Kga-2	Kaolin AGS	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
4,5	4,2	4,2	7,9	8,0	8,0

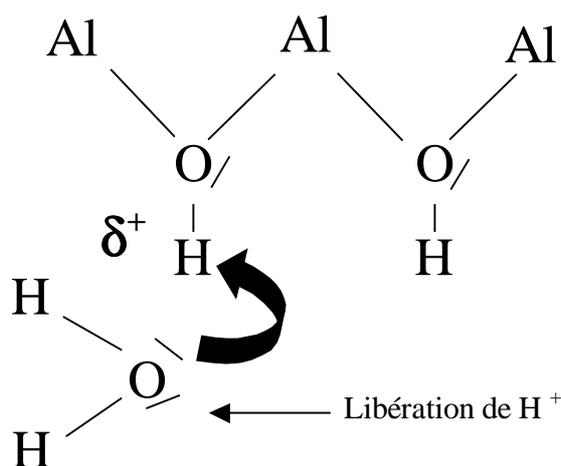
Tableau III.7 : Mesure du pH naturel de différentes argiles dans l'eau osmosée (15g de solide dans 30ml d'eau osmosée)

Les suspensions obtenues à partir d'argiles kaolinitiques ont un pH acide alors que celles issues d'illite et de montmorillonite ont au contraire un pH faiblement basique. Ceci peut s'expliquer par la nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de kaolinite présentent une surface basale siliceuse, une surface basale alumineuse et des surfaces latérales. Les plaquettes d'illite et de montmorillonite quant à elles comportent deux surfaces basales siliceuses et des surfaces latérales. Il est à noter que les surfaces basales, à la différence des surfaces latérales, ne présentent pas de liaisons coupées.

La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de H^+ . La surface se comporte donc comme une base faible de Brønsted.



En revanche, la molécule d'eau peut se lier au proton disponible sur la surface basale alumineuse par l'intermédiaire du doublet électronique de son atome d'oxygène. Ceci favorise la libération de protons H^+ dans le milieu.



La libération d'ions hydroxyle par les surfaces siliceuses et des protons par les surfaces alumineuses fait que les effets des deux surfaces basales tendent à se neutraliser. C'est donc la nature des surfaces latérales qui va orienter le pH du surnageant issu du mélange kaolin-eau osmosée. La surface latérale est faite de liaisons interrompues. Du fait du fort caractère covalent des liaisons Si-O, lorsque cette liaison est coupée, la plupart des atomes qui se trouvent sur cette surface sont déficitaires en électrons. Ces atomes ont donc tendance à fixer des donneurs d'électrons (OH⁻) pour saturer leur couche électronique. Ce phénomène correspond à la formation des groupes silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) sur les bordures des plaquettes qui est souvent évoquée dans la littérature. L'action des atomes de bordure entraîne donc un appauvrissement du milieu en ions hydroxyle (OH⁻), d'où le pH acide qui a été mesuré. Malgré l'existence d'un grand nombre de sites acides (accepteurs de doublet électronique et donc donneurs de protons) et basiques (donneurs de doublet électronique et donc accepteurs de protons) sur les faces basales des plaquettes de kaolinite, ce serait les sites moins nombreux des surfaces latérales qui contrôleraient le pH d'une solution aqueuse de kaolinite.

L'illite et la montmorillonite, dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces basales siliceuses, présentent toutes les deux des sites accepteurs de protons. La surface latérale totale étant faible par rapport à la surface basale totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent. Ces argiles ont donc tendance à libérer plus d'ions hydroxyle dans la solution. Cela expliquerait le caractère faiblement basique du surnageant issus des mélanges de ces argiles avec l'eau osmosée.

De façon surprenante, le kaolin KF ne donne pas le pH acide attendu selon l'hypothèse précédemment évoquée. La composition minéralogique de ce kaolin pourrait être à l'origine

de ce pH faiblement basique. En effet, il contient entre 3 à 6% en masse d'illite. Ce serait donc l'apport en grand nombre de silice par la présence d'illite qui expliquerait le pH basique de la solution. Pour vérifier cette hypothèse, deux suspensions contenant un mélange de kaolin Kga-1b et d'illite ont été préparées. L'une est constituée de kaolin Kga-1b à laquelle 2% en masse d'illite ont été ajoutés. L'autre contient du kaolin Kga-1b à laquelle 5% en masse d'illite ont été ajoutés. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau III.8**. Le pH d'une suspension de kaolin Kga-1b passe de 4,5 à 7,1 lorsque 2% en masse d'illite sont ajoutés. De même, lorsque 5% en masse d'illite sont ajoutés, le pH passe de 4,5 à 7,6.

Kaolin KF	Kaolin Kga-1b + 2% d'illite	Kaolin Kga-1b + 5% d'illite
7,9	7,1	7,6

Tableau III.8 : pH d'une suspension de kaolin KF et d'une suspension à base d'un mélange Kaolin Kga-1b + illite (15g de solide dans 30ml d'eau osmosée)

Ces résultats vérifient l'hypothèse selon laquelle la surface basale siliceuse serait constituée de sites basiques (donneurs de doublet électronique), alors que la surface basale alumineuse serait constituée de sites acides (accepteurs de doublet électronique).

III.2.4 Comportement des argiles en solution de chaux saturée

15 grammes d'argile sont mis en contact avec 30 ml (valeurs mesurées : $6,3 \cdot 10^{-4}$ mole de calcium et $11,94 \cdot 10^{-4}$ mole d'hydroxyle) de solution de chaux saturée pendant 45 minutes selon le protocole précédemment décrit. Après centrifugation de la suspension, le dosage du surnageant permet de déterminer les concentrations en ions calcium et hydroxyle restant dans la solution à l'équilibre. Les quantités d'ions calcium et hydroxyle adsorbés (n_{ads}) pour chaque argile sont déterminées par la méthode des restes (différence entre la concentration initiale introduite et celle dosée dans le surnageant après la réaction) selon la relation suivante (**III-2**) :

$$n_{ads} = V_0(C_0 - C_e) \quad \text{(III-2)}$$

où V_0 est le volume de la solution de chaux saturée, C_0 sa concentration initiale et C_e la concentration à l'équilibre. La **Figure III.8** présente les variations des quantités d'espèces chimiques de la solution de chaux saturée ayant été en contact avec les différentes argiles.

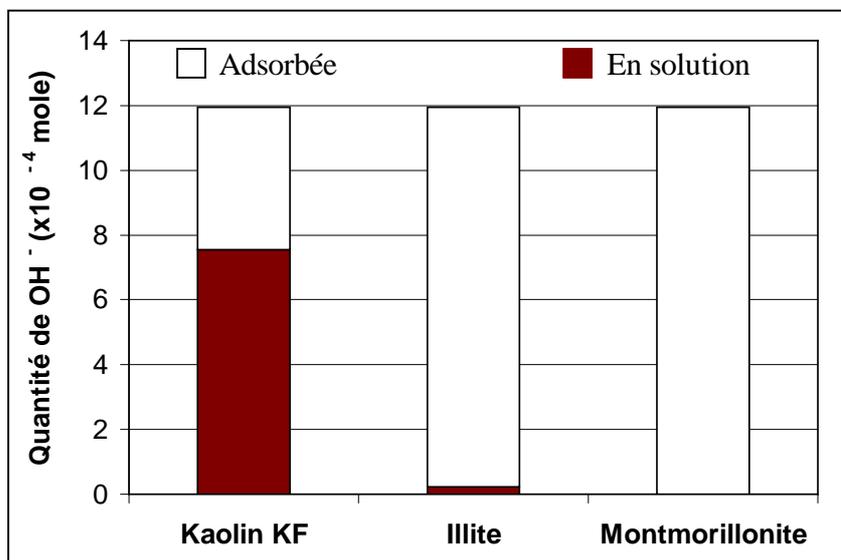
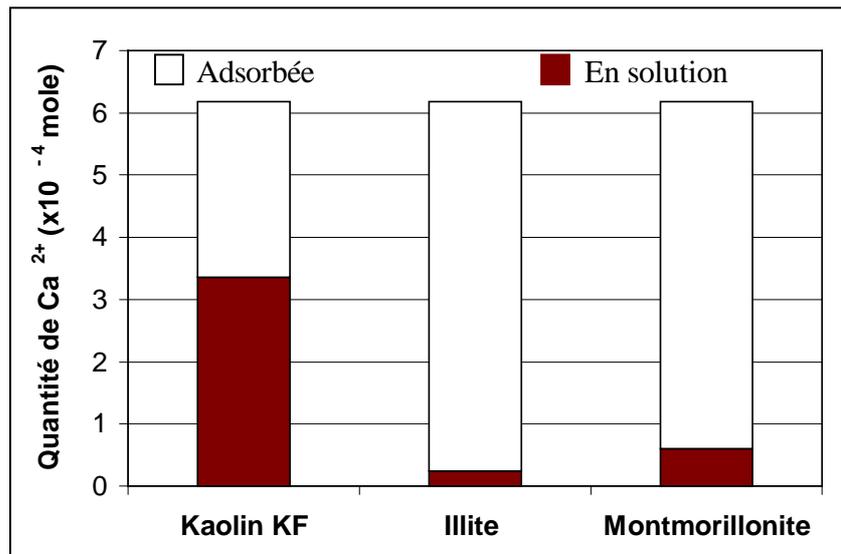


Figure III.8 : Interaction entre l'argile et les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- d'une solution de chaux saturée (15g d'argile dans 30 ml de solution de chaux saturée)

Les résultats obtenus pour l'ensemble des argiles montrent une adsorption des ions calcium et hydroxyle. La quantité d'ions calcium et hydroxyle adsorbés, exprimée en $\mu\text{mol/g}$ (**Tableau III.9**), est très importante dans le cas de l'illite et de la montmorillonite qui présentent par ailleurs une surface spécifique externe élevée (respectivement 90 et $100\text{m}^2/\text{g}$). L'illite adsorbe un peu plus d'ions calcium que la montmorillonite bien qu'ayant une surface spécifique moins importante. Les quantités adsorbées, exprimées en μmol par unité de surface sont reportées dans le **Tableau III.9**. La quantité d'espèce chimique adsorbée par unité de surface est plus importante dans le kaolin KF. L'adsorption des ions OH^- et Ca^{2+} se fait dans un rapport de 1,58 pour le kaolin KF, de 1,97 pour l'illite et de 2,1 pour la montmorillonite. Ces valeurs sont proches de 2, ce qui correspond à l'adsorption d'un cation Ca^{2+} pour deux

anions OH⁻. Ces résultats semblent indiquer un lien entre les adsorptions des ions calcium et hydroxyle par les argiles. Pour vérifier cela, des tests consistant à séparer le signal des ions calcium de celui des ions hydroxyle ont été réalisés.

	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
nCa ²⁺ adsorbé par unité de surface (μmol/m ²)	1,69	0,44	0,372
nCa ²⁺ adsorbé par unité de masse (μmol/g)	18,6	39,6	37,2
nOH ⁻ adsorbé par unité de surface (μmol/m ²)	2,67	0,867	0,796
nOH ⁻ adsorbé par unité de masse (μmol/g)	29,4	78	79,6
nOH ⁻ /nCa ²⁺	1,58	1,97	2,1
pH _{final} du surnageant	12,40	10,87	9,27

Tableau III.9 : Quantité des espèces chimiques (Ca²⁺ et OH⁻) adsorbées par unité de surface et par unité de masse pour chaque argile

III.2.5 Séparation entre le signal des ions calcium et le signal des ions hydroxyle

Pour tenter de déconnecter l'interaction entre une argile et les ions calcium de celle entre une argile et les ions hydroxyle, deux tests ont été réalisés. Le premier consiste à mettre l'argile au contact d'une source d'ions hydroxyle exempte d'ions calcium (NaOH). Le second test consiste à mettre l'argile au contact d'une source d'ions calcium exempte d'ions hydroxyle (CaCl₂).

III.2.5.1 Interaction entre argile et solution de soude

Une solution de soude contenant quasiment le même nombre d'ions hydroxyle que la solution de chaux saturée a été préparée. Pour ce faire 1,75g de pastilles de NaOH sont introduites dans un litre d'eau osmosée. La solution obtenue présente une concentration en

NaOH de 0,044 mol/l et un pH de 12,62. 15 grammes d'argile sont ensuite mis en contact avec 30 ml de cette solution pendant 45 minutes selon le même protocole que précédemment. Par différence, la quantité d'ions adsorbés par chaque argile est déterminée. La **Figure III.9** présente les variations des espèces chimiques de la solution de soude à l'équilibre.

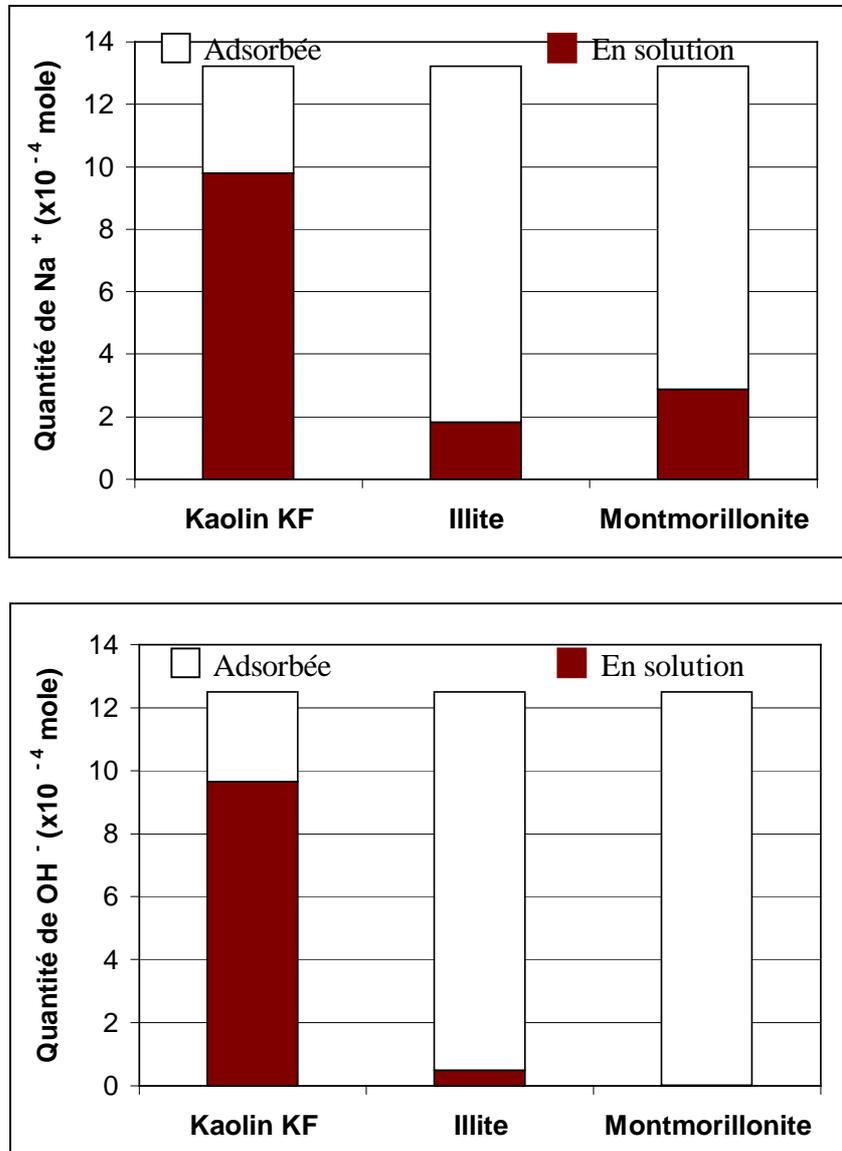


Figure III.9 : Interaction entre argile et les espèces chimiques Na⁺ et OH⁻ d'une solution de soude (15g d'argile dans 30 ml de solution de soude à 0,044mol/l)

Les résultats obtenus pour l'ensemble des argiles montrent une adsorption des ions sodium et hydroxyle. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la solution de chaux saturée. Les quantités adsorbées, exprimées en μmol par unité de surface ou par unité de masse, sont reportées dans le **Tableau III.10**. La quantité d'espèce chimique adsorbée par unité de surface est plus importante avec le kaolin KF. L'adsorption des ions OH⁻ et Na⁺ se

fait dans un rapport de 0,82 pour le kaolin KF, de 1,05 pour l'illite et de 1,21 pour la montmorillonite. Un rapport voisin de 1 signifie l'adsorption d'un cation Na^+ pour un anion OH^- . Ces résultats semblent indiquer une adsorption simultanée des cations (ions sodium) et des hydroxyles par les argiles, comme précédemment. Par ailleurs, le changement de cation n'empêche pas l'adsorption des ions dans la solution basique.

	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
n Na^+ adsorbé par unité de surface ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	2,073	0,843	0,689
n Na^+ adsorbé par unité de masse ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	22,80	75,87	68,9
n OH^- adsorbé par unité de surface ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	1,70	0,888	0,833
n OH^- adsorbé par unité de masse ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	18,70	79,92	83,30
n OH^- /n Na^+	0,82	1,05	1,21
pH _{final} du surnageant	12,51	11,24	9,85

Tableau III.10 : Quantité d'espèces chimiques (Na^+ et OH^-) adsorbées par unité de surface et par unité de masse pour chaque argile

III.2.5.2 Interaction entre argile et solution de chlorure de calcium

Une solution de chlorure de calcium contenant le même nombre d'ions calcium que la solution de chaux saturée a été préparée. Pour ce faire 2,95g de chlorure de calcium hydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont introduits dans un litre d'eau osmosée. La solution obtenue possède une concentration en CaCl_2 de $2,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l et un pH de 6,02. 15 grammes d'argile sont mis en contact de 30 ml de cette solution pendant 45 minutes selon le même protocole que précédemment. La **Figure III.10** présente la variation de quantité des ions calcium après que la solution de chlorure de calcium ait été en contact avec les différentes argiles.

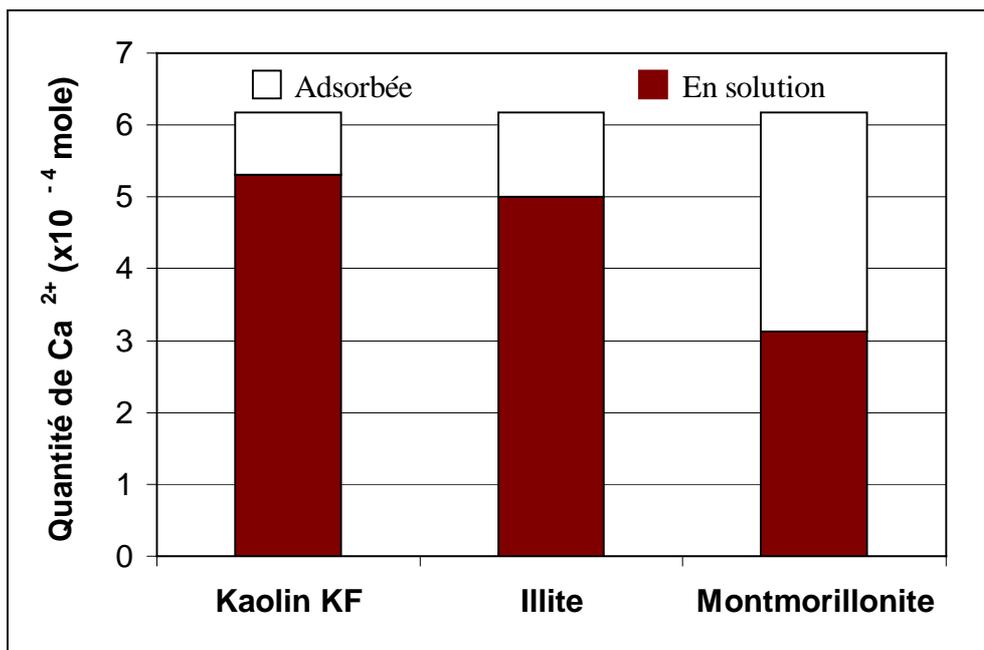


Figure III.10: Interaction entre argile et les ions calcium dans une solution de chlorure de calcium (15 g d'argile dans 30 ml de solution de CaCl₂ à 2,1.10⁻² mol/l)

Les résultats obtenus montrent une faible adsorption des ions calcium surtout par le kaolin KF et l'illite. La montmorillonite adsorbe un peu plus d'ions calcium même si cette quantité reste toutefois modeste comparativement à ce qui est observé dans la solution de chaux saturée. Ceci s'expliquerait par les phénomènes d'échange qui ont lieu dans cette argile indépendamment du pH du milieu. Ainsi, l'adsorption d'ion calcium est faible en milieu neutre. Il est à noter que la quantité d'ions calcium adsorbée par unité de surface (**Tableau III.11**) est plus élevée dans les suspensions de kaolin KF que dans celles d'illite et de montmorillonite.

	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
nCa ²⁺ adsorbé par unité de surface (μmol/m ²)	0,521	0,086	0,203
nCa ²⁺ adsorbé par unité de masse (μmol/g)	5,73	7,74	20,30

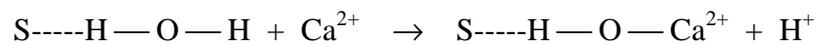
Tableau III.11 : Quantité de Ca²⁺ adsorbée par unité de surface et par unité de masse pour chaque argile dans le cas de solution de CaCl₂ (pH ≈ 6)

L'ensemble de ces résultats fait apparaître deux points essentiels :

- l'adsorption est liée à la surface spécifique de l'argile, donc du type d'argile,
- la quantité de cation adsorbé diminue lorsque le pH du milieu évolue vers des pH neutres à partir de pH fortement basique.

Les particules argileuses en suspension développent différentes charges de surface. Considérons par exemple le cas de l'illite et de la montmorillonite. Les faces basales siliceuses sont très fortement chargées du fait des interactions entre les doublets électroniques des atomes d'oxygène de surface et l'eau. En revanche, les charges de surface des bords (ou latérales) sont négatives. Plusieurs auteurs s'accordent à considérer que la charge négative des plaquettes argileuses en milieu aqueux est localisée sur la face correspondant aux couches tétraédriques [14-16].

La légère diminution du pH, concomitante à l'adsorption des cations Ca^{2+} ou Na^+ (**Tableau III.9** et **Tableau III.10**), suggère l'existence d'un mécanisme d'échange cationique similaire à celui proposé pour expliquer l'adsorption des anions phosphates (HPO_4^{2-}) sur les minéraux argileux en remplacement des ions OH^- [17][18]. Cette substitution pourrait affecter les ions OH^- présents sur les surfaces latérales selon un mécanisme du type de celui représenté sur la **Figure III.11** (Ca^{2+} est ici considéré avec sa sphère d'hydratation) ou concerner les molécules d'eau adsorbées et non dissociées sur les surfaces basales selon un mécanisme du type :



où S désigne un oxygène des surfaces (la sphère d'hydratation de Ca^{2+} n'est pas représentée).

Le fait que le nombre de calcium absorbé soit toujours plus faible pour des pH voisins de 6 qu'en milieu basique (**Tableau III.9** et **Tableau III.11**) est en accord avec chacun de ces deux mécanismes dès lors que le second est considéré comme un équilibre. De même, le fait que les concentrations en cations adsorbés diminuent avec le pH permet d'écarter l'hypothèse d'une substitution directe des ions H^+ adsorbés sur les surfaces basales par les ions Ca^{2+} . En effet, la dissociation de type $\text{S}—\text{H}—\text{OH} \rightleftharpoons \text{S}—\text{H}^+ + \text{OH}^-$, qui est favorisée lorsque le pH diminue, constituerait une augmentation du nombre de sites actifs.

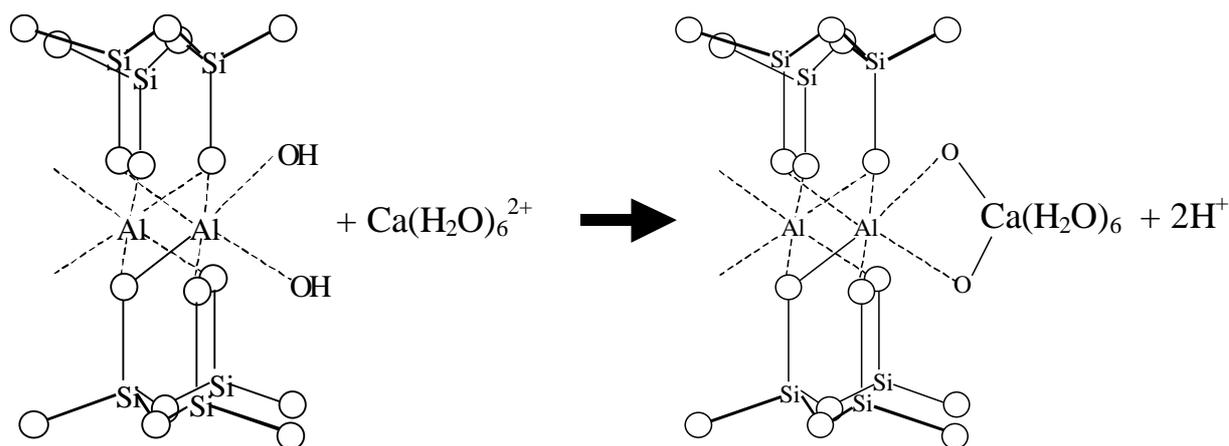


Figure III.11 : Schéma du mécanisme d'adsorption des ions calcium sur la surface latérale pour une argile de type 2/1 (2 sites OH^- pour un calcium).

III.2.6 Comportement des argiles en présence de grains d'hydroxyde de calcium

III.2.6.1 Adsorption des ions Ca^{2+} et OH^-

Tous les tests réalisés jusqu'à présent l'ont été avec une source limitée d'ions calcium et hydroxyle, ce qui ne permet pas de recouvrir tous les sites d'adsorption. Maintenant nous allons jouer sur ces quantités en préparant six suspensions argile-eau osmosée contenant des concentrations croissantes en grains d'hydroxyde de calcium. La **Figure III.12** présente les variations des espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- dans le surnageant après 45 minutes de contact pour toutes les argiles. La variation de la concentration des espèces chimiques dans le surnageant en fonction de la quantité d'hydroxyde de calcium ajoutée révèle deux domaines distincts pour toutes les argiles. Un premier domaine où la concentration des espèces chimiques dans le surnageant augmente progressivement en fonction de la quantité d'hydroxyde de calcium, signe d'une saturation progressive des sites de surface. Un deuxième domaine caractérisé par un plateau où les concentrations n'évoluent plus malgré l'ajout d'hydroxyde de calcium. Le plateau est obtenu avec le kaolin KF pour de modestes quantités d'hydroxyde de calcium alors que l'illite et la montmorillonite adsorbent davantage. On peut supposer qu'avant le plateau, sous l'effet de l'argile et de l'eau osmosée, l'ensemble de grains d'hydroxyde de calcium se dissout totalement et est adsorbé par l'argile. Lorsqu'on atteint la quantité nécessaire pour saturer toutes les surfaces des plaquettes argileuses, il s'établit un régime que l'on peut qualifier de stationnaire. Il est à noter qu'à la saturation le produit de solubilité est le même que celui de la solution de chaux saturée, soit environ 3.10^{-5} M^3 .

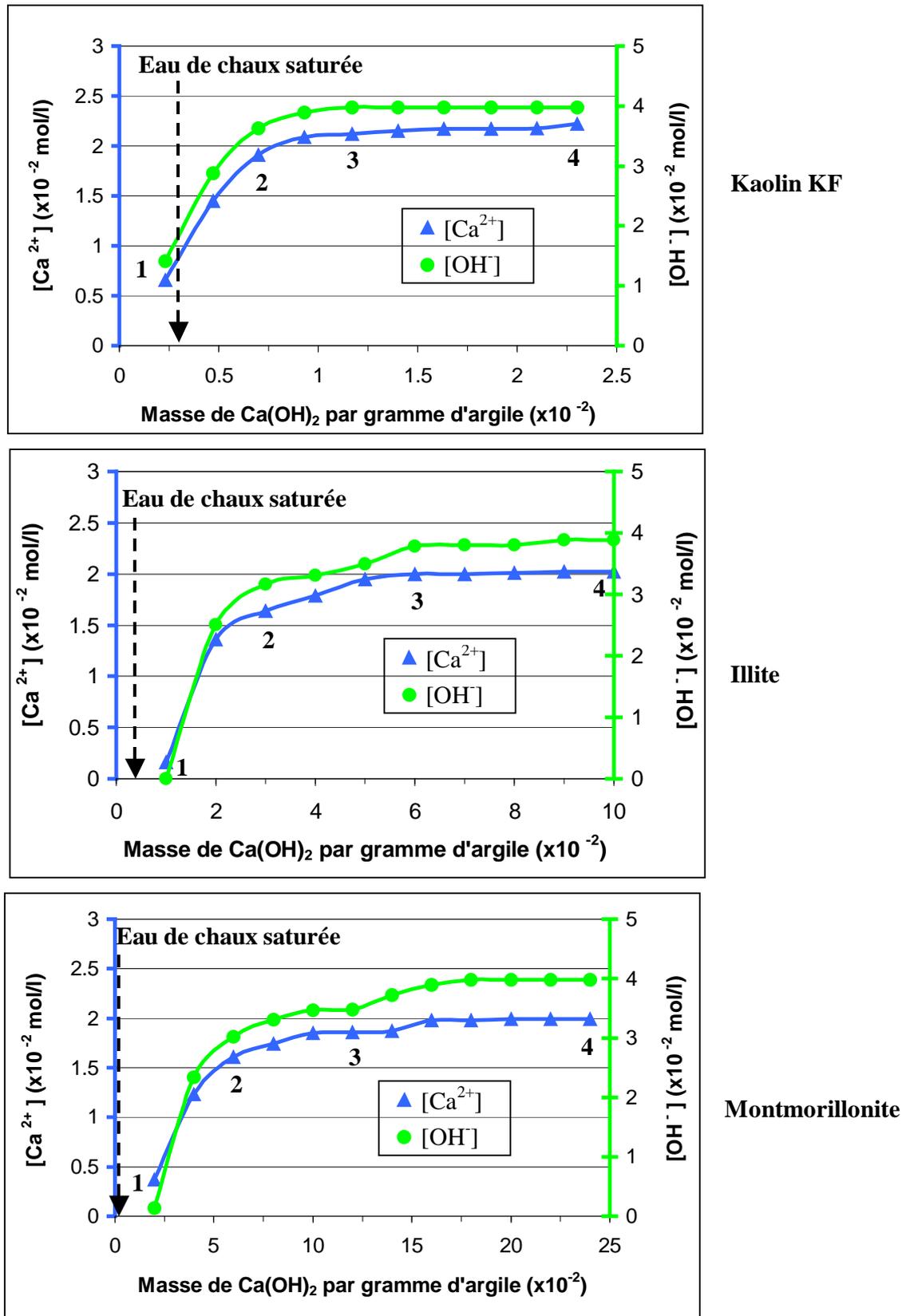


Figure III.12 : Evolution des concentrations des espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- dans le surnageant pour toutes les argiles.

Le **Tableau III.12** donne la quantité d'hydroxyde de calcium nécessaire pour atteindre la saturation des différentes argiles. Ces résultats révèlent que les quantités d'espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- nécessaires pour atteindre la saturation des plaquettes de montmorillonite, d'illite, et à un degré moindre, de kaolin KF, sont largement au-delà des quantités disponibles dans une solution de chaux saturée.

	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
Masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / gramme d'argile	0,0093	0,06	0,18
Quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /gramme d'argile ($\mu\text{mol/g}$)	126	810	2429

Tableau III.12: Quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour saturer un gramme d'argile

Selon plusieurs auteurs [19][20], aux très faibles concentrations dans la solution aurait d'abord lieu la fixation des cations sur des sites de forte réactivité chimique mais de faible aire (surface latérale) comme nous l'avons proposé dans le paragraphe **III.2.5**. Puis pour les plus fortes concentrations en solution, un second site de plus faible réactivité chimique mais de plus forte aire (surface basale) interviendrait alors que les sites de forte réactivité chimique seraient quasiment saturés. Afin d'illustrer ce propos, une quantification des sites acides de surface des plaquettes d'illite sans aucun contact avec le milieu calcique, d'une part, après contact avec la solution de chaux saturée, d'autre part, ou de plaquettes d'illite saturées en hydroxyde de calcium a été réalisée. Les résultats obtenus (**Tableau III.13**) révèlent une faible diminution des sites acides des surfaces après que l'illite ait été en contact avec la solution de chaux saturée. Par contre, l'ajout de grains d'hydroxyde de calcium, nécessaire pour saturer les plaquettes, conduit à une disparition totale des sites acides de Brønsted quand environ 71% des sites de Lewis sont recouverts.

	Acidité par pyridine ($\mu\text{mol/g}$) à 150°C	
	B	L
Illite	9	90
Illite (après contact avec la solution saturée de chaux)	6	89
Illite (après saturation en hydroxyde de calcium)	0	26

Tableau III.13 : Quantification des sites acides de Brönsted (B) et Lewis (L) par thermodésorption de la pyridine à 150°C pour l’illite prétraitée à 220°C

Pour rendre compte de la saturation des plaquettes argileuses, il est nécessaire de prendre en considération les surfaces basales. En effet, à partir d’un simple calcul, on s’aperçoit que les surfaces latérales sont insuffisantes pour adsorber tout l’hydroxyde de calcium. Prenons par exemple le cas du kaolin KF. Parmi les trois matériaux argileux étudiés, le kaolin KF présente une capacité d’échange cationique très faible (3 à 15 meq/100g) et on peut admettre que la surface spécifique externe déterminée par la méthode de B.E.T représente quasiment la surface totale des plaquettes. Ainsi, 15 grammes de kaolin KF développent une surface totale (surfaces basales et surfaces des bords) de 165 m² susceptibles de piéger les ions calcium. Par ailleurs, un calcium hydraté $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, avec un rayon de 0,280 nm, occupe sur les plaquettes une surface de $3,14 \cdot 10^{-19}$ m² [21]. Des estimations ont conduit certains auteurs à considérer que la surface latérale représente 18% de la surface totale [15], soit 1,98 m² par gramme de kaolin KF. Si on supposait que le piégeage était uniquement le fait des surfaces latérales, la saturation du kaolin devrait nécessiter 10,5 μmole d’hydroxyde de calcium par gramme d’argile. Or d’après le **Tableau III.12**, il faut 0,0093g soit 126 μmole d’hydroxyde de calcium pour atteindre la saturation d’un gramme de kaolinite. Il s’agit d’une adsorption à priori trop importante pour être attribuée aux seuls sites des surfaces des bords. Cela suggère qu’il faut aussi prendre en compte les surfaces basales dans les phénomènes d’adsorption des cations en solution.

A partir des mêmes hypothèses structurales, des calculs similaires font apparaître que la saturation d’un gramme d’illite et de montmorillonite devrait nécessiter respectivement 85 μmole et 95,2 μmole d’hydroxyde de calcium pour une adsorption sur les surfaces latérales.

Les résultats expérimentaux du **Tableau III.12** donnent respectivement 810 μmole et 2429 μmole d'hydroxyde de calcium. Cette différence ne peut s'expliquer que par l'intervention importante des surfaces basales. L'allure des courbes de saturation dans le cas de l'illite et de la montmorillonite suggèrerait la présence de trois types de sites d'adsorption à prendre en compte dont les phénomènes d'échange cationique. L'ensemble des résultats précédents et le fait qu'à la saturation, le rapport entre les nombres d'ions OH^- et Ca^{2+} extraits de la solution soit toujours proche de 2 pour l'illite (**Figure III.12**), suggèrent un mécanisme d'adsorption de Ca^{2+} sur les surfaces basales siliceuses du type de celui représenté sur la **Figure III.13**. Les ions calcium commencent par être adsorbés, via leur molécules d'eau, sur les sites donneurs de Lewis des surfaces basales en libérant des protons.

Au fur et à mesure que la quantité d'hydroxyde de calcium augmente, l'adsorption du calcium se poursuit et les ions OH^- neutralisent les protons libérés et peuvent même être adsorbés sur la sphère d'hydratation des ions calcium. Ces espèces adsorbées donneraient, après traitement à 250°C , un précipité d'hydroxyde de calcium sur les surfaces, qui empêcherait l'adsorption de la molécule sonde (la pyridine) utilisée pour la quantification des sites acides de surface. Cela expliquerait la diminution du nombre de sites acides détectés après que l'illite ait été en contact avec la quantité d'hydroxyde de calcium nécessaire pour atteindre la saturation (**Tableau III.13**). Cette interprétation s'inspire des résultats publiés sur les travaux de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt en présence de silice [22].

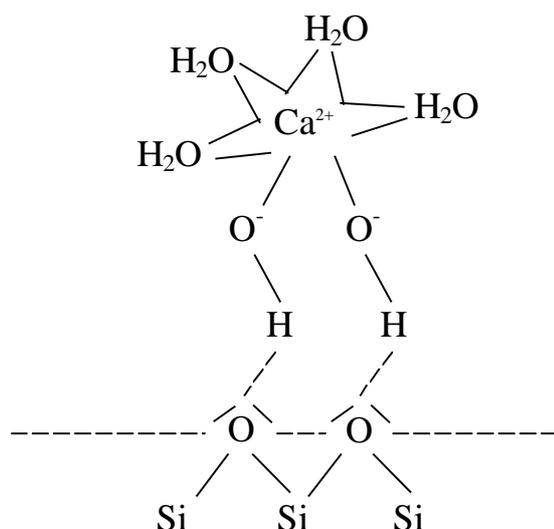


Figure III.13: Mécanisme d'adsorption des ions calcium sur la surface basale siliceuse des argiles en fonction de la quantité d'hydroxyde de calcium ajoutée.

III.2.6.2 Suivi de la dissolution des plaquettes argileuses

Afin d'évaluer une dissolution éventuelle des plaquettes argileuses dans ce milieu basique, le dosage d'autres cations constitutifs du matériau argileux (Si^{4+} , Al^{3+}) dans quelques surnageants repérés par les chiffres 1 à 4 sur les courbes de saturation (**Figure III.12**) a été réalisé (**Tableau III.14**). La concentration en l'aluminium dans le surnageant, négligeable par rapport à celle contenue dans le matériau, ne varie pas malgré l'ajout de quantité croissante d'hydroxyde de calcium. En revanche, celle du silicium, notable dans le surnageant au faible ajout d'hydroxyde de calcium, diminue de façon significative lorsqu'on tend vers la saturation des plaquettes pour toutes les argiles. Les concentrations restent toutefois faibles par rapport à la quantité de silice dans ces matériaux argileux. Une faible dissolution de la silice sous forme d'impureté présente dans les argiles (déjà signalée dans la composition minéralogique), suivie d'une précipitation ou d'une nucléation hétérogène de nouvelles phases solides comme des silicates de calcium hydratés pourrait expliquer ces variations. De tels silicates se forment au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment. En effet, dans une solution contenant du silicium, lorsque suffisamment d'ions calcium sont introduits ($[\text{Ca}^{2+}] > 0,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$), il se produirait une précipitation de silicates de calcium hydratés [23]. La présence de ces nouvelles phases n'a toutefois pas pu être confirmée par des études de diffraction des rayons X car il s'agit en général de phases amorphes, ni par l'analyse thermique différentielle sur les fractions solides recueillies après centrifugation. Cela pourrait aussi s'expliquer par la faible teneur de ces nouvelles phases par rapport à la quantité d'argile.

Dans tous les cas, si le calcium se fixe sur la surface des plaquettes comme nous l'avons envisagé, les charges de surface en seraient affectées, d'où l'intérêt de faire des mesures de charges de surface en milieu basique.

Masse de Ca(OH) ₂ (g)	Point sur la figure III.12	[Si ⁴⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)	[Al ³⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)
0,035	1	2	0,41
0,105	2	0,32	0,40
0,175	3	0,27	0,42
0,35	4	0,14	0,41

Cas du kaolin KF

Masse de Ca(OH) ₂ (g)	Point sur la figure III.12	[Si ⁴⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)	[Al ³⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)
0,15	1	5,44	0,46
0,45	2	0,37	0,49
0,9	3	0,29	0,46
1,5	4	0,28	0,49

Cas de l'illite

Masse de Ca(OH) ₂ (g)	Point sur la figure III.12	[Si ⁴⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)	[Al ³⁺] (x10 ⁻⁴ mol/l)
0,3	1	3,52	0,31
0,9	2	0,31	0,32
1,80	3	0,23	0,33
3,3	4	0,21	0,33

Cas de la montmorillonite

Tableau III.14 : Evolution des concentrations d'espèces chimiques autres que le calcium en fonction de la quantité d'hydroxyde de calcium ajouté pour chaque argile

III.3 Mesures de charges de surface des argiles

III.3.1 Charge de surface naturelle des argiles

Afin d'estimer la charge de surface naturelle des argiles, des suspensions fluides contenant 20g d'argile et 200 ml d'eau osmosée ont été réalisées. Cette concentration en

solide dans la suspension, voisine de 4% volumique pour toutes les argiles, a été adoptée pour ne pas perturber le mouvement oscillatoire des particules. Après une nuit d'homogénéisation sur des rouleaux et 30 secondes à la sonotrode, le signal ESA des particules en suspension est mesuré par acoustophoromètre. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau III.15**.

Les particules d'argile n'étant pas déformables, le signal ESA est difficile à interpréter dès lors que les surfaces sont susceptibles de présenter des charges de signe différent. Il est communément admis que ce signal est caractéristique du comportement de la double couche de la surface présentant le potentiel électrique de surface le plus élevé en valeur absolue (densité de charge la plus forte).

	Kaolin Kga-1b	Kaolin KF	Illite	Montmorillonite
Signal ESA (mPa.m/V)	-0,26	-0,60	-0,38	-0,21
pH	4,5	7,9	8,0	8,0

Tableau III.15 : Mesure de la charge de surface naturelle de différentes argiles (20g de solide dans 200 ml d'eau osmosée)

Les valeurs de signal ESA sont négatives pour toutes les suspensions et leur pH naturel est faiblement basique sauf pour le kaolin Kga-1b. La surface la plus chargée des plaquettes de kaolin KF, d'illite et de montmorillonite développerait donc une charge de surface globalement négative.

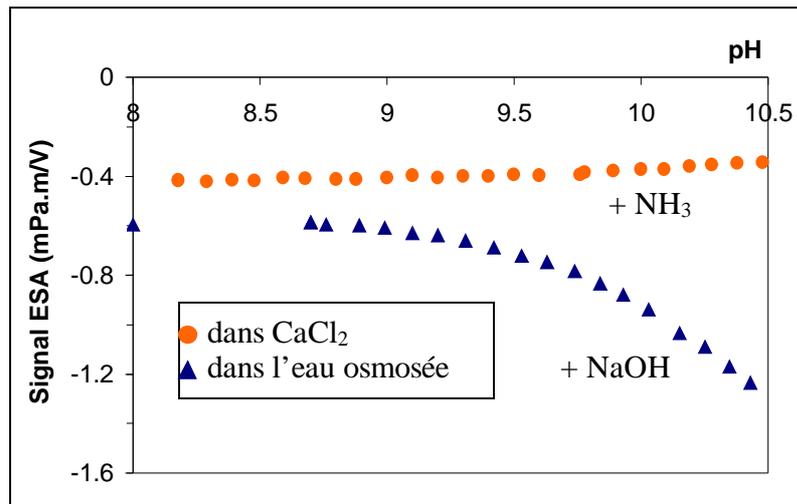
Le signal ESA négatif pour toutes les suspensions d'argiles dans l'eau osmosée est en apparence contradiction avec le pH naturel, légèrement basique, observé pour trois d'entre elles. Il semble donc que les surfaces responsables du signal ne sont pas celles qui contrôlent le pH. Si l'on se réfère au cas de l'illite, le pH serait contrôlé par les surfaces basales siliceuses (§ III.2.3). Il semble donc qu'on puisse considérer le signal ESA comme étant caractéristique de la double couche électrique des surfaces latérales.

III.3.2 Influence du cation adsorbé sur la charge de surface

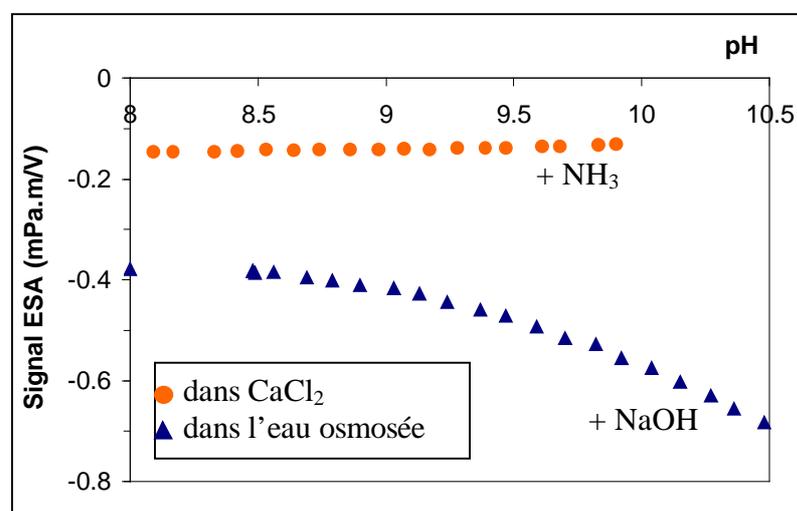
Afin d'analyser l'influence de la nature des cations adsorbés sur la charge des surfaces latérales, deux tests ont été réalisés. Le premier consiste à préparer une suspension en

introduisant 20g d'argile dans 200ml d'eau osmosée. Après une nuit d'homogénéisation sur des rouleaux et 30 secondes à la sonotrode, le signal ESA de cette suspension est suivi en fonction du pH lors d'un ajout progressif de NaOH à 1mol/l. Le deuxième consiste à préparer une suspension en introduisant 20g d'argile dans 200ml d'une solution de CaCl₂ à 2,1.10⁻² mol/l. Après une nuit d'homogénéisation sur des rouleaux et 30 secondes à la sonotrode, le signal ESA de cette suspension est suivi en fonction du pH lors d'un ajout progressif d'une solution de NH₃ à 1mol/l. Cette base a été choisie car l'ion NH₄⁺ n'est pratiquement pas fixé par l'argile. Dans tous les cas, la base ajoutée (NaOH ou NH₃) au cours de toute l'expérience ne dépasse pas 3 ml pour ne pas modifier la concentration de la suspension. La **Figure III.14** présente les variations du signal ESA en fonction du pH pour chaque argile et dans chaque milieu. Les valeurs de signal ESA restent négatives quel que soit le milieu. Cependant, elles sont moins négatives dans la solution de chlorure de calcium à 2,1.10⁻² mol/l et varient très peu malgré l'augmentation du pH de la solution. En revanche, dans l'eau osmosée, elles deviennent de plus en plus négatives lorsque le pH de la solution augmente par ajout de NaOH.

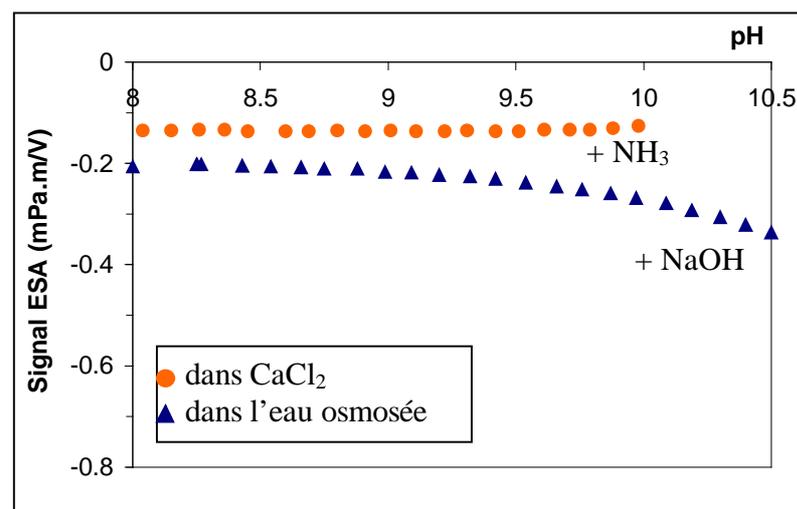
Pour bien différencier l'effet de la fixation des ions calcium Ca²⁺ de celui des ions sodium Na⁺ en présence d'une même quantité d'ions OH⁻ sur la charge des surfaces latérales des argiles, des mesures ponctuelles du signal ESA ont été réalisées dans des suspensions contenant la solution de chaux. Cependant, pour éviter une dégradation importante des électrodes de l'acoustophoromètre, aucune mesure en milieu grains d'hydroxyde de calcium (pH des suspensions fortement basique, supérieur à 12) n'a été effectuée. De plus, la mesure du signal ESA d'une suspension de kaolin KF dans la solution de chaux saturée n'a pas été faite vu que le pH de la suspension est autour de 12,40. Plusieurs suspensions ont donc été préparées (**Tableau III.16**) avec, d'une part, des proportions différentes de solution de chaux saturée (2,1.10⁻² mol/l), et d'autre part, des proportions différentes d'hydroxyde de sodium (4,4.10⁻² mol/l). Dans tous les cas le volume total de la solution (volume d'eau osmosée + solution de chaux saturée ou volume d'eau osmosée + solution de soude) est le même et égal à 200 ml.



Kaolin KF



Illite



Montmorillonite

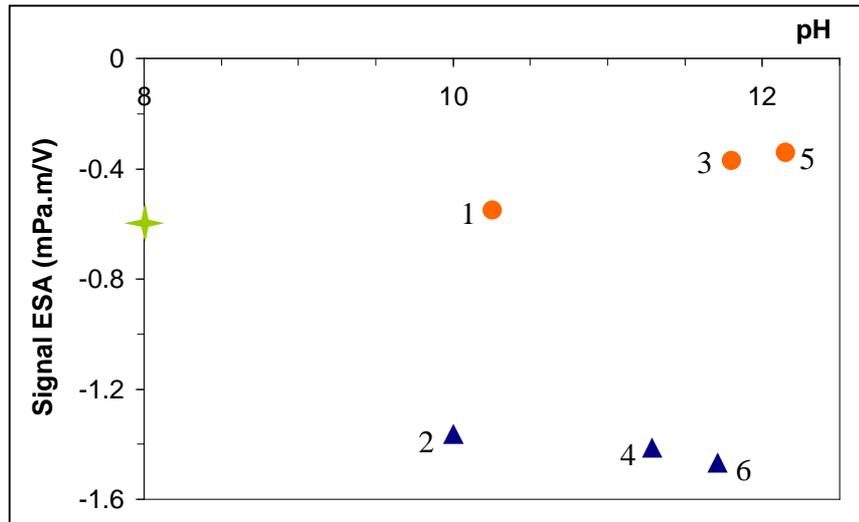
Figure III.14 : Variation du signal ESA en fonction du pH pour chaque argile dans différents milieux

Suspension	Volume d'eau osmosée (ml)	Quantité d'ions calcium apportés par la solution de chaux saturée ($\times 10^{-4}$ mole)	Quantité d'ions sodium apportés par la solution de soude ($\times 10^{-4}$ mole)
1	190	2,1	0
2	190	0	4,4
3	180	4,2	0
4	180	0	8,8
5	60	8,4	0
6	160	0	17,6
7	0	42	0
8	0	0	88

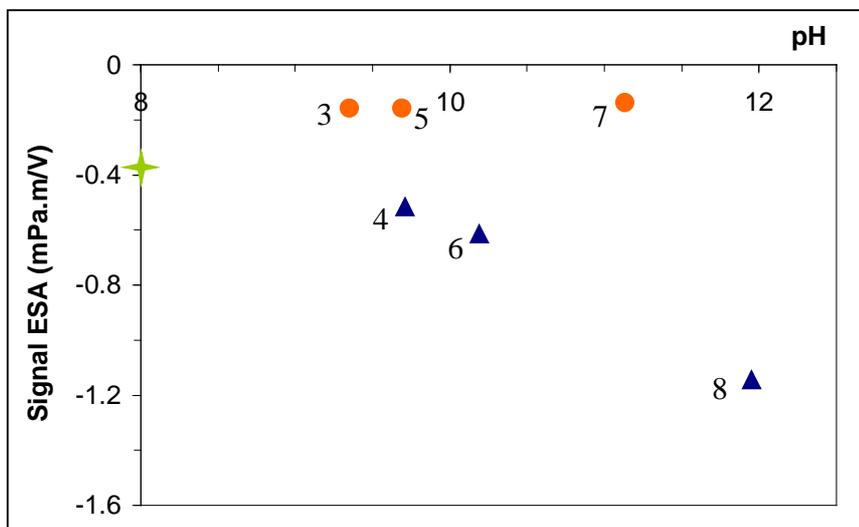
Tableau III.16 : Composition des suspensions utilisées pour les mesures ponctuelles du signal ESA (20g de solide dans 200 ml de solution)

La **Figure III.15** présente les valeurs du signal ESA et du pH des suspensions présentées dans le **Tableau III.16** pour chaque argile. Pour la même quantité d'ions hydroxyle, les valeurs de signal ESA sont moins négatives en présence d'ions calcium Ca^{2+} que d'ions sodium Na^+ . Dans le cas du kaolin KF ces valeurs deviennent de moins en moins négatives lorsque la quantité d'ions calcium augmente dans la solution. Au contraire, lorsque la quantité d'ions sodium augmente dans la solution, elles deviennent de plus en plus négatives quelle que soit l'argile.

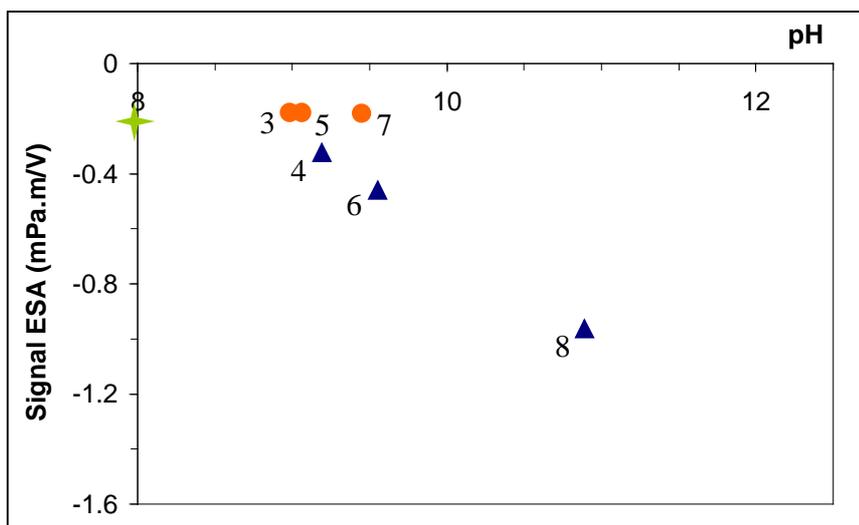
Les différences observées entre les cations Ca^{2+} et Na^+ lors de ces mesures de signal ESA peuvent s'expliquer par leur mode d'interaction avec la surface des plaquettes argileuses [24][25]. Les interactions sont susceptibles d'être influencées à la fois par la force ionique de la solution et par la sphère d'hydratation des cations présents dans la suspension argileuse. En effet, ces paramètres ont la possibilité de faire varier l'épaisseur de la couche diffuse qui fait écran aux cations. Les cations doublement chargés tel que Ca^{2+} possèdent de fortes énergies d'hydratation et développent de ce fait avec l'eau des interactions électrostatiques importantes (**Tableau III.17**).



Kaolin KF



Illite



Montmorillonite

Figure III.15 : Valeurs du signal ESA et du pH des suspensions présentées dans le **Tableau III.16** pour chaque argile (● dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ▲ dans une solution de NaOH et ✦ valeur du signal ESA des argiles dans 200 ml d'eau osmosée)

Cations	Energie d'hydratation (kJ.mol ⁻¹)	Cations	Energie d'hydratation (kJ.mol ⁻¹)
Li ⁺	-519	Co ²⁺	-1996
Na ⁺	-409	Mg ²⁺	-1921
K ⁺	-322	Ca ²⁺	-1577
Rb ⁺	-293	Sr ²⁺	-1443
Cs ⁺	-264	Ba ²⁺	-1305

Tableau III.17 : Energie d'hydratation $M^{Z+}_{(g)} \rightarrow M^{Z+}_{(aq)}$ de quelques cations [21]

A une même distance (d) de la particule argileuse, les forces répulsives (R) l'emportent sur les forces attractives (A) dans le cas où la solution contiendrait les ions sodium (**Figure III.16**). En effet, l'ion sodium, moins chargé et d'énergie d'hydratation plus faible, possède une sphère d'hydratation plus large. Ce cation moins chargé a donc moins tendance à écranter la charge globale négative de la surface. Au fur et à mesure que la quantité d'ions sodium augmente dans la suspension, les forces répulsives deviennent importantes et les particules se repoussent. Ceci a pour conséquence d'augmenter la charge négative dans la suspension.

Au contraire, l'ion calcium, fortement chargé et d'énergie d'hydratation plus importante, a une sphère d'hydratation plus petite. Il se trouve donc très proche de la surface des plaquettes argileuses et son pouvoir d'écrantage est très grand. Le signal ESA dans l'eau osmosée pour les trois argiles vaut respectivement -0,60 mPa.m/V, -0,38 mPa.m/V et -0,21 mPa.m/V. L'ajout d'hydroxyde de calcium ne modifie pas la valeur du signal ESA dans le cas de la montmorillonite, alors que celui-ci diminue en valeur absolue dans les cas du kaolin KF et de l'illite (**Figure III.15**).

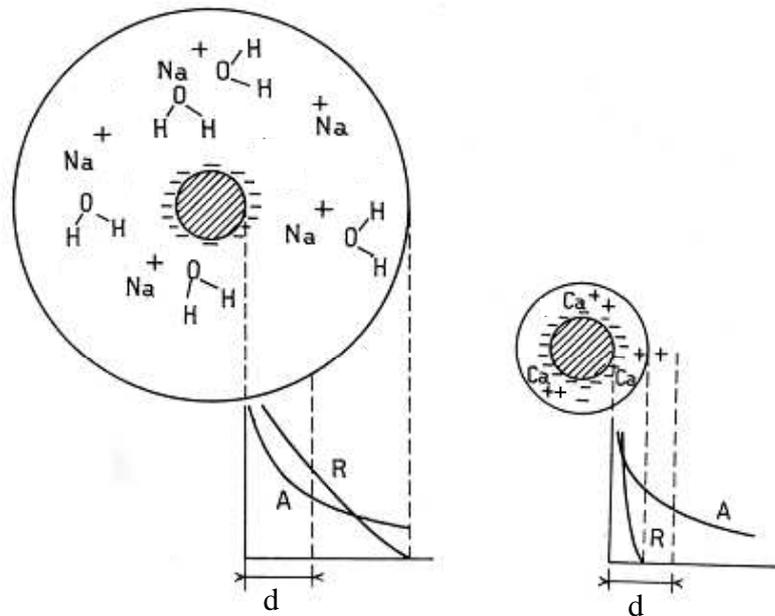


Figure III.16 : Influence du cation sur les forces d'interaction avec les surfaces argileuses [5]

III.4 Comportement rhéologique des argiles

La présence d'espèces adsorbées sur la surface des particules d'argiles et la teneur en matières sèches sont des paramètres susceptibles d'influencer le comportement rhéologique des suspensions à base d'argile [26-29]. Nous avons donc étudié l'effet du pourcentage volumique de matières argileuses et/ou du taux d'espèces chimiques (Ca^{2+} et OH^-) ajoutées dans les suspensions sur le comportement rhéologique. Les précédentes études (§ III.2.2) ont montré que les interactions entre les argiles et les espèces chimiques (Ca^{2+} et OH^-) sont prépondérantes dans les 45 premières minutes. Pour cette raison, les mesures rhéologiques (à contrainte imposée) des suspensions concentrées ont été réalisées pendant les 40 premières minutes qui suivent le malaxage et après deux minutes d'homogénéisation à la sonotrode. Pour chaque échantillon, une série de 5 tests est effectuée à raison de 7 minutes par test. La courbe retenue correspond au comportement le plus représentatif de l'ensemble des tracés.

Différents milieux ont été testés : eau osmosée, solution de chaux saturée et excès de grains d'hydroxyde de calcium. Dans ce dernier cas, la quantité d'hydroxyde de calcium utilisée correspond à celle nécessaire pour atteindre la saturation, à laquelle 0,007g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par gramme d'argile est ajouté de façon à être en léger excès dans la suspension. L'ajout de grains d'hydroxyde de calcium s'effectue pendant le temps de pose entre les deux cycles de malaxage (**chapitre II, figure II.4**). Nous avons suivi l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les courbes rhéologiques

obtenues ont toutes un comportement similaire quel que soit le type d'argile. La **Figure III.17** présente l'exemple du kaolin KF dans l'eau osmosée.

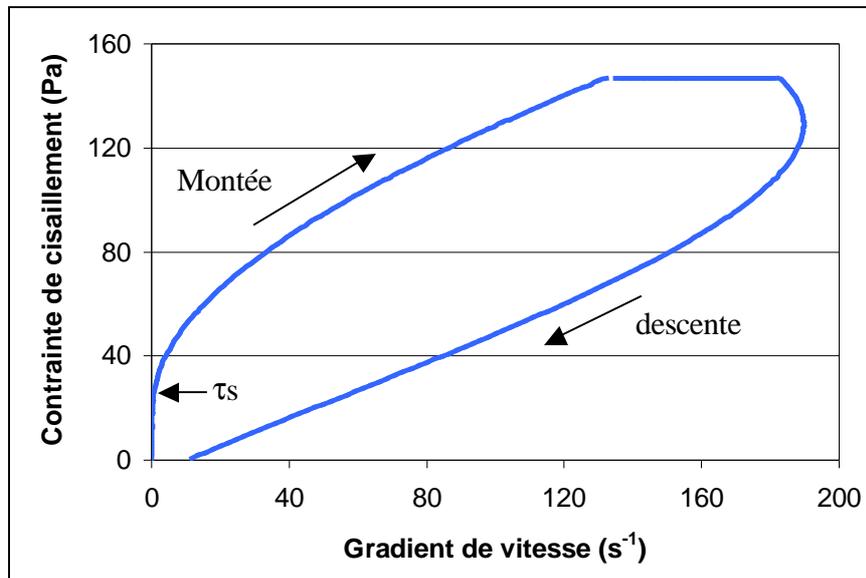


Figure III.17: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour le kaolin KF (30g de solide dans 35 g d'eau osmosée)

Elles décrivent toutes une boucle d'hystérésis caractéristique d'un comportement thixotrope. En effet, lors de la phase de diminution progressive du gradient de vitesse, les contraintes mesurées sont plus faibles que dans la phase ascendante car les interactions entre les particules détruites ne se rétablissent que lentement. La contrainte de cisaillement minimum ou contrainte seuil à appliquer pour amorcer l'écoulement est représentée par τ_s . La **Figure III.18** présente l'exemple du kaolin KF au cours de la montée de la contrainte de cisaillement dans différents milieux.

Intéressons nous à la contrainte seuil, τ_s . L'origine de cette contrainte s'explique par l'existence au départ d'une structuration de la suspension (ou cohésion) due aux forces interparticulaires. Ces forces peuvent être des forces de friction, des forces intermoléculaires de Van der Waals (forces attractives) ou des forces d'interaction entre les doubles couches électriques des particules chargées. Pour peu que le mélange soit suffisamment concentré, il s'établit un réseau d'interactions tridimensionnelles dans tout le volume. Le fluide a alors un seuil de contrainte minimum, τ_s , appelé également seuil de plasticité, qu'il est nécessaire d'appliquer pour briser le réseau et amorcer l'écoulement.

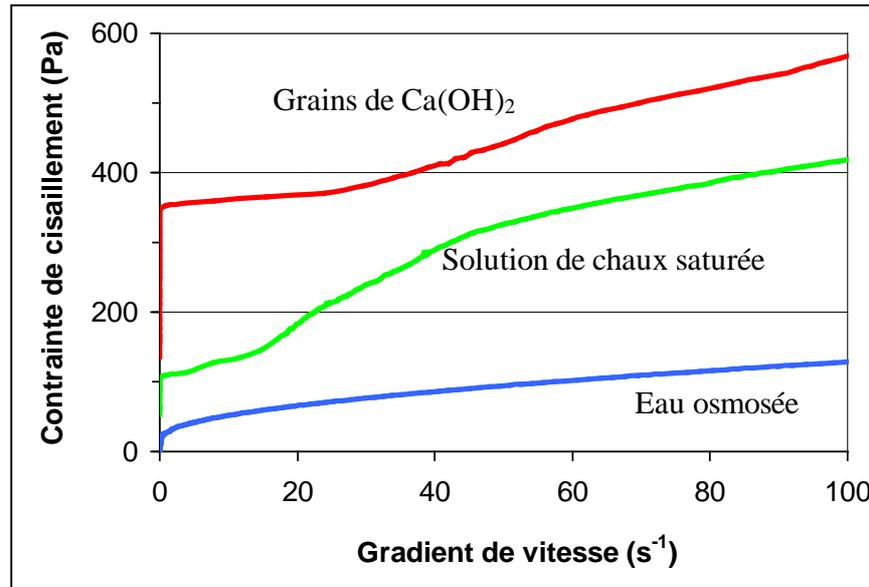


Figure III.18 : Comportement rhéologique des suspensions de kaolin KF dans différents milieux (30g de solide dans 35g de solution).

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'évolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage volumique d'argile. Ce pourcentage volumique d'argile a été défini selon la relation (III-2) :

$$\% \text{ Volumique d'argile} = \frac{\text{Volume d'argile}}{\text{Volume d'argile} + \text{volume de solution}} \times 100 \quad \text{(III-2)}$$

La **Figure III.19** présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage volumique pour chaque argile et dans différents milieux. Les valeurs de la contrainte seuil augmentent en fonction du pourcentage volumique pour toutes les argiles et quel que soit le milieu. Dans le cas du kaolin KF et pour un même pourcentage volumique d'argile, la contrainte seuil augmente lorsqu'on passe de l'eau osmosée à la solution de chaux saturée puis très fortement lorsque la quantité d'hydroxyde de calcium nécessaire pour saturer toutes les surfaces des plaquettes est introduite (0,49g de Ca(OH)₂ pour 30g de kaolin KF). Un comportement analogue est observé pour les suspensions de montmorillonite où pour saturer toutes les surfaces des plaquettes, il faut 5,61g d'hydroxyde de calcium pour 30g d'argile. Toutefois, les contraintes seuils sont plus faibles que dans le cas du kaolin KF en présence d'ions Ca²⁺. En revanche, dans les suspensions d'illite et pour un même pourcentage volumique, la contrainte seuil augmente lorsqu'on passe de l'eau osmosée à l'eau de chaux saturée puis diminue lorsque les plaquettes sont saturées en Ca²⁺ (2,01g de Ca(OH)₂ pour 30g d'illite).

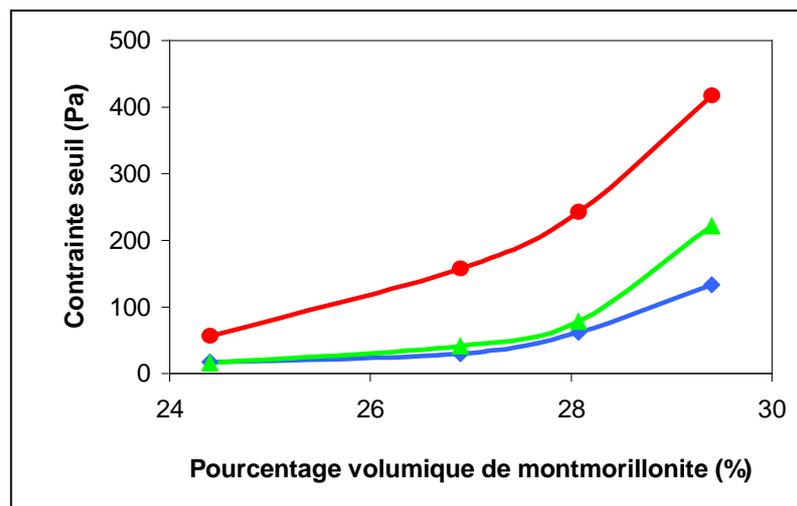
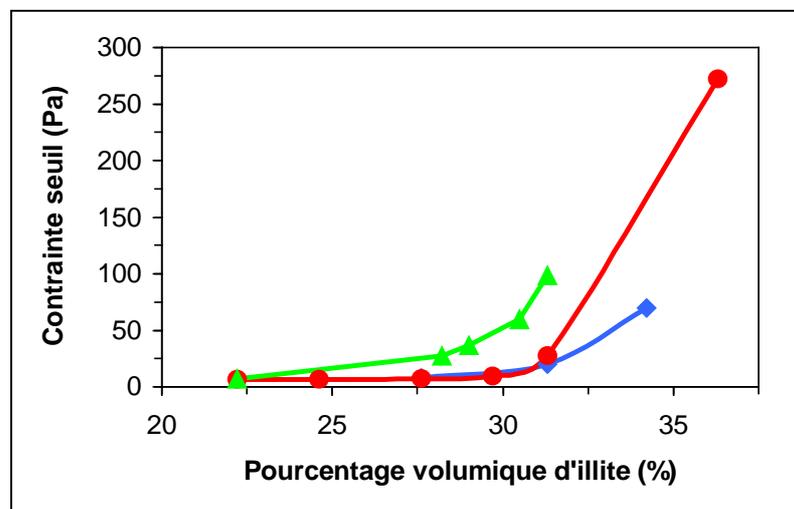
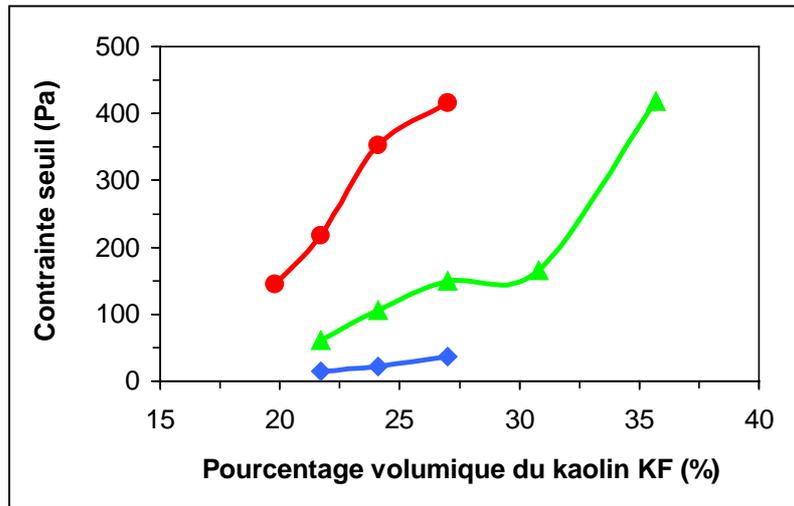


Figure III.19 : Evolution de la contrainte seuil des suspensions d'argiles dans différents milieux pour chaque argile (◆ eau osmosée, ▲ solution de chaux saturée, ● eau osmosée plus grains d'hydroxyde de calcium nécessaires pour la saturation).

Les contraintes seuils des suspensions restent très faibles quel que soit le milieu, même pour des pourcentages volumiques d'illite importants, contrairement aux cas précédent.

Les ions calcium sont coagulants pour les suspensions de kaolinite et dispersants pour les suspensions d'illite dès lors que les plaquettes sont saturées. Le cas de la montmorillonite est un peu plus complexe à cause des phénomènes importants de gonflement et d'échange cationique.

Les plaquettes de kaolin KF sont des particules rigides dont les deux faces basales sont de nature différente : siliceuse et alumineuse. En revanche, les plaquettes d'illite et de montmorillonite sont constituées de deux surfaces basales siliceuses identiques. Les interactions entre les plaquettes argileuses sont de trois types : bord/face, face/face et bord/bord. Les contacts bord/bord sont plus rares car les surfaces basales sont plus développées que les surfaces latérales. La prédominance de l'une ou l'autre de ces interactions dépend en général du pH du milieu et des espèces chimiques en solution [24][30].

Si l'on se réfère aux résultats du **Tableau III.9**, il apparaît que le nombre d' OH^- fixés par le kaolin KF dans l'eau de chaux est très inférieur à 2 fois celui des Ca^{2+} adsorbés ($n_{\text{OH}^-} = 1,58 n_{\text{Ca}^{2+}}$). L'adsorption tend donc à charger positivement les plaquettes. Un résultat similaire est observé en présence d'une solution de soude (**Tableau III.10**) : $n_{\text{OH}^-} \text{ adsorbés} = 0,82 n_{\text{Ca}^{2+}} \text{ adsorbés}$.

Si l'on prend en compte l'ensemble des résultats obtenus en milieu calcique, il apparaît :

- (i) que la fixation d'un ion Ca^{2+} sur la surface basale siliceuse, qui intervient par l'intermédiaire des deux ions OH^- (**Figure III.13**), conduit à une couche adsorbée de composition $\text{Ca}^{2+}, 2\text{OH}^-, 4\text{H}_2\text{O}$ globalement neutre ;
- (ii) que les surfaces latérales sont faiblement chargées négativement du fait de la présence d'ions OH^- et de l'effet d'écrantage des ions hydrolysés Ca^{2+} , $6\text{H}_2\text{O}$.

L'excès de charges positives généré sur le kaolin par l'adsorption dans l'eau de chaux pourrait donc concerner spécifiquement la face basale alumineuse. Sur cette base, il est possible d'expliquer le comportement rhéologique du kaolin et de l'illite.

Pour le kaolin KF, les interactions entre les surfaces latérales chargées négativement et les surfaces basales alumineuses chargées positivement seraient responsables de la structuration de la suspension en présence de chaux. Celle-ci serait d'autant plus importante (contrainte seuil élevée) que le nombre d'ions calcium adsorbés par la surface alumineuse est grand.

Pour l'illite, les interactions intervenant sont faibles dans la mesure où les deux surfaces basales sont recouvertes d'une couche adsorbée pratiquement neutre. L'augmentation de la quantité de Ca(OH)_2 n'a que peu d'influence sur la structuration dès lors que les surfaces basales sont saturées et que l'effet d'écrantage des charges négatives localisées sur les surfaces latérales est assuré par les ions Ca^{2+} hydratés. Cette absence de fortes interactions expliquerait pourquoi il est possible de réaliser des suspensions d'illite parfaitement coulables pour des taux de charge relativement élevés malgré la très forte surface spécifique de ce produit. Il est à noter que le nombre d'ions OH^- adsorbés sur l'illite dans l'eau de chaux est pratiquement 2 fois (1,97) celui d'ions Ca^{2+} (**Tableau III.9**). Dans la solution de soude, le rapport OH^-/Na^+ est proche de 1 (0,95) (**Tableau III.10**).

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons principalement étudié les interactions physico-chimiques et le comportement rhéologique du kaolin KF, de l'illite et de la montmorillonite dans un milieu basique riche en calcium. Pour mener à bien cette étude, trois autres kaolins (Kga-1b, Kga-2 et AGS), dont les deux premiers sont très purs, ont été utilisés et des mesures supplémentaires (mesure de pH, quantification des sites acides de surface et mesure des charges de surface) ont été effectuées.

Les suspensions d'argiles de type kaolinitique développent un pH acide tandis que celles d'illite et de montmorillonite, argiles riches en silice, conduisent à un pH faiblement basique. La suspension de kaolin KF, riche en silice par la présence d'illite, a également un pH faiblement basique. L'adsorption, suivie in situ par spectroscopie infrarouge, d'une molécule basique sonde telle que la pyridine, a révélé deux types d'acidité à la surface des argiles : acidité de Lewis et acidité de Brönsted. Du fait du caractère faiblement basique ou acide de leurs différentes surfaces, toutes les argiles piègent simultanément les cations Ca^{2+} et les anions OH^- en solution. L'adsorption des cations Ca^{2+} est influencée par la basicité de la solution et par la surface spécifique de l'argile. Les ions calcium en s'adsorbant sur la surface

des plaquettes argileuses écrantent la charge de surface de celles-ci. Ces interactions, différentes selon la nature de l'argile, influencent le comportement rhéologique des suspensions denses de particules. Le calcium se révèle être ainsi un coagulant pour le kaolin KF et un fluidifiant pour l'illite. Le cas de la montmorillonite est plus complexe à cause des phénomènes d'échange interfoliaire et de gonflement.

III.6 Références bibliographiques

- [1] Pruett R. J. et Webb H. L., "Sampling and analysis of Kga-1b well-crystallized kaolin source clay", *Clays and Clay minerals*, Vol. 41, pp. 514-519, 1993.
- [2] Malengreau N., Muller J-P. et Calas G., "Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study", *Clays and Clay minerals*, Vol. 42, pp. 137-147, 1994.
- [3] Delineau T., Alliard T., Muller J-P., Barres O., Yvon J. et Cases J-M., "FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites" *Clays and Clay minerals*, Vol. 42, pp. 308-320, 1994.
- [4] Gaite J. M., Ermakoff P., Alliard T. et Muller J-P., "Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite" *Clays and Clay minerals*, Vol. 45, pp. 496-505, 1997.
- [5] Jouenne C. A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux", Editions Septima, pp. 219 et 507, Paris, 1990.
- [6] Sei J., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H. et Straunton S. "Role of iron oxides in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory coast" *Clays and Clay minerals*, Vol. 50, pp. 212-224, 2002.
- [7] Soro N. S., Blanchart P., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J.M. et Bonnet J. P. "Iron role on mullite formation from kaolin's", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 86, pp. 129-134, 2003.
- [8] Bouchet A. et Sammartino S., "Caractérisation minéralogique de six échantillons de minéraux du commerce", Rapport d'analyses ERM 02-173 AB 273, Septembre 2002.
- [9] Komusnski J. et Stoch L., "Dehydroxylation of kaolinite group minerals: an ESR study", *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 29, pp. 1033-1040, 1984.

- [10] Sugiyama K., Ryu H. J. et Vaseda Y., "Local ordering structure of metakaolinite and metadickite by the X-ray radial distribution fonction analysis", *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 2783-2788, 1993.
- [11] Dion P., "Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite", Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1994.
- [12] Matyash I. V. et Pol'shin E. V., "Investigation of effect of thermal treatment on hydromica by radiospectroscopy", *Geochemistry International*, Vol. 6, pp. 676-680, 1969.
- [13] Rupert J. P., Granquist W. T. et Pinnavaia T. J., "Catalytic properties of clay minerals. In Chemistry of clays and clay minerals", Mineralogical Society, Monograph N° 6, pp. 275-318, 1987.
- [14] Lagaly G., "Smectite clays as ionic macromolecules, dans *Developments in Ionic polymers*", Elsevier Science Publication Co., Vol. 2, pp. 77-140, London, 1986.
- [15] Carty M. W., "The colloïdal nature of kaolinite", *The American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 78, pp. 72-76, 1999.
- [16] Carty M. W. et Senapati U., "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, pp. 3-20, 1998.
- [17] Strauss R., Brümmer G. W. et Barrow N. J., "Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate", *European Journal of Soil Science*, Vol. 48, pp. 101-114, 1997.
- [18] Hingston F. J., Posner A. M. et Quirk J. P., "Anion adsorption by goethite. I. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces", *European Journal of Soil Science*, Vol. 25, pp. 16-26, 1974.
- [19] Gorgeon L., "Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux", Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6, 1994.

- [20] Viallis-Terrisse H., "Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, 2000.
- [21] Bernard M. et Busnot F., "Usuel de chimie générale et minérale, nouvelle édition revue et actualisée", Dunod, pp. 19 et 104, Paris, 1996.
- [22] Jolivet J. P., "Réactions à l'interface, adsorption", dans "De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse-chimie de surface des oxydes", Savoirs actuels InterEditions/CNRS Editions, pp. 343-381, Paris, 1994.
- [23] Faucon P., "Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau", Thèse de Doctorat de l'Université de Cergy Pontoise, 1997.
- [24] Güngör N. et Dilmac S., "Difference in the influence of Na and Ca ions on the zeta potentials of Anatolian bentonitic clays", *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, Vol. 26, pp. 93-101, 1996.
- [25] Horikawa Y., Murray R. S. et Quirk J. P., "The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite", *Colloids and Surfaces*, Vol. 32, pp. 181-195, 1988.
- [26] Lagaly G., "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions", *Applied Clay Science*, Vol. 4, pp. 105-123, 1989.
- [27] Penner D. et Lagaly G., "Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions", *Applied Clay Science*, Vol. 19, pp. 131-142, 2001.
- [28] Luckham P. F. et Rossi S., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 82, pp. 43-92, 1999.
- [39] Lagaly G. et Ziesmer S., "Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 100, pp. 105-128, 2003.
- [30] Abend S. et Lagaly G., "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions", *Applied Clay Science*, Vol. 16, pp. 201-227, 2000.

CHAPITRE IV :

EFFET D'ADDITIFS SUR LES

INTERACTIONS ENTRE LES ARGILES ET

LE MILIEU BASIQUE RICHE EN CALCIUM

IV Effet d'additifs sur les interactions entre les argiles et le milieu basique riche en calcium

Le chapitre précédent a permis de montrer que les ions calcium sont généralement piégés par les argiles. Or ces ions calcium sont impliqués dans la formation des hydrates responsables du développement des propriétés mécaniques des produits cimentaires. Il est donc important de trouver des additifs pouvant empêcher leur piégeage à la surface des argiles et ainsi assurer leur disponibilité pour la formation d'hydrates.

IV.1 Choix des additifs utilisés

Nous avons donc sélectionné des additifs avec l'idée intuitive que ces produits pourraient, d'une part, se substituer aux ions calcium et /ou aux ions hydroxyle, et d'autre part, favoriser une meilleure dispersion dans certains cas (suspension de kaolinite par exemple). D'après la littérature [1-4], certaines molécules organiques telle que l'alkyltriméthylammonium sont connues pour se fixer sur les surfaces grâce à un échange de type cationique. Par ailleurs, la méthode la plus employée actuellement pour disperser les suspensions à base d'argile est l'utilisation de polyélectrolytes chargés [5-8]. En milieu aqueux, les effets électrostatiques et stériques se combinent pour générer une barrière de répulsion entre les particules argileuses et pour stabiliser la suspension (**annexe 3**). Les polyélectrolytes sont des polymères hydrosolubles qui possèdent des chaînes ionisables susceptibles de s'adsorber également sur les surfaces. L'efficacité du polyélectrolyte est liée à sa capacité d'adsorption et à la densité de charge développée à la surface des particules. Trois additifs sous forme liquide ont été ainsi testés.

IV.1.1 Présentation des additifs

Le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) est un ammonium quaternaire chargé positivement (additif cationique) possédant une tête hydrophile et une chaîne carbonée hydrophobe avec une masse moléculaire $M_w = 320,1$ g/mol (**Figure IV.1a**). La solution utilisée possède une teneur en matière active de 25% en masse.

Les polymères anioniques utilisés sont un polyacrylate de sodium et un polyacrylate polyox à base polyméthacrylique estérifié à 40% en masse de polyéthylène glycol. Le polyacrylate de sodium de masse moléculaire $M_w = 15000$ g/mol contient approximativement

IV.1.2 Comparaison du comportement des additifs dans la solution de chaux saturée

Les trois additifs choisis ont été au préalable testés dans la solution de chaux saturée afin d'examiner leur comportement en présence des espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- . Pour ce faire, des quantités croissantes d'additif sont ajoutées à 30 ml de la solution de chaux saturée ($[\text{Ca}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et $\text{pH} = 12,6$) et les suspensions sont réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre III (§ III.2.2). Les surnageants ont été analysés par la méthode ICP et des mesures de pH ont été effectuées. La **Figure IV.2** présente les variations de concentration en calcium et hydroxyle du surnageant en fonction de la quantité d'additif ajoutée. Les différentes concentrations ont été corrigées en tenant compte de l'effet de dilution lors de l'ajout des additifs liquides.

Les résultats obtenus révèlent une très faible diminution de la concentration en calcium de la solution de chaux saturée lorsque la quantité de CTAC ou de PCP 27 augmente. Le CTAC n'a aucun effet sur la concentration d'hydroxyle et le PCP 27 entraîne une légère diminution de la concentration de cet ion dans la solution. Ceci laisse supposer que ces deux additifs interagissent peu avec les espèces chimiques de la solution de chaux saturée. En revanche, en présence de polyacrylate de sodium, une importante variation des concentrations en calcium et hydroxyle est observée. Une forte diminution de la concentration en calcium dans la solution a lieu pour de faibles ajouts de polyacrylate de sodium. Cela suggère une forte interaction entre le polyacrylate et les ions calcium. Pour des quantités croissantes de polyacrylate de sodium, la concentration en ions calcium augmente pour se stabiliser à un niveau voisin de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ aux plus fortes teneurs. Enfin, la concentration en ions hydroxyle diminue régulièrement lorsque la quantité de polyacrylate ajoutée augmente.

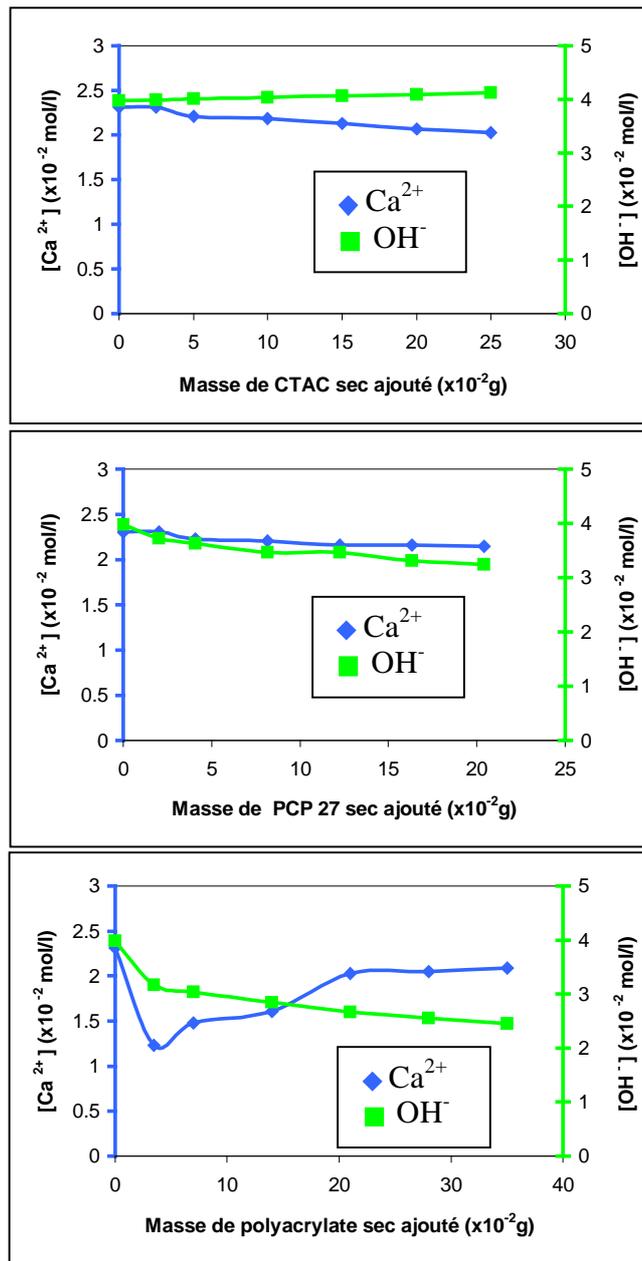


Figure IV.2 : Variation de la concentration de calcium (mesurée par ICP) et hydroxyle (déduite des mesures de pH) dans le surnageant en fonction de la masse de dispersant ajouté dans 30 ml de solution de chaux saturée.

IV.1.3 Le polyacrylate de sodium : un complexant du calcium

L'influence de la quantité de polyacrylate de sodium sur l'aspect des solutions de chaux saturées est présentée sur la **Figure IV.3**. Lorsque la quantité de polyacrylate de sodium introduite est inférieure à 0,21g pour 30 ml de solution de chaux saturée, la solution reste trouble et on note la formation d'un précipité stable. La quantité de précipité diminue au fur à mesure que la quantité de polyacrylate de sodium introduite approche la valeur critique

de 0,21g. Au-delà de cette quantité, la suspension reste limpide et le demeure malgré l'augmentation de la quantité de polyacrylate.

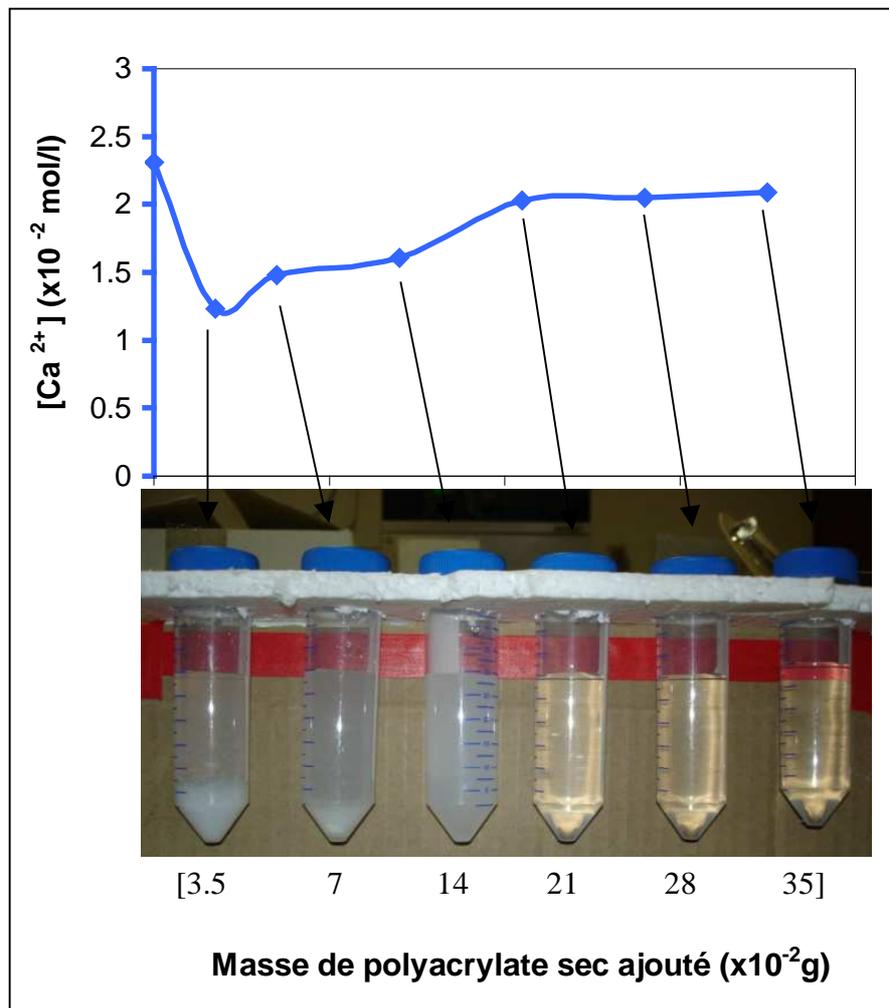


Figure IV.3 : Aspect de la solution de chaux saturée pour des quantités croissantes de polyacrylate de sodium.

La formation de ce précipité fait suite à une diminution de la quantité d'ion calcium dans la solution de chaux saturée. Cela suggère que les cations calcium fortement chargés se lient aux groupements carboxyliques pour former un précipité de polyacrylate de calcium. Cette hypothèse est confortée par l'absence de précipité lorsque le polyacrylate de sodium est introduit dans une solution de NaOH de même pH que la solution de chaux saturée, alors qu'il est présent lorsque le polyacrylate est introduit dans une solution de chlorure de calcium de même concentration que la solution de chaux saturée. Le mécanisme d'interaction proposé par Geffroy [9] serait la combinaison d'un ion Ca^{2+} et de deux groupements carboxyliques (COO^-), ce qui donnerait lieu à la formation d'un précipité de polyacrylate de calcium du fait de l'enchevêtrement des chaînes carbonées.

Un monomère polyacrylate de sodium a une masse molaire de 94g/mol. Ainsi, 0,21g de polyacrylate de sodium correspond à $22,34 \cdot 10^{-4}$ mole de monomère. Or, la solution de chaux saturée contient $6,9 \cdot 10^{-4}$ mole d'ions calcium. Tant que le rapport molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{monomère}$ est supérieur ou égal à 0,31, il se forme un précipité. Pour des quantités de polyacrylate de sodium importantes (ce qui équivaut à un rapport molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{monomère}$ inférieur à 0,31), le précipité disparaît pour faire place à une solution limpide. On peut donc supposer qu'une quantité importante de polyacrylate de sodium déstabilise le précipité et conduise à la formation d'un complexe entre l'ion calcium et la chaîne de polyacrylate, notamment du fait de l'augmentation de la force ionique dans la solution [10]. La valeur critique de 0,31, correspondant au seuil de formation du complexe polyacrylate de calcium a été également signalée par Järnström [11]. Pour vérifier l'effet de la force ionique, l'ajout de NaCl solide dans la solution contenant le précipité a été effectué. Pour une quantité de NaCl ajouté qui est fonction de la teneur du précipité, celui-ci disparaît et la solution redevient limpide. Ces résultats suggèrent que la présence d'une quantité suffisante de Na^+ en solution déstabilise le précipité de polyacrylate de calcium. En effet, plus la quantité de polyacrylate de sodium augmente dans la solution de chaux saturée, plus il y a d'ions sodium relargués dans le milieu, d'où la disparition du précipité.

Dupont [12] a étudié la réaction de complexation entre le polyacrylate et le calcium par analyse potentiométrique de l'activité du calcium libre en solution. Pour des pH basiques, dans une région où tous les groupements carboxyliques sont totalement ionisés R-COO^- , il a montré que les ions calcium sont retenus par le polyélectrolyte. Le nombre maximum d'ions calcium complexés serait également de 0,3 par monomère pour une force ionique du solvant de 0,01M.

IV.2 Influence des additifs sur les interactions entre l'argile et la solution de chaux saturée

Pour évaluer le rôle de chaque additif sur le piégeage des ions calcium et hydroxyle par les différentes argiles, des suspensions sont réalisées dans 30 ml de solution de chaux saturée contenant au préalable des quantités croissantes d'additif avant l'introduction de 15g d'argile. Le rapport solution de chaux saturée sur solide est fixé à 2 et l'effet de la dilution est pris en compte dans le calcul des différentes concentrations finales. L'évolution de la concentration en calcium et hydroxyle du surnageant a été suivie en fonction du rapport massique additif sur argile (D/A).

IV.2.1 Cas du polyacrylate de sodium

Afin de vérifier si le complexe polyacrylate de calcium formé pouvait se fixer sur la surface de l'argile, une étude spécifique avec le kaolin KF dans la solution de chaux saturée contenant déjà le polyacrylate de sodium a été réalisée. La **Figure IV.4** présente l'évolution de la concentration des ions calcium et hydroxyle dans le surnageant après contact avec le kaolin KF. La concentration en ions calcium dans le surnageant diminue fortement pour des rapports massiques polyacrylate sur argile faibles et inférieurs à 0,5%. Cette diminution est attribuée à la formation d'un précipité de polyacrylate de calcium, précipitation déjà signalée lorsque la solution de chaux saturée est en contact avec une faible quantité de polyacrylate. Lorsque le rapport massique de polyacrylate sur argile est supérieur à 0,5%, la concentration en calcium dans le surnageant augmente ; des ions calcium fixés sur les plaquettes d'argile sont donc désorbés. Concernant la concentration en ions OH^- , elle diminue légèrement lorsque la teneur en polyacrylate augmente. En comparant les figures **IV.2** et **IV.4**, les niveaux de concentration en calcium et hydroxyle sont plus faibles dès lors que l'argile est ajoutée à la solution. Cela indique que le kaolin KF piège une partie des ions calcium libres en solution non liés au polyacrylate.

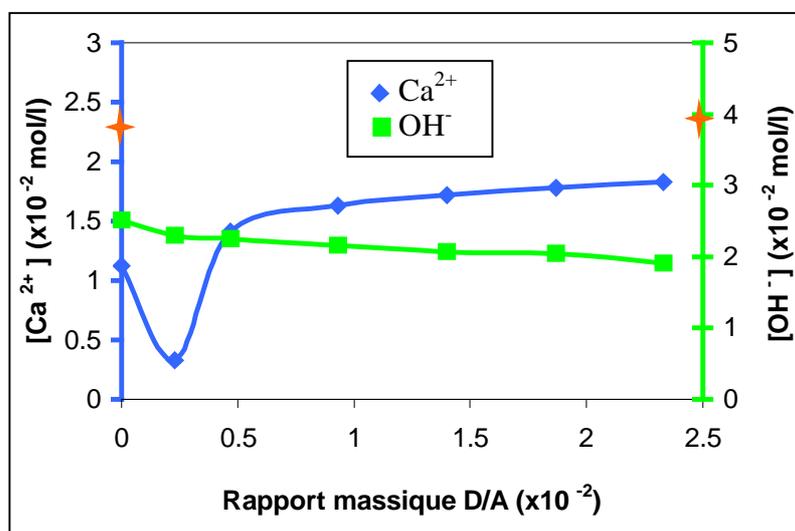


Figure IV.4 : Concentrations en calcium (dosage ICP) et en hydroxyle (déduites des mesures pH) en fonction du rapport massique de polyacrylate de sodium sur l'argile pour un mélange de kaolin KF (15g) dans une solution de chaux saturée (30ml). (♣ Représentent les concentrations initiales en calcium et hydroxyle dans la solution de chaux saturée).

Le dosage par ICP ne permet pas de faire la différence entre le calcium libre et le calcium sous forme de complexe avec le polyacrylate. Pour séparer le signal des ions calcium

libres de celui des ions calcium sous forme de complexe, un dosage à l'aide d'une électrode sélective de calcium a donc été réalisé. La **Figure IV.5** présente les résultats obtenus sur les mêmes solutions qui ont déjà fait l'objet d'un dosage par ICP.

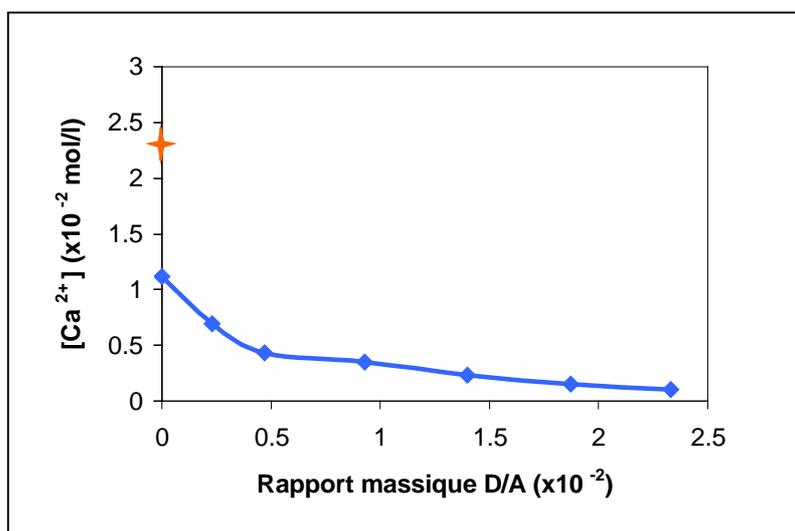


Figure IV.5 : Concentration en ions calcium Ca^{2+} , mesurée à l'aide d'une électrode sélective, en fonction du rapport massique de polyacrylate de sodium sur l'argile pour un mélange de kaolin KF (15g) dans une solution de chaux saturée (30ml). (✦ Représente la concentration initiale en calcium de la solution de chaux saturée).

La concentration des ions calcium libres dans les surnageants diminue progressivement lorsque le rapport massique de polyacrylate sur argile augmente. Cette diminution de calcium libre dans le surnageant s'explique par le piégeage par précipitation puis complexation des ions calcium par les groupements carboxyliques du polyacrylate. L'augmentation de la concentration en calcium constatée sur la **Figure IV.4** serait donc le fait des ions calcium complexés par le polyacrylate. Ces complexes formés, détectés par ICP, seraient neutres et donc incapables de se fixer par la suite sur la surface négative de l'argile [12].

En conclusion, le polyacrylate de sodium interagit avec les ions calcium (précipitation et complexation). De plus, il ne peut pas s'adsorber sur la surface négative des plaquettes argileuses pour empêcher le piégeage des ions calcium. Cet additif sera donc abandonné pour le reste de l'étude et l'accent sera davantage mis sur les deux autres additifs qui n'interagissent pas avec les ions calcium.

IV.2.2 Cas du CTAC

Le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) du fait de sa charge positive n'interagit pas avec les ions calcium comme il a été déjà constaté dans la solution de chaux saturée en absence d'argile. Il est donc intéressant d'étudier son comportement dans la solution de chaux saturée en présence d'argile. La **Figure IV.6** présente l'évolution de la concentration en calcium et hydroxyle du surnageant en fonction du rapport massique de CTAC sur argile (D/A) pour chacune des argiles. Les résultats obtenus révèlent une augmentation de la concentration des ions calcium dans le surnageant au fur et à mesure que le rapport de CTAC sur argile augmente. En revanche, la concentration en ions hydroxyle reste constante quelle que soit la teneur de CTAC utilisée. En l'absence de CTAC, le kaolin KF piège presque la moitié d'ions calcium alors que l'illite et la montmorillonite piègent presque la totalité. Mais le CTAC semble empêcher ce piégeage en se substituant aux ions calcium à la surface des plaquettes argileuses. Si tel est le cas, il devrait y avoir une relation de proportionnalité entre la quantité d'ions calcium restant en solution et celle de CTAC introduite dans la suspension.

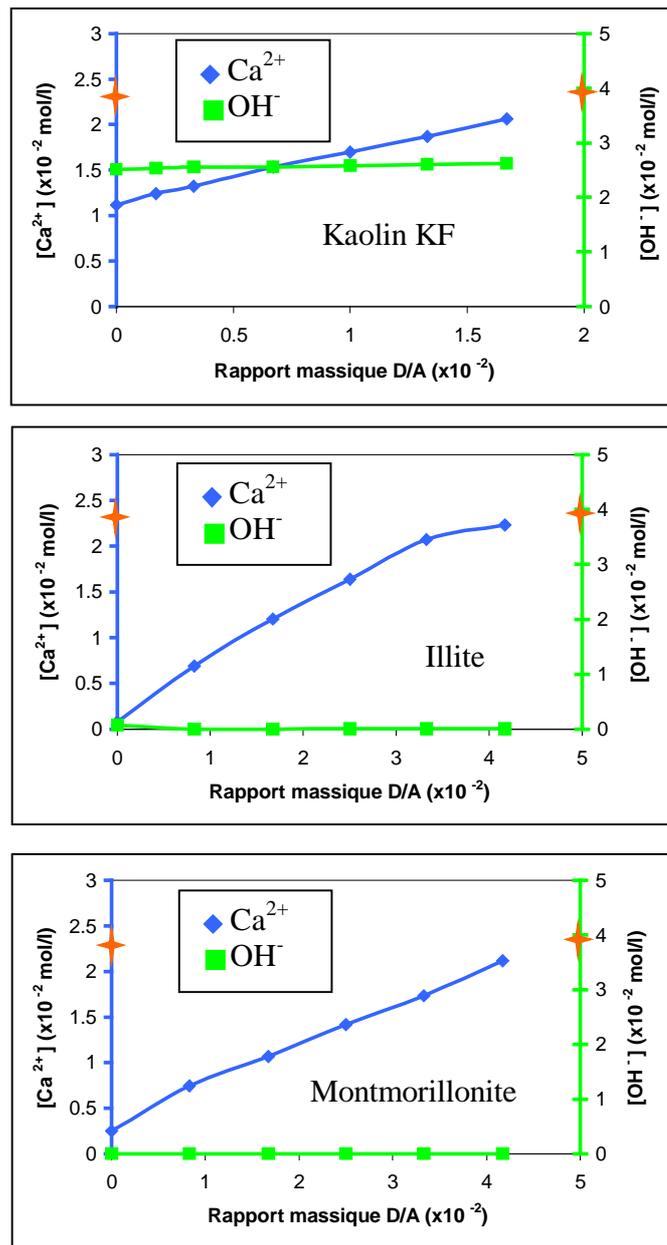


Figure IV.6 : Concentrations en calcium (dosage ICP) et en hydroxyle (déduites des mesures pH) en fonction du rapport massique de CTAC sur l'argile pour un mélange de 15g d'argile dans 30ml de solution de chaux saturée. (✦ Représentent les concentrations initiales en calcium et hydroxyle dans la solution de chaux saturée).

La **Figure IV.7** présente l'évolution de la quantité de calcium en solution en fonction de celle de CTAC ajoutée pour chaque argile. Les résultats obtenus révèlent une relation quasi linéaire avec un facteur de corrélation R^2 proche de 1 entre la quantité de calcium en solution et la quantité de CTAC introduite pour chaque argile. Pour l'illite et le kaolin, les points obtenus s'alignent sur une droite de coefficient directeur compris entre 2,8 et 2,9. Cette valeur laisse penser qu'il faudrait utiliser environ 3 moles de CTAC pour remplacer une mole de

calcium. La droite correspondant à la montmorillonite a un coefficient directeur égal à 3,6 environ. Ceci suggère que pour cette argile, environ 4 moles de CTAC sont nécessaires pour remplacer une mole de calcium. Cette quantité de CTAC, plus élevée pour la montmorillonite, pourrait s'expliquer par la différence au niveau de la distance interfeuillets entre ces argiles. En effet, les feuillets de kaolin KF sont liés par des ponts hydrogène quand ceux de l'illite sont liés par des cations non hydratés contribuant ainsi à rigidifier l'ensemble. En revanche, dans la montmorillonite, les feuillets sont liés entre eux par des cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire et facilement échangeables. Cela pourrait permettre aux molécules de CTAC de s'introduire à la place des cations interfoliaires hydratés, sans changer la structure cristalline [1]. Selon la teneur en solution et la longueur de la chaîne carbonée, les molécules de CTAC pourraient former des monocouches, des bicouches ou des micelles trimoléculaires pour le kaolin KF et l'illite ou tétramoléculaires pour la montmorillonite afin de se substituer aux ions calcium [13][14].

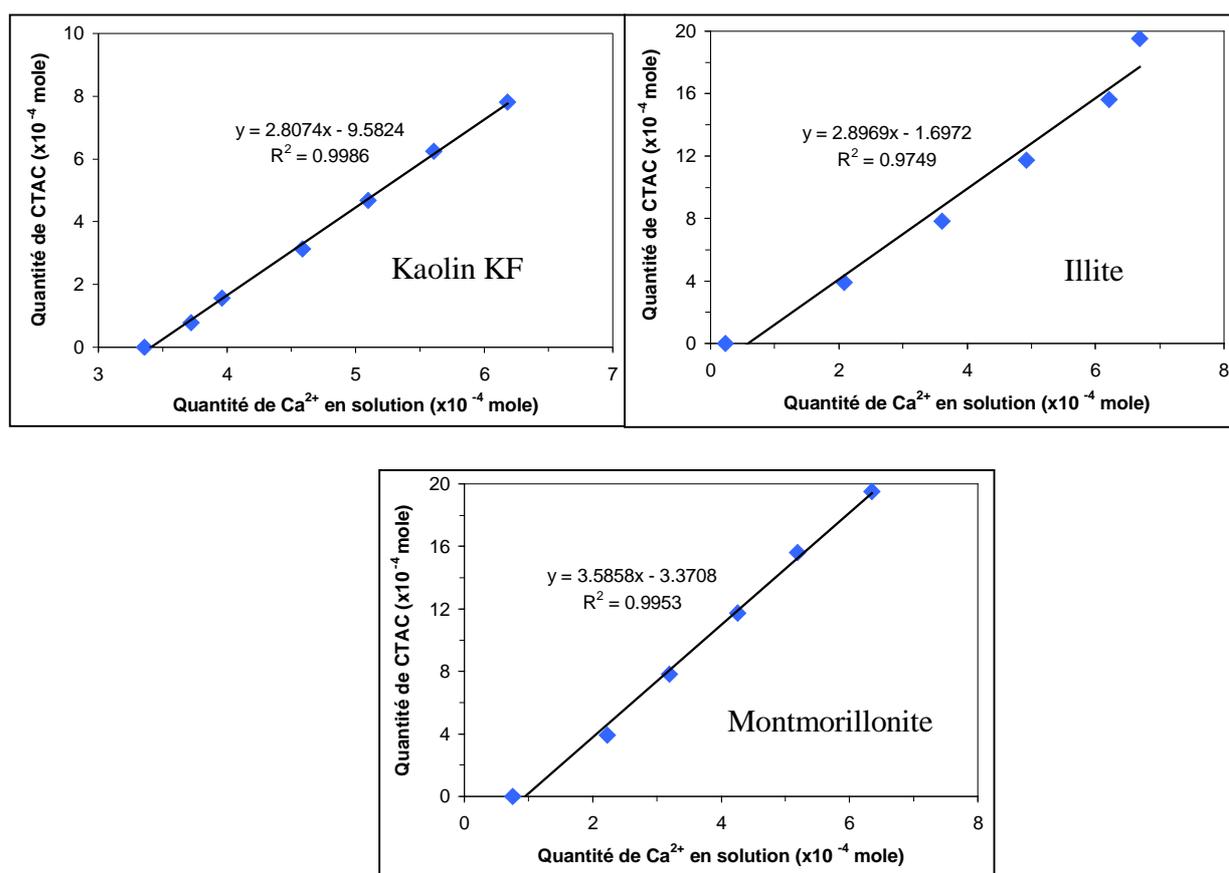


Figure IV.7 : Rapport entre la quantité de CTAC introduit et la quantité de Ca²⁺ en solution

Afin de vérifier si le CTAC, en plus de sa capacité à se substituer aux ions calcium, pourrait désorber les ions calcium une fois que ceux-ci auraient été piégés par l'argile, nous avons changé l'ordre d'introduction du CTAC. Le CTAC est alors introduit après que l'argile ait été en contact avec la solution de chaux saturée. La **Figure IV.8** présente l'évolution des concentrations en calcium et hydroxyle du surnageant en fonction du rapport massique de CTAC sur argile (D/A) pour chacune des argiles.

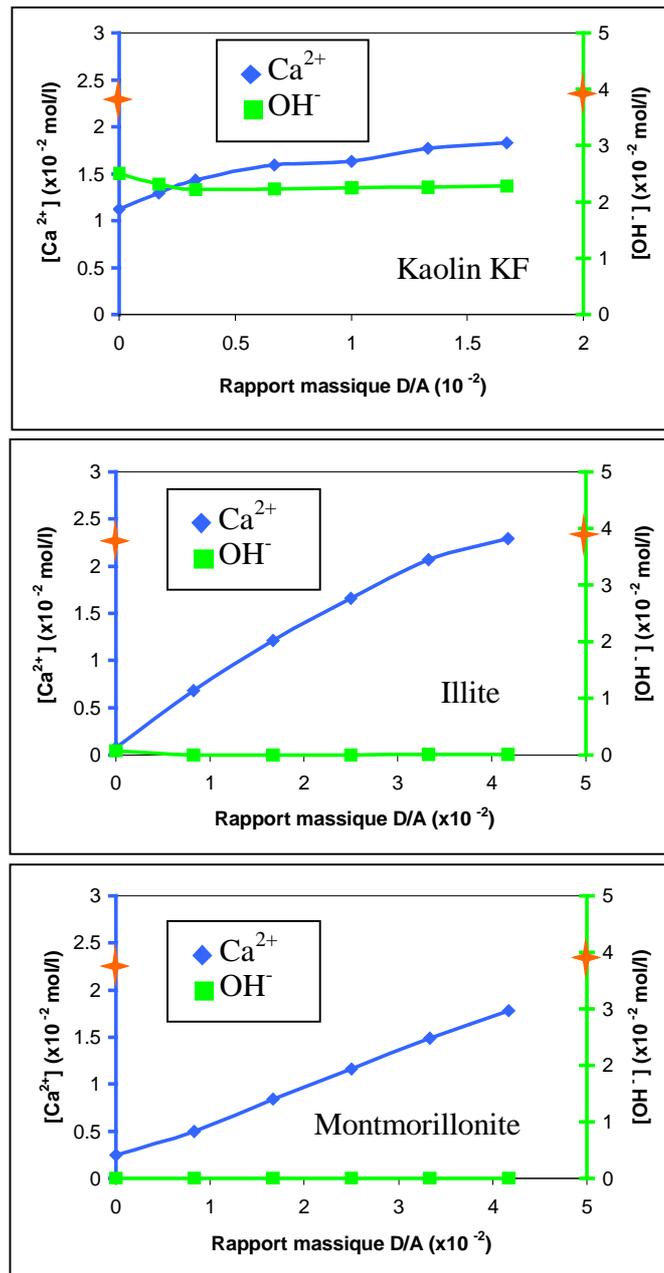


Figure IV.8 : Concentrations en calcium (dosage ICP) et en hydroxyle (déduites des mesures pH) en fonction du rapport massique de CTAC sur l'argile. (Introduction de CTAC après contact entre 15g d'argile et 30 ml de solution de chaux saturée, \star représentent les concentrations initiales en calcium et hydroxyle dans la solution de chaux saturée).

Les résultats obtenus sont dans l'ensemble similaires quel que soit l'ordre d'introduction des espèces. La concentration en ions calcium dans le surnageant augmente avec le rapport massique de CTAC sur l'argile et la concentration en ions hydroxyle reste constante. Ces résultats suggèrent que le CTAC, en plus de pouvoir se substituer aux ions calcium dans le complexe avec OH^- fixé sur les surfaces, permet de désorber efficacement ce complexe de la surface de l'argile une fois que celui-ci y est piégé.

IV.2.3 Cas du PCP 27

La **Figure IV.6** présente l'évolution de la concentration des ions calcium et hydroxyle du surnageant en fonction du rapport massique de PCP 27 sur argile (D/A) pour chacune des argiles. Les concentrations en ions calcium et hydroxyle ne varient pratiquement pas dans le surnageant malgré l'augmentation de la quantité de PCP 27. Le PCP 27 ne peut donc pas se substituer aux ions hydroxyle à la surface des plaquettes argileuses malgré sa charge négative. La quantité d'ions calcium et d'ions hydroxyle reste la même dans le surnageant indépendamment de la présence ou pas de PCP 27 dans la suspension argile-solution de chaux saturée. Cela suggère que le PCP 27 n'a aucun effet sur le piégeage des espèces chimiques par les argiles. Il se comporte comme un additif indifférent. Face à cette situation, il n'a pas été jugé nécessaire de changer la séquence d'introduction de l'additif.

En conclusion, des trois additifs utilisés, seul le CTAC, qui est un additif cationique, est efficace pour empêcher le piégeage ou favoriser la désorption des ions calcium à la surface des plaquettes argileuses.

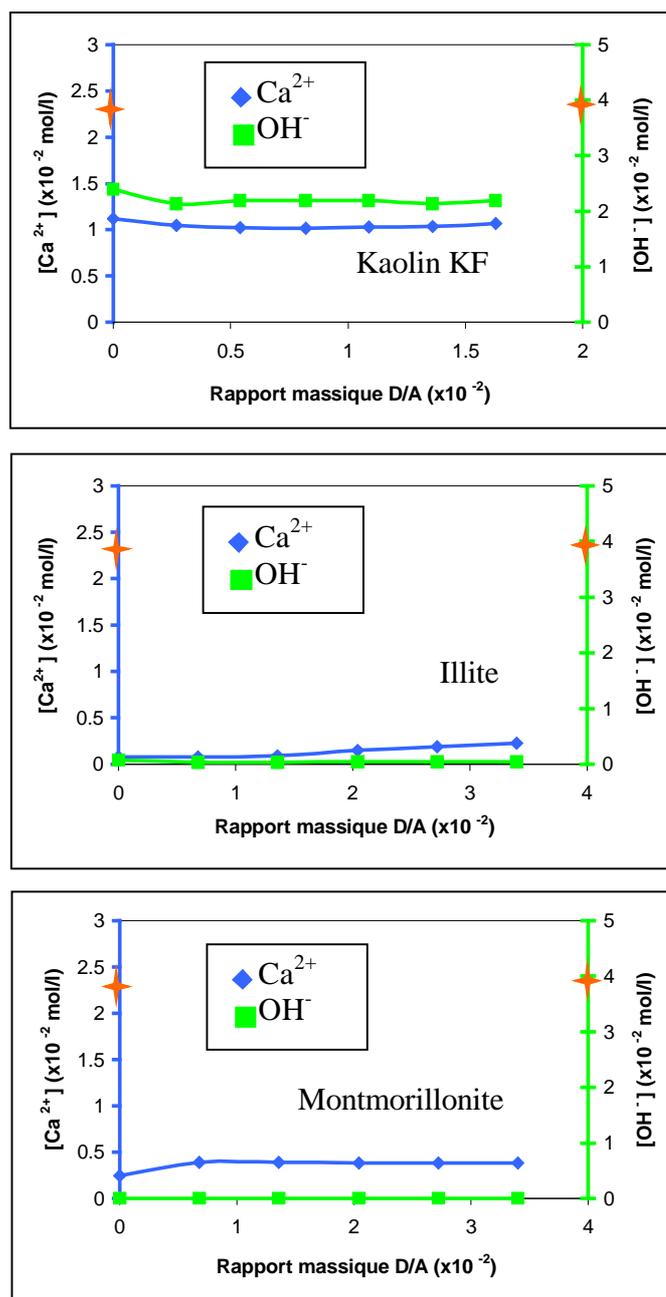


Figure IV.9 : Concentrations en calcium (dosage ICP) et en hydroxyle (déduites des mesures pH) en fonction du rapport massique de PCP 27 sur l'argile pour un mélange de 15g d'argile dans 30 ml de solution de chaux saturée. (★ Représentent les concentrations initiales en calcium et hydroxyle dans la solution de chaux saturée).

IV.3 Influence des additifs sur le comportement rhéologique

Après avoir étudié les interactions entre les additifs et les espèces chimiques de la solution d'hydroxyde de calcium en présence ou pas d'argile, intéressons-nous maintenant à leur efficacité sur le comportement rhéologique des argiles. Cette étude concernera davantage

les additifs CTAC et PCP 27 qui ne piègent pas les ions Ca^{2+} et OH^- . Pour ce faire, 30g d'argile sont introduits dans 35g de solution pour le kaolin KF et la montmorillonite et dans 25g de solution pour l'illite. Chacune de ces solutions contient différentes quantités d'additif. Ces différents pourcentages volumiques d'argile ont été choisis afin d'avoir des suspensions dont le taux de chargement est proche de celui du milieu cimentaire. De plus, les contraintes seuils, initialement élevées, devraient permettre de mieux apprécier l'influence des additifs. Après 90 secondes de malaxage, la quantité d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nécessaire pour saturer chacune des argiles est ajoutée à la suspension avant un autre cycle de 90 secondes de malaxage. Les quantités d'hydroxyde de calcium utilisées pour 30g de solide sont de 0,49g, 2,01g et 5,61g respectivement pour le kaolin KF, pour l'illite et pour la montmorillonite. Les mesures rhéologiques ont été réalisées selon le mode opératoire décrit au chapitre II (§ **II.5.3.3**). Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la contrainte seuil en fonction du taux d'additif pour chaque argile. L'objectif est d'avoir un seuil de cisaillement nul.

IV.3.1 Cas du CTAC

La **Figure IV.10** présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction du taux de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) ajouté pour chaque argile. Pour des contraintes seuils initialement élevées, comme c'est le cas des suspensions de kaolinite et de montmorillonite, un ajout d'une faible quantité CTAC provoque, dans un premier temps, un renforcement des interactions attractives entre les différentes plaquettes. Ceci contribue à faire augmenter les valeurs de contrainte seuil. Ensuite, lorsque la quantité de CTAC augmente dans la suspension, les valeurs de contrainte seuil diminuent, ce qui est synonyme d'une fluidification. Dans le cas de l'illite où les valeurs de contrainte seuil sont initialement très faibles à cause de l'effet fluidifiant du calcium dans ce type de suspension, l'ajout de CTAC entraîne l'augmentation des interactions attractives entre les plaquettes.

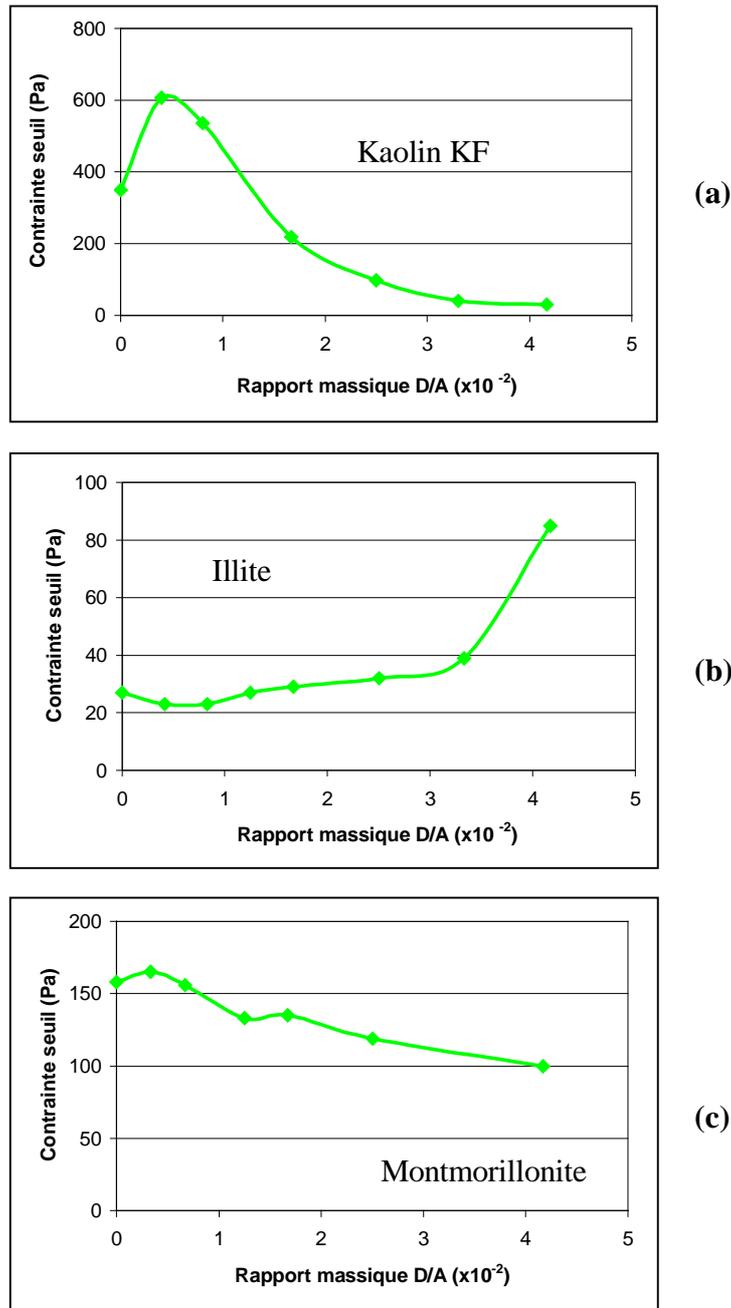


Figure IV.10 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du taux de CTAC ajouté pour chaque argile ((a) : 30g de kaolin KF, 0,49g de Ca(OH)_2 , 35g de solution ; (b) : 30g d’illite, 2,01g de Ca(OH)_2 , 25g de solution ; (c) : 30g de montmorillonite, 5,61g de Ca(OH)_2 , 35g de solution)

Le mécanisme d’interaction des molécules de CTAC avec des particules de kaolinite peut être résumé par la **Figure IV.11**. La présence d’additif CTAC dans les suspensions entraîne le piégeage des cations CTA^+ en lieu et place des ions calcium à la surface des plaquettes. Pour de faibles quantités d’additif, les cations de CTA^+ s’adsorbent de façon inhomogène à la surface argileuse et les chaînes carbonées s’interpénètrent, ce qui

contribuerait à limiter le mouvement des plaquettes. Pour de fortes quantités de CTAC introduites, une adsorption homogène est favorisée et les contre-ions chlorure provoqueraient la destruction de ces interactions attractives entre les plaquettes. La fluidification des suspensions observée pour des quantités importantes de CTAC dans le cas du kaolin KF serait donc directement liée à l'augmentation de l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les doubles couches électriques des particules. Dans le cas de la montmorillonite, les mêmes phénomènes sont observés avec toutefois, une très légère agglomération des suspensions pour de faibles quantités de CTAC introduites. Cela peut s'expliquer par des contraintes seuils de départ relativement moins importantes que celles observées dans le cas de la kaolinite. Les suspensions d'illite étant déjà fluides, l'ajout de CTAC ne peut que contribuer au rapprochement entre les plaquettes. Cet additif n'est donc pas efficace pour la dispersion des suspensions à base d'argile dans le milieu basique.

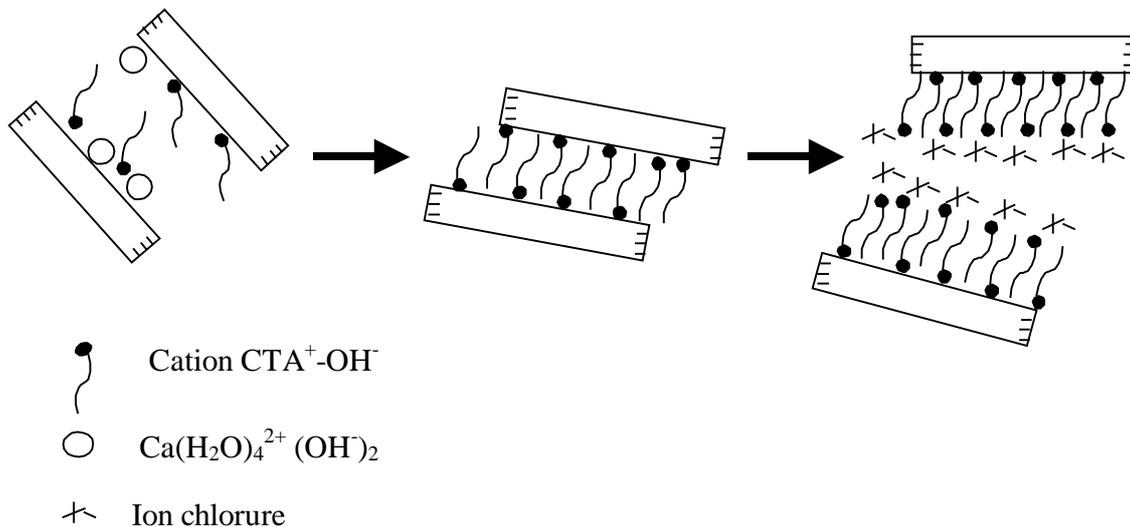


Figure IV.11 : Mécanisme d'interaction entre des plaquettes de kaolinite lors de l'augmentation de la quantité de CTAC [15]

IV.3.2 Cas du PCP 27

La **Figure IV.12** présente l'évolution de la contrainte seuil en fonction du taux de PCP 27 ajouté pour chaque argile. Les valeurs de la contrainte seuil diminuent lorsque la quantité de PCP 27 ajouté augmente pour toutes les argiles. Les suspensions de kaolinite, fortement agglomérées lorsqu'elles sont réalisées sans additif, sont très sensibles à l'ajout de faibles quantités de PCP 27. En effet, pour un rapport de PCP 27 sur kaolin KF égal à 0,41%, la contrainte seuil s'annule alors qu'il en faut beaucoup plus dans les suspensions d'illite et de

montmorillonite pour atteindre des contraintes seuils plus faibles. Cette fluidification des suspensions n'est pas le fait d'une complexation des ions coagulants Ca^{2+} .

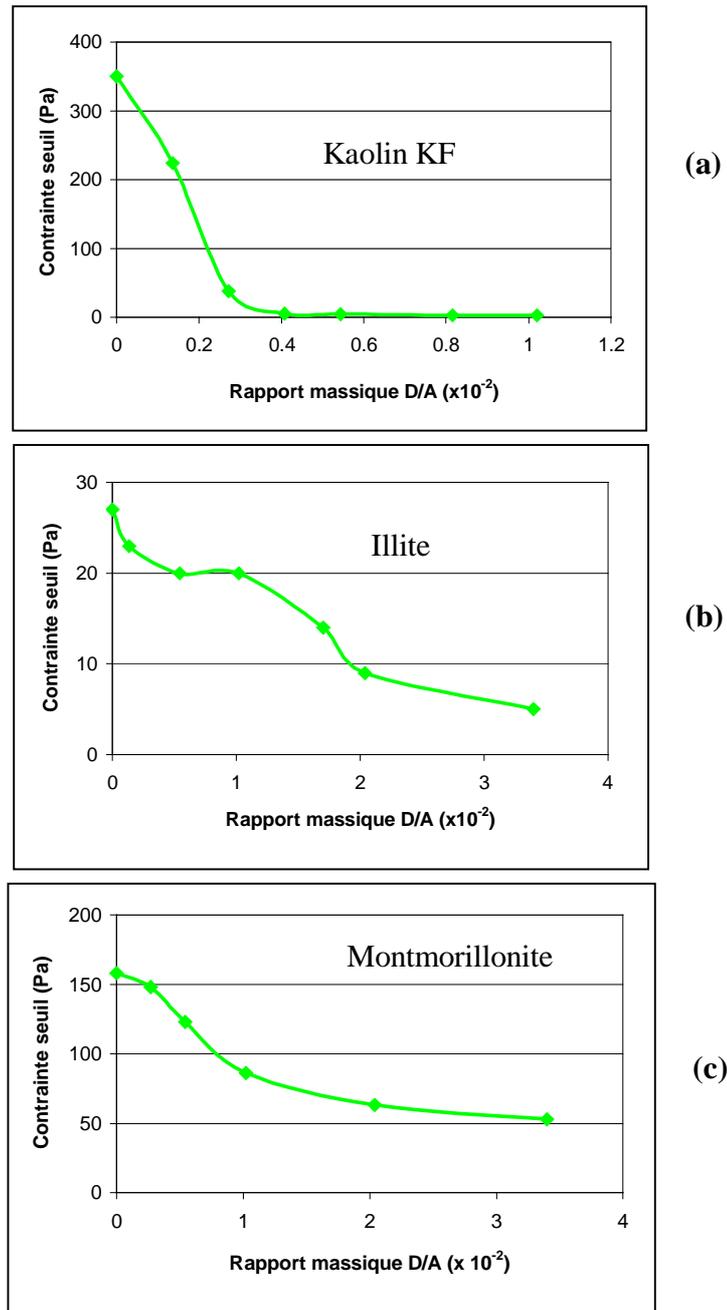


Figure IV.12 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du taux de PCP 27 ajouté pour chaque argile ((a) : 30g de kaolin KF, 0,49g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 35g de solution ; (b) : 30g d'illite, 2,01g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 25g de solution ; (c) : 30g de montmorillonite, 5,61g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 35g de solution)

En effet, le PCP 27, bien qu'étant une macromolécule anionique, n'interagit pas avec les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- . L'adsorption de cette macromolécule se ferait à partir des têtes ioniques négatives par l'intermédiaire des ions calcium adsorbés. La fluidification des

suspensions résulterait d'un encombrement électrostatique entre les plaquettes argileuses qui empêcherait ainsi les interactions attractives et favoriseraient la fluidification sous l'influence du malaxage. Cet additif est également un réducteur d'eau très efficace, ce qui assure un meilleur mouillage des particules d'argile. La montmorillonite étant une argile gonflante, il faut une plus grande quantité de PCP 27 pour observer un taux de cisaillement nul et une consistance assez fluide.

IV.4 Conclusion

Trois additifs sous forme liquide, le chlorure de cetyltriméthylammonium, le polyacrylate de sodium et le polyacrylate polyox à base polyméthacrylique estérifié à 40% en masse de polyéthylène glycol ont été testés. Le polyacrylate de sodium interagit avec les ions calcium et hydroxyle en formant un précipité tant que le rapport molaire Ca^{2+} /monomère est supérieur ou égal à 0,31 en solution. Pour des quantités de polyacrylate de sodium importantes (ce qui équivaut à un rapport molaire Ca^{2+} /monomère inférieur à 0,31), le précipité disparaît pour faire place à un complexe et cela du fait de l'augmentation de la force ionique. Le polyacrylate polyox à base polyméthacrylique estérifié à 40% en masse de polyéthylène glycol (PCP 27) n'interagit pas avec les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- mais n'empêche pas leur piégeage par les argiles. En revanche, il favorise la fluidification des suspensions en milieu basique riche en calcium. Son efficacité est très élevée dans les suspensions à base de kaolinite contrairement aux suspensions à base d'illite et de montmorillonite. Le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) n'interagit pas avec les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- . De plus, il empêche le piégeage des ions calcium par les argiles et favorise leur désorption lorsque ceux-ci sont déjà piégés. En revanche, il a un effet coagulant dans les suspensions à base d'argile. Toutefois, pour de fortes quantités de CTAC, l'adsorption d'anions Cl^- détruit les interactions et favorise les forces de répulsion. Un mélange des deux additifs PCP 27 et CTAC dans des proportions à définir serait une voie à explorer pour empêcher à la fois le piégeage des espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- et l'agglomération des particules dans les suspensions à base d'argile.

IV.5 Références bibliographiques

- [1] Lagaly G., "Smectite clays as ionic macromolecules", dans "Developments in Ionic polymers", Elsevier Science Publication Co., Vol. 2, pp. 77-140, London, 1986.
- [2] Chen G., Han B. et Yan H., "Interaction of cationic surfactants with iron and sodium montmorillonite suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 201, pp. 158-163, 1998.
- [3] Johnson S. B., Drummond C. J., Scales P. J. et Nishimura S., "Electrical double layer properties of hexadecyltrimethylammonium chloride surfaces in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 103, pp. 195-206, 1995.
- [4] Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H. et Thomas R. K., "Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286, pp. 755-760, 2005.
- [5] Davies J. et Binner J. G. P., "The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 1539-1553, 2000.
- [6] Briscoe B. J., Khan A. U. et Luckham P. F., "Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, pp. 2141-2147, 1998.
- [7] Sternius P., Järnström L. et Rigdahl M., "Aggregation in concentrated kaolin suspensions stabilized by polyacrylate", *Colloids and Surfaces*, Vol. 51, pp. 219-238, 1990.
- [8] Pettersson A., Marino G., Pursiheimo A. et Rosenholm J. B., "Electrosteric stabilization of Al_2O_3 , ZrO_2 and 3Y-ZrO_2 suspensions : Effects of dissociation and type of polyelectrolyte", *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 228, pp. 73-81, 2000.
- [9] Geffroy C., Persello J., Foissy A, Lixon P., Tournilhac F. et Cabane B., "Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 162, pp. 107-121, 2000.

- [10] De Stefano C., Gianguzza A., Piazzese D. et Sammartano S., "Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions", *Talanta*, Vol. 61, pp. 181-194, 2003.
- [11] Järnström L. et Sternius P., "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite : salt effects and competitive adsorption", *Colloids and Surfaces*, Vol. 50, pp. 47-73, 1990.
- [12] Dupont L., Foissy A., Mercier R. et Mottet B., "Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina", *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 161, pp. 455-464, 1993.
- [13] Johnson S. B., Drummond C. J., Scales P. J. et Nishimura S., "Electrical double layer properties of hexadecyltrimethylammonium chloride surfaces in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 103, pp. 195-206, 1995.
- [14] Kudryashov E., Kapustina T., Morrissey S., Buckin V. et Dawson K., "The compressibility of alkyltrimethylammonium bromide micelles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 203, pp. 59-68, 1998.
- [15] Lagaly G., "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions", *Applied Clay Science*, Vol. 4, pp. 105-123, 1989.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était, d'une part, d'étudier les mécanismes d'interaction aux interfaces entre les plaquettes argileuses et les ions calcium, et d'autre part, d'identifier les différents comportements rhéologiques des suspensions à base d'argile dans un milieu basique riche en calcium. La finalité de cette démarche est d'essayer de corrélérer le comportement des particules en solution (charge des surfaces) à la rhéologie des suspensions. Pour ce faire, trois types d'argile et une source fixe (solution de chaux saturée) ou variable (eau osmosée avec des grains d'hydroxyde de calcium) d'ions calcium et d'hydroxyle ont été utilisés.

Les argiles utilisées ont été les suivantes : un kaolin industriel nommé KF, constitué d'environ 85% en masse de kaolinite bien cristallisée, de 10% de quartz et des traces de mica, une illite composée de 70% à 87% en masse d'illite et une montmorillonite contenant entre 67% et 76% en masse de montmorillonite. En plus de ces trois principales argiles, trois autres argiles ont également été testées. Il s'agit des kaolins Kga-1b et Kga-2, très purs, contenant respectivement 96% en masse de kaolinite bien cristallisée, 97% en masse de kaolinite mal cristallisée et d'un kaolin industriel nommé AGS constitué de 83 à 87% en masse de kaolinite.

L'adsorption, suivie in situ par spectrométrie infrarouge, d'une molécule basique sonde telle que la pyridine, a révélé deux types d'acidité sur les faces latérales des argiles : acidité de Lewis et acidité de Brønsted. Les sites acides de Lewis sont en concentration plus importante quelle que soit la température de pré-traitement des argiles et d'évacuation de la pyridine en excès.

Les mesures de pH ont permis de montrer que les suspensions d'argiles de type kaolinitique développent un pH acide tandis que celles d'illite et de montmorillonite, conduisent à un pH faiblement basique. La suspension de kaolin KF, riche en illite, a également un pH faiblement basique. Du fait du caractère faiblement basique ou acide de leurs différentes surfaces, toutes les argiles piègent simultanément les cations Ca^{2+} et les anions OH^- en solution basique riche en calcium. Le piégeage des cations Ca^{2+} par les argiles est important lorsque la basicité de la suspension est élevée et que la surface spécifique de l'argile est grande. Les courbes de saturation en calcium et hydroxyle des plaquettes argileuses révèlent qu'il est nécessaire de prendre en compte les surfaces basales dans les phénomènes d'interaction entre l'argile et les ions en solution. En effet, la quantité de sites

d'adsorption disponible sur les faces latérales, déterminée par spectrométrie infrarouge, est largement inférieure à celle de cations calcium adsorbée par l'argile pour atteindre la saturation.

Ces interactions, différentes selon la nature de l'argile, influencent le comportement rhéologique des suspensions denses de particules en milieu basique riche en calcium. Le calcium se révèle être ainsi un coagulant pour le kaolin KF et un fluidifiant pour l'illite lorsque toutes les surfaces des plaquettes sont recouvertes d'hydroxyde de calcium. Le cas de la montmorillonite est plus complexe à cause des phénomènes d'échange interfoliaire et de gonflement.

Dans le but d'assurer la disponibilité des ions calcium pour la formation d'hydrates dans les mélanges ciment-argile, des additifs ont été testés. Le polyacrylate de sodium interagit (précipitation puis complexation) avec les ions calcium et hydroxyle en solution. Le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) n'interagit pas avec les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- . Il empêche le piégeage des ions calcium par les argiles et favorise leur désorption lorsque ceux-ci sont déjà piégés. En revanche, en faible quantité, il a un effet coagulant dans les suspensions à base d'argile. Le polyacrylate polyox à base de polyméthacrylate estérifié à 40% en masse de polyéthylène glycol (PCP 27) n'interagit pas avec les espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- et n'empêche pas leur piégeage par les argiles. En revanche, il favorise la fluidification des suspensions en milieu basique riche en calcium. C'est un dispersant efficace surtout dans les suspensions à base de kaolinite contrairement aux suspensions à base d'illite et de montmorillonite. Un mélange des deux additifs PCP 27 et CTAC dans des proportions qui restent à définir serait une voie à explorer pour empêcher à la fois le piégeage des espèces chimiques Ca^{2+} et OH^- et l'agglomération des particules dans les suspensions à base d'argile.

D'un point de vue fondamental, ce travail a mis en exergue le rôle des surfaces basales dans les phénomènes d'adsorption des ions par les argiles. L'approche de Brönsted et également la description de Lewis ont permis d'expliquer ces phénomènes. Toutefois, des zones d'ombre concernant le comportement de la surface basale alumineuse dans le cas des kaolinites existent et mériteraient des éclaircissements dans une étude ultérieure. En conclusion, cette thèse a ouvert des perspectives intéressantes en termes de compréhension des mécanismes d'interaction entre les ions en solution et les argiles, du fait de leur présence sur les granulats ou de leur utilisation comme charge destinée à combler la porosité ouverte des bétons.

ANNEXES

Annexes

Annexe 1 : Mélange ciment-argile

Afin de déterminer le comportement d'argiles vis-à-vis de l'hydratation de la pâte de ciment, des mélanges ciment-argile ont été préparés. La préparation des pâtes a été réalisée selon la norme NF EN 196-3. Le ciment, l'eau, l'argile et l'appareillage utilisés pour préparer les pâtes sont conservés à une température de 20°C. L'eau de gâchage est de l'eau osmosée. Le malaxeur est un robot ménager Kenwood. Le mélange d'eau et de ciment (ou ciment + argile) est gâché avec un rapport massique eau/solide (E/S) de 0,38. Le malaxage est scindé en plusieurs étapes :

- a) mélange pendant 90 secondes à vitesse lente ;
- b) arrêt de la machine pendant 30 secondes, raclage des parois du bol de malaxeur ;
- c) mélange pendant 90 secondes à vitesse rapide ;
- d) raclage manuel avant de couler la pâte dans le moule.

Le ciment utilisé est un ciment Portland artificiel (CPA-CEMI) de classe 52,5 R. Différents types d'argile ont été utilisés (kaolin, illite et montmorillonite). L'argile de $\phi \leq 100$ μm est introduite en substitution partielle dans le ciment. Ensuite, les temps de prise (début et fin) sont déterminés.

Détermination du temps de prise

Mise en oeuvre

La détermination du début de prise se fait avec l'appareil de Vicat. Cet appareil est composé d'une partie mobile pesant 300 g équipée d'une aiguille de 1,13 mm et d'un support fixe (**Figure 1**). La suspension à base de ciment est coulée dans un moule tronconique placé sur une plaque de verre. Pour la mesure du temps de début de prise, l'aiguille est amenée à la surface de l'échantillon et relâchée sans vitesse initiale. La partie mobile permet ainsi la pénétration verticale de l'aiguille dans la suspension. Le temps séparant l'instant zéro (mise en

contact de l'eau et du ciment) et le temps où la distance entre l'aiguille et le fond du moule est de 4 ± 1 mm, est choisi comme étant le temps de début de prise du ciment à 5 minutes près. Pour la détermination du temps de fin de prise, le moule contenant l'échantillon est retourné de façon que les essais soient faits sur la face du moule préalablement en contact avec la plaque de verre. Le temps de fin de prise est celui au bout duquel l'aiguille munie maintenant d'un accessoire annulaire ne s'enfonce plus que de 0,5 mm (norme NF EN 196-3).

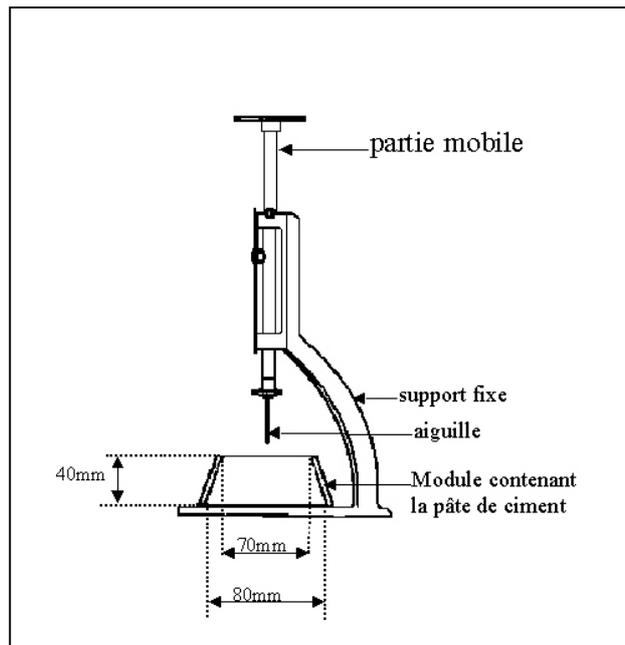


Figure 1 : Appareil de Vicat

Résultats

Le **Tableau 1** présente les valeurs du temps de prise des pâtes de ciment avec ou sans argile. Les résultats obtenus révèlent une accélération du temps de prise, lorsque l'argile est en substitution partielle dans le ciment. Cette accélération est très marquée lorsque la montmorillonite, argile gonflante, est introduite dans le ciment.

Mélange	Début de prise	Fin de prise
Ciment seul (E/S = 0,38)	3h 45 min \pm 5 min	6h 55 min \pm 5 min
Ciment + 15% de kaolin KF	3h 15 min \pm 5 min	6h 20 min \pm 5 min
Ciment + 15% d'illite	3h 07 min \pm 5 min	6h 15 min \pm 5 min
Ciment + 15% de montmorillonite	1h 50 min \pm 5 min	5h 35 min \pm 5 min

Tableau 1 : Influence de l'argile sur le temps de prise du ciment

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- les argiles, en absorbant une partie de l'eau de gâchage, réduisent celle disponible pour l'hydratation du ciment anhydre. Ceci fait que la saturation dans le milieu est vite atteinte d'où la précipitation précoce des hydrates,
- la capture des ions Ca^{2+} par l'argile accélère la dissolution des composés anhydres du ciment et empêche la formation rapide de la portlandite d'où la précipitation précoce des hydrates.

Pour vérifier ces hypothèses, deux tests ont été réalisés. Le premier consiste à saturer toutes les surfaces des plaquettes argileuses en calcium avant la substitution partielle du ciment. Le deuxième consiste à augmenter la teneur en eau disponible pour l'hydratation du ciment anhydre en augmentant le rapport eau sur solide.

En présence d'argile dont les surfaces des plaquettes sont préalablement recouvertes d'hydroxyde de calcium (**Tableau 2**), une accélération du temps de prise est observée comme précédemment. En revanche, lorsque la teneur en eau disponible pour l'hydratation du ciment anhydre augmente, un retard du temps de prise est constaté (**Tableau 3**).

Mélange	Début de prise	Fin de prise
Ciment + 15% de kaolin KF saturé de grains de chaux	3h 15 min \pm 5 min	6h 55 min \pm 5 min
Ciment + 15% d'illite saturée de grains de chaux	3h 07 min \pm 5 min	6h 50 min \pm 5 min
Ciment + 15% de montmorillonite saturée de grains de chaux	3h 05 min \pm 5 min	6h 50 min \pm 5 min

Tableau 2 : Influence de l'argile préalablement saturée en calcium sur le temps de prise

Mélange	Début de prise	Fin de prise
Ciment seul (E/S = 0,38)	3h 45 min \pm 5 min	6h 55 min \pm 5 min
Ciment seul (E/S = 0,5)	4h 45 min \pm 5 min	8h 15 min \pm 5 min

Tableau 3 : Influence de la teneur en eau sur le temps de prise

En conclusion, toutes les argiles interagissent avec le milieu cimentaire. Ces interactions, différentes selon la nature de l'argile, influencent le temps de prise. Ceci suggère que l'argile pourrait créer des sites de germination.

Annexe 2 : Caractérisation minéralogique de trois échantillons

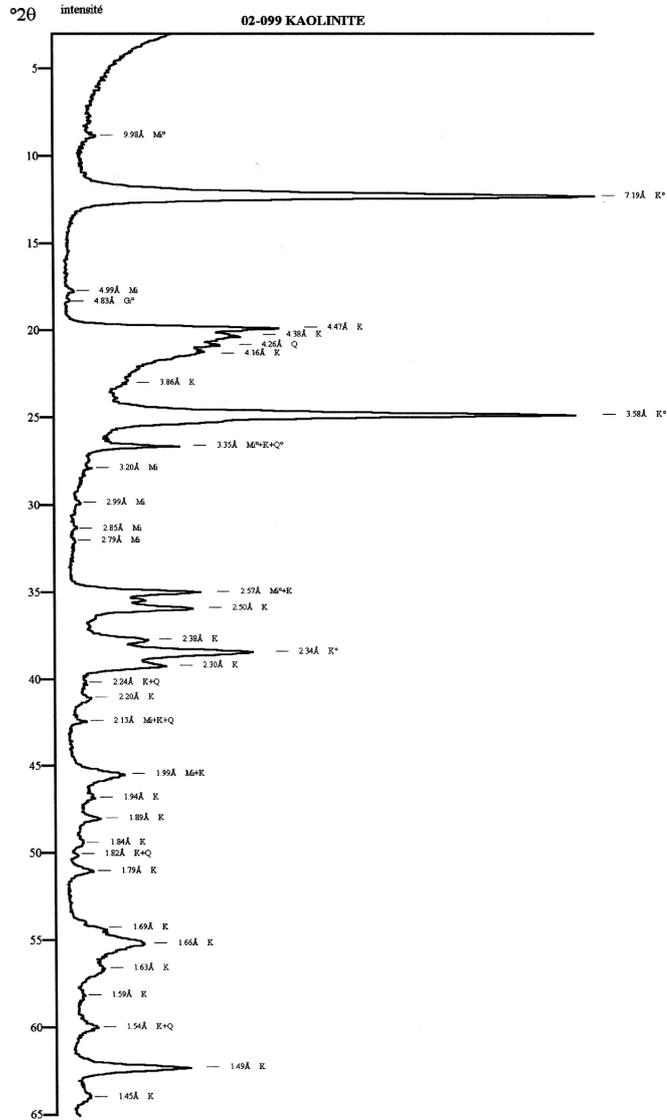
ERM 02 173 AB 273 13/36

	FICHE D'ANALYSES		Opérateur : A. Bouchet		
	Référence échantillon : Kaolin AGS			Date d'émission : 30/09/2002	
Réf. commande : e-mail de M. Jacquet Date de réception : 17/07/2002 (n°02-099) Adresse de livraison : M. Jacquet, L.C.R., Lafarge, 95 rue du Montmurier, 38291 St Quentin-Fallavier					
ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X					
Minéraux identifiés sur préparation désorientée :			Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée :		
Kaolinite, quartz, mica, gibbsite (?)			Kaolinite, mica		
Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 14.			Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 15.		
ANALYSES ERM					
CEC	1,96 méq/100 g		Calcimétrie	<1 % de carbonates	
ANALYSE CHIMIQUE			ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN %		
Opérateur : N. Bétin					
Oxydes	Résultats	Unité	Minéraux	Minimum	Maximum
SiO ₂	45,63	%	Mica+illite	1	6
Al ₂ O ₃	34,81	%	I/S R=1	-	-
MnO	0,02	%	Smectite, I/S R=0	-	-
MgO	0,13	%	Kaolinite	83	87
CaO	0,19	%	Chlorite (C/S)	-	-
Na ₂ O	0,00	%	Quartz	2	5
K ₂ O	0,52	%	Calcite	0	1
TiO ₂	2,37	%	Dolomite	-	-
Fe ₂ O ₃	1,28	%	Feldspaths K	-	-
PF 1000°C	14,12	%	Plagioclases	-	-
Total	99,06	%	Oxy-hydroxydes de fer	0	2
			TiO ₂	0	3
<p>Abréviations Mica+Ill ⇒ Mica+Illite+glaucosite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glaucosite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1 ; C/S : interstratifiés chlorite/smectite.</p>					
REMARQUES : NEANT					
<p>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</p>					

ERM Siège Social - Espace 10 - Z.I. République II - Rue Albin HALLER - 86000 POITIERS
 ERM Laboratoire - Bât Géologie- 40, Avenue du Recteur PINEAU - 86022 POITIERS CEDEX
 Tél. : (33) 05 49 46 18 11 - Fax : (33) 05 49 45 40 26 - e-mail : ERM@ERM-Poitiers.fr



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



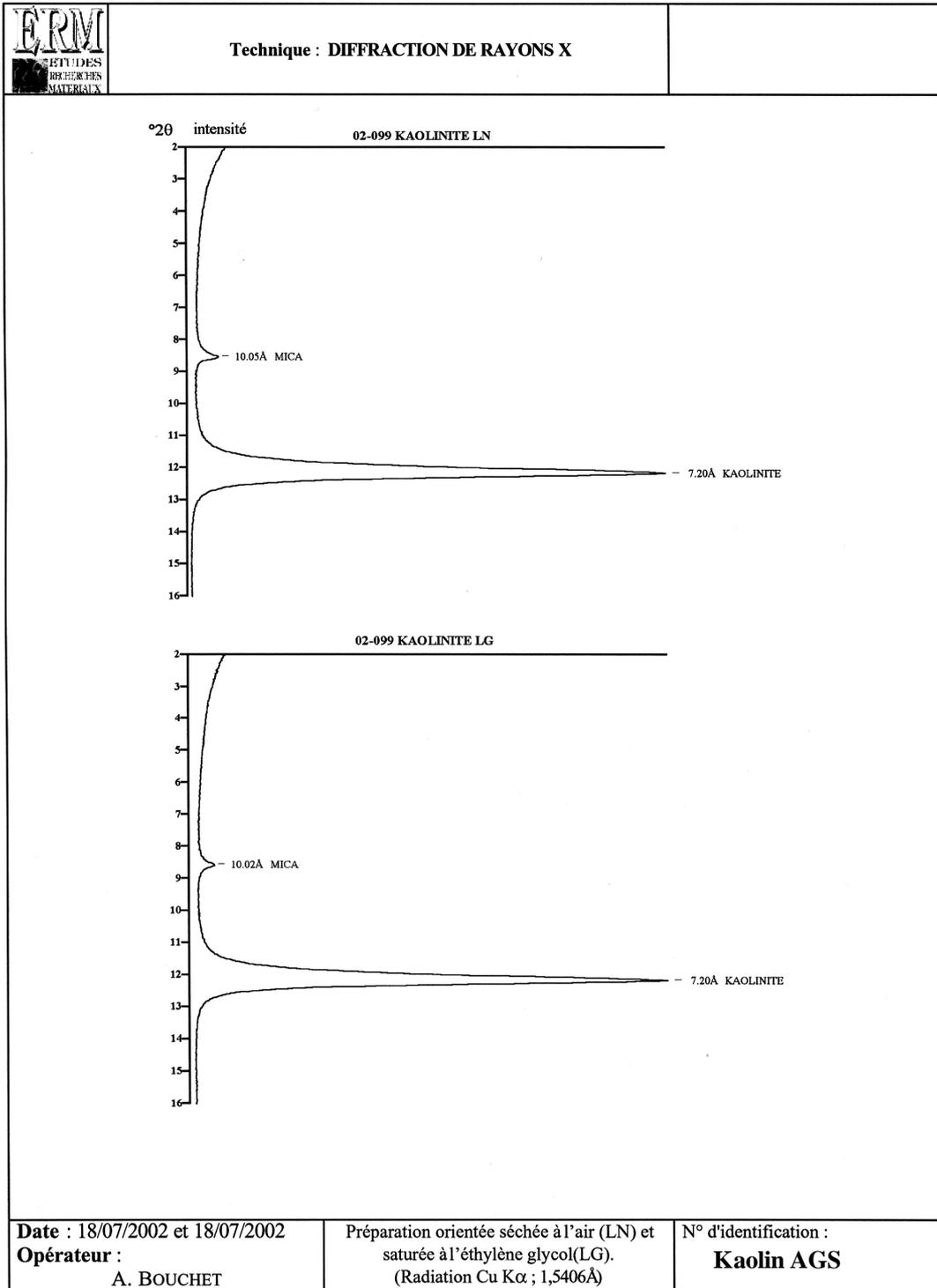
Date : 17/07/2002

Opérateur :

A. BOUCHET

Préparation désorientée
(Radiation Cu Kα ; 1,5406Å)N° d'identification :
Kaolin AGS

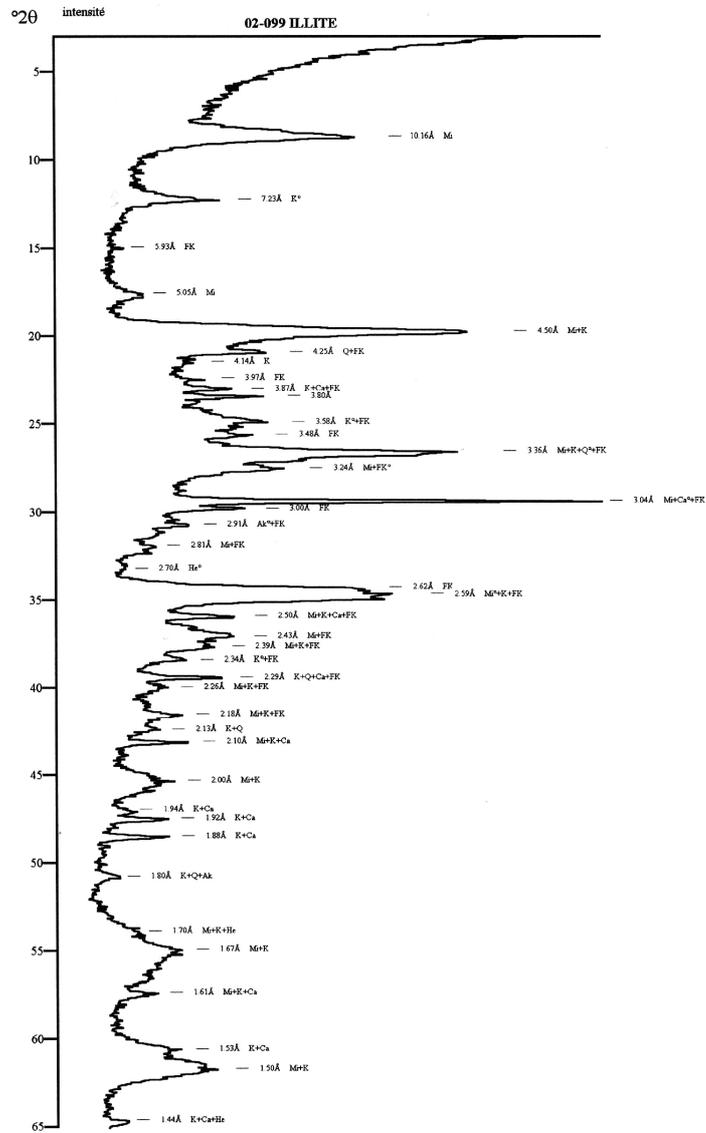
ERM Siège Social - Espace 10 - Z.I. République II - Rue Albin HALLER - 86000 POITIERS
ERM Laboratoire - Bât Géologie - 40, Avenue du Recteur PINEAU - 86022 POITIERS CEDEX
Tél. : (33) 05 49 46 18 11 - Fax : (33) 05 49 45 40 26 - e-mail : ERM@ERM-Poitiers.fr



		FICHE D'ANALYSES		Opérateur : A. Bouchet	
		Référence échantillon : Illite		Date d'émission : 30/09/2002	
Réf. commande : e-mail de M. Jacquet Date de réception : 17/07/2002 (n°02-099) Adresse de livraison : M. Jacquet, L.C.R., Lafarge, 95 rue du Montmurier, 38291 St Quentin-Fallavier					
ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X					
Minéraux identifiés sur préparation désorientée :			Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée :		
mica, kaolinite, quartz, calcite, dolomite (?), feldspaths potassiques (?)			Illite, kaolinite		
Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 18.			Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 19.		
ANALYSES ERM					
CEC	12 méq/100 g		Calcimétrie	6 % de carbonates	
ANALYSE CHIMIQUE			ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN %		
Opérateur : N. Bétin					
Oxydes	Résultats	Unité	Minéraux	Minimum	Maximum
SiO ₂	53,29	%	Mica+illite	70	87
Al ₂ O ₃	19,94	%	I/S R=1	-	-
MnO	0,06	%	Smectite, I/S R=0	-	-
MgO	3,19	%	Kaolinite	5	14
CaO	3,61	%	Chlorite (C/S)	-	-
Na ₂ O	0,00	%	Quartz	3	10
K ₂ O	4,98	%	Calcite	4	7
TiO ₂	1,34	%	Dolomite	0	2
Fe ₂ O ₃	5,77	%	Feldspaths K	0	5
PF 1000°C	9,53	%	Plagioclases	-	-
Total	101,72	%	Oxy-hydroxydes de fer	0	5
			TiO ₂	0	2
<p>Abréviations Mica+Ill ⇒ Mica+Illite+glaucinite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glaucinite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1 ; C/S : interstratifiés chlorite/smectite.</p>					
<p>REMARQUES : pic à 3.80 Å non attribué sur le diffractogramme de poudre désorientée.</p>					
<p><i>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</i></p>					



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Date : 17/07/2002

Opérateur :

A. BOUCHET

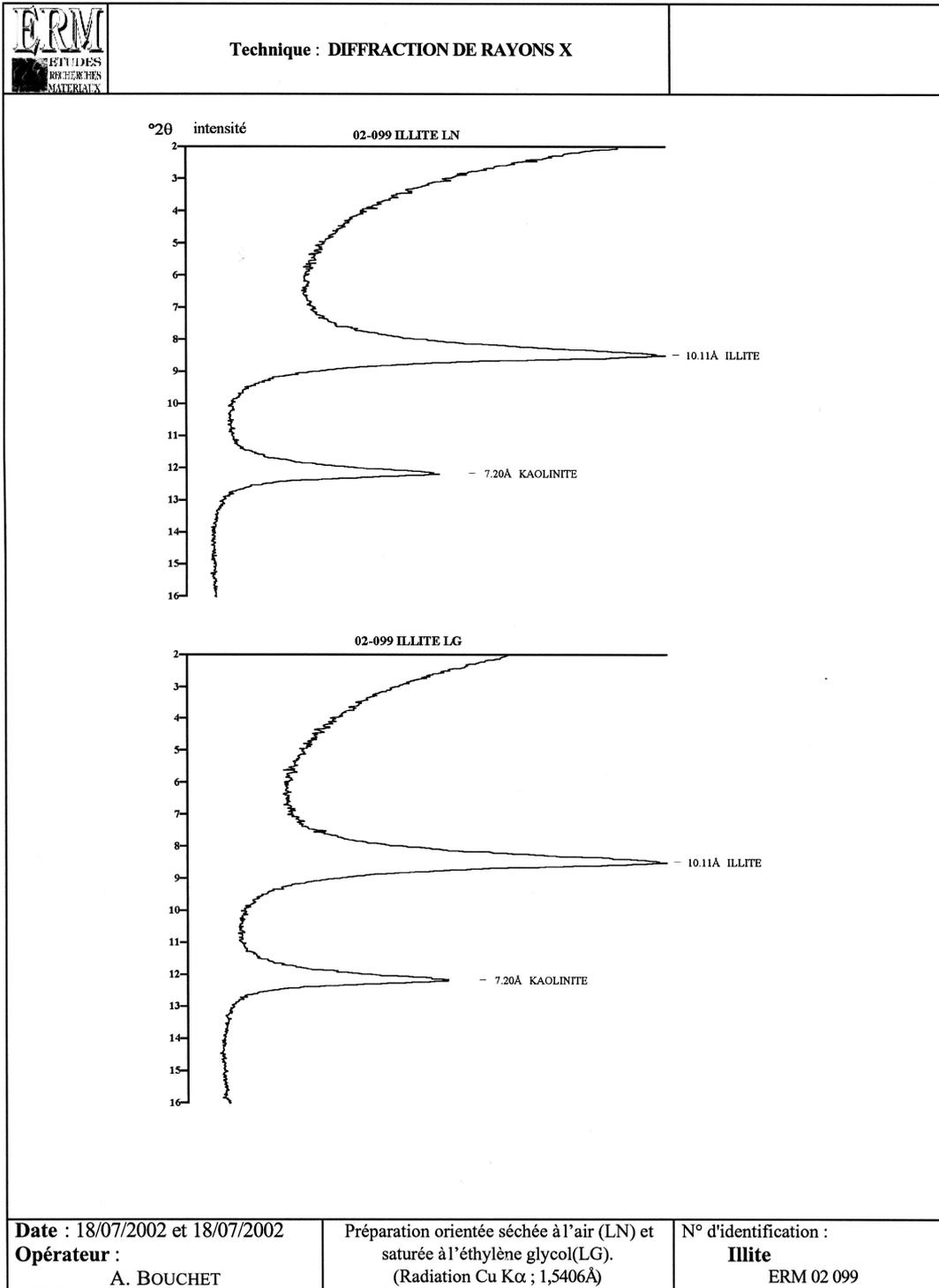
Préparation désorientée
(Radiation Cu K α ; 1,5406Å)

N° d'identification :

Illite

ERM 02 099

ERM Siège Social - Espace 10 - Z.I. République II - Rue Albin HALLER - 86000 POITIERS
 ERM Laboratoire - Bât Géologie - 40, Avenue du Recteur PINEAU - 86022 POITIERS CEDEX
 Tél. : (33) 05 49 46 18 11 - Fax : (33) 05 49 45 40 26 - e-mail : ERM@ERM-Poitiers.fr

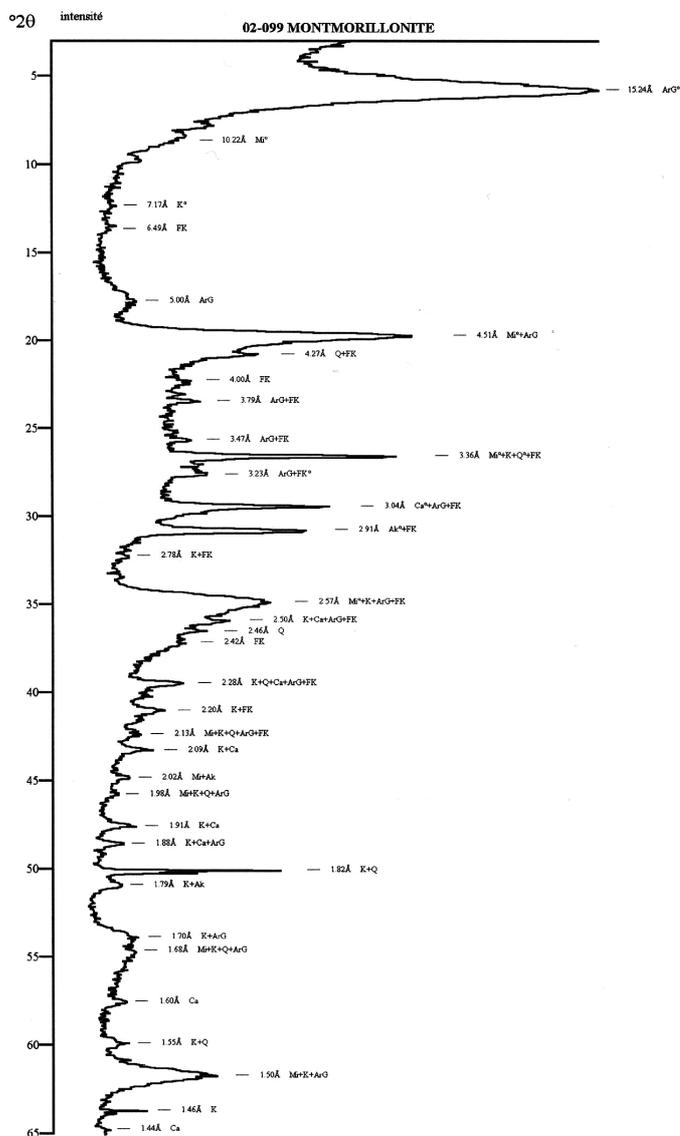


ERM Siège Social - Espace 10 - Z.I. République II - Rue Albin HALLER - 86000 POITIERS
ERM Laboratoire - Bât Géologie - 40, Avenue du Recteur PINEAU - 86022 POITIERS CEDEX
Tél. : (33) 05 49 46 18 11 - Fax : (33) 05 49 45 40 26 - e-mail : ERM@ERM-Poitiers.fr

		FICHE D'ANALYSES		Opérateur : A. Bouchet	
		Référence échantillon : Montmorillonite		Date d'émission : 30/09/2002	
Réf. commande : e-mail de M. Jacquet Date de réception : 17/07/2002 (n°02-099) Adresse de livraison : M. Jacquet, L.C.R., Lafarge, 95 rue du Montmurier, 38291 St Quentin-Fallavier					
ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X					
Minéraux identifiés sur préparation désorientée :			Minéraux argileux identifiés sur préparation orientée :		
Argile gonflante, kaolinite, mica, quartz, feldspath potassique (?), calcite, ankérite/dolomite (?)			Smectite (et/ou I/S R=0), kaolinite, interstratifiés illite/smectite ordonnés à plus de 90% d'illite (± illite)		
Le diffractogramme de rayons X est présenté en page 26.			Les diffractogrammes de rayons X sont présentés en page 27.		
ANALYSES ERM					
CEC	58 méq/100 g		Calcimétrie	10 % de carbonates	
ANALYSE CHIMIQUE			ESTIMATION SEMI-QUANTITATIVE DES PHASES MINÉRALES EN %		
Opérateur : N. Bétin					
Oxydes	Résultats	Unité	Minéraux	Minimum	Maximum
SiO ₂	52,30	%	Mica+illite	0	5
Al ₂ O ₃	15,06	%	I/S R=1	-	-
MnO	0,08	%	Smectite, I/S R=0	67	76
MgO	7,24	%	Kaolinite	0	5
CaO	6,01	%	Chlorite (C/S)	-	-
Na ₂ O	0,00	%	Quartz	2	6
K ₂ O	1,67	%	Calcite	2	5
TiO ₂	0,84	%	Dolomite	3	7
Fe ₂ O ₃	4,66	%	Feldspaths K	0	5
PF 1000°C	13,26	%	Plagioclases	-	-
Total	101,11	%	Oxy-hydroxydes de fer	0	5
			TiO ₂	0	1
<p>Abréviations Mica+Ill ⇒ Mica+Illite+glaucosite+minéraux argileux interstratifiés illite/smectite >90% illite ; I/S R=0 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=0 (± Glaucosite/Smectite R=0) ; I/S R=1 ⇒ minéraux argileux interstratifiés illite/smectite R=1 ; C/S : interstratifiés chlorite/smectite.</p>					
REMARQUES : NEANT					
<p>Certaines phases minérales utilisées en quantification ne sont pas identifiées en diffraction de rayons X soit parce qu'elles sont en proportion inférieure au seuil de détection de la technique, soit parce qu'elles sont utilisées par défaut dans le calcul en l'absence de porteurs identifiés (exemple : TiO₂ = anatase ± rutile)</p>					



Technique : DIFFRACTION DE RAYONS X



Date : 17/07/2002

Opérateur :

A. BOUCHET

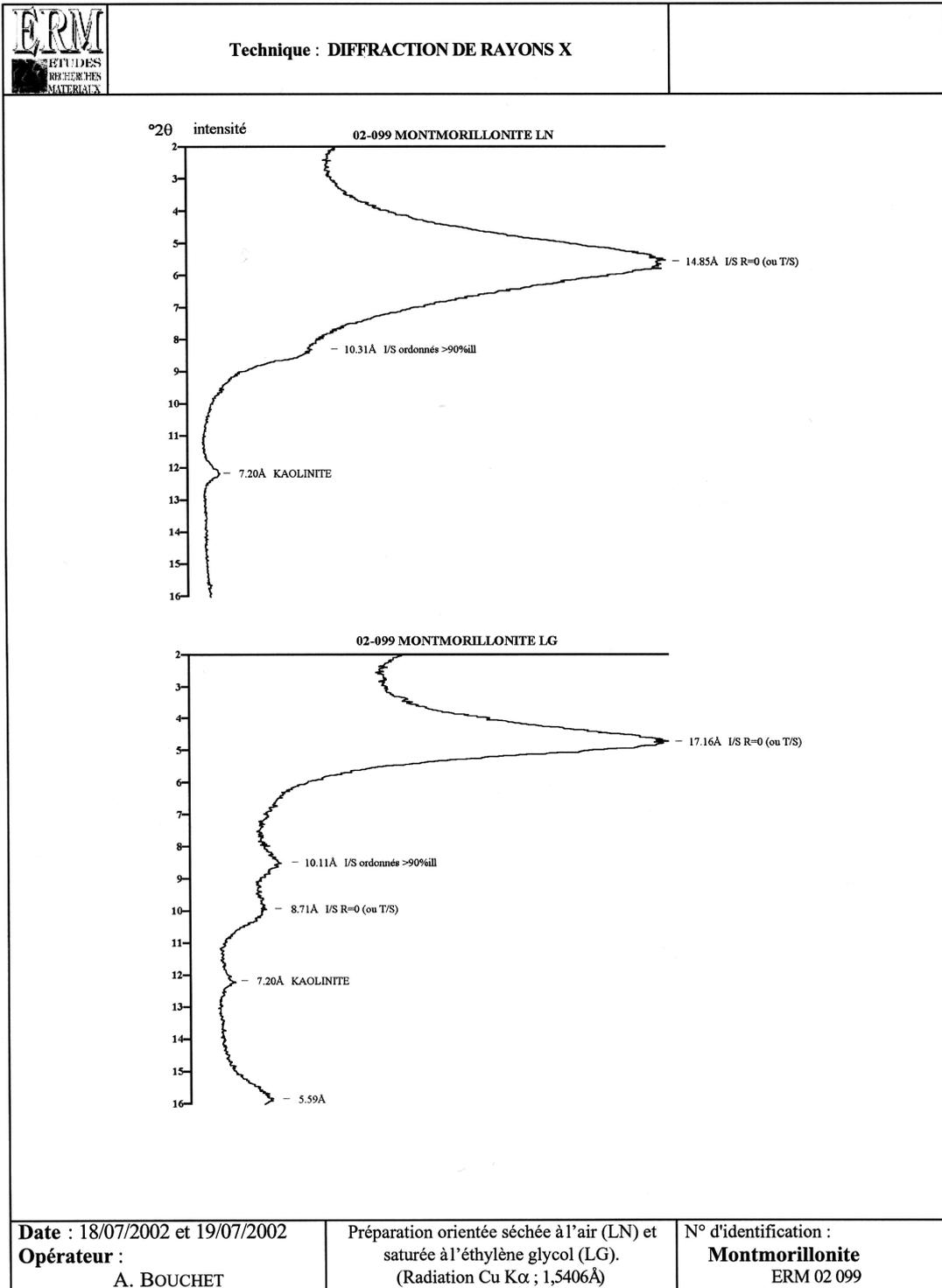
Préparation désorientée
(Radiation Cu K α ; 1,5406Å)

N° d'identification :

Montmorillonite

ERM 02 099

ERM Siège Social - Espace 10 - Z.I. République II - Rue Albin HALLER - 86000 POITIERS
ERM Laboratoire - Bât Géologie - 40, Avenue du Recteur PINEAU - 86022 POITIERS CEDEX
Tél. : (33) 05 49 46 18 11 - Fax : (33) 05 49 45 40 26 - e-mail : ERM@ERM-Poitiers.fr



Annexe 3 : Stabilité des suspensions

Théorie D.L.V.O

La stabilité des suspensions caractérise la qualité de la dispersion des particules dans le milieu. L'instabilité peut se matérialiser par l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules. La théorie D.L.V.O. (Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek) [1] décrit les interactions entre particules comme une compétition des forces électrostatiques et des forces de Van der Waals et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent.

Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives, omniprésentes, qui résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux particules, d'épaisseur t et distantes de H , l'énergie potentielle d'interaction V_A s'écrit (1) :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left[\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{(H+t)^2} \right] \quad (1)$$

où A est la constante de Hamaker qui dépend de la nature des particules.

Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui résultent de l'interaction des doubles couches électriques. Lorsque deux particules se rapprochent, les parties diffuses des doubles couches se repoussent. L'expression de l'énergie potentielle d'interaction V_R est donnée par la relation 2 :

$$V_R = \frac{64\rho k_B T}{\chi} \left(\tanh \frac{z e \psi_s}{4k_B T} \right)^2 e^{-KH} \quad (2)$$

où ρ est la densité des contre-ions, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, χ est la longueur de Debye, z représente la valence, e est la charge élémentaire, ψ_s est le potentiel de la couche de Stern et H la distance entre deux particules. K est l'inverse de la longueur de Debye, qui représente la portée de l'interaction électrostatique et est couramment assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse. Il est donné par la relation 3 :

$$K = \sqrt{\frac{2e^2 \rho z^2}{\epsilon_0 k_B T}} \quad (3)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du milieu.

Energie potentielle totale

L'énergie potentielle totale V_T est la somme des énergies d'attraction et de répulsion : $V_T = V_A + V_R$. L'évolution de V_T , en fonction de la distance de séparation des particules, est représentée sur la **Figure 1**. L'énergie potentielle présente habituellement un maximum et deux minima. Si le maximum est assez élevé ($>15kT$), les collisions ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour vaincre cette barrière de potentiel, et la suspension est stable. Une coagulation peut apparaître au second minimum, mais elle est très faible et réversible. Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière de potentiel dépend essentiellement des facteurs suivants :

- la concentration et la charge des ions de l'électrolyte : leur augmentation provoque la diminution de V_R ,
- la charge de surface, donc le potentiel électrique : un potentiel élevé augmente V_R sans affecter V_A .

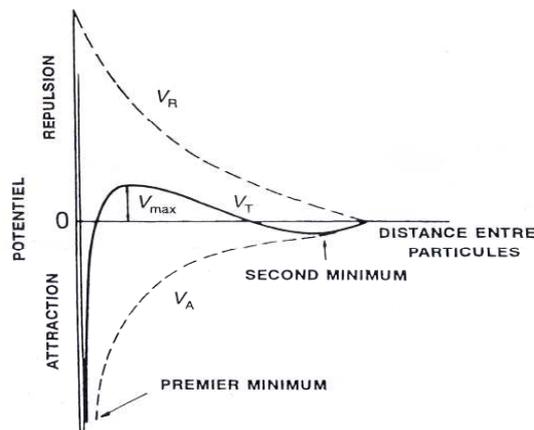


Figure 1 : Évolution de l'énergie potentielle totale V_T en fonction de la distance de séparation des particules.

La stabilisation électrostatique

Un facteur important qui n'est pas pris en compte dans la théorie D.L.V.O. est l'adsorption, à la surface des particules, de longues chaînes polymériques. Cette adsorption peut permettre d'obtenir une suspension stable, même avec un potentiel électrique faible.

La stabilisation stérique apparaît dans des suspensions à fortes teneurs en poudre et à faible constante diélectrique. On appelle "stérique" l'interaction entre des particules ayant adsorbé des polymères. La conformation des polymères dépend de l'affinité respective avec le solvant et la surface des particules. Ces chaînes polymériques sont susceptibles de former une couche d'épaisseur suffisante pour empêcher les particules de s'approcher dans la distance d'influence des forces attractives de Van der Waals (**Figure 2**). La dispersion stérique dépendra donc de l'adsorption du polymère et de l'épaisseur de la couche développée.

Dans certains cas, la stabilisation peut être à la fois stérique et électrostatique. On parle alors de mécanisme électrostérique. L'expression de l'énergie potentielle totale s'écrit alors : $V_T = V_A + V_R + V_S$, où V_S est le potentiel d'interaction stérique. Cette combinaison des deux mécanismes semble être le meilleur type de dispersion. L'évolution de V_T est représentée sur la **Figure 3**. L'énergie potentielle ne présente plus que le second minimum. La contribution stérique évite le contact entre les particules, tandis que la barrière de potentiel, due à la double couche est efficace à des distances plus élevées.

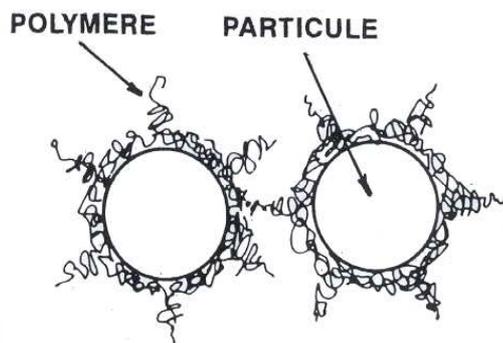


Figure 2 : Particules entourées d'un réseau de macromolécules

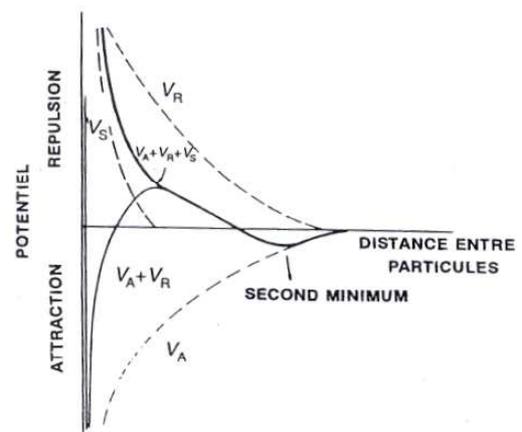


Figure 3 : Evolution de V_T en tenant compte du potentiel d'interaction stérique

- [1] Luckham P. F et Rossi S., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 82, pp. 43-92, 1999

RÉSUMÉ

Les matériaux argileux peuvent être utilisés dans le domaine cimentaire pour leur effet pouzzolanique (après deshydroxylation) ou encore comme charge inerte pour combler en partie la porosité ouverte. L'étude des interactions entre les produits cimentaires et les argiles est donc essentielle pour optimiser la valorisation de ces matériaux. Les interactions entre trois argiles (kaolin, illite et montmorillonite) et une solution d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) ont donc été étudiées. Les résultats obtenus montrent que toutes ces argiles piègent simultanément les ions calcium et hydroxyle. Cette adsorption est fonction de la surface spécifique de l'argile et de la basicité de la solution. Le calcium se révèle être un coagulant pour le kaolin et un dispersant pour l'illite en milieu basique. Le cas de la montmorillonite est plus complexe du fait d'échange interfoliaire. Les résultats ont pu être interprétés en prenant en compte le caractère donneur ou accepteur des atomes des diverses surfaces et le comportement de la sphère d'hydratation des ions calcium. L'utilisation de dispersants organiques est également présentée.

MOTS CLÉS : kaolin, illite, montmorillonite, hydroxyde de calcium, rhéologie, dispersants

ABSTRACT

Clay materials can be used in cementitious materials for their pozzolanic effect (after deshydroxylation) or like inert load to partly fill open porosity. The study of interactions between the cement based materials and clays is thus essential to optimise the valorisation of these materials. Surface reactivity of three clays (kaolin, illite and montmorillonite) in calcium hydroxide based dispersions (Ca(OH)_2) was thus studied. The results obtained show that all these clays trap simultaneously calcium and hydroxyl ions. This adsorption is a function of the specific surface of clay minerals and the alkalinity of the dispersion. The calcium proves to be a coagulant for the kaolin and a dispersant for the illite in a basic medium. The case of montmorillonite is more complex because of interfoliar exchange. The results could be interpreted by taking into account the donor or acceptor character of atoms of various surfaces. The effect of organic dispersants is also discussed.

KEY WORDS: kaolin, illite, montmorillonite, calcium hydroxide, rheology, dispersants

