

Formulation de matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique

Hervé Goure-Doubi, Céline Martias, Nicolas Villandier, Gisèle Lecomte-Nana et Agnès Smith

Résumé Les sols latéritiques, que l'on trouve dans les régions tropicales, sont très résistants d'un point de vue mécanique. Cette résistance résulte de processus physico-chimiques naturels qui font notamment intervenir les dérivés de l'humus. Cet article présente un procédé développé à l'échelle du laboratoire visant à reproduire sur une durée courte (18 jours) la formation de ces concrétions latéritiques. Les résultats d'adsorption des substances humiques sur l'argile latéritique sont également présentés.

Mots-clés Substances humiques, latérite, géomimétisme, adsorption de Langmuir.

Abstract **Formulation of "geomimetic" materials from lateritic clay**
Lateritic soils, found in tropical regions, are mechanically highly resistant. This resistance develops over thousands of years and results from physical and chemical reactions between humic-like substances and lateritic clay. This paper describes the process developed at the lab scale in order to reproduce over a short period of time (18 days) the formation of these hard lateritic concretions. Results on the adsorption of humic-like substances on the lateritic clay are also presented.

Keywords Humic-like substances, lateritic clay, geomimetism, Langmuir adsorption.

Les latérites ou les argiles latéritiques sont présentes essentiellement dans les régions tropicales, notamment en Afrique, en Amérique du Sud, en Asie, ainsi que dans les départements français d'Outre-Mer. Rouges ou brunes [1], elles forment des concrétions mécaniquement très résistantes, résultant de processus physico-chimiques naturels qui font intervenir les dérivés de l'humus ou *substances humiques*. Ces réactions nécessitent plusieurs milliers d'années et de grandes variations de pH à des températures modérées. En s'inspirant de ces phénomènes naturels dans les sols, nous avons mis au point une nouvelle catégorie de matériaux dits « *géomimétiques* », obtenus sur une durée courte et à basse température à partir d'argiles latéritiques. L'accent est mis sur les interactions entre les substances humiques et les argiles *via* des mesures d'adsorption en milieu aqueux.

La matière première et les réactifs

L'argile latéritique utilisée dans ce travail provient du Cameroun. Elle est composée majoritairement d'oxydes

d'aluminium, de silicium et de fer, mais contient également des oxydes de calcium, de sodium, de potassium et de titane comme constituants mineurs. Les argiles latéritiques ont la particularité d'être très riches en composés de fer, d'où leur couleur caractéristique (voir *tableau*).

Les réactifs acides et bases utilisés sont respectivement un acide fulvique commercial, noté AF [2], et l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les acides fulviques sont des polymères macromoléculaires naturels complexes dont la structure dépend de l'origine des substances humiques (sols, compost, déchets verts ou lixiviats de déchets ménagers) et du processus d'humification [3]. De par leur complexité structurale (pas de motifs standards), leur conformation dépend du pH ou encore de la salinité du milieu. On note cependant une constante : un noyau aromatique entouré de chaînes aliphatiques (*figure 1*). Le spectre infrarouge de l'acide fulvique utilisé révèle la présence de nombreux groupements fonctionnels actifs tels que les carboxyles, les phénols, les carbonyles et les alcools, libres ou substitués, ainsi que de groupes carboxyliques, voire amine ou amide [4].

Composition chimique et minéralogique de l'argile latéritique (% en masse) [4].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Composition chimique (%)	46,18	27,2	23,41	1,04	0,02	0,24	0,2	1,84
Composition minéralogique (%)	kaolinite = 55,1 ; quartz = 21,2 ; goethite = 21,3, hématite = 2,4 ; ferrihydrite (traces)							

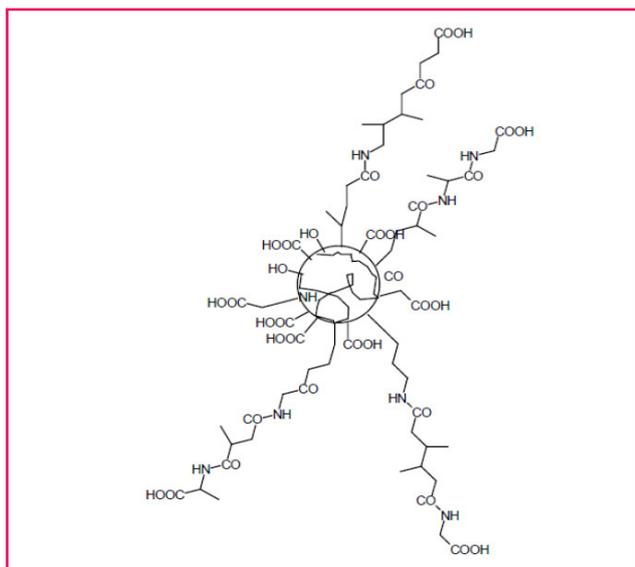


Figure 1 - Modèle structural de base des acides fulviques [5].

Élaboration des matériaux « géomimétiques »

Le protocole d'élaboration des matériaux « géomimétiques » [6] suppose une première étape où l'argile est mélangée avec de l'acide fulvique, suivie d'un ajout de chaux. Deux étapes majeures conduisent à la consolidation des matériaux « géomimétiques » : la formation de complexes argilo-humiques entre les constituants de l'argile et l'acide fulvique, et la précipitation de phases ayant des propriétés liantes tels les silicates et/ou aluminates de calcium hydratés. La suite de l'étude est focalisée sur la formation du complexe argilo-humique.

Formation du complexe argilo-humique

La formation de complexes argilo-humiques résulte de réactions d'adsorption entre les surfaces des feuillets de kaolinite et les groupes fonctionnels de l'acide fulvique. Afin d'étudier la réactivité de l'acide fulvique vis-à-vis de la kaolinite, qui est le minéral argileux majoritaire de la latérite, des tests d'adsorption sont réalisés en milieu acide (pH = 3) et en milieu basique (pH = 13), qui correspondent aux conditions extrêmes du procédé d'élaboration des matériaux « géomimétiques » [7-8]. Des mélanges contenant 200 mg d'argile et des concentrations croissantes en acide fulvique ($C_0 = 2,5$ à $112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sont agités à température ambiante pendant 72 h. Le surnageant est prélevé puis centrifugé selon une méthode standardisée. La quantité de substances humiques à l'équilibre (C_e), après 72 h d'agitation, est déterminée par mesure de l'absorbance à 254 nm par spectrométrie UV/visible et la quantité de AF adsorbé (C_{ads}) à partir de la concentration initiale en AF (C_0) est calculée selon l'équation 1. La quantité d'acide adsorbé par gramme d'argile, notée Q , en est déduite (équation 2) :

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C_e \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (1)$$

$$Q = C_{\text{ads}}/C_{\text{argile}} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}) \quad (2)$$

Les isothermes d'adsorption (figure 2) montrent que le comportement de l'acide fulvique vis-à-vis de l'argile

latéritique varie selon le pH du milieu, au moins à partir d'une concentration en AF, $C_0 = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cet effet est significatif puisque, pour une concentration initiale en AF de $112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Q passe de $12,5$ à $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à pH 3 et 13, respectivement. L'existence de liaisons électrostatiques entre la matière organique et la surface de la kaolinite peut expliquer ce phénomène : en milieu alcalin, l'augmentation de la quantité d'ions OH^- conduit à la déprotonation des groupements situés sur les faces latérales de la kaolinite ($\text{X-OH} \rightarrow \text{XO}^- + \text{H}^+$, $\text{X} = \text{Al}$ ou Si) ; les fonctions OH de AF se dissocient et se chargent négativement. Il en résulte un phénomène de répulsion entre les groupes RO^- et RCOO^- de AF et la kaolinite négativement chargée, ce qui diminue le phénomène d'adsorption [9-10]. En revanche, en milieu acide, la protonation des groupes en surface de la kaolinite ($\text{X-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{X-OH}_2^+$) favorise l'échange de proton H^+ entre les groupements X-OH_2^+ de la kaolinite et les groupes RCOOH et ROH de l'acide fulvique, d'où l'augmentation des quantités de AF adsorbé.

Afin de caractériser le rôle des oxydes de fer présents essentiellement sous forme de goethite dans la latérite, des tests d'adsorption ont été réalisés en remplaçant l'argile par de la goethite synthétisée selon la méthode d'Atkinson [11]. On observe les mêmes phénomènes avec la goethite et la latérite, avec des valeurs très proches (quantités de AF adsorbé en milieu acide : $Q = 13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour $C_0 = 112,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, et en milieu basique : $Q = 9,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour $C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ce qui confirme le rôle prépondérant de l'oxyde de fer au processus d'adsorption.

Conclusion

En s'inspirant des phénomènes de consolidation des sols observés dans la nature sur plusieurs milliers d'années, il est possible d'élaborer des matériaux dits « géomimétiques » à partir d'argile et de substances humiques. La consolidation résulte de plusieurs phénomènes. Le complexe argilo-humique semble résulter de la formation de liaisons par l'échange de protons entre l'acide fulvique et la kaolinite, d'une part, et de la formation de complexes organo-ferriques, d'autre part. La formation de phases cimentaires à partir de ces complexes lors de l'ajout de chaux conduit à la consolidation du matériau géomimétique. Les différentes étapes du processus de consolidation sont résumées sur la figure 3.

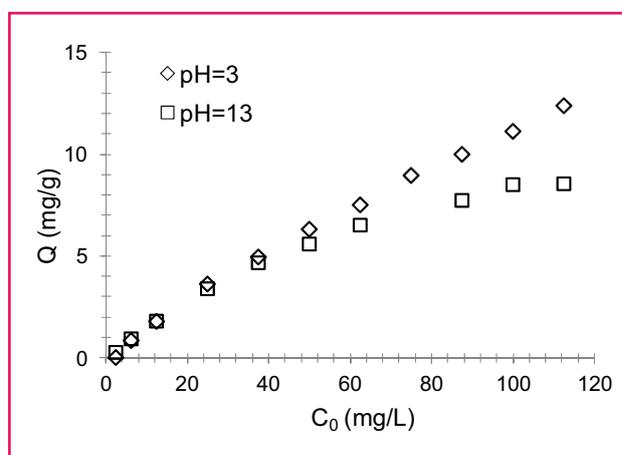


Figure 2 - Isothermes d'adsorption de l'acide fulvique commercial sur la latérite à pH 3 et 13.

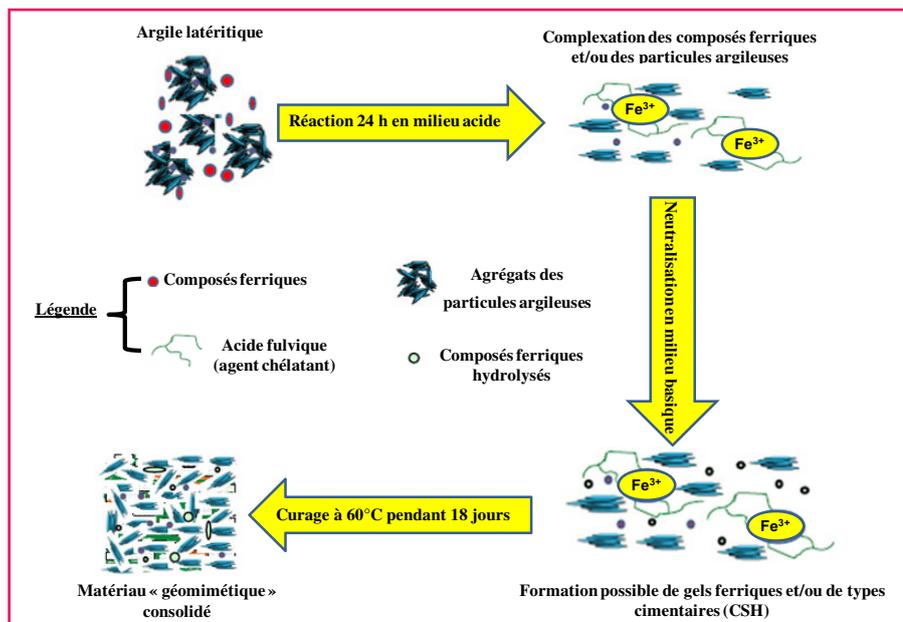


Figure 3 - Schéma du mécanisme de consolidation des matériaux « géomimétiques ».

Les matériaux ainsi obtenus présentent une résistance à la rupture en compression de 0,7 MPa et une conductivité thermique de $0,19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Il est possible d'obtenir une résistance en compression dix fois plus élevée en jouant sur la quantité d'eau utilisée. Cela permet de confectionner des briques en terre crue qui ont des caractéristiques mécaniques acceptables pour des habitats individuels. Cette solution pourrait être une alternative intéressante à l'usage des matériaux cimentaires dans les pays en voie de développement ayant des ressources abondantes en latérite.

Références

- [1] Waegemans G., Henry S., La couleur des latosols en relation avec leurs oxydes de fer, *Cong. Int. Sc. Sol.*, **1954**, V, p. 384-389.
- [2] Morard P., Gourdon C., Rigal L., Prat L., Silvestre J., Method for preparing a synthetic humic composition, and uses thereof, Brevet WO2007031625A2, **2007**.
- [3] Busnot A., Busnot F., Le Querler J.F., Yazbeck J., Caractérisation de matériel humique, d'origine terrestre de la région Bas-Normande, *Thermochim. Acta*, **1995**, 254, p. 319.
- [4] Goure-Doubi H., *Étude de la consolidation des matériaux « géomimétiques » à base d'argile latéritique : effet des acides et des phases ferriques*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2013**.
- [5] Andreux F., Munier-Lamy C., Genèse et propriétés des molécules humiques, in *Pédologie tome 2 : Constituants et propriétés du sol*, M. Bonneau, B. Souchier (eds), Masson, **1994**, p. 109-141.
- [6] Lecomte-Nana G., Goure-Doubi H., Smith A., Wattiaux A., Lecomte G., Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based "geomimetic" materials, *Appl. Clay Sci.*, **2012**, 70, p. 14.
- [7] Zhang L., Luo L., Zhang S., Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2012**, 406, p. 84.
- [8] Salman M., El-Eswed B., Khalili F., Adsorption of humic acid on bentonite, *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 38, p. 51.
- [9] Cornejo J., Hermosin M., Interaction of humic substances and soil clays, in *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*, Chap. 15, A. Piccolo (ed.), Elsevier, **1996**, p. 595-624.
- [10] Wan Ngah W.S., Hanafiah M.K.M., Yong S.S., Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: kinetics and isotherm studies, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2008**, 65, p. 18.
- [11] Atkinson R., Posner A., Quirk J., Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, p. 2371.



H. Goure-Doubi

Hervé Goure-Doubi et **Céline Martias** sont post-doctorants, **Gisèle Lecomte-Nana**, maître de conférences, et **Agnès Smith** (auteur correspondant), professeur, au Laboratoire Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH-ENSCI), Centre Européen de la Céramique (CEC), Limoges*.



C. Martias

Nicolas Villandier est maître de conférences au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN), Université de Limoges**.

* Laboratoire GEMH-ENSCI, CEC, 12 rue Atlantis, F-87068 Limoges Cedex.

Courriels : bi.goure@etu.unilim.fr ; celine.martias@unilim.fr ; gisele.lecomte@unilim.fr ; agnes.smith@unilim.fr

** LCSN, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, F-87065 Limoges Cedex.

Courriel : nicolas.villandier@unilim.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !