

UNIVERSITÉ DE PARIS VII
U.E.R. DES SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

~~TH-98~~

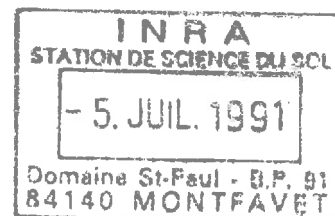
FB15

THÈSE

présentée pour l'obtention
du Doctorat de l'Université de PARIS VII

par

Claire CHENU



Etude expérimentale des interactions argiles-polysaccharides neutres

Contribution à la connaissance
des phénomènes d'agrégation
d'origine biologique dans les sols

Soutenue le 14 Octobre 1985
devant le jury composé de

MM. G. BOCQUIER	Président
M. ROBERT	Rapporteur
Mme M. RINAUDO	
MM. A. GUCKERT	
G. MONNIER	
G. CALAS	

AVANT - PROPOS

Je remercie Monsieur G. BOCQUIER, Madame M. RINAUDO, Messieurs A. GUCKERT, G. MONNIER et G. CALAS d'avoir accepté de faire partie du jury, pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, ainsi que pour leurs précieux conseils.

M. ROBERT m'a guidé tout au long de cette recherche et je lui en suis reconnaissante.

C.H. PONS m'a encadré pour l'étude en D.P.A.X., je l'en remercie.

Je tiens à remercier chaleureusement P. CHASSIN, D. TESSIER, M. TERCE, J. BALESDENT, C. JOUANY et R. PROST avec lesquels j'ai eu des discussions fructueuses ; J.C. MILLOT, A. DAMEME, J. LAPEYRONNIE, A.M. JAUNET, M. LEMAIN, J. BERRIER, et M. PHAN pour leur aide quotidienne, T. DIMEY et C. NOUGAREDE pour la dactylographie soignée de ce manuscrit, et tous mes collègues de la Station de Science du Sol pour leur soutien et leur amitié.

Je remercie enfin l'équipe de reprographie du C.N.R.A. pour le tirage de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEFINITION DU SUJET	3
A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. Les polysaccharides des sols et leur rôle dans la structuration	
2. L'interaction polysaccharides argiles	4
3. Conséquences de l'adsorption de polysaccharides sur les argiles	7
4. Les sécrétions microbiennes	7
B. OBJECTIFS ET DEFINITION DU SUJET	11
CHAPITRE II - LE SYSTEME EXPERIMENTAL	14
A. LES ARGILES	14
1. Structure cristalline	14
2. Organisation	14
B. LES POLYSACCHARIDES	20
1. Structure chimique	22
2. Propriétés physicochimiques	26
C. PREPARATION DES ASSOCIATIONS	26
1. Préparation des argiles	26
2. Les polysaccharides	27
3. Préparation des associations, conditionnement	27

CHAPITRE III - ADSORPTION DES POLYSACCHARIDES SUR LES ARGILES	33
A. METHODE D'ETUDE	33
1. Principe général	33
2. Le dosage colorimétrique	34
3. Précision sur les résultats	34
B. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DE L'ADSORPTION	35
1. Vitesse de centrifugation	35
2. Cinétique de l'adsorption	37
3. Effet de la concentration en solide	37
C. ADSORPTION DU DEXTRANE	37
1. Les isothermes d'adsorption	37
2. Comparaison avec les données bibliographiques	43
D. ADSORPTION DU SCLEROGLUCANE	47
1. Les isothermes d'adsorption	47
2. Influence de la nature du cation	50
3. Homogénéité de l'adsorption	50
4. Réversibilité de l'adsorption	51
5. Adsorption réelle ou adsorption apparente	54
CONCLUSION	60
1. Adsorption du scléroglycane	60
2. Comparaison entre l'adsorption du dextrane et du scléroglycane	61
CHAPITRE IV - ETUDE DE L'ORGANISATION DES ASSOCIATIONS ARGILES-POLYSACCHARIDES	64
A. ORGANISATION INTERPARTICULAIRE	66
1. Les méthodes	66
2. Morphologie des polysaccharides purs	69
3. Morphologie des associations kaolinite-polysaccharides	71

4. Morphologie des associations montmorillonite Ca-polysaccharides	75
B. ETUDE DE L'ORGANISATION INTRAPARTICULAIRE	83
1. Méthodes	84
2. Etude des complexes montmorillonite-polysaccharides	89
3. Essais de piégeage	96
CONCLUSION	105
CHAPITRE V - ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSIQUE DES ASSOCIATIONS ARGILES - POLYSACCHARIDES	108
PREMIERE PARTIE : L'AGREGATION DANS LES ASSOCIATIONS	108
A. FLOCCULATION	108
1. Introduction, objectifs	108
2. Méthode	109
3. Résultats	110
B. STABILITE STRUCTURALE	118
1. Mode opératoire	118
2. Résultats	122
CONCLUSION	125
DEUXIEME PARTIE : EFFET DES POLYSACCHARIDES SUR LE COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES	128
A. RETENTION D'EAU AUX DIFFERENTES CONTRAINTES	128
1. Echantillons étudiés, mesures effectuées	128
2. Associations argiles calciques - dextrane	132
3. Associations argiles calciques - scléroglycane	132
4. Conclusion	136
B. CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE	142
1. Méthode	142
2. Résultats	149

C. MESURE DE L'ENERGIE DE SURFACE D'UN COMPLEXE ARGILE - SCLEROGLUCANE	152
1. Méthode	152
2. Résultats	154
3. Discussion	155
CONCLUSION	157
CHAPITRE VI - DISCUSSION ET SYNTHESE DES RESULTATS	158
A. LE SYSTEME EXPERIMENTAL : SYNTHESE ET DISCUSSION	159
1. L'interaction en suspension diluée	159
2. Evolution au cours de la dessiccation	162
B. LE ROLE AGREGEANT DES POLYSACCHARIDES : SIGNIFICATION ET CONTRIBUTIONS DU SYSTEME EXPERIMENTAL ETUDIE	167
1. Signification du système expérimental	167
2. Mécanismes d'action des gommes microbiennes	168
3. Génèse et stabilisation des agrégats	169
CONCLUSION GENERALE	172
BIBLIOGRAPHIE	176
ANNEXES	

Introduction

INTRODUCTION

Parmi les facteurs qui contrôlent l'établissement d'une **structure agrégée** dans un sol et sa stabilité, l'activité biologique joue un rôle déterminant. Ce rôle est depuis longtemps reconnu, et a été étudié en particulier par MARTIN (1946), RENNIE et al.(1954), HARRIS et al.(1966), ASPIRAS et al.(1971).

Différentes hypothèses existent quant aux mécanismes de cette action.

- Ainsi pour BOND et HARRIS (1964) et ASPIRAS et al.(1971), l'action stabilisatrice est due aux **hyphes de champignons** qui enrobent les agrégats.

- Par BUI HUU TRI (1968), un rôle essentiel des **racines** dans la granulation des sols a été mis en évidence.

- Selon d'autres auteurs ce sont les **produits de l'activité microbienne** qui ont l'effet prédominant. MONNIER (1965) a mis en évidence une action stabilisatrice due à des substances transitoires d'origine microbienne et MARTIN à montré dès 1945 que ces substances actives sont des sécrétions mucilagineuses de la microflore.

Un modèle global a récemment été proposé par TISDALL et OADES (1982) : les auteurs intègrent ces différents facteurs en définissant les échelles spécifiques de leur action.

Ce modèle a été confirmé par les observations de DORIOZ et ROBERT (1982) et DORIOZ et al. (1985) qui eux, décomposent l'action biologique en différents effets :

- des effets mécaniques : rôle de discontinuités, rôle de rétention des formes filamenteuses ;
- des effets physiques : succion ;
- des effets biochimiques : sécrétions.

C'est à ce dernier aspect que nous nous intéresserons. Ces sécrétions sont des **polysaccharides** (MARTIN, 1971), ce qui nous amènera, comme nous le définirons dans une première partie, à étudier des **interactions argiles-polysaccharides**.

Chapitre I

Etude bibliographique

et

définition du sujet

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DEFINITION DU SUJET

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Les polysaccharides des sols et leur rôle dans la structuration

Les polysaccharides, qui constituent 5 à 20 % de la matière organique des sols, proviennent, d'une part de la dégradation des végétaux, d'autre part, de l'activité et de la dégradation de la faune et de la microflore. La proportion de polysaccharide d'origine microbienne est difficile à estimer, mais elle est évaluée par OADES (1984) à 40 % du pool global.

. La dégradation des polysaccharides dans les sols est rapide, puisque le temps de demi vie moyen pour les polysaccharides végétaux est de deux à quatre semaines, et il est de un à plusieurs mois pour les polysaccharides microbiens (MARTIN et al., 1965, 1972 ; MARTIN, 1971 ; SWINCER et al., 1969 ; CHESCHIRE, 1979).

. La composition en sucres simples de la fraction polysaccharides des sols a été établie dans de nombreux cas (CHESCHIRE, 1979). On y trouve, par ordre d'abondance décroissante : le glucose, le galactose, le mannose et leurs dérivés acides ou aminés, l'arabinose, le xylose, le rhamnose et le fucose. C'est de cette composition en sucres simples que l'on déduit l'importance quantitative de polysaccharides de différentes origines (SWINCER et al., 1969).

. L'essentiel de l'attention portée aux polysaccharides des sols concerne cependant leur rôle dans les processus d'agrégation.

En effet, plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence des corrélations positives entre la teneur en polysaccharide et la stabilité structurale d'un sol (RENNIE et al., 1954 ; CHESTERS et al., 1957 ; ACTON et al., 1963 ; GUCKERT, 1973). Cette méthode est néanmoins peu satisfaisante, car dans le cas général, c'est l'ensemble des polysaccharides extraits qui est pris en compte, alors que seule une fraction est vraisemblablement active.

. Par ailleurs, la destruction, *in situ* des polysaccharides par une oxydation au périodate entraîne une diminution de la stabilité structurale (GREENLAND et al., 1961 ; CLAPP et EMERSON, 1965 ; CHESCHIRE, 1981).

. Dans certains cas, l'apport de polysaccharides, préalablement extraits du sol, à des agrégats en laboratoire améliore leur stabilité (RENNIE et al., 1954 ; MEHTA et al., 1960).

. D'autres auteurs ont cherché à stimuler la microflore du sol par des apports de glucose ou de substrat fermentescible (paille...)(HARRIS et al., 1963 ; MONNIER, 1965 ; GUCKERT, 1973). L'agrégation qui est alors observée est liée à l'activité microbienne. Elle a pu être attribuée, plus précisément, aux polysaccharides microbiens, dont la synthèse est stimulée (GUCKERT et al., 1975).

. De nombreuses expérimentations ont confirmé ce rôle des polysaccharides microbiens (GEOGHEGAN et BRIAN, 1948 ; GEOGHEGAN, 1954 ; MARTIN, 1945, 1946 ; MARTIN et al., 1965, 1972 ; NOVAK et al., 1955 ; MEHTA et al., 1960 ; CLAPP et al., 1962 ; GAUR et RAO, 1975 ; PAGLIAI et al., 1978, 1980). Ces auteurs ont ajouté des polysaccharides microbiens à des échantillons de sol et mesuré, par

différents tests de tamisage sous l'eau, une amélioration de la stabilité structurale. Mais les résultats obtenus sont très variables selon les sécrétions considérées, et comme il s'agit en général de polymères mal caractérisés, ces variations sont difficiles à interpréter. Un certain nombre de faits se dégagent toutefois.

. L'activité des polysaccharides anioniques est très sensible au pH du milieu et à la nature des cations présents (MARTIN et ALDRICH, 1955 ; CLAPP et al., 1962). Ils ne semblent efficaces que dans les sols acides, en présence de cations complexants comme le fer et l'aluminium. Dans ce cas, l'action stabilisatrice serait le fait de composés organo-métalliques complexes.

. Les polysaccharides neutres sont en général efficaces (MARTIN, 1946 ; GEOGHEGAN et BRIAN, 1948 ; CLAPP et EMERSON, 1972 ; PAGLIAI et al., 1978, 1980).

. L'efficacité des polysaccharides augmente avec leur masse moléculaire (GEOGHEGAN et BRIAN, 1948 ; PAGLIAI et al., 1978), et avec leur viscosité (GAUR et RAO, 1975).

L'action stabilisatrice de ces composés microbiens est envisagée sous deux aspects :

. Diminution de la mouillabilité MONNIER (1965), puis GUCKERT (1973) ont en effet montré qu'une stimulation de l'activité de la microflore entraînait une diminution de la mouillabilité des agrégats.

. Augmentation de la cohésion. Les polysaccharides seraient capables, en s'adsorbant simultanément sur plusieurs particules, de relier celles-ci. Il s'agit selon GREENLAND (1963, 1965, 1972); MARTIN (1972) et THENG (1979, 1982) du mécanisme essentiel. L'importance de la masse moléculaire apparaît alors : la formation de ponts entre particules minérales est favorisée par une longueur

croissante de la molécule.

Il faut remarquer que, dans la majorité de ces travaux, les auteurs ont utilisé des matériaux ayant déjà une certaine structure, puisqu'il s'agit d'échantillons de sols tamisés à quelques millimètres. C'est donc essentiellement le rôle des polysaccharides dans la stabilisation d'agrégats préexistants qui a été démontré plutôt que leur rôle dans la genèse de nouveaux agrégats (ALLISON, 1968).

2. L'interaction polysaccharides-argiles

Les argiles constituent la phase la plus réactive, chimiquement et physiquement dans les sols. Le rôle agrégeant des polysaccharides a donc été envisagé dans le cadre plus général du complexe argilo-humique et l'attention a été portée sur l'adsorption des polysaccharides sur les argiles.

a) De nombreux polysaccharides ont été étudiés de ce point de vue :

- des polysaccharides extraits du sol (FINCH et al., 1966 ; CLAPP et EMERSON, 1972 ; GUCKERT, 1973)
- des résidus végétaux : amidon, dérivés cellulosiques, dérivés de chitine, acides alginique et polygalacturonique, pectines (LYNCH et al., 1956, 1957 ; PARFITT et GREENLAND, 1970 ; PARFITT, 1972 ; CLAPP et EMERSON, 1972).
- des sécrétions microbiennes : dextranes, levanes, xanthane et gommes diverses de composition souvent mal connue et de structure non établie (LYNCH et al., 1957 ; PARFITT et GREENLAND, 1970 ; CLAPP et al., 1968 ; CLAPP et EMERSON, 1972 ; MOAVAD et al., 1974 ; OLNESS et CLAPP, 1975 ; CORTEZ, 1977).

Ces auteurs ont mis en évidence, dans le cas général,

GUIDI et al., 1977 ont montré, dans le cas de dextrans, qu'une augmentation de masse moléculaire favorise l'adsorption. Un résultat différent est cependant reporté par LYNCH et al.(1957).

. La corrélation entre l'adsorption et la viscosité de la molécule est différente selon la charge du polysaccharide (CLAPP et EMERSON, 1972 ; LYNCH et al.,1957).

. Selon PARFITT et GREENLAND (1970) des différences d'adsorption observées entre amylose et dextrane sont dues à leur structure. OLNESS et CLAPP (1975) qui comparent l'adsorption de deux dextrans de structure différente attribuent les résultats obtenus au pourcentage de groupements hydroxyles primaires et secondaires, différents dans les deux cas.

Les résultats obtenus sont quelquefois apparemment contradictoires et difficiles à interpréter. Ainsi, le paramètre viscosité est généralement utilisé comme indice de masse moléculaire, mais il dépend aussi de la conformation de la molécule. Ceci explique peut être les résultats complexes observés. D'autre part, la différence de comportement entre dextrane et amylose est attribuée par PARFITT et GREENLAND à leur structure alors que ces polymères ont aussi une solubilité très différente, et que ce dernier paramètre détermine également l'adsorption.

Peu de conclusions définitives se dégagent de ces études, il apparaît en effet difficile de séparer les différents paramètres qui interviennent et certains, comme la conformation, qui sont certainement essentiels n'ont pas encore été envisagés (HAYES, 1981).

une adsorption des polysaccharides sur les argiles. Les principaux résultats concernent le mécanisme de l'adsorption et les facteurs qui l'influencent.

b) Mécanisme de liaison

Il est différent selon la charge de la molécule.

- **Polysaccharide cationique** : il s'agit vraisemblablement d'une réaction d'échange cationique, (CLAPP et EMERSON, 1972 ; PARFITT, 1972).

- **Polysaccharide anionique** : l'adsorption dépend alors du pH et de la nature du cation saturant l'argile. L'adsorption ferait intervenir des liaisons électrostatiques et des ponts cationiques (avec les cations trivalents) (PARFITT et GREENLAND, 1970 ; PARFITT, 1972 ; CLAPP et EMERSON, 1972). Ce dernier mécanisme a été démontré par spectroscopie infra-rouge (PARFITT, 1972).

- **Polysaccharide neutre** : le mécanisme de liaison n'a jamais été mis directement en évidence. Par référence à des études plus générales concernant les interactions polymères neutres-solides on peut faire intervenir :

- des liaisons hydrogène entre les groupements polaires du polymère et la surface de l'argile
- des liaisons de VAN DER WAALS
- des effets d'entropie dûs à la désorption de molécules d'eau et aux changements de conformation du polymère.

c) Facteurs de l'adsorption

Le rôle de différents paramètres a été analysé : masse molaire, viscosité, structure.

. PARFITT et GREENLAND, 1970 ; CLAPP et al., 1968 et

3. Conséquences de l'adsorption de polysaccharides sur des argiles

a) Localisation

Dans certains cas, les polysaccharides adsorbés ont pu être localisés par diffraction des rayons X, dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite sodique (dextrane et amylose ; PARFITT et GREENLAND, 1970 ; OLNES et CLAPP, 1973) ; ou à l'extérieur des espaces interfoliaires (acide polygalacturonique : PARFITT et GREENLAND, 1970).

b) Propriétés physiques

EMERSON (1963) et CLAPP et EMERSON (1972) ont étudié la dispersion à l'eau d'associations argiles-polysaccharides. Celle-ci est diminuée par les polysaccharides neutres ; les polysaccharides anioniques ayant un effet peu marqué.

SAINI et MAC LEAN (1966) ont par ailleurs montré qu'un polysaccharide de sol augmentait la conductivité hydraulique de la kaolinite, ce qu'ils interprètent par la création d'une structure agrégée.

Ces quelques références mises à part, on constate en général que les conséquences de l'adsorption de polysaccharides sur le comportement physique des argiles ont été très peu étudiées jusqu'ici.

4. Les sécrétions microbiennes

L'essentiel de l'action stabilisatrice des polysaccharides est due au polysaccharides microbiens (MARTIN, 1971, GUCKERT, 1973, CHESCHIRE, 1981) et plus exactement à leurs sécrétions (MARTIN, 1971).

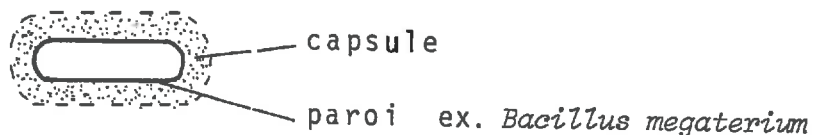
En effet, de très nombreux micro-organismes du sol (60 % des espèces selon WEBLEY et al., 1965), bactéries et

champignons sécrètent à l'extérieur de leur paroi des polysaccharides. Il s'agit d'une sécrétion très visqueuse ou d'un gel très hydraté, on parle ainsi de gommes ou de mucilages.

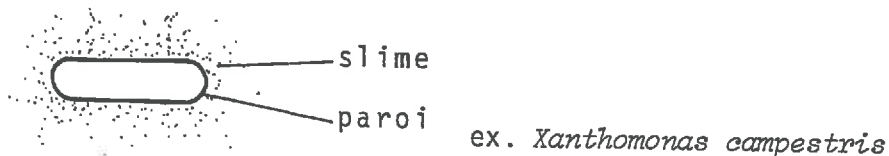
a) Structure et rôle

Celles-ci peuvent se présenter sous deux aspects différents :

- celui d'une couche dense, à limite nette, adhérant fermement à la cellule. On parle alors de capsule.



- celui d'une couche sans limite nette et moins adhérente. Il s'agit de la "slime" des anglosaxons.



En microscopie électronique, la structure de ces sécrétions semble être celle d'un réseau de fibres de quelques nanomètres d'épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres à un micron de longueur. (ROTH, 1977), mais ces observations sont peu fiables, car entachées d'artéfacts liés à la déshydratation ou à la congélation (ROTH, 1977).

b) Composition chimique et caractéristiques moléculaires

La composition de ces sécrétions est extrêmement variable même au sein d'une espèce donnée de micro-organismes (SUTHERLAND, 1977). Les sucres les plus fréquemment présents sont le glucose, le galactose et leurs dérivés acides. Certaines sécrétions sont des homo-polysaccharides : formés d'un seul type de sucre comme les dextrans, les levanes, les glucanes d'*arthrobacter* et de

très nombreux champignons ; ou bien des hétéro-polysaccharides (formés de 2 à 5 sucres différents en général), comme le xanthane et de nombreux exopolysaccharides analysés dans les genres rhizobium et klebsiella (SUTHERLAND, 1977, HEPPER, 1975).

Il s'agit de polymères de masse moléculaire élevée, pouvant atteindre plusieurs millions. Ils présentent des niveaux d'organisation complexes. Par analogie avec les protéines, on définit en effet quatre niveaux de structure différents chez les polysaccharides (RESS, 1979).

- la structure primaire qui est la séquence des sucres unité
- la structure secondaire qui est la géométrie de la liaison entre ces sucres
- la structure tertiaire qui est la conformation générale adaptée par la chaîne polysaccharidique
- la structure quaternaire enfin correspond à l'association de différentes molécules en édifices supramoléculaires.

On peut distinguer schématiquement trois types de structures tertiaires (RESS, 1972, 1977, 1979, POWELL, 1979).

- Les chaînes repliées en pelotes désordonnées. Elles forment des solutions peu visqueuses (amylopectine, dextrans, levanes).

- Les chaînes en feuilletts plissés qui forment des empilements insolubles (cellulose, chitine)

- Les chaînes organisées en hélices plus ou moins complexes.

Dans ce dernier cas, les solutions aqueuses formées sont visqueuses. L'association de ces chaînes en agrégats et en réseaux conduit à la formation de gels très hydratés (RESS, 1977, MORRIS et NORTON, 1982).

Ces organisations sont celles de la plupart des sécrétions microbiennes (mais aussi des sécrétions algaires, racinaires et végétales en général). On peut citer quelques cas bien caractérisés chez les micro-organismes : le xanthane (*Xanthomonas campestris*), les β glucanes d'*arthrobacter viscosus*, et plusieurs (1-3) glucanes : le scléroglycane g. *Sclerotium*, le curdlan (*Alcaligenes faecalis*), le schizophyllan (*Schizophyllum commune*) et le lentinian (*Lentinus elodes*). Ces polymères sont largement utilisés dans les industries alimentaires et pétrolières en raison de leurs propriétés rhéologiques et d'hydratation.

Il semble difficile de présenter un modèle pour les sécrétions microbiennes du sol, car elles sont très diverses mais on peut remarquer que :

- La plupart des sécrétions des champignons du sol semblent être des β (1-3) glucanes, donc des polymères neutres, dont un représentant bien connu est le scléroglycane (RINAUDO, communication orale, RINAUDO et VINCEDON, 1982, BLUHM et SARKO, 1977, SAITO et al., 1979).

- Parmi les sécrétions bactériennes, on peut distinguer deux grands groupes selon la charge. Les gommés anioniques et hétéropolysaccharidiques seraient majoritaires. Elles sont extrêmement diversifiées, mais le xanthane peut être considéré comme un bon exemple (SUTHERLAND, 1977, POWELL, 1979). Dans le groupe des sécrétions neutres (HEPPER, 1975, HARADA, 1974, JEANES, 1974) les dextrans sont très répandus et ils ont souvent été utilisés en science du sol comme modèles de sécrétion microbienne (GEOCHEGAN et BRIAN, 1948, NOVAK et al., 1955, LYNCH et al., 1956, 1957, CLAPP et al., 1968, CLAPP et EMERSON, 1972, PARFITT et GREENLAND, 1970, OLNESSE et CLAPP, 1973, PAGIAI ET AL., 1978, 1980). Il faut remarquer cependant que les dextrans ne sont pas des "gommés" pour la plupart

de leurs représentants tout au moins.

B. OBJECTIFS ET DEFINITION DU SUJET

1. L'analyse du rôle des sécrétions microbiennes directement dans le milieu naturel apparaît limitée. En effet, on dispose de peu de méthodes non destructives pour caractériser et doser in situ les composés organiques, d'autre part, de nombreux paramètres interviennent simultanément dans le sol. L'approche expérimentale est à cet égard précieuse.

Nous nous proposons de contribuer à la connaissance du "facteur structurant d'origine biochimique" de la microflore du sol à partir de **l'analyse approfondie d'un système argiles-polysaccharides.**

Il s'agit donc d'étudier l'adsorption sur des argiles de polysaccharides mais aussi ses conséquences sur le comportement physique et l'organisation du matériau.

2. Pour cela, nous utiliserons des matériaux purs.

- pour les argiles, il s'agit d'argiles de gisement appartenant à deux grandes familles : les kaolinites et les smectites.
- pour les polysaccharides, nous avons fait appel à des polymères commerciaux (firmes CECA et SIGMA). En effet, pour employer des polysaccharides de sols, il faut au préalable les extraire, les purifier et les caractériser. Ce sont des opérations longues et délicates qui risquent de plus de modifier les caractéristiques des polymères. Par contre, avec les polysaccharides de culture industrielle, nous disposons de produits naturels, puisque ce sont des sécrétions de

microorganismes qui sont des produits purs, de composition chimique et de caractéristiques moléculaires connues.

Il s'agira dans notre travail de deux sécrétions de microorganismes du sol qui sont neutres :

- le **dextrane** sécrété par une bactérie du genre *Leuconostoc*
- le **sclérogucane** sécrété par un champignon du genre *Sclerotium* .

3. Dans un premier temps, nous présenterons les **caractéristiques** des argiles et polysaccharides employés, qui constituent donc **notre système expérimental**. Puis, nous étudierons **l'adsorption** de ces deux polymères sur les argiles (Chapitre III). Nous examinerons alors l'organisation de ces associations par des méthodes morphologiques (microscopie électronique à balayage) ou physiques (diffraction et diffusion aux petits angles des rayons X (Chapitre IV).

Nous analyserons ensuite certains aspects du comportement physique de ces associations (Chapitre V). Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'effet agrégatif des polysaccharides en suspension diluée avec des tests de floculation, puis sur pâtons avec un test de stabilité à l'eau. Puis, nous déterminerons l'effet des polysaccharides sur le comportement hydrique des argiles en première dessiccation, c'est-à-dire sur leur rétention d'eau, gonflement et conductivité hydraulique, ces phénomènes étant déterminants d'un point de vue agronomique.

Nous confronterons alors ces résultats et les discuterons dans une dernière partie et nous essayerons de replacer notre système expérimental par rapport au milieu naturel.

4. Etats hydriques envisagés

Le sol subit à l'échelle saisonnière des variations importantes de son état d'hydratation. La gamme des humidités parcourues va de 50 % à plus de 100 % humidité relative en surface. C'est à ces états hydriques (domaine de la biologie des sols) que nous nous intéresserons, en particulier aux états solides très hydratés.

Nous avons donc mis en oeuvre des techniques particulières pour fixer l'état hydrique et pour préserver, lors de la caractérisation, les organisations qui lui correspondent.

En ce qui concerne les argiles, ces domaines hydriques recouvrent des états de **gels**, puis de **pâtes humides**, enfin de **solides peu hydratés ou secs**.

Dans notre étude, nous aborderons en fait **deux domaines d'humidités différentes**. Le premier concerne l'argile en **suspension diluée** pour les études d'adsorption et de floculation. Le second concerne l'argile en **pâtes plus ou moins humides** pour l'étude en première dessiccation des propriétés hydriques des organisations et de leur stabilité à l'eau.

Chapitre II

Le système expérimental

LE SYSTEME EXPERIMENTAL

A. LES ARGILES

Nous avons considéré deux argiles : une kaolinite provenant du gisement de **St-Austell** et une montmorillonite du **Wyoming**.

1. Structure cristalline

Elle est présentée à la figure II-1. Cette structure cristalline est responsable de certaines propriétés caractéristiques des argiles :

- la grande surface développée par les feuillets
- leur charge négative : 100 meq/100 g pour la montmorillonite et 1 meq/100 g pour la kaolinite de St-Austell. Cette charge est compensée par des cations (Tableau II-1).

2. Organisation

Sauf de rares cas, les feuillets d'argiles ne sont pas isolés, mais associés entre eux et l'on peut définir différents niveaux d'organisation.

TABLEAU II-1

Caractéristiques des argiles utilisées

	Kaolinite St-Austell	Montmorillonite Wyoming
Charge	1 meq/100 g	100 meq/100 g
Densité	2,63	2,65
Surface totale	12 m ² /g	786 m ² /g
Dimension des particules	l = 1-2 µm e = 0,1-0,2 µm	l = 1-5 µm e variable

2.1 - L'empilement des feuillets : les particules primaires (MERING et OBERLIN, 1971)

Dans le cas de feuillets sans charge les espaces interfoliaires sont vides et les feuillets s'empilent de manière ordonnée (Fig.II-2). La particule primaire est alors une entité stable. Dans le cas des smectites les cations compensateurs de charge s'hydratent, l'espace interfoliaire est alors rempli et son épaisseur varie selon la nature du cation et l'état d'hydratation :

- montmorillonite-Ca : 0 à 3 couches d'eau
- montmorillonite-Na : 1 à n couches d'eau (développement d'une couche diffuse).

Les feuillets ont dans ce cas un **empilement désordonné de type turbostratique** (Fig.II-2). L'épaisseur de cette particule primaire, variable, dépend à la fois du nombre de feuillets concernés et du remplissage des espaces interfoliaires.

2.2 - L'association de particules primaires (Fig.II-3)

Dans la kaolinite les particules primaires ne s'associent pas. A l'état de pâte hydratée, l'argile se présente sous la forme d'un **empilement de particules primaires** qui sont des tablettes de forme hexagonale.

Les particules primaires de smectites s'associent par des liaisons face-face pour former des édifices de grande extension latérale que l'on appelle tactoïdes ou quasicristaux.

Le nombre de feuillets qui constitue un tactoïde est variable, il dépend en particulier :

- de la nature du cation

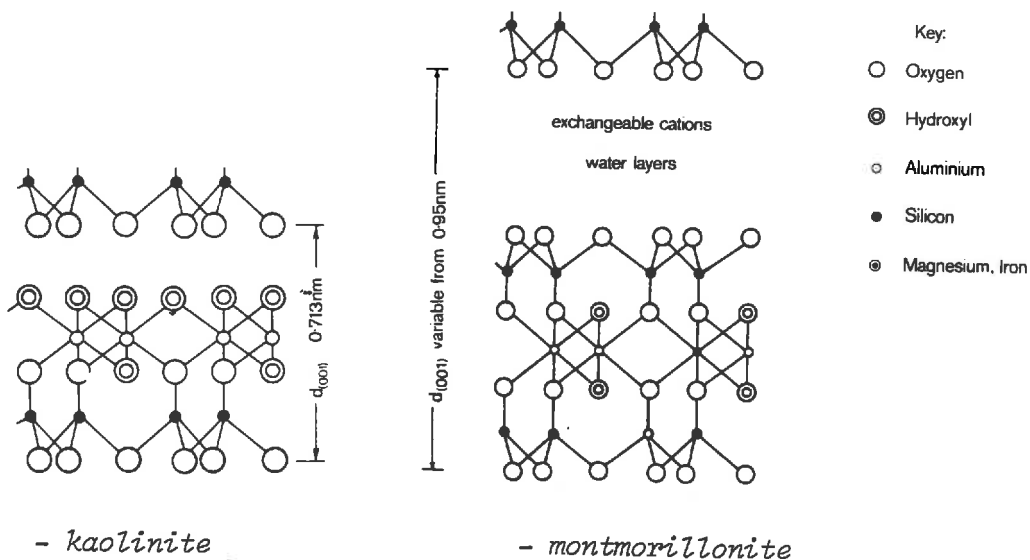


Figure II.1 - Structure cristalline des argiles.

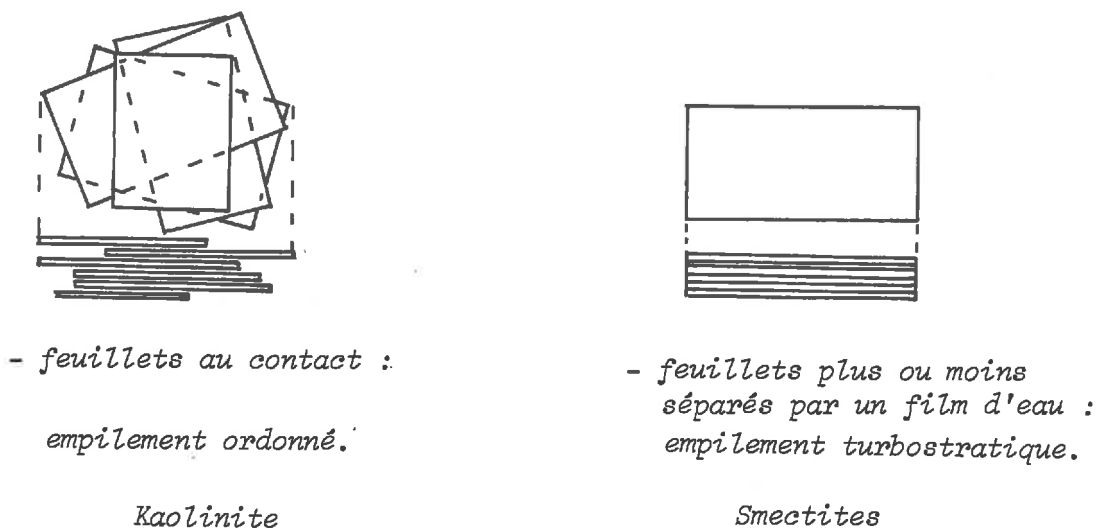


Figure II.2 - Types d'empilements des feuillets dans les argiles.







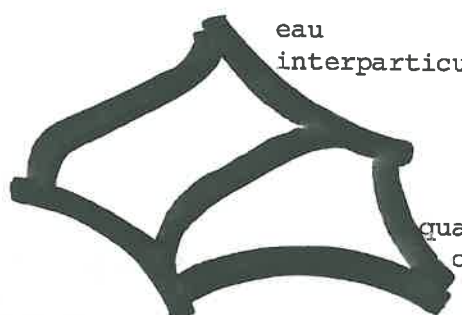
Niveaux d'organisation	KAOLINITE	MONTMORILLONITE
N ₁	$e = 7 \text{ \AA}$  feuillet	$e = 10 \text{ \AA}$  feuillet
N ₂	espaces fermés  1 μm cristallite	 eau interfoliaire particule primaire
N ₃	eau interparticulaire  empilement de cristallites	particules primaires  0,5 à 10 μm quasicristaux
N ₄		eau interparticulaire  quasi cristal réseau tridimensionnel

Figure II.3. - Niveaux d'organisation des feuillets dans les argiles

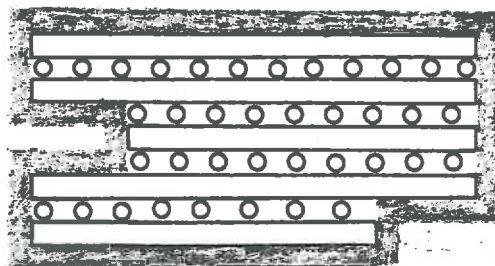
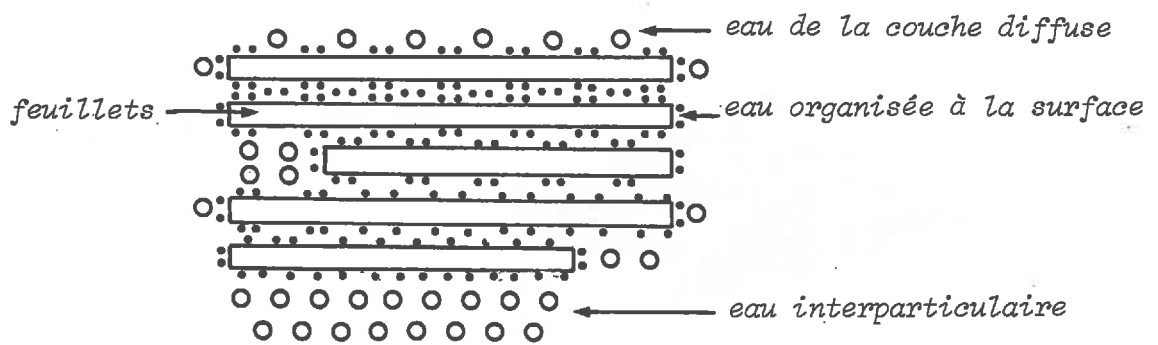


Figure II. 4 - Particule primaire de smectite : type d'eau, types de surfaces.

$$- SE_{totale} = S_{latérale} + \frac{S_{totale\ basale}}{\text{nombre moyen de feuillets}}$$

- de la concentration saline
 - de la contrainte hydrique appliquée
 - de l'histoire hydrique du matériau
- (TESSIER, 1984 ; TESSIER, PONS et BEN RHAÏEM (1985), BEN RHAÏEM, 1983).

Lorsque l'argile est à l'état de pâte hydratée, ces tactoïdes sont associés entre eux en un réseau tridimensionnel qui se déforme au cours de la dessiccation.

Ainsi, dans le cas de la kaolinite on a une unité morphologique stable : le cristallite, de dimensions définies ; par contre, dans le cas des montmorillonites, on ne peut définir d'unité morphologique ou particule indépendamment des conditions physicochimiques du milieu (TESSIER, 1984).

A ces différents niveaux d'organisation, on peut associer (Fig.II-4) :

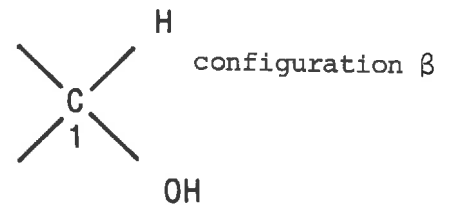
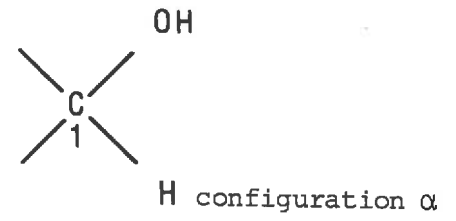
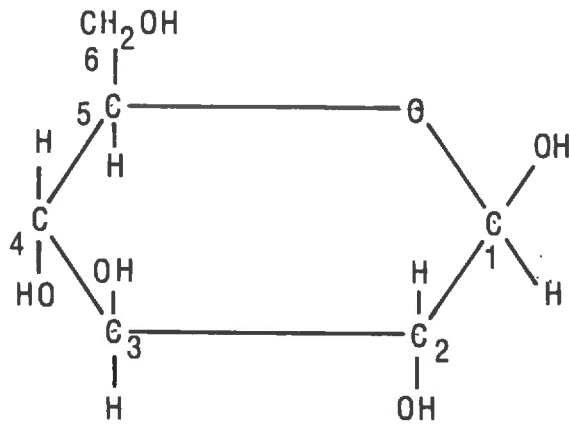
- différents types d'eau
 - . l'eau en couches monomoléculaires à la surface de l'argile et l'eau de la couche diffuse
 - . l'eau interparticulaire, contenue dans les pores du réseau de tactoïdes
- différents types de surface
 - . la surface interfoliaire (uniquement dans la montmorillonite)
 - . les surfaces externes des particules, c'est une constante pour la kaolinite, une variable pour la montmorillonite.

B. LES POLYSACCHARIDES

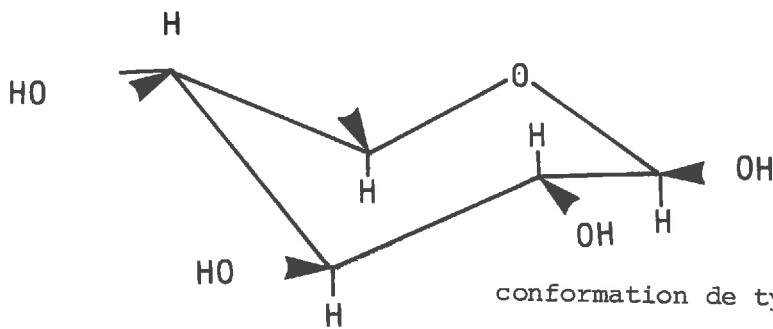
Le dextrane et le scléroglycane sont deux polysaccharides microbiens extracellulaires. Le dextrane est sécrété par une bactérie *Leuconostoc mesenteroides* (souche

- formule brute $C_6 H_{12} O_6$

- Représentation de Haworth



- Représentation dans l'espace de Sachse Morhr



▶ liaison dans le plan equatorial
— liaison dans le plan axial

conformation de type "chaise"

Figure II. 5 - La molécule de glucose.

B512 F SIGMA) et le scléroglycane par un champignon *Sclerotium glaucum* (Biopolymer CS CECA).

1. Structure chimique

Ces deux polymères du glucose (Fig.II-5) sont formés d'une chaîne principale et de courtes ramifications latérales.

. Le dextrane a une chaîne principale de glucose α dans laquelle les liaisons se font entre les carbones 1 et 6 du cycle (Fig.II-6). Des chaînes latérales courtes de glucose sont implantées à intervalles irréguliers. Les liaisons α (1-3) qui les constituent correspondraient à 5 % des liaisons du dextrane (JEANES, 1954).

La liaison (1-6) met en jeu un carbone hors cycle : elle est donc très flexible (Fig.II-6). Ceci, joint à l'irrégularité de structure du dextrane, fait que la molécule adopte en solution une **conformation désordonnée**. La chaîne se replie et l'on ne peut, à un instant donné, définir la conformation de la molécule que par sa forme générale qui est sensiblement celle d'une sphère. On parle alors de **pelote statistique** (Fig.II-6). La masse moléculaire du dextrane est approximativement de deux millions.

. Le scléroglycane (Fig.II-6) est formé de l'association d'unités de glucose β par des liaisons entre les carbones 1 et 3 dans la chaîne principale. Toutes les trois unités de glucose, un glucose est attaché latéralement en β (1-6). Ce polymère est donc la **répétition rigoureuse d'un motif** qui est un tétrasaccharide (Fig.II-6). Sa masse moléculaire est de l'ordre du million.

La liaison entre les carbones 1 et 3 introduit une rotation régulière entre deux glucoses consécutifs (Fig.II-6), la chaîne a donc tendance à adapter la conformation d'une **hélice** (POWELL, 1979 ; MORRIS et NORTON,

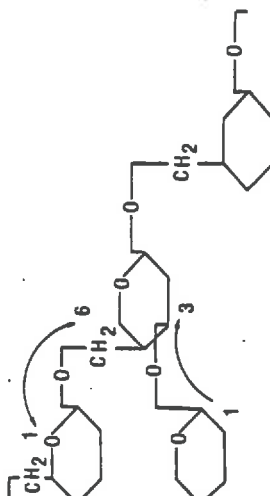
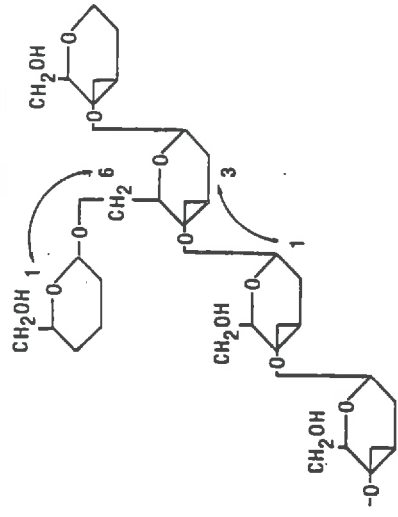
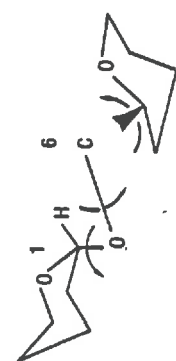
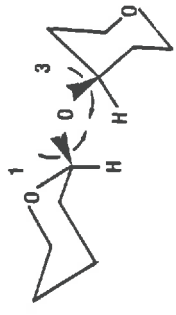
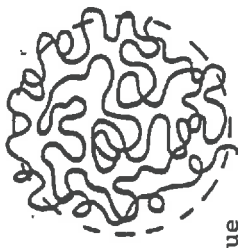

	DEXTRANE	SCLÉROGLUCANE
<p>STRUCTURE PRIMAIRE</p> <p>Séquence des sucres unités</p>	 <p>chaîne principale de $\alpha(1 - 6)$ glucose</p>	 <p>chaîne principale de $\beta(1 - 3)$ glucose</p>
<p>STRUCTURE SECONDAIRE</p> <p>Géométrie de la liaison</p>		
<p>STRUCTURE TERTIAIRE</p> <p>Conformation</p>	 <p>pelote statistique</p>	 <p>35 Å ← 6 Å → triple hélice</p>
<p>STRUCTURE QUATERNAIRE</p> <p>Association de molécules</p>	<p>absente</p>	<p>agrégats au réseau tridimensionnel ?</p>

Figure II. 6 - Structure primaire à quaternaire du dextrane et du scléroglycane.

1983). C'est le cas de la molécule de scléroglycane dont la conformation en solution aqueuse d'une partie des chaînes est une triple hélice (Fig.II-6) de symétrie hexagonale dont les paramètres ont été mesurés $a = b = 17,3 \text{ \AA}$, $c = 6 \text{ \AA}$. RINAUDO et VINCEDON, 1982 ; BLUHM et al., 1982). Cette conformation est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires favorisées par la **régularité de la structure** du scléroglycane. La forme générale de la molécule est donc un bâtonnet, les glucoses latéraux se plaçant à l'extérieur de la triple hélice (BLUHM et al., 1982). Cette conformation est stable dans un grand domaine de températures et pH (BLUHM et al., 1982). Toutefois, il semble qu'en solution aqueuse, le scléroglycane ne soit pas entièrement sous la forme de molécules isolées, mais constitue des agrégats (RINAUDO communication orale, YANAKI et NORISUYE, 1983). Les unités de ce polymère en solution sont donc mal connues.

Par analogie avec les protéines on définit pour les polysaccharides **quatre niveaux de structure** (REES, 1979) :

- la **structure primaire** définie par la séquence des sucres unités,
- la **structure secondaire** qui correspond à la géométrie des liaisons entre sucres,
- la **structure tertiaire** définie par l'arrangement dans l'espace de la molécule ou conformation : pelote statistique pour le dextrane, triple hélice pour le scléroglycane,
- la **structure quaternaire** qui est l'association de molécules entre elles. Ce niveau de structure n'existerait que pour le scléroglycane, le dextrane étant toujours à l'état de molécules isolées (MORRIS et NORTON, 1983).

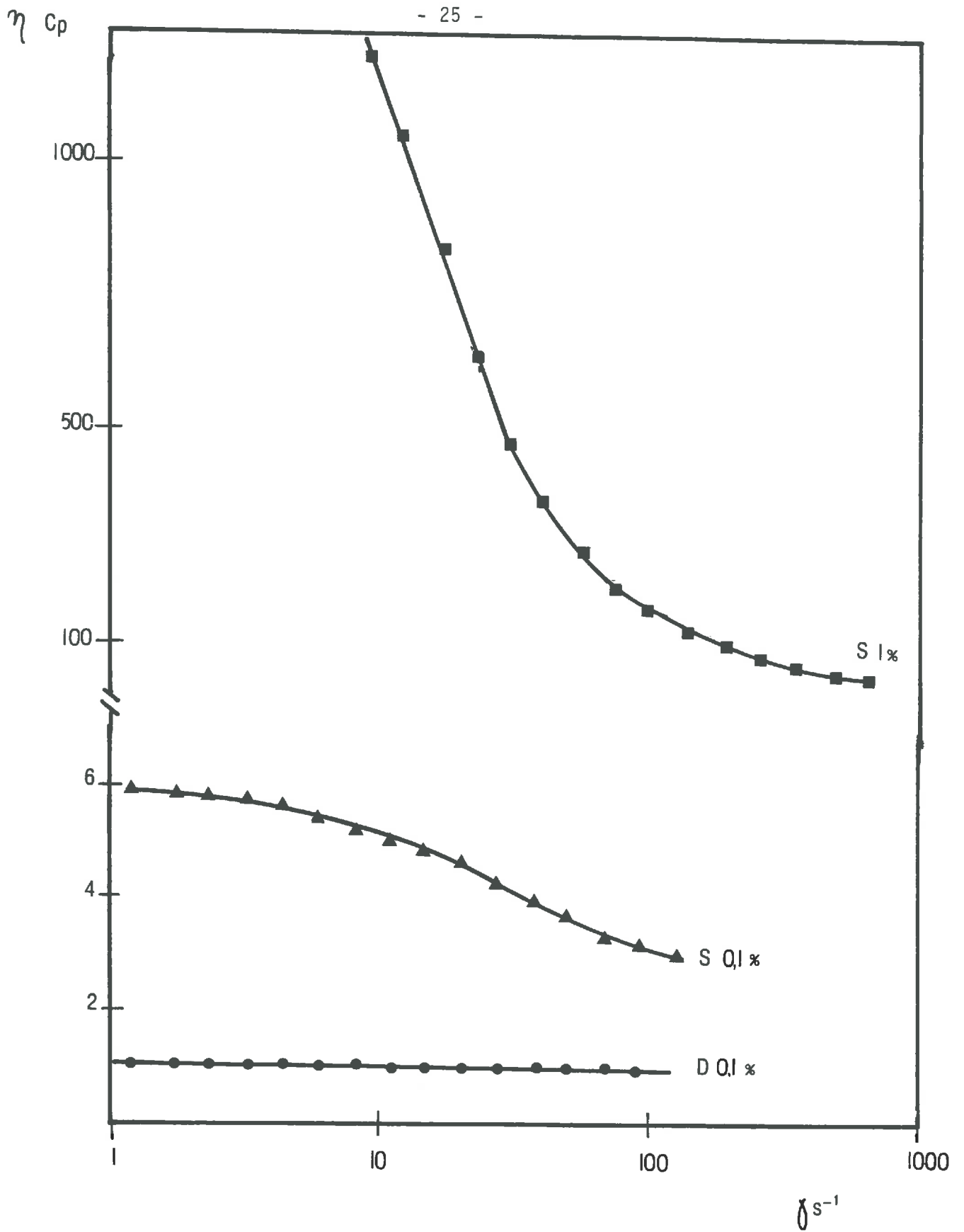


Figure II. 7 - Viscosité des polysaccharides utilisés.

2. Propriétés physicochimiques

Ces deux molécules **neutres** sont **solubles** dans l'eau. Le scléroglycane est cependant moins soluble que le dextrane. Contrairement au dextrane, le scléroglycane donne naissance à des solutions très visqueuses et il forme un gel "mou" en solution diluée (0,1 %) à 4°C ou dès la température ambiante en solution concentrée (dès 13 mg/ml. Nous avons mesuré à deux concentrations 0,1 % et 1 % la viscosité de ces polymères à l'aide d'un viscosimètre Rhéomat 30 (contraves). Dans le cas du dextrane, la viscosité est faible et de type newtonien : c'est-à-dire que la viscosité est constante quelque soit la contrainte appliquée. La scléroglycane a par contre, une viscosité très élevée et de type rhéofluidifiant (la viscosité diminue lorsque la contrainte augmente).

C. PREPARATION DES ASSOCIATIONS

1. La préparation des argiles

Les argiles sont préparées selon le protocole préconisé par TESSIER (1975) :

- on sépare, par sédimentation, la phase inférieure à 2 microns de l'argile,
- on sature ensuite sa capacité d'échange avec du sodium ou calcium par plusieurs lavages avec du NaCl ou CaCl₂ en solution molaire,
- l'excès de chlorures est ensuite éliminé par des lavages avec une solution 10⁻³ molaire de NaCl ou CaCl₂ jusqu'à ce que la solution interstitielle ait effectivement cette concentration,
- les argiles sont alors conservées en suspension, à 4°C.

2. Les polysaccharides

Ils ont été mis en solution dans l'eau bipermutée par une agitation vigoureuse pendant 24 heures. Leur conservation au réfrigérateur n'a jamais excédé quelques jours.

3. Préparation des associations - Conditionnement

a) Le mélange

Les associations ont été préparées par mélange à 20°C d'une suspension d'argile et d'une solution de polysaccharide. Cet état très dilué permet une homogénéisation optimale du milieu et une bonne accessibilité des surfaces. Le détail des conditions opératoires pour cette étape sera défini au chapitre suivant.

b) Conditionnement

Afin d'amener ces associations à des humidités qui sont celles des sols, nous leur avons fait subir une **phase de réessuyage** à l'aide de dispositifs d'ultra-filtration.

Nous allons dans un premier temps décrire le principe de ces dispositifs.

Fixation de l'état hydrique

L'eau retenue dans un sol où un matériau argileux est soumis à des tensions qui proviennent

- des forces gravitaires
- des forces osmotiques
- des forces capillaires

On définit ainsi un potentiel de l'eau du sol qui est la

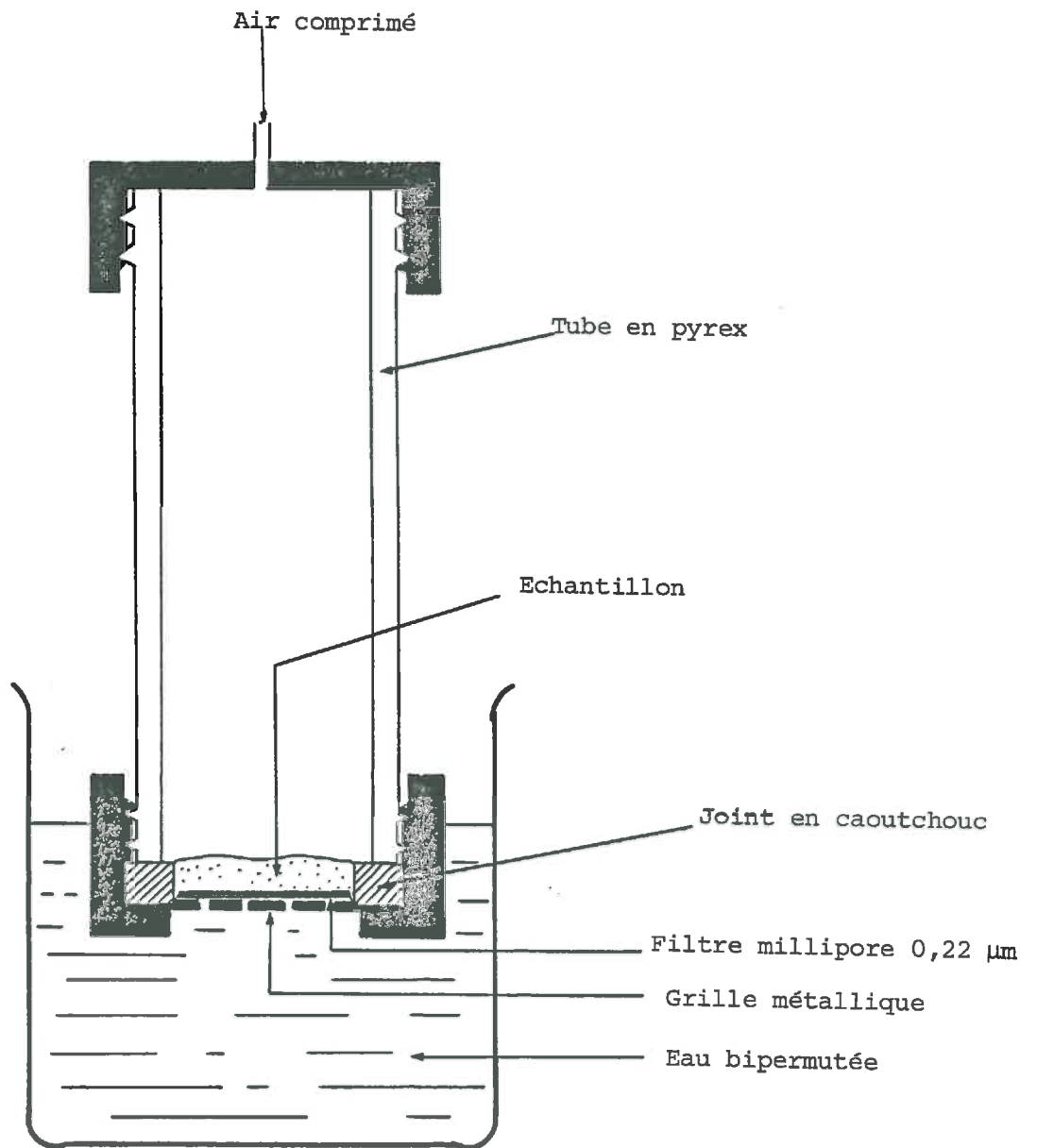


Figure II. 8 - Dispositif d'ultrafiltration utilisé pour équilibrer les pâtes d'argile avec des $pF < 3$ (d'après TESSIER et BERRIER 1979).

quantité de travail nécessaire pour extraire 1 g d'eau du sol et le faire passer à l'état d'eau libre. On exprime ce potentiel par la hauteur d'une colonne d'eau et l'on définit le p_F par

$$p_F = \log h_{\text{cm}} \quad (\text{SCHOFIELD, 1935})$$

Dans un système expérimental comme le notre, où la concentration saline est très faible, on peut assimiler potentiel de l'eau et potentiel matriciel (dû aux forces capillaires).

Pour fixer le potentiel hydrique de nos échantillons, il nous suffira donc de fixer le potentiel matriciel. Ceci fait intervenir différentes méthodes selon la gamme de potentiels considérée (Tableau II-2).

- Potentiel < 25 bars

On assimile le système eau-argile à un système capillaire (HENIN, 1977). Selon la loi de JURIN LAPLACE relative à ces systèmes, une pression P exercée permet de vider les pores d'un diamètre supérieur ou égal à d tel que

$$d = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{P \rho g} \quad \text{ou} \quad \begin{aligned} \gamma &= \text{tension superficielle de l'eau} \\ \alpha &= \text{angle de raccordement du} \\ &\quad \text{ménisque au solide} \\ \rho &= \text{masse volumique de la solution} \\ g &= \text{accélération de la pesanteur} \end{aligned}$$

Dans la pratique pour appliquer une pression gazeuse P aux échantillons pour en extraire l'eau, nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux.

$P < 1 \text{ bar}$. Le dispositif d'ultrafiltration mis au point par TESSIER (TESSIER et BERRIER, 1979) est constitué comme suit (Fig.II-8) :

- à la base d'un tube en pyrex, on place un support métallique surmonté d'un filtre millipore ($\phi = 0,22 \mu\text{m}$). L'échantillon est placé au-dessus de ce filtre et l'ensemble est plongé dans un b cher contenant une solution saline diluée (10^{-3} molaire en NaCl ou CaCl_2).
- Une pression P d'air comprimé est appliqu e au sommet du tube.

1 bar < P < 25 bars. On utilise alors une presse à membrane, ou appareil de RICHARDS (1947), dont le principe est le même que dans le dispositif précédent, mais la membrane cellulosique employ e a une taille de pores qui lui permet de supporter des pressions de 25 bars sans se désaturer (1,8 à 2,4 nm).

- Potentiel > 25 bars

On fixe le potentiel de l'eau dans l'échantillon en l'équilibrant avec une humidité relative telle que, selon la loi de KELVIN

$$P = \frac{RT}{Mg} \times L_n \frac{P_0}{P} \quad \text{ou}$$

d'où

$$P = \frac{RT}{Mg} \times L_n \frac{100}{Hr}$$

- R est la constante des gaz parfaits
- g est l'accélération de la pesanteur
- M est la masse molaire de l'eau
- P et P_0 sont les pressions réelle et pression maximale de vapeur d'eau
- T = température  C
- Hr = humidité relative

Dans la pratique on place l'échantillon dans une enceinte ferm e dont l'humidité est fix e par une solution saline satur e.

  Réalisation pratique

L'association, à l'état de suspension plus ou moins

concentrée est versée dans le tube d'ultrafiltration. Pour un échantillon de 500 mg d'argile, l'équilibre est atteint en une semaine, c'est alors à pF1 ou 3 un **pâton** qui peut être éventuellement placé dans un appareil de RICHARDS ou une enceinte à humidité relative fixée pour une dessiccation plus poussée.

L'équilibre requiert plusieurs jours ; afin d'éviter la **dégradation microbienne** des polysaccharides, nous avons utilisé un inhibiteur : l'azoture de sodium (N_3N_4). Pour 200 ml de mélange, soit 1 g d'argile, nous apportons 1 ml d'une solution à 0,001 mg/ml d'azoture. Ceci correspond à un apport de 0,0035 mg de sodium par gramme d'argile, apport qui reste inférieur à 1,5 % de la capacité d'échange de la kaolinite et est négligeable par rapport à la capacité d'échange de la montmorillonite. Il faut remarquer cependant que le dispositif utilisé pour pF < 3 préserve, en lui-même, remarquablement les échantillons de la contamination extérieure.

TABLEAU II-2

Méthodes employées pour fixer le potentiel de l'eau

Bars	pF	Humidité relative %	Activité de l'eau	Maximal des pores saturés	Méthode utilisée pour fixer le pF
0,01	1			300 μ	dispositif d'ultra filtration
0,1	2	99,99	0,9999	30 μ	
1	3	99,93	0,9993	3 μ	
10	4	99,29	0,9929	0,3 μ	presse à membrane
25	4,4	98	0,98		CuSO ₄ 5H ₂ O
	5,18	90	0,90		ZnSO ₄ 7H ₂ O
	5,4	81	0,81		(NH ₄) ₂ SO ₄
	6	50	0,50		air ambiant

Chapitre III

Adsorption des polysaccharides sur les argiles

ADSORPTION DES POLYSACCHARIDES SUR LES ARGILES

A. METHODE D'ETUDE

1. Principe général

Nous avons caractérisé l'adsorption des deux polysaccharides par une méthode classique, à savoir la détermination des **isothermes d'adsorption**. Celles-ci représentent la variation de la quantité de polymère adsorbé en fonction de sa concentration dans la solution à l'équilibre, à température constante.

Pour cela, on apporte 10 ml de suspension d'argile, puis 10 ml de solution de polysaccharides de concentration connue dans un tube en polycarbonate. L'ensemble est agité par retournement pendant un temps T dans une armoire isotherme à 20°C. Les suspensions sont alors centrifugées à pendant 10 minutes et l'on dose la concentration en sucres dans le surnageant par une méthode colorimétrique.

Il s'agit donc d'une **mesure des sucres non fixés**. La quantité de polymère adsorbé est calculée par la méthode des testes et donnée par la relation

$$N = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{M}$$

- avec N = quantité adsorbée mg/g de solide
Co = concentration initiale de polymère de la solution
mg/ml
Ceq = concentration de polymère en solution à
l'équilibre (mg/ml)
V = volume de la solution (ml)
M = masse d'argile (g)

2. Le dosage colorimétrique

Nous avons employé la méthode classique de dosage des sucres à l'anthrone (MORRIS, 1948 ; SCOTT et MELVIN, 1953).

Protocole . Préparation du réactif : on ajoute à 290 ml d'eau 1 l d'acide sulfurique pur puis 1 g d'anthrone.

. Dosage : dans des tubes à essais refroidis par de la glace on ajoute 6 ml de réactif à 1 ml de la solution à doser.

- les tubes à essais sont ensuite placés dans un bain marie à 80°C, puis on arrête la réaction en les plongeant dans la glace ;

- on détermine la concentration en sucres par mesure de la densité optique à 620 nm en référence à une gamme étalon.

La loi de BEER LAMBERT est suivie dans une gamme de 0,001 mg/ml - 0,1 mg/ml.

La cinétique de la réaction pour le dextrane et le scléroglycane nous a conduit à choisir un temps de chauffage de 20 minutes (Annexe 2).

3. Précision sur les résultats

Pour chaque concentration initiale, nous avons procédé à cinq répétitions. L'erreur expérimentale sur la valeur de Ceq est de

$$\frac{\Delta Ceq}{Ceq} = 5 \%$$

L'erreur sur la valeur de N est alors :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} \times \frac{\Delta C_{eq}}{C_{eq}}$$

L'imprécision sur N devient donc très grande lorsque C_0 et C_{eq} sont voisins : lorsque l'adsorption est faible.

Dans ce cas, nous avons eu recours à un dosage direct sur le complexe :

L'hydrolyse directe du complexe par H_2SO_4N selon la méthode préconisée par GUCKERT (1973) a donné un résultat insatisfaisant dans le cas du scléroglycane (Fig.III-1) et n'a pu être étalonnée dans le cas du dextrane.

Nous avons alors procédé à un dosage de carbone sur les culots d'adsorption séchés et broyés (Analyseur CHN Carlo Erba).

B. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DE L'ADSORPTION

Afin de choisir les conditions expérimentales d'établissement des isothermes d'adsorption, nous examinerons au préalable l'effet de trois paramètres sur l'adsorption ou sur sa mesure :

- les conditions de centrifugation
- le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre
- la concentration en solide

1. Vitesse de centrifugation

Nous avons étudié les conséquences sur les solutions de polysaccharide d'une centrifugation à vitesse élevée (nécessaire pour centrifuger les argiles) : 12.000 g /10

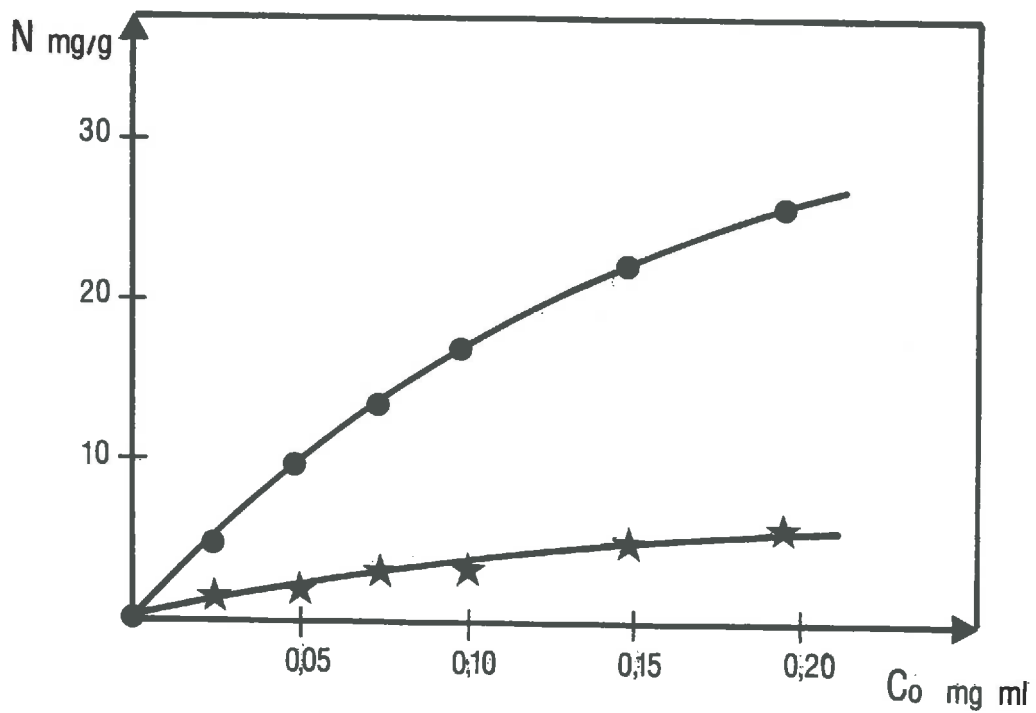


Figure III. 1 - Comparaison des quantités de scléroglycane adsorbées sur la kaolinite mesurées par deux méthodes différentes
● méthode des restes
★ dosage par hydrolyse directe du complexe

mn). Pour cela, nous avons mesuré la concentration de solutions de dextrane et de scléroglycane dans le haut du tube en polycarbonate après une centrifugation (Fig.III-2). On constate que les solutions de dextrane restent homogènes alors qu'une petite partie du scléroglycane sédimente. Ce phénomène conduit à une sous-estimation systématique de C_{eq} , mais cette erreur reste très faible puisque la concentration finale est égale à 98 % de la concentration initiale. Nous n'avons donc pas tenu compte de ce phénomène dans l'expression de nos résultats.

2. Cinétique de l'adsorption

Les deux polysaccharides s'adsorbent rapidement sur la montmorillonite et la kaolinite, l'adsorption est totale dès $t = 30$ mn (Fig.III-3). Nous avons donc choisi, pour établir les isothermes d'adsorption un temps d'équilibre de $t = 2$ heures.

3. Effet de la concentration (Fig.III-4)

Nous avons mesuré l'adsorption des polysaccharides sur la montmorillonite calcique pour des concentrations en argile allant de 0,5 g/l à 10 g/l en gardant un rapport masse de polysaccharide sur masse d'argile constant. L'adsorption varie alors très peu et nous avons choisi de travailler à une concentration de 5 g/l, pour nous situer dans des conditions expérimentales comparables à celles d'autres auteurs.

Le protocole expérimental que nous avons adopté pour notre étude est présenté à la figure III-5.

C. ADSORPTION DU DEXTRANE

1. Les isothermes d'adsorption

L'adsorption du dextrane sur les trois argiles est

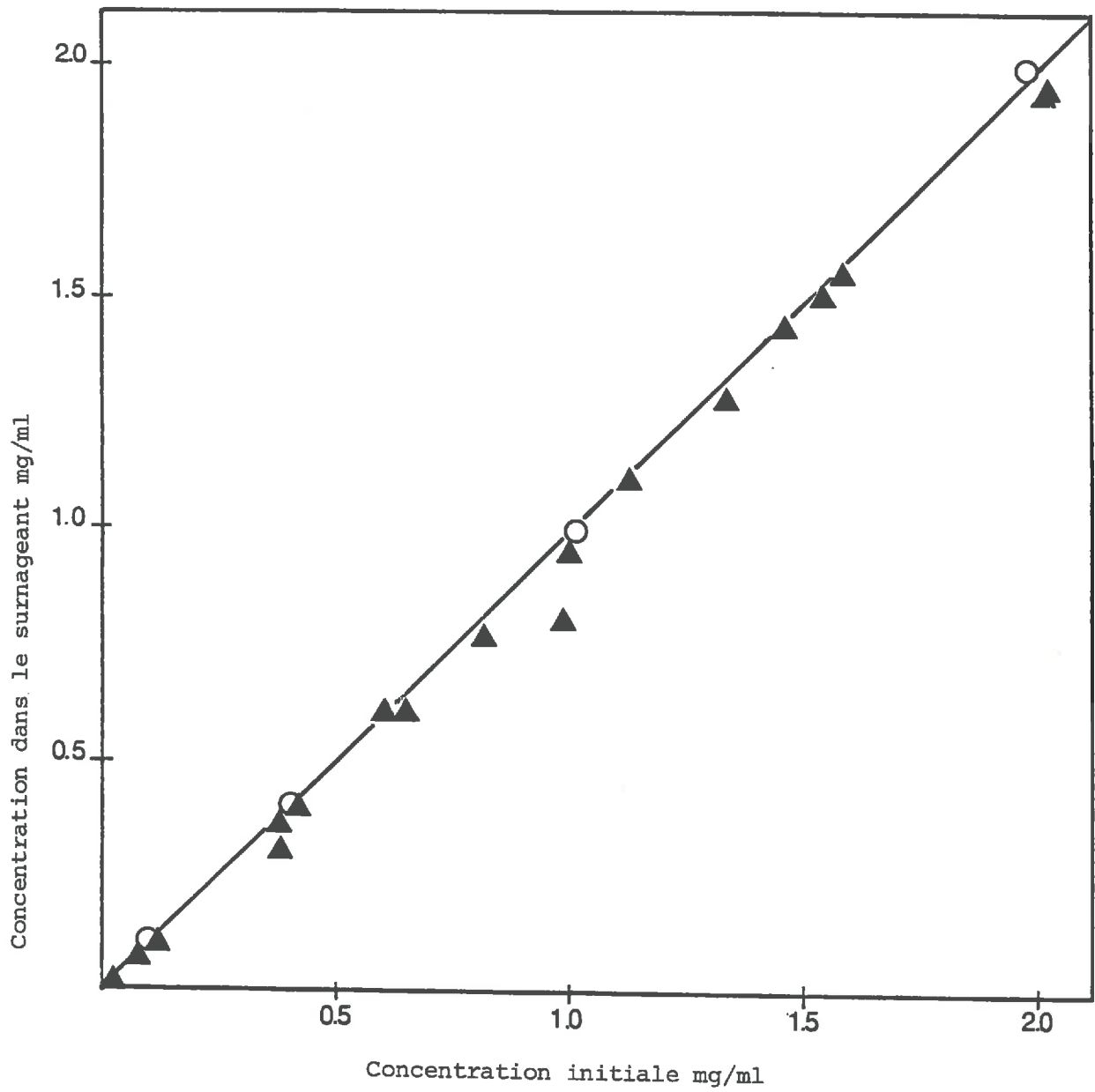


Figure III. 2 - Effet de la centrifugation à 12 000 g sur les solutions de polysaccharide
● dextrane
▲ scléroglycane

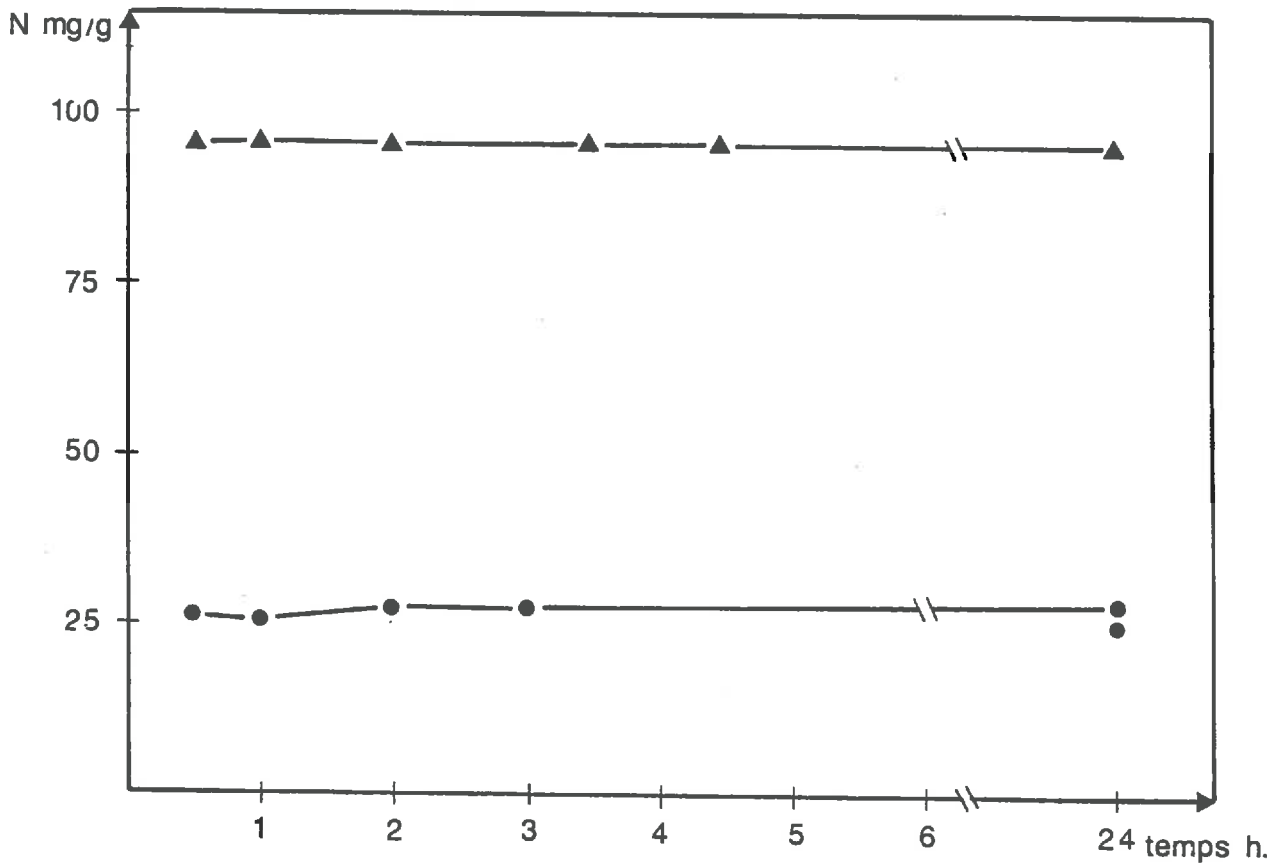
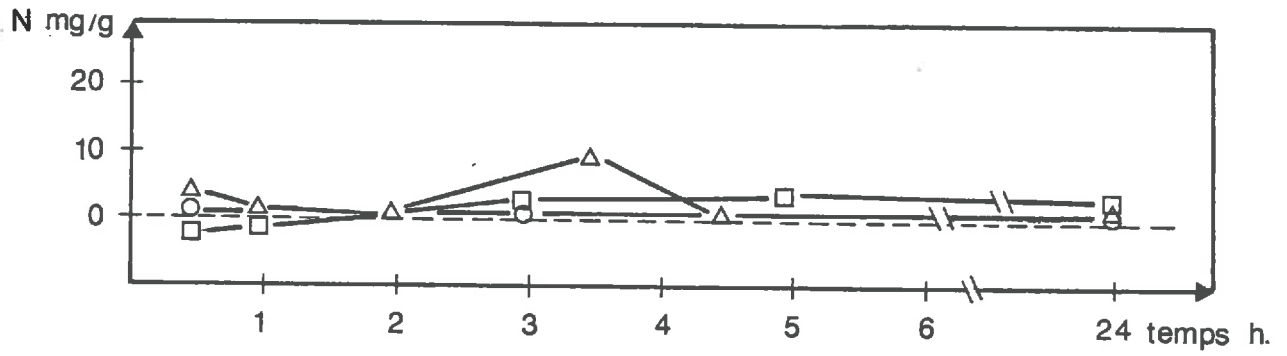


Figure III. 3 - Cinétique de l'adsorption du dextrane et du scléroglycane sur la kaolinite et sur la montmorillonite

- kaolinite Ca-dextrane
- △ montmorillonite Ca-dextrane
- montmorillonite Na-dextrane
- kaolinite Ca-scléroglycane
- ▲ montmorillonite Ca-scléroglycane.

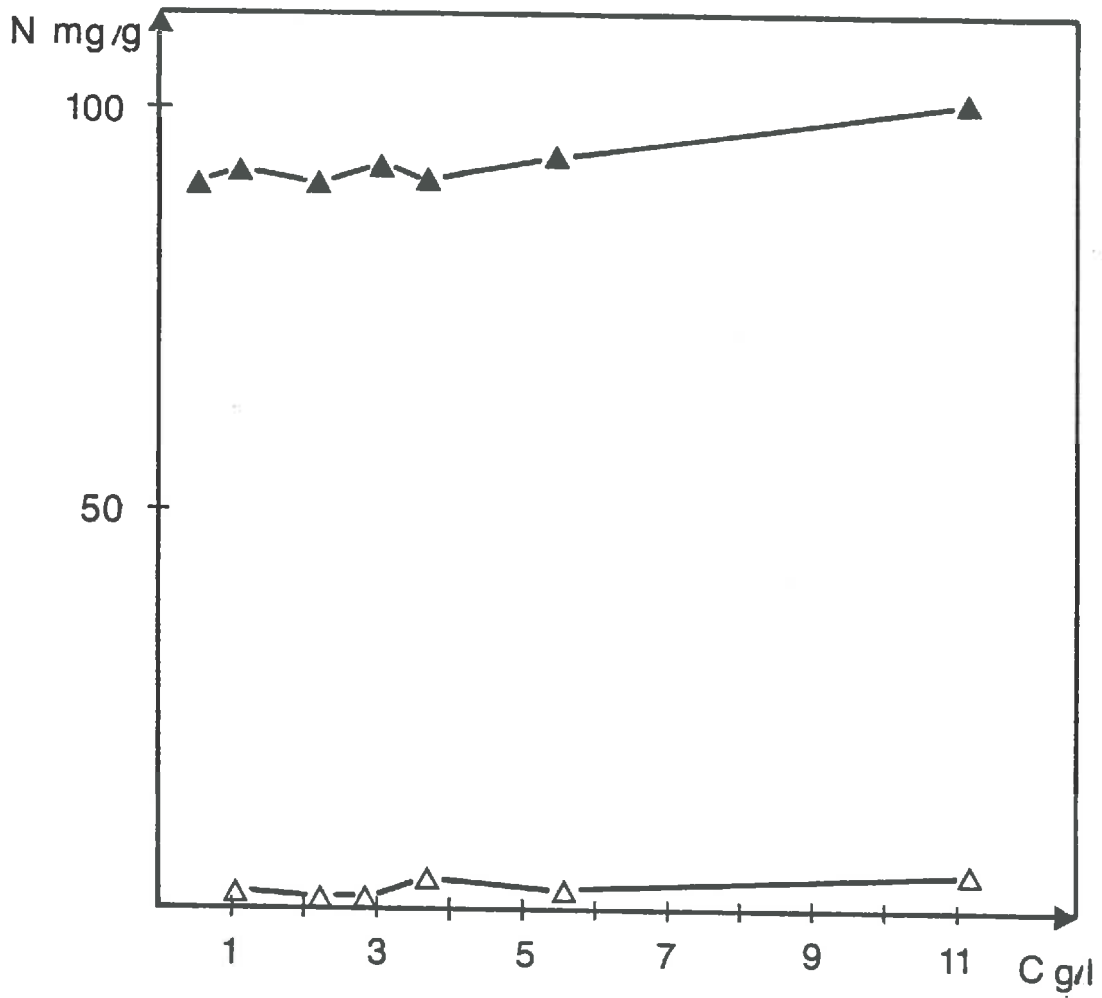


Figure III. 4 - Effet de la concentration en argile sur l'adsorption des polysaccharides (pour un rapport masse de polysaccharide/masse d'argile constant)
Δ montmorillonite Ca-dextrane
▲ montmorillonite Ca-scléroglycane.

Suspension d'argile homoionique
Na ou Ca (10^{-3} mol)
10 g d'argile/l

solution de polysaccharide

10 ml

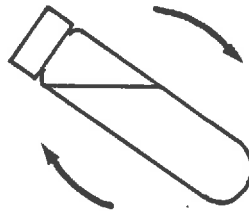
10 ml

MELANGE



- volume réactionnel 20 ml
- concentration en solide 5 g/l
- c_0 = concentration initiale en polysaccharide

AGITATION



- temps $t = 2$ h
- température $t^\circ = 20^\circ\text{C}$

CENTRIFUGATION



vitesse = 10 000 t/mn
durée = 10 mn

culot
= argile + polysaccharide adsorbé

surnageant
= polysaccharide non adsorbé

DOSAGE

prélèvement pour dosage après dilutions.
dosage colorimétrique des sucres
→ C_{eq} = concentration en polysaccharide à l'équilibre.

Figure III. 5 - Protocole expérimental pour l'étude de l'adsorption.

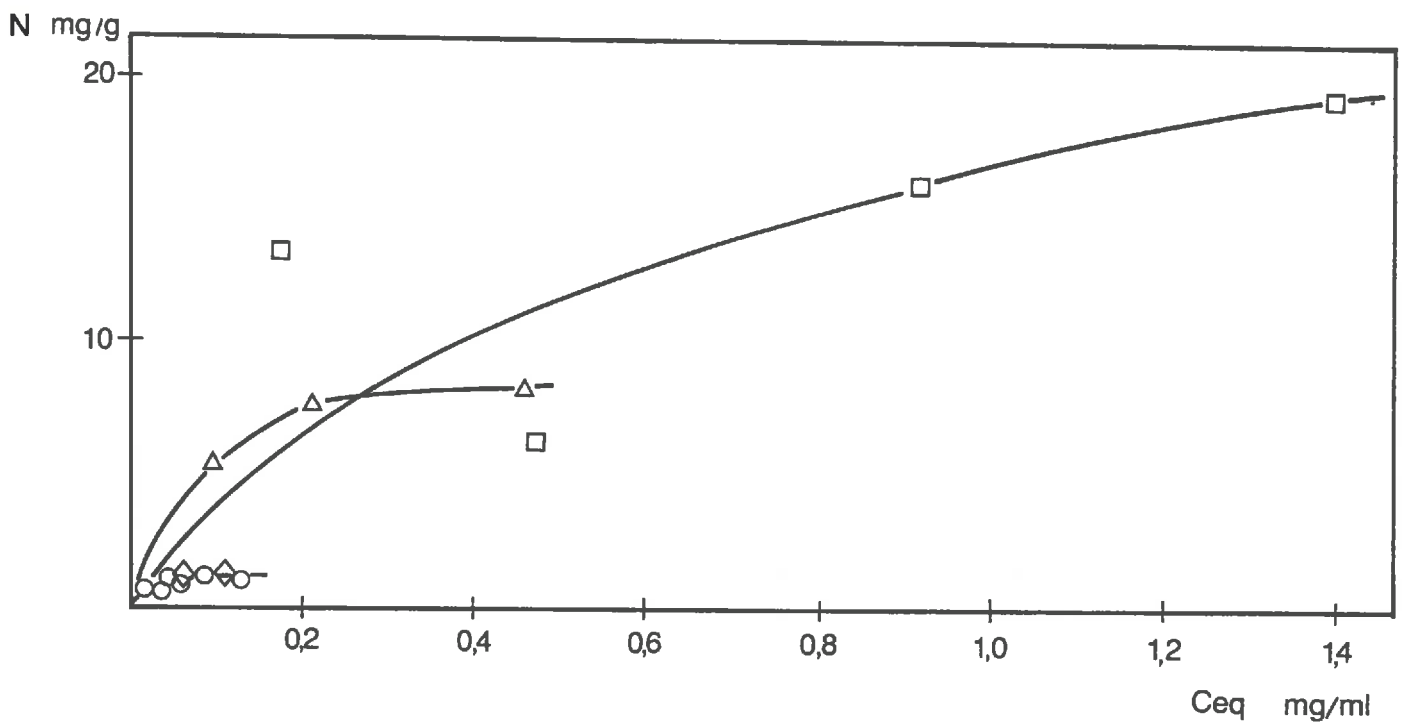


Figure III. 6 - Isothermes d'adsorption di dextrane sur la kaolinite Ca (○), la kaolinite Na (◇), la montmorillonite Ca (△) et la montmorillonite Na (□).

faible (Fig.III-6). Les quantités maximales adsorbées, mesurées par dosage du carbone sont de 1 mg/g pour la kaolinite Ca, 7-8 mg/g pour la montmorillonite Ca et 20 mg/g pour la montmorillonite Na.

2. Comparaison avec les données bibliographiques

Nos résultats sont très différents de ceux de la bibliographie, eux mêmes assez variables entre eux :

TABLEAU III-1

Adsorption du dextrane sur la montmorillonite :
résultats obtenus par différents auteurs

Poids moléculaire du dextrane	N max		mg/g	
	2	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴
Cation saturant la montmorillonite	Ca	Na	Na	Na
PARFITT et GREENLAND 1970	-	457	0	0
CLAPP OLNESS et HOFFMAN 1968 OLNESS et CLAPP 1973	110	250	-	-
GUIDI PETRUZZELLI et GIACHETTI 1977	67	96	88	35
Nos résultats	8	20	-	-

Les protocoles expérimentaux de ces auteurs sont différents du nôtre en plusieurs points (Tableau III-2). Nous avons donc examiné les étapes successives de ces protocoles.

a) Nature du dextrane

Nous avons étudié l'adsorption de dextrans de la firme PHARMACIA, qui sont utilisés par GUIDI et al.(1977). Dans nos conditions expérimentales, ces dextrans ne s'adsorbent pas sur la montmorillonite calcique.

TABLEAU III-2

Comparaison des protocoles expérimentaux des différents auteurs ayant étudié l'adsorption de dextrane sur la montmorillonite

	Parfitt Greenland 1970	Clapp Olness Hofman 1968	Olness Clapp 1973	Guidi Petruzzelli Giachetti 1970	Notre protocole
Echantillon de dextrane	Souche B 512 F de <i>Leuconostoc mesenteroides</i> - M_w $2 \cdot 10^6$				
	Collection A. Jeanes			Pharmacia	Sigma
Echantillon d'argile préparation	Montmorillonites du Wyoming fraction $< 2 \mu$				
	lavages H_2O				lavages solution $10^{-3} M$
	Conservation = lyophilisée				
Dilution argile/vol H_2O	0,5 %	1 %	non précisé	0,5 %	0,5 %
Température	2°C	non précisé	non précisé	27°C	20°C
Particularités	addition de chloroforme ne modifie pas l'adsorption	pendant le mélange Na_2SO_4 0,1 M			
Temps de mélange	16 h	30 mn	4 h	4 h	2 h
Centrifuga- tion	non précisé	15000t/10 mn	15000t/10 mn	vitesse non précisée	10000t/10 mn

Dans ce cas-ci un autre paramètre doit donc intervenir, mais l'origine du dextrane pourrait expliquer les discordances observées avec les résultats de PARFITT et GREENLAND et de CLAPP et al.

b) Origine et mode de préparation de l'argile

. Toutes les argiles utilisées dans ces études sont des montmorillonites du Wyoming, mais qui ne proviennent pas des mêmes gisements (Volclay, Upton ou non précisé). Une certaine variabilité existe entre les différentes montmorillonites du Wyoming (de leur charge en particulier) et pourrait alors déterminer leur comportement d'adsorbat.

. Il est bien connu que des argiles soumises à des lavages répétés à l'eau distillée s'hydrolysent partiellement (SCHAINBERG, 1973). Les ions aluminium du réseau minéral viennent alors se placer en position de cation échangeable. Afin de déterminer quelle influence pouvait avoir l'aluminium sur l'adsorption du dextrane, nous avons saturé la capacité d'échange d'une montmorillonite par de l'aluminium. L'adsorption mesurée alors n'augmente pas (Tableau III-3).

. Tous les auteurs cités procèdent à une lyophilisation de l'argile pour sa conservation. Nous avons montré en lyophilisant une de nos suspensions de montmorillonite Ca que cette étape n'influence pas l'adsorption (Tableau III-3).

c) Conditions de réalisation du mélange

. Cinétique, concentration en solide : ces paramètres influencent peu l'adsorption dans les gammes de concentrations et de durées couvertes par les protocoles (Fig. III-3 et 4).

TABLEAU III-3

Influence de la présence d'ions Al et d'une lyophilisation de l'argile sur l'adsorption de dextrane de la montmorillonite Ca

% initial	N (mg/g)		
	M Ca témoin	M Ca aluminisée	M Ca lyophilisée
5 %	1,3	-	1,64
10 %	3,45	2,0	0
20 %	3,4	-	0

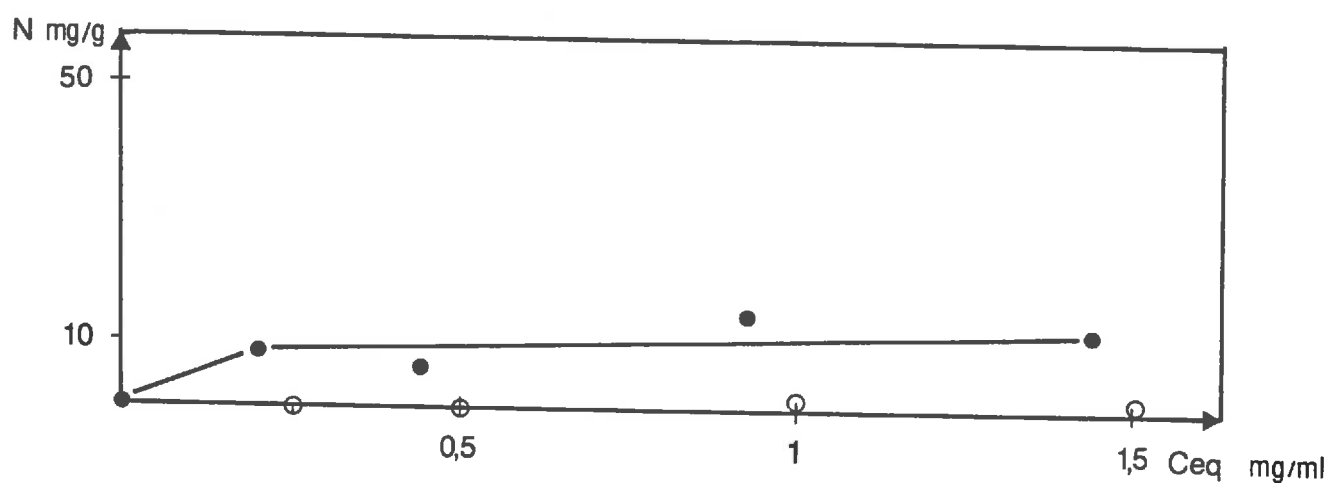


Figure III. 7 - Influence de la présence de sels flocculants sur l'adsorption de dextrane sur la montmorillonite Na (dosage par la méthode des restes)
 ○ milieu $0,5 \cdot 10^{-3}$ M NaCl
 ● milieu 0,1 M Na₂SO₄

. Présence de sels flocculants : CLAPP et al. apportent lors du mélange du Na_2SO_4 en concentration 0,1 M afin de faciliter la centrifugation. Nous avons observé que l'utilisation dans notre protocole de NO_2SO_4 0,1 M **augmente notablement** l'adsorption du dextrane, mais ne conduit pas à des valeurs de N aussi élevées que celles mesurées par ces auteurs (Fig.III-7).

Nous proposerons donc plusieurs hypothèses pour expliquer cette diversité de résultats concernant l'adsorption du dextrane : l'intervention de la nature de l'argile, de l'origine, du conditionnement commercial et du mode de mise en solution du dextrane, ce dernier facteur semblant essentiel.

D'autres auteurs ont observé une adsorption faible à nulle des dextrans sur des phyllosilicates. Ainsi PEREZ et PROUST (1985) ont mesuré une adsorption nulle de dextrane sur des micas, or ces auteurs ont travaillé avec le même dextrane que nous. Par ailleurs HAYES (communication orale) nous a fait état d'un résultat analogue avec certains dextrans et une montmorillonite. Le problème reste donc posé et nous concluons que, dans nos conditions expérimentales, le dextrane témoigne d'une très faible affinité pour les surfaces argileuses.

D. ADSORPTION DU SCLEROGLUCANE

1. Les isothermes d'adsorption (Fig.III-8)

Les isothermes d'adsorption du scléroglycane se caractérisent par :

- une pente initiale élevée : elle traduit une forte affinité du polymère pour la surface d'argile
- un plateau qui révèle un phénomène de saturation de l'adsorption.

Il s'agit d'isothermes de type H (High affinity) de la

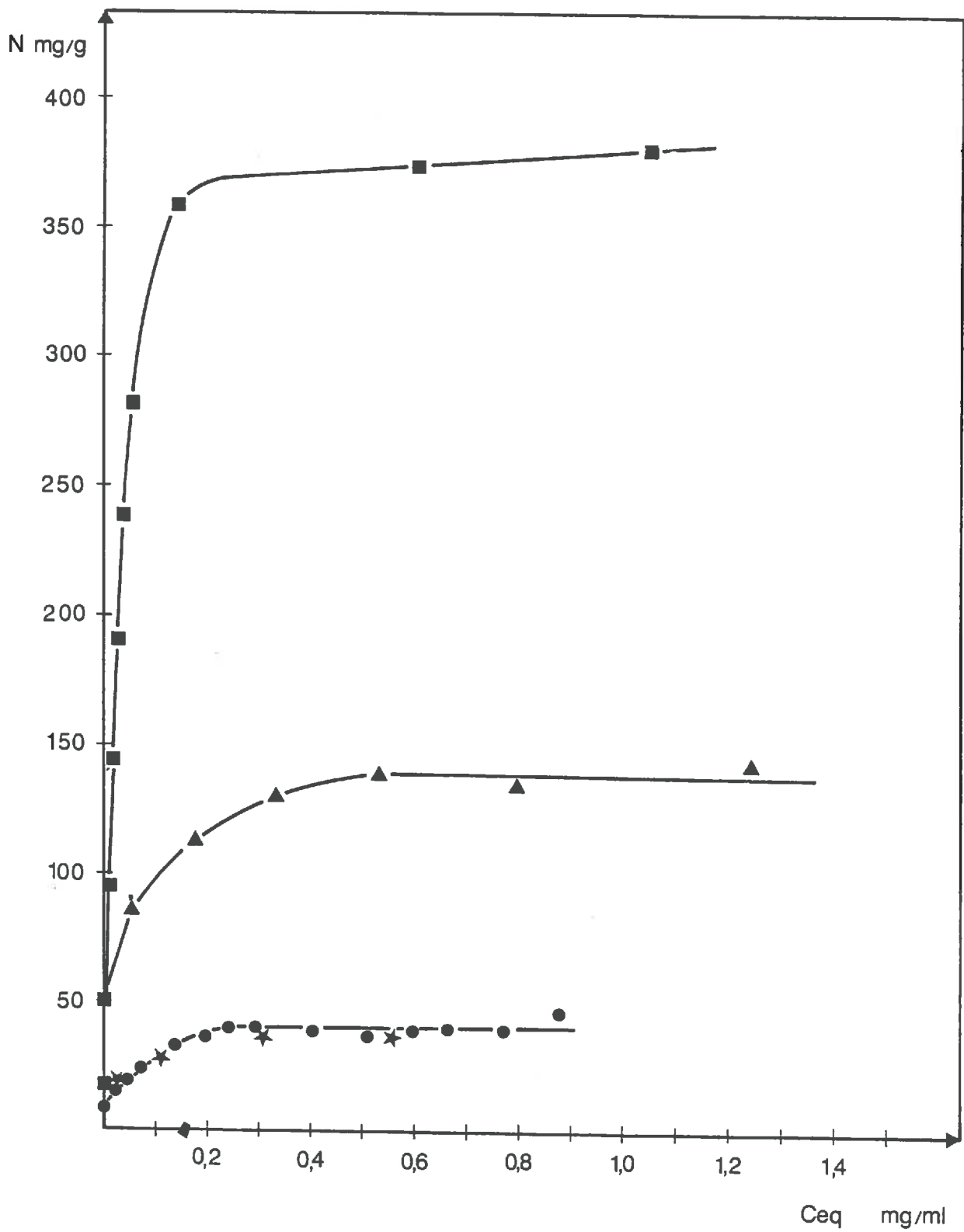


Figure III. 8 - Isothermes d'adsorption du sclérogucane sur les argiles
★ kaolinite Na
● kaolinite Ca
▲ montmorillonite Ca
■ montmorillonite Na

classification de GILES (1960). Ce type d'isotherme caractérise fréquemment l'adsorption de polymères à une interface solide (THENG, 1979 ; LIPATOV, 1973 ; LA MER et HEALY, 1963).

Ces isothermes peuvent être décrites par une représentation de type LANGMUIR (annexe 3) de manière satisfaisante, mais rappelons cela n'indique pas si le polymère satisfait aux hypothèses de départ du modèle de LANGMUIR : adsorption localisée sur des sites tous identiques et absence d'interactions latérales (VEITH et SPOSITO, 1977).

. La pente initiale des trois isothermes ($N < 10$ mg/g) à la même valeur. Le scléroglycane a donc une affinité similaire pour les surfaces des trois argiles.

. Les plateaux d'adsorption correspondent à des quantités maximales adsorbées différentes pour les quatre argiles.

- kaolinite Na : N max = 38 mg/g
- kaolinite Ca : N max = 41 mg/g
- montmorillonite Ca : N max = 149 mg/g
- montmorillonite Na : N max = 385 mg/g

Ce maximum correspond à une saturation des sites responsables de l'adsorption du scléroglycane.

Les surfaces d'adsorption disponibles pour le scléroglycane sont :

- les surfaces latérales des feuillets
- les surfaces basales des feuillets
 - plans d'oxygènes (montmorillonite et kaolinite)
 - plans d'hydroxyles (kaolinite)

Dans le cas des surfaces basales, il faut en plus distinguer :

- la nature du cation compensateur
- pour la montmorillonite les surfaces internes et externes.

2. Influence de la nature du cation

On peut toutefois comparer les N_{max} des deux kaolinites : elles ont la même surface et la même géométrie. Les intensités maximales d'adsorption sont similaires : on peut en déduire que la nature du cation n'influence pas l'adsorption de manière déterminante.

Dans le cas des montmorillonites, la nature des cations détermine en particulier l'état d'agrégation des feuillets et donc l'accessibilité des surfaces d'adsorption. Une adsorption plus importante sur la montmorillonite sodique traduit vraisemblablement l'existence d'une surface d'adsorption plus grande. La discussion précise de ce point nécessite de savoir si l'adsorption met en jeu ou non les surfaces interfoliaires, ce que nous ferons au chapitre IV par diffraction des rayons X.

3. Homogénéité de l'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption sous la forme $N = f(\log C_{eq})$ permet de mettre en évidence des domaines énergétiques différents du point de vue de l'adsorption. En effet, la variation de potentiel chimique pour une molécule entre l'état de référence en solution et l'état adsorbé est proportionnelle au logarithme de la concentration à l'équilibre. Dans le cas d'une adsorption de type hétérogène, c'est-à-dire mettant en jeu des classes de sites énergétiquement différents, on a alors une isotherme à marches, chaque marche correspondant à un type de sites (CASES, 1979).

Nos isothermes se caractérisent par l'absence de marche nette à l'exclusion du palier (compte tenu de la précision expérimentale). Il semble donc que l'adsorption soit de **type homogène** pour le domaine de concentration considéré, mais il serait préférable de faire des mesures complémentaires.

Cette homogénéité s'explique par le type de liaisons mises en jeu (interactions de van der Waals ou liaisons hydrogène) et par la taille de la molécule: le scléroglycane ne voit pas l'hétérogénéité de l'argile.

On peut interpréter en première approximation, l'existence d'un palier comme la saturation des surfaces d'adsorption par une monocouche de scléroglycane. L'adsorption de couches de scléroglycane superposées, à de plus fortes concentrations n'est pas à exclure, mais compte tenu de la viscosité du scléroglycane, nous n'avons pas cherché à travailler avec des solutions très concentrées.

4. Réversibilité de l'adsorption

Après adsorption du scléroglycane et centrifugation du complexe, nous avons soumis ce dernier à des lavages répétés, pour cela :

- on élimine le surnageant de centrifugation
- les parois du tube en polycarbonate sont rapidement rincées à l'eau bipermutée
- puis on remet en suspension, par agitation mécanique, le culot dans de l'eau en ramenant le volume à 20 ml, pendant 30 mn
- on centrifuge alors la suspension pour doser le surnageant et on réitère l'opération

Ces lavages ont été répétés trois à cinq fois jusqu'à la désorption complète du scléroglycane. Nous avons reporté les résultats dans la figure III-11.

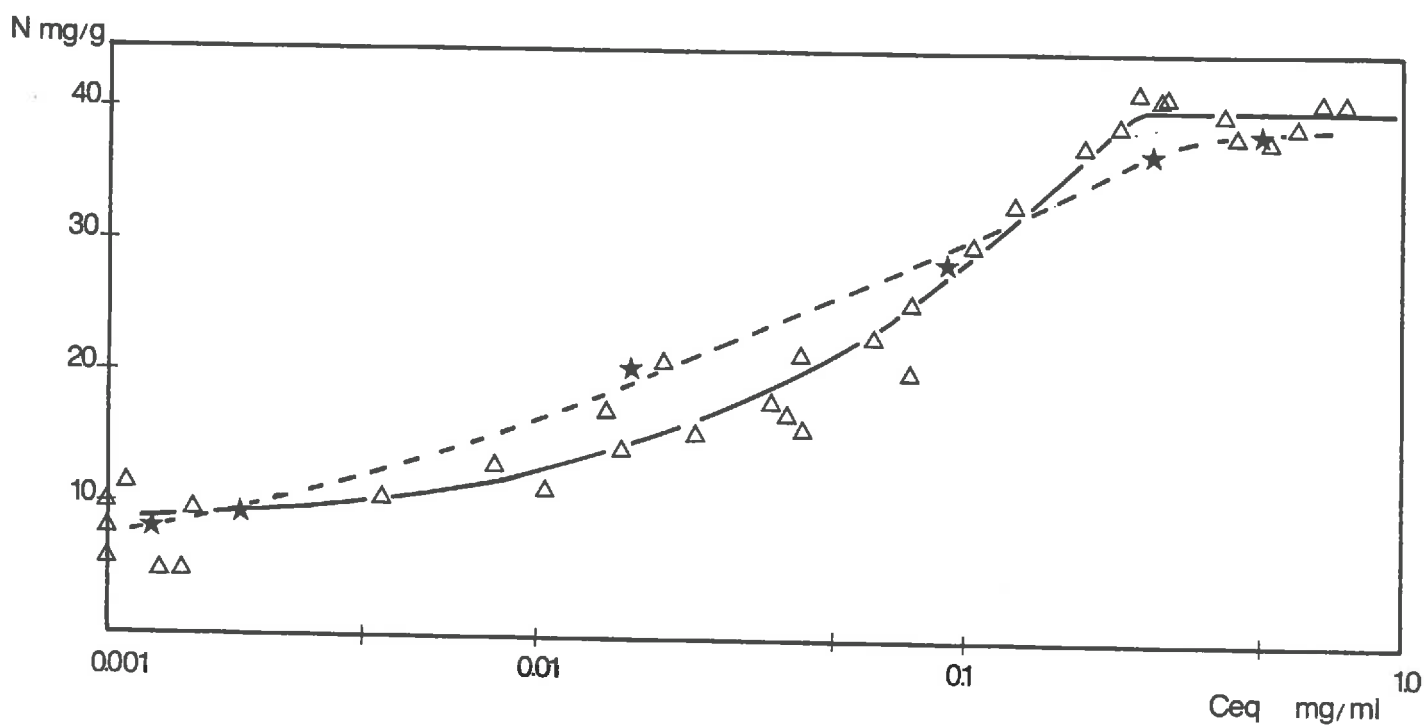


Figure III. 9 - Isothermes d'adsorption du scléroglycane sur la kaolinite
représentation $N : f(\text{Log } C_{eq})$
★ kaolinite Na
△ kaolinite Ca

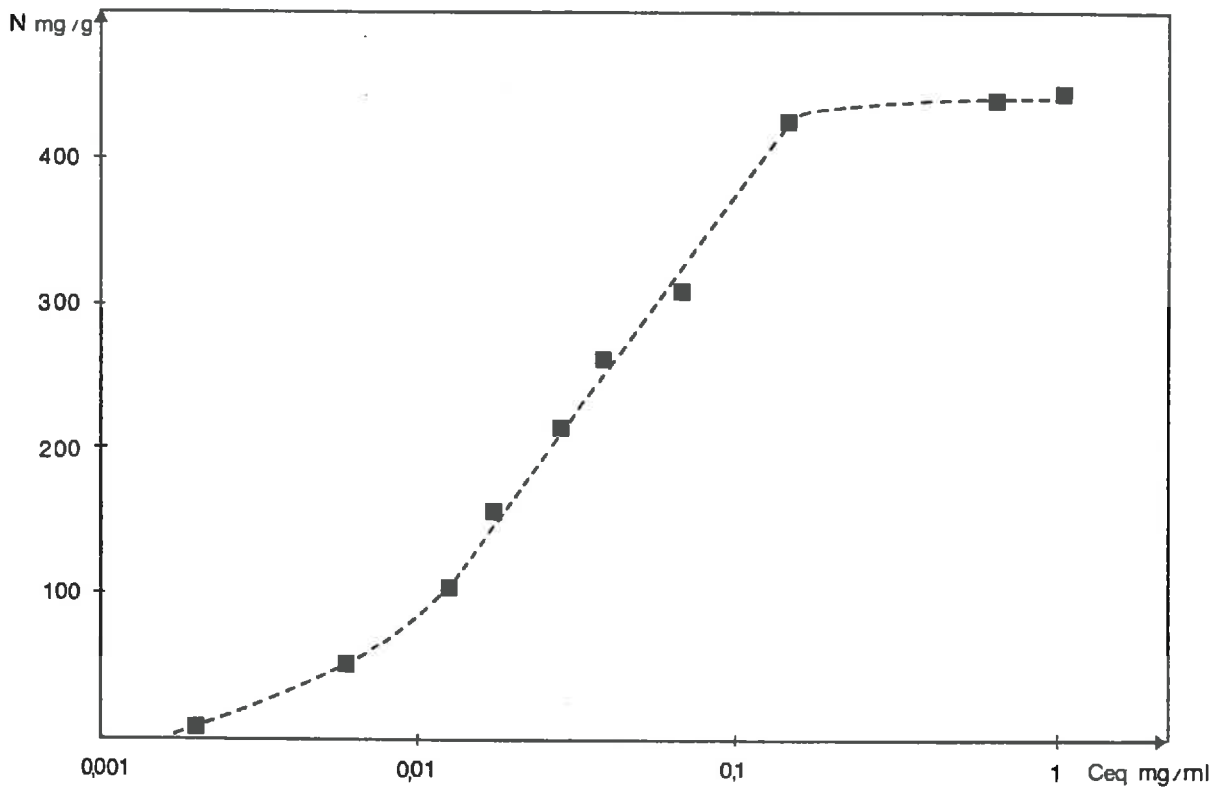
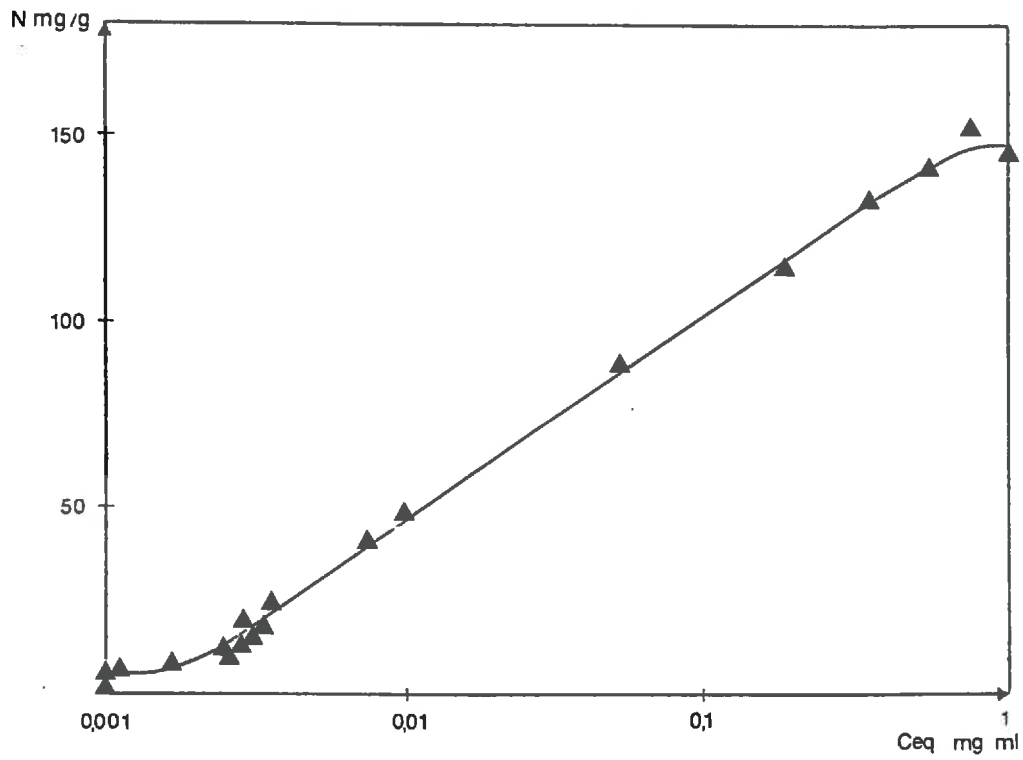


Figure III. 10 - Isothermes d'adsorption du scléroglycane sur la montmorillonite, représentation N - f (Log Ceq)
▲ montmorillonite Ca
■ montmorillonite Na

On ne désorbe pas plus de 11 mg de scléroglycane par gramme d'argile. Ceci correspond :

- pour la kaolinite à 23 % de désorption (en pourcentages cumulés)
- pour les montmorillonites à 6 % de désorption

Ainsi, pour la kaolinite, la désorption n'est pas totale, mais elle est assez importante, par contre, pour la montmorillonite, elle est très faible.

Rappelons qu'une très faible proportion du scléroglycane présente dans la suspension est entraînée lors de la centrifugation. Cette fraction est prise en compte dans la quantité totale désorbée qui est donc légèrement surestimée.

Cette différence entre les argiles pourrait révéler un pourcentage de segments de scléroglycane en contact avec la surface plus élevé dans le cas de la montmorillonite que dans celui de la kaolinite.

5. Adsorption réelle ou adsorption apparente ?

Les propriétés macroscopiques du scléroglycane : viscosité élevée, propriétés suspensoides et formation de gels laissent entrevoir l'existence d'une structure quaternaire complexe en solution aqueuse

- soit de type agrégats plurimoléculaires (YANAKI et NORISUYE, 1983) ;
- soit de type réseau tridimensionnel : structure proche de celle des gels.

Il faut donc envisager la possibilité, lors de la centrifugation d'un comportement particulier du scléroglycane.

1ère hypothèse - Agrégats plurimoléculaires

Si ceux-ci sont de taille importante, on peut envisager lors de la centrifugation le phénomène décrit à la figure III-12 a. Nous avons déjà montré, par l'étude de la centrifugation de solutions de scléroglycane qu'un tel phénomène est négligeable.

2ème hypothèse - Réseau tridimensionnel

Si les molécules de scléroglycane sont interconnectées, on peut envisager l'entraînement mutuel des deux phases lors de la centrifugation, tel qu'il est décrit à la figure III-12 b. Un tel phénomène conduirait, comme dans le cas précédent, à un artéfact d'adsorption. Nous allons donc en discuter l'existence.

α Existence d'un plateau d'adsorption

Toutes nos isothermes se caractérisent par un plateau d'adsorption, alors que dans le cas d'un entraînement mutuel, on peut s'attendre à une augmentation non limitée de N. Il est d'autre part difficile d'envisager un mécanisme par lequel un tel entraînement se saturerait.

Notons en plus que les valeurs des plateaux sont différentes pour les trois argiles.

β Non réversibilité de l'adsorption

Envisageons le cas où le scléroglycane forme un réseau qui entraîne dans ces mailles les particules d'argile. Le pourcentage de scléroglycane entraîné dépend exclusivement :

- de la concentration initiale
- de la concentration en argile et des conditions de centrifugation.

Lors d'un lavage on modifie le premier paramètre

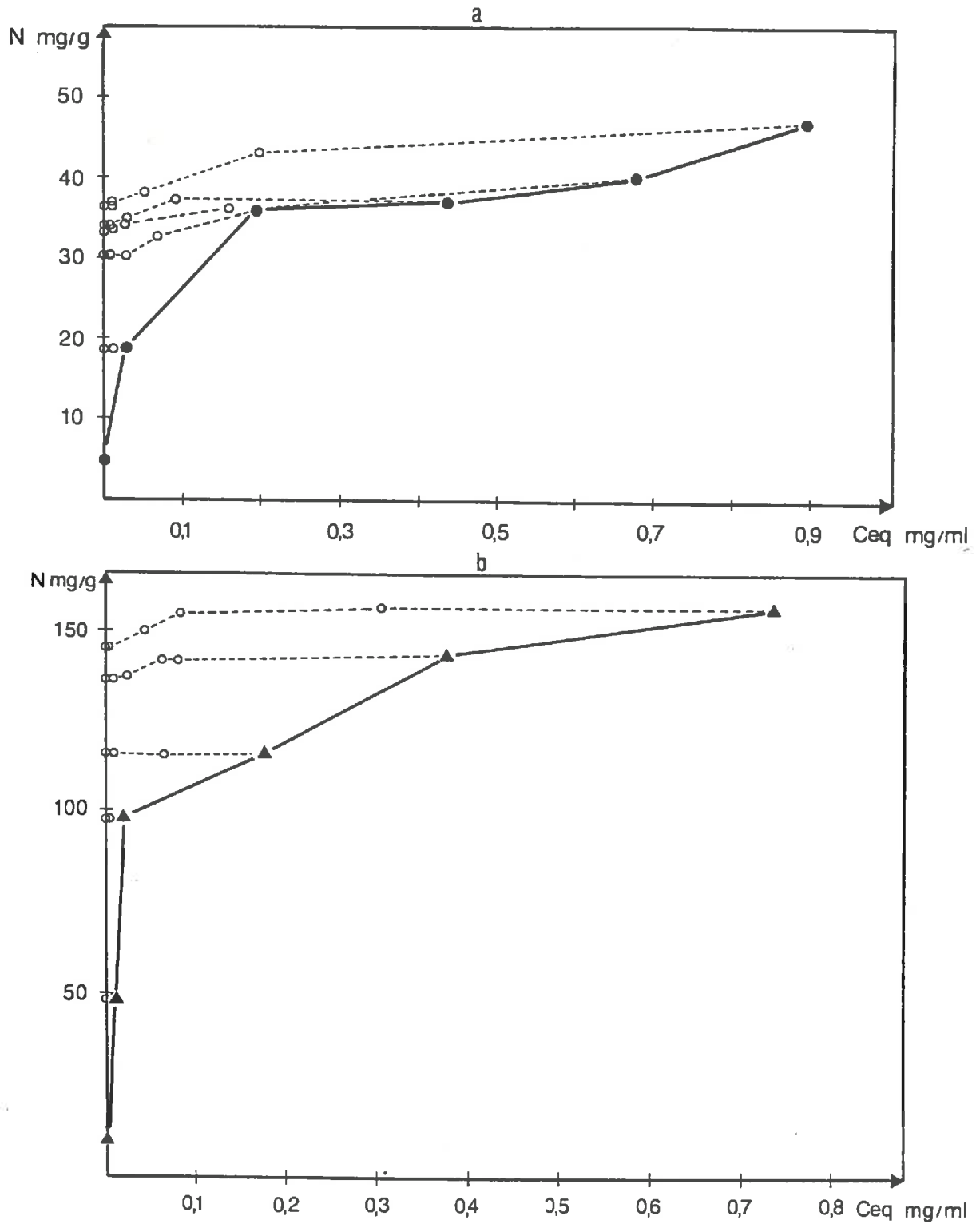
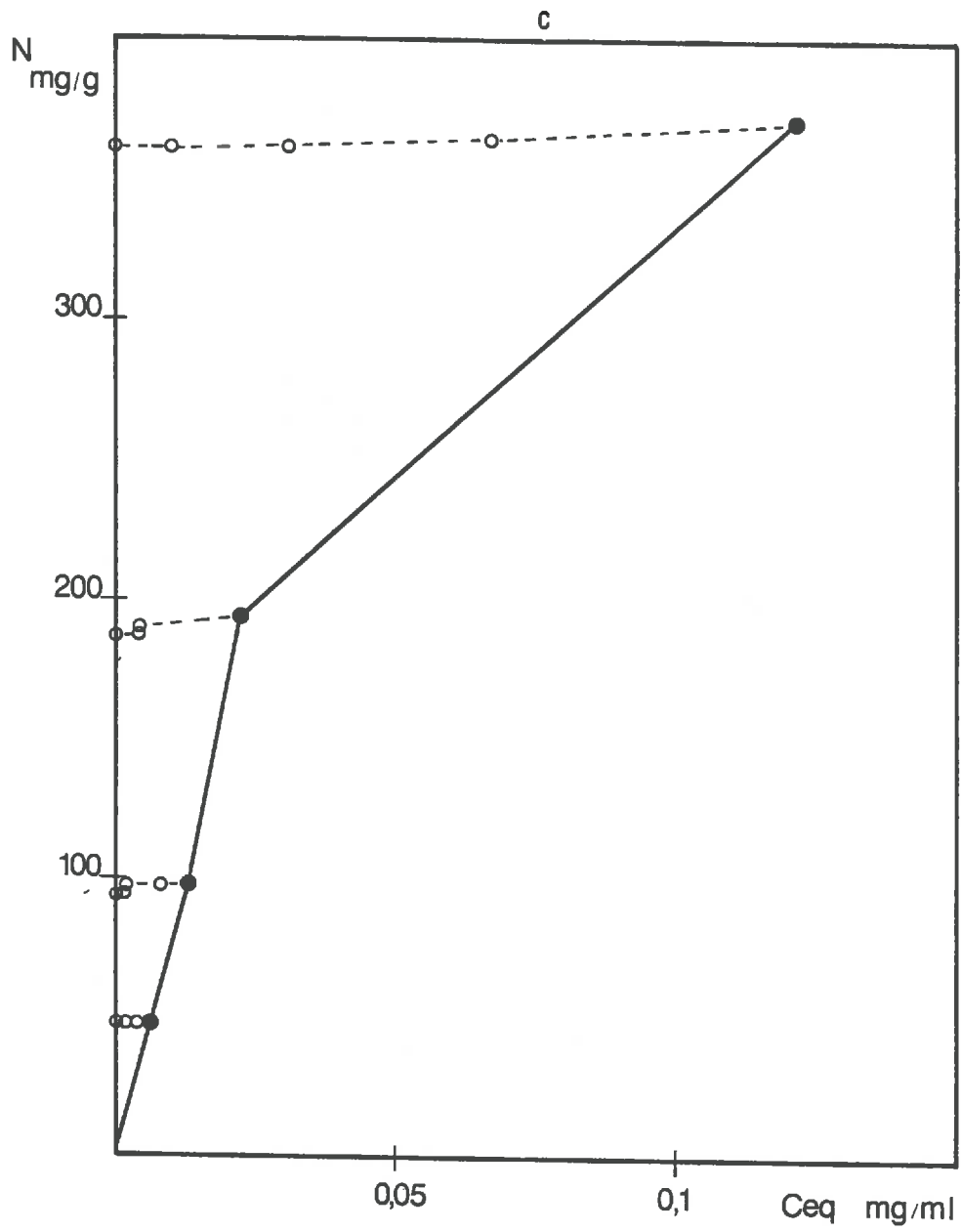


Figure III. 11 - Désorption du sclérogucane fixé sur les argiles
a) kaolinite Ca
b) montmorillonite Ca
c) montmorillonite Na.



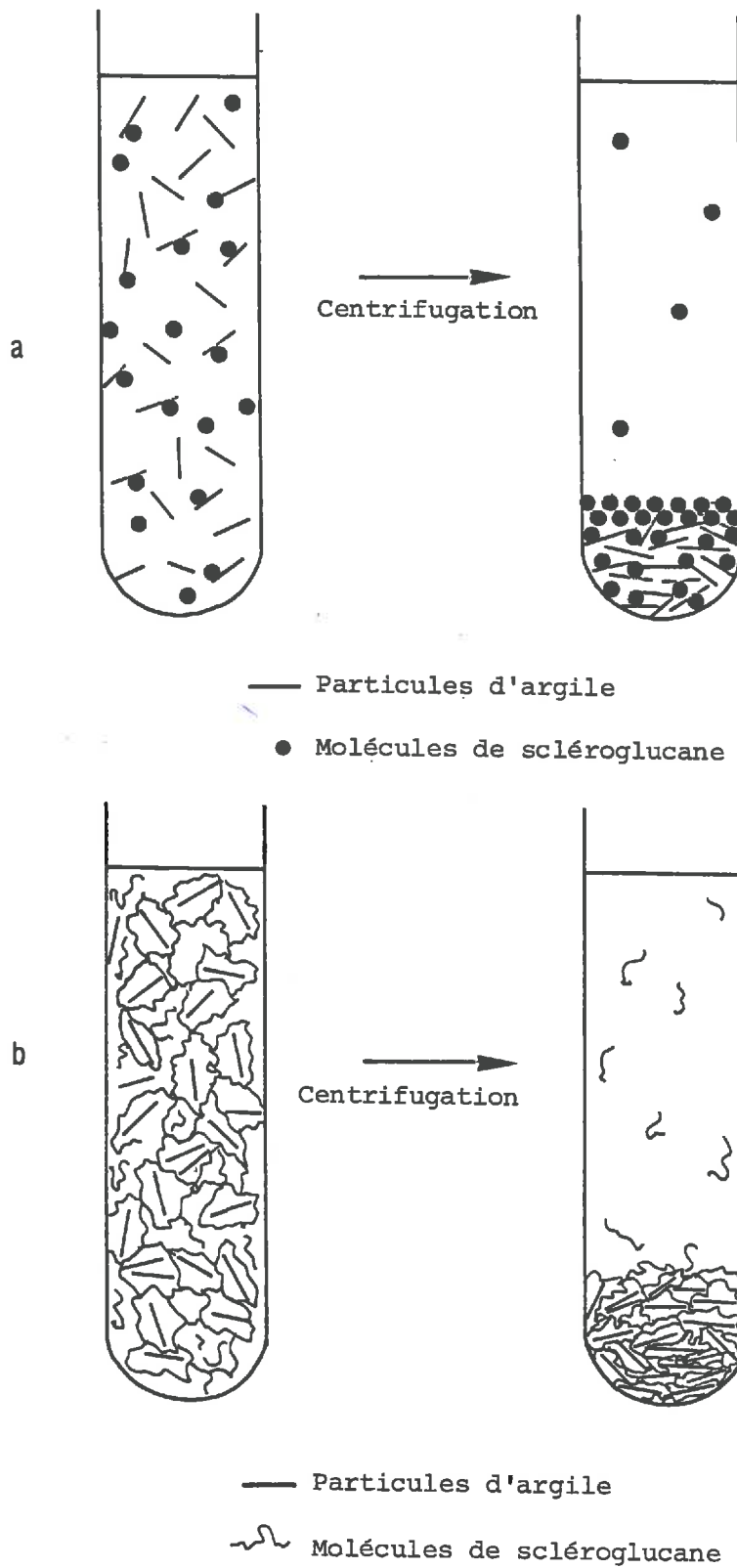


Figure III. 12 - Modèles d'adsorption apparente du scléroglycane sur les argiles
a) sédimentation des molécules de scléroglycane.
b) entraînement mutuel d'un réseau de scléroglycane et de particules d'argile.

puisque l'on élimine une partie du scléroglycane présent, mais on ne modifie pas les deux autres. On doit donc au cours de la désorption **suivre en sens inverse la courbe de l'isotherme**. Ce n'est pas le cas, pour les trois argiles, nous avons mis en évidence **une hystérésis importante** (Fig.III-17 et 18).

γ Centrifugation à pH > 12

Au-delà de pH 12, le scléroglycane a une conformation en pelotes statistiques et ne possède plus ses propriétés macroscopiques particulières (BLUHM et al., 1982), il ne constitue plus de réseau tridimensionnel. Nous avons alors réalisé l'expérience suivante :

- le scléroglycane a été mélangé à l'argile (montmorillonite Ca) dans les conditions habituelles
- à l'issue des deux heures de mélange, donc une fois l'adsorption réalisée, nous avons ajouté de la soude en solution concentrée jusqu'à amener le pH à 12,3
- après une nouvelle agitation de trente minutes, nous avons centrifugé dans les conditions habituelles. Le **scléroglycane non adsorbé doit alors être en pelote statistique et ne pas provoquer d'entraînement**
- nous avons mesuré la concentration en scléroglycane dans le surnageant après dilution (la présence de NaOH n'influence pas la réaction colorimétrique).

Résultats

	Co mg/ml	Ceq mg/ml	N mg/g
Témoin	0,5	0,037	92,6
pH 12	0,5	0,138	72,4

Dans ces conditions, l'adsorption apparente diminue de 22 %. L'augmentation brusque du pH peut modifier l'équilibre d'adsorption, mais dans l'hypothèse d'un simple entraînement nous aurions dû mesurer une adsorption nulle .

Nous en concluons donc qu'un faible entraînement existe peut-être, mais que l'essentiel de l'adsorption mesurée correspond bien à une **interaction spécifique** entre le scléroglycane et les argiles. L'existence de fausses adsorptions avec des polymères très visqueux nous semble être un phénomène très important à considérer. Il a très peu été envisagé dans la bibliographie à notre connaissance (MOREL, 1985).

CONCLUSION

1. Adsorption du scléroglycane

L'adsorption du scléroglycane possède certaines caractéristiques typiques de l'adsorption des polymères neutres : (LA MER et HEALY, 1963 ; LIPATOV, 1973 ; THENG, 1979) :

- elle est importante et traduit une forte affinité,
- elle est peu réversible.

En ce qui concerne le mécanisme de l'adsorption, il est vraisemblable que des interactions de VAN DER WAALS et des liaisons hydrogène soient mises en jeu, étant donné les caractéristiques du scléroglycane (absence de charge, masse élevée, présence de nombreux groupements OH, cf. Fig. II.6). Mais la démonstration directe de ce mécanisme paraît difficile, ainsi l'analyse en spectroscopie infra-rouge s'est révélée dans notre cas inopérante, puisque les fréquences de vibration des hydroxyles du sucre et de l'argile se confondent.

Cette adsorption serait de type homogène : il n'y

aurait d'un point de vue énergétique qu'un seul type de sites. Il est vraisemblable alors que l'adsorption mette en jeu aussi bien des surfaces latérales que des surfaces basales, mais la participation des surfaces interfoliaires reste à déterminer.

2. Comparaison de l'adsorption du dextrane et du scléroglycane

Ces deux polymères présentent des comportements très différents, et puisque plusieurs caractéristiques permettent de les distinguer, nous présenterons trois hypothèses, relatives à la structure des molécules (hypothèses 1 et 2) et à leur solubilité (hypothèse 3).

1ère hypothèse - Géométrie de la molécule

L'adsorption de polymères du glucose fait intervenir des liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons de van der WAALS). Ce sont des liaisons énergétiquement faibles, l'adsorption devient donc positive et peu réversible si, par molécule, les énergies d'un grand nombre de liaisons individuelles (autrement dit de points de contact) s'additionnent (THENG, 1979, GREENLAND, 1965). On conçoit dans ces conditions que la géométrie de la macromolécule en solution soit essentielle, puisqu'elle conditionne le nombre de contacts qui pourront s'établir. On peut alors envisager l'intervention de deux niveaux de structure :

- structure secondaire, c'est-à-dire géométrie des liaisons entre sucres unités
 - liaisons α (1-6) pour le dextrane
 - liaisons α (1-3) pour le scléroglycane
 - (cf. figure II-6 - chapitre II)

- structure tertiaire, ou conformation globale de la molécule, en pelote ou en hélices qui favoriserait l'établissement de points de contact plus (scléroglycane) ou moins (dextrane) nombreux.



Dextrane



Scléroglycane

2ème hypothèse - Masse des unités en solution

Le scléroglycane possède probablement une structure quaternaire : c'est-à-dire que ses molécules s'associent entre-elles (YANAKI et NORISUYE, 1983). Un tel processus augmente la masse des unités en solution, et l'on sait que l'adsorption des polymères à une interface liquide-solide est favorisée par une augmentation de masse moléculaire (SILBERBERG, 1968). Une telle structure quaternaire n'existe pas dans le dextrane.

3ème hypothèse - Solubilité

Nous avons remarqué expérimentalement que le dextrane est plus soluble que le scléroglycane. Or, en général, plus un polymère est soluble, moins il s'adsorbe sur un solide (LA MER et HEALY, 1963); SILBERBERG, 1968 ; LIPATOV, 1973).

Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne disposons d'aucun argument nous permettant de privilégier l'une de ces hypothèses. Remarquons toutefois qu'elles ne sont pas strictement indépendantes. Ainsi l'hypothèse 2 concerne les différences de structure. La faible solubilité

des β (1-3) glucanes dans l'eau (hypothèse 3) pourrait être attribuée à la conformation en hélices très régulières de leur chaîne principale (RINAUDO et VINCEDON, 1982). La structure de ces polymères, à différents niveaux, nous semble donc essentielle.

N.B. - Notre protocole d'adsorption consiste à apporter x mg de polysaccharide à 100 mg d'argile. Pour la suite de notre travail, nous avons adopté dans ce cas, une notation en "pourcentage", car elle est très commode. Ainsi, un complexe préparé à "5 %" l'est à 5 mg de polysaccharide pour 100 mg d'argile (rappelons qu'il s'agit au sens strict d'un complexe à $\frac{5}{100+5}$ soit à 4,76 %).

Chapitre IV

Etude de l'organisation des associations argiles-polysaccharides

**ETUDE DE L'ORGANISATION DES ASSOCIATIONS ARGILES
POLYSACCHARIDES ARGILES**

Nous avons, dans un premier temps mis en évidence l'existence de complexes argiles polysaccharides (chapitre III). Nous allons maintenant envisager leur organisation, c'est-à-dire :

- localiser le polysaccharide par rapport aux surfaces argileuses
- comparer l'organisation des argiles au sein de ces associations à celles d'argiles pures, afin de déceler d'éventuelles modifications dues au polysaccharide.

Nous examinerons ainsi différents niveaux d'organisation.

- L'organisation interparticulaire : c'est-à-dire l'arrangement des particules : cristallites de kaolinite ou quasicristaux de montmorillonite. L'échelle considérée est celle du micron (0,1 μm - 100 μm), nous avons donc utilisé la **microscopie électronique à balayage (M.E.B.)**.

- L'organisation interne des particules : en nous situant alors à l'échelle de l'angström avec deux méthodes utilisant le rayonnement X : **la diffraction et la diffusion aux petits angles des rayons X.**

Comme pour l'étude du comportement hydrique, nous nous focaliserons sur les états hydriques qui existent dans les sols, soit sur :

- des pâtes humides - pF 1,5 - pF 3 - pF 4 -
- l'état sec - pF 6

il est donc nécessaire pour cela de **préserver les organisations qui existent à l'état humide.**

Nous nous limiterons à l'étude de matériaux en **première dessiccation**. Comme dans le chapitre précédent, **l'état initial du système est la suspension diluée à 5 g d'argile par litre.**

L'étape de centrifugation de notre protocole soumet les échantillons à une contrainte élevée (12.000 g). Nous l'avons donc supprimée dans le cas des observations au MEB. Nous avons alors choisi des teneurs initiales élevées (proches du pallier d'adsorption) et éliminé une partie du polysaccharide non adsorbé par floculation

A. ORGANISATION INTERPARTICULAIRE

1. Les méthodes

Quand on place un échantillon humide dans un vide de 10^{-5} torr dans la colonne du microscope, il se déshydrate brutalement et son organisation est altérée. Il faut donc mettre en oeuvre des techniques de préparation particulières pour déshydrater les échantillons en figeant leur organisation telle qu'elle existe à l'état humide.

a) Préparation des échantillons pour la M.E.B.

Un échantillon peut être déshydraté de différentes manières (Fig.IV-1) : par séchage (1), lyophilisation (2) ou passage au point critique (3).

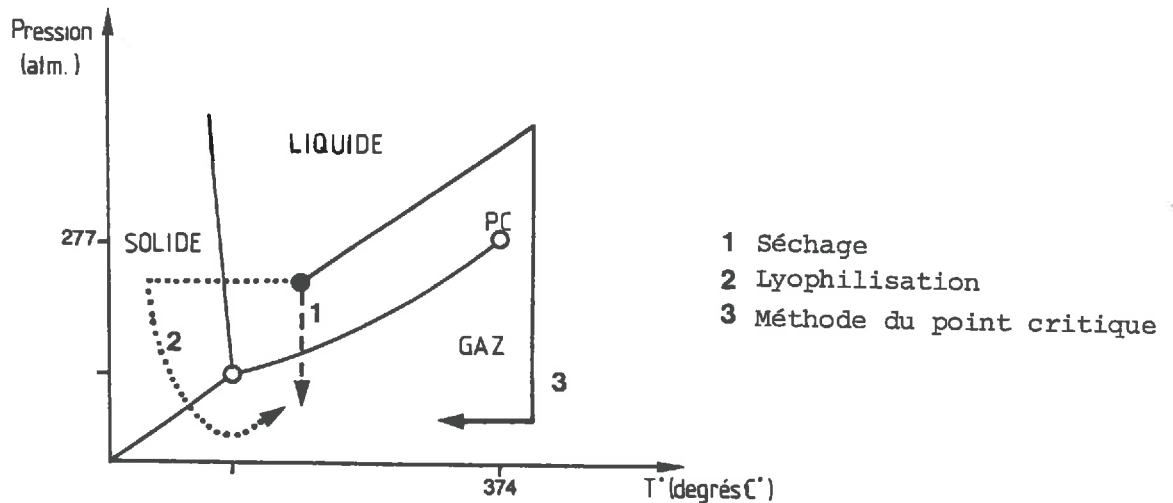


Figure IV. 1 - Diagramme de phases de l'eau.

- Lors du séchage les forces capillaires qui s'exercent modifient l'organisation de l'échantillon : cette méthode est donc inappropriée.

- Les deux autres méthodes ont été employées surtout par des biologistes (MOOR, 1974), mais ont été récemment

appliquées à l'étude des argiles par TESSIER et BERRIER (1979).

α La méthode de congélation-lyophilisation

Il faut éviter la formation de gros cristaux de glace qui risquent d'altérer les structures et, si possible, obtenir de la glace amorphe. Pour cela, la température de congélation doit être minimale et la vitesse de congélation maximale .

Les meilleurs résultats dans ce domaine ont été atteints lorsque l'échantillon est congelé sous forme de spray ou de films très minces ($< 50 \mu\text{m}$) dans un fluide cryogénique de très basse température (ELDER et al.(1982) ; SCHEIE (1982). DUBOCHET (1981) a ainsi obtenu de la glace amorphe.

Mais de tels dispositifs ne sont pas applicables à des pâtes argileuses sans les remanier ; nous avons donc choisi une méthode par immersion d'échantillons millimétriques.

La méthode adoptée est celle proposée par TESSIER et BERRIER (1979) : des échantillons de 1 à 5 mm³ sont immergés rapidement dans du fréon 22 refroidi à -146°C par de l'azote liquide, puis ils sont introduits dans le sas du microscope (dispositif Cryoscan) qui est à -40°C . L'échantillon est alors cassé à l'aide d'un scalpel et la glace contenue dans les pores les plus superficiels se sublime. Ensuite on le métallise et on l'introduit dans la colonne du microscope (refroidie à -100°C) pour l'observer.

β La méthode du point critique

Le point critique de l'eau est très élevé : on substitue donc l'eau par du CO₂ liquide dont le point critique est à $31,1^{\circ}\text{C}$ sous $P_c = 72,9$ atmosphères. Pour cela, les échantillons sont placés dans un container poreux, en

téflon, de 1 cm^3 , et sont déshydratés par immersion dans un mélange eau/acétone dont la concentration en acétone est très progressivement augmentée (0,5 % puis 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 %, 100 %). Lorsque l'échantillon est saturé en acétone, on le place dans une chambre à point critique (BALZER) où l'acétone est remplacé par du CO_2 liquide. On chauffe alors jusqu'à ce que température et pression soient au-delà du point critique, puis on élimine le CO_2 gazeux en maintenant la température au-dessus de $31,1^\circ\text{C}$ en pratique à 38°C . L'échantillon peut alors être fracturé et métallisé pour observation.

L'étape la plus délicate de cette méthode est l'échange eau/acétone : la tension superficielle de ce dernier est très inférieure à celle de l'eau et l'activité de l'eau est modifiée. Au cours de cet échange mené très progressivement, nos échantillons n'ont pas varié de volume.

γ Comparaison des deux méthodes

Ces deux méthodes sont susceptibles d'introduire des artefacts et il n'est pas aisé de se référer à des données bibliographiques, d'autant plus que la température de congélation dépend de l'activité de l'eau (différente de 1 dans les pâtons d'argile). En ce qui concerne les argiles, nous nous sommes appuyés sur les travaux de TESSIER (1984) : l'organisation de smectites étudiée en M.E.B. cryoscan, M.E.T., ou en diffusion des rayons X aux petits angles (sur échantillons humides) est comparable, il n'y a donc pas d'artefact majeur. Pour les associations argiles-polysaccharides, nous avons comparé la morphologie d'échantillons de kaolinite et kaolinite + polysaccharide 5% (xanthane) à $P = 1 \text{ bar}$ préparés par les deux méthodes.

Dans les deux cas (Planche 1) l'arrangement des particules est le même et le polysaccharide apparaît sous la forme de **fibres**. Après point critique on observe des pelotes

à l'extrémité des filaments, celles-ci pourraient se former lorsque l'on casse l'échantillon.

Si ces deux méthodes aboutissent au même résultat du point de vue de l'organisation, nous n'avons pas de référence fiable en ce qui concerne la morphologie à l'état humide du polysaccharide en solution. Ces fibres pourraient en effet être formées lors de la congélation (exclusion par les cristaux) ou lors de l'échange (précipitation par l'acétone).

La méthode cryoscan étant beaucoup plus rapide que celle du point critique, nous l'avons choisie pour nos observations. Celles-ci ont été faites avec un appareil JEOL JSM 35.

2. Morphologie des polysaccharides purs (Planche 2)

a) Le dextrane observé à l'état hydraté apparaît sous la forme d'un réseau tridimensionnel à parois pleines délimitant des pores de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$. (Planche II-a). Ce réseau a une orientation rayonnante à partir du centre de l'échantillon. On peut donc ici clairement affirmer qu'il s'agit d'un artéfact de congélation.

b) Le scléroglycane forme à pF 1,5 un réseau tridimensionnel de filaments d'une longueur de $0,2 \mu\text{m}$ et de 100 \AA d'épaisseur (Planche 2b). Au cours de la dessiccation, la maille de ce réseau se reserre et l'on passe à une organisation orientée (Planche 2 c,d,e).

Ces fibres peuvent correspondre :

- à des unités de scléroglycane existant en solution, si la morphologie observée est celle de l'état humide : pas d'artéfacts
- à une phase condensée formée lors de la cristallisation de la glace : artéfacts.

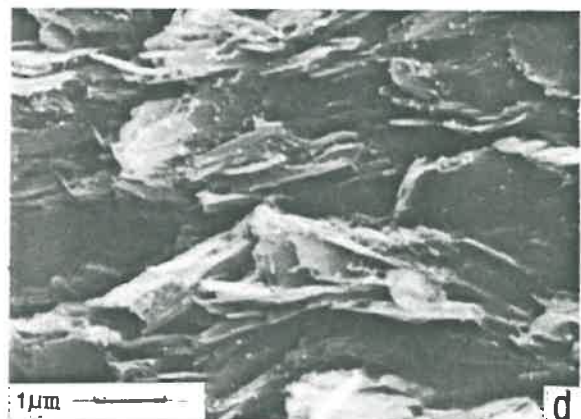
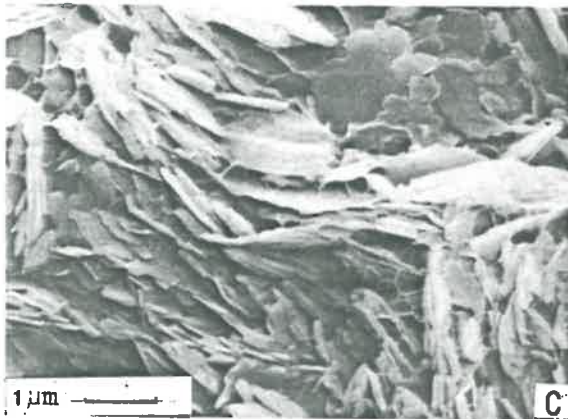
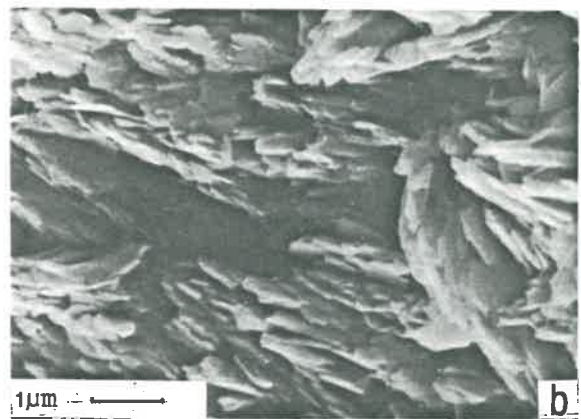
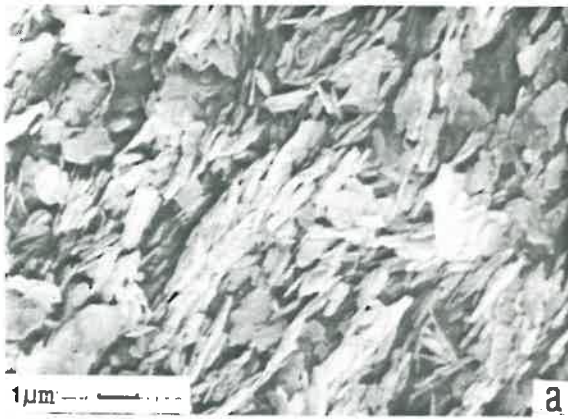


Planche 1 - Morphologie des associations kaolinite-polysaccharide préparées par deux méthodes différentes :
cryoscan et point critique
Photo a. kaolinite témoin, cryoscan
b. kaolinite témoin, point critique
c. kaolinite + xanthane, cryoscan
d. kaolinite + xanthane, point critique.

Dans l'état actuel des connaissances sur ce sujet, il n'est pas possible de trancher entre ces deux solutions. Remarquons cependant que la morphologie du scléroglycane correspond tout à fait à ce qu'ont observé différents auteurs pour des sécrétions microbiennes (ROTH, 1977) et pour un autre β (1-3) glucane très proche du scléroglycane (KOREEDA et HARADA, 1974).

3. Morphologie des associations kaolinite-polysaccharides

a) Kaolinite témoin

Les cristallites de kaolinite, de section grossièrement hexagonale de 1 μm de diamètre et de 0,1 μm d'épaisseur sont à l'état hydraté (pF 1,5) disposées en château de cartes (Planche 3a). Au cours de la dessiccation, elles se réorientent et se rapprochent progressivement, la limite de retrait étant atteinte à pF4 (Planche 4 a,c,d).

b) Kaolinite + dextrane

Nous avons observé ces associations au maximum de fixation c'est-à-dire 1 mg/g d'argile. On retrouve (Planche 3b) une morphologie identique à celle du témoin dès pF 1,5.

c) Kaolinite + scléroglycane

Nous considérerons essentiellement des associations préparées à 5 mg pour 100 mg d'argile, dont le surnageant de floculation a été éliminé. On a donc :

- quantité totale de scléroglycane présente pour 1 g d'argile : 41 mg/g
- quantité adsorbée par g d'argile :
N = 28 mg/g

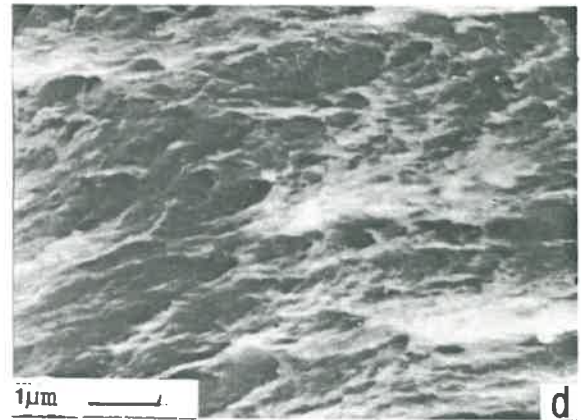
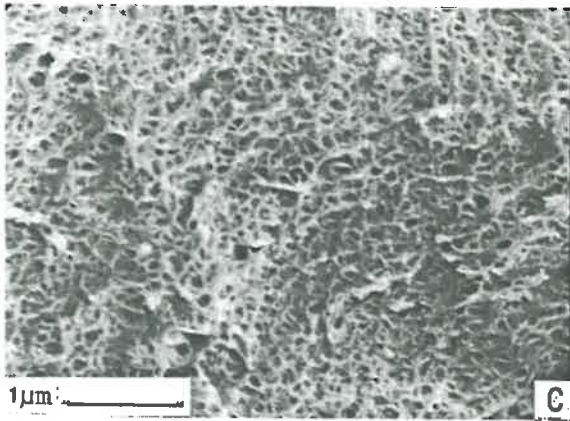
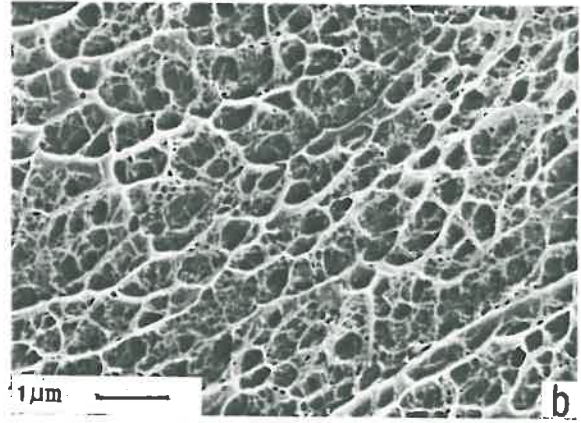
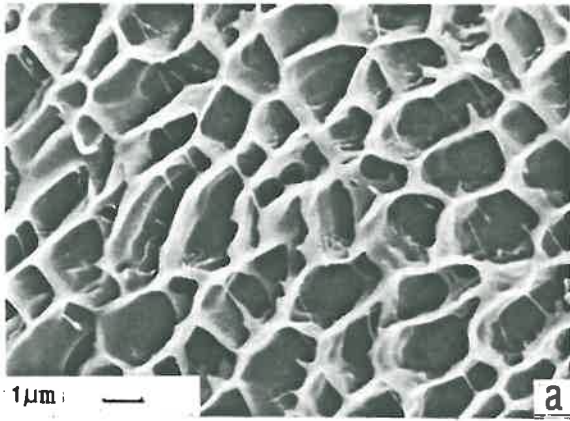


Planche 2 - Morphologie des polysaccharides purs (M.E.B. cryoscan)

Photo a. dextrane, pF 1

b. sclérogucane, pF 1

c. sclérogucane, pF 3

d. sclérogucane, pF 4-5.

α Kaolinite + scléroglycane 5 %

pF 1,5 (Planche 3 c et d) : Les particules de kaolinite apparaissent entourées par tout un réseau de filaments et de voiles de scléroglycane. La kaolinite acquiert alors une certaine hétérogénéité (Planche 3c) : des microagrégats de 1 à 2 μm sont séparés par des zones occupées par du polysaccharide seul. Les filaments de scléroglycane apparaissent attachés par leurs extrémités :

- soit à d'autres filaments
- soit à la surface de cristallites de kaolinite (Planche 3d)

pF 3 - pF 6 (Planche 4) : les cristallites au sein de l'association se rapprochent et se réorientent. Leur disposition relative est similaire à celle du témoin et l'on distingue, jusqu'à pF 4 des filaments de scléroglycane.

β Kaolinite + scléroglycane à 1 % (dont 0,99 % adsorbés). Dès cette concentration, on retrouve à pF 1,5 (Planche 3e) la disposition relative cristallite filaments décrite précédemment. Par contre, l'argile est nettement moins individualisée en microagrégats.

d) D'après ces observations, nous pouvons remarquer que :

- . la présence de dextrane ne modifie pas la microorganisation de la kaolinite
- . la présence de scléroglycane se manifeste par des fibres reliées à la surface des cristallites.

Dans un échantillon préparé à 5 % et lavé jusqu'à éliminer tout le polysaccharide non adsorbé, on remarque toujours la présence de fibres (Planche 3f). Donc dans la kaolinite une fraction importante des molécules de scléroglycane adsorbées **ne sont pas en contact avec la surface solide.**

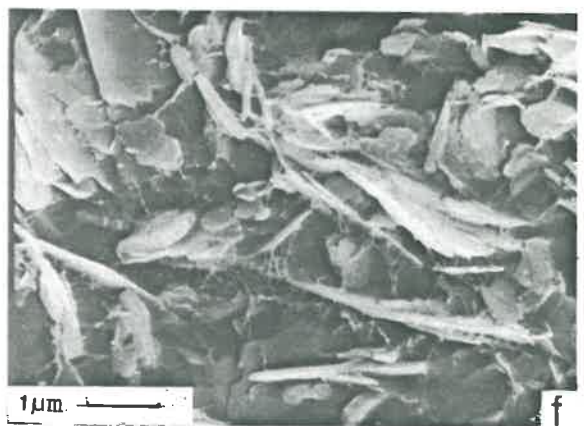
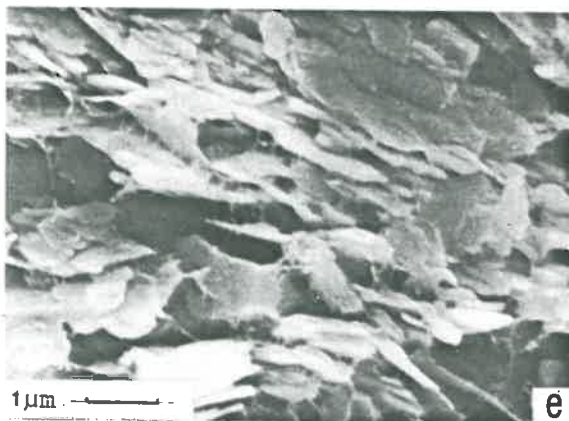
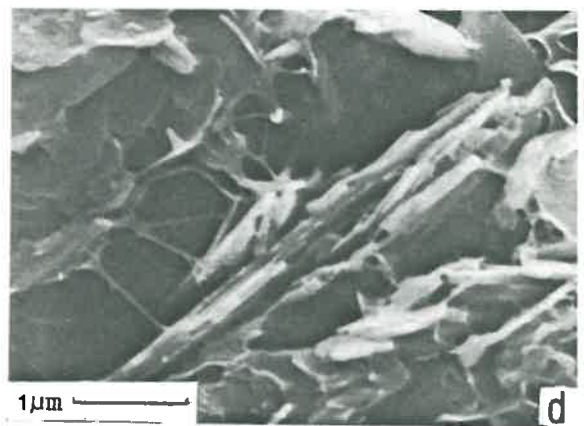
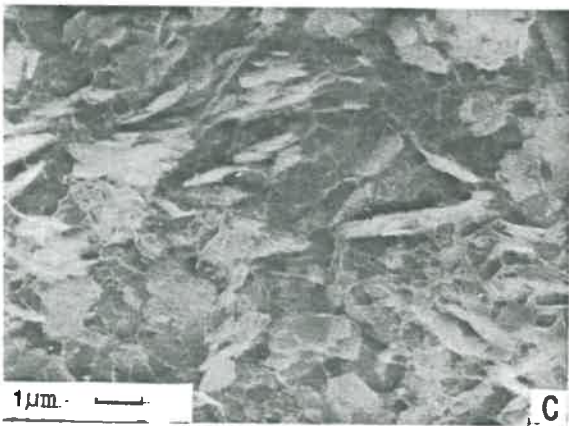
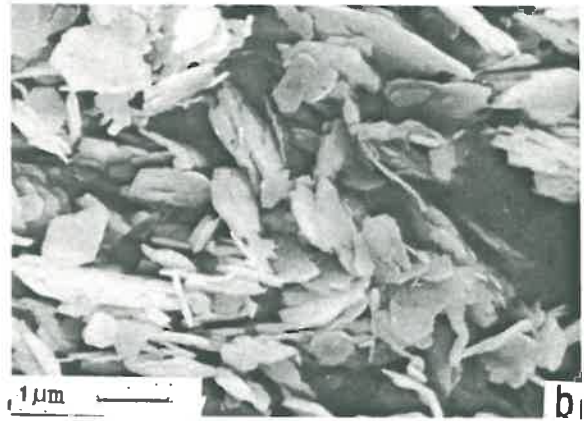
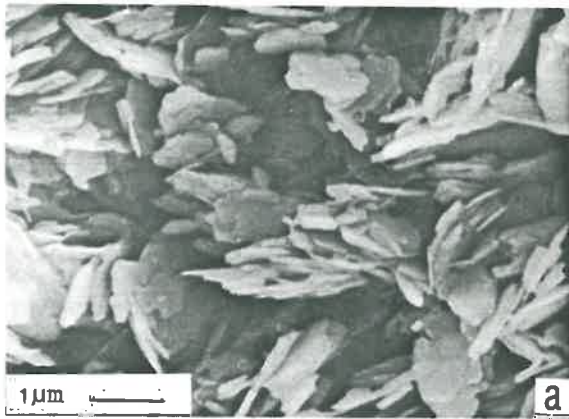


Planche 3 - Organisation interparticulaire des associations kaolinite Ca-polysaccharides à pF 1,5 (M.E.B. cryoscan)

Photo a. kaolinite témoin

b. kaolinite + dextrane 0,1 %

c. kaolinite + sclérogucane 5 %

d. kaolinite + sclérogucane 5 % détail

f. kaolinite + sclérogucane 5 % lavé

e. kaolinite + sclérogucane 1 % (pF 3).

Les associations ainsi créées se caractérisent par :

- à bas pF (1,5) une hétérogénéité imputable au polysaccharide non adsorbé.
- à pF > 1,5 une microorganisation similaire à celle du témoin.

Nous observons des fibres de scléroglycane attachées par leurs extrémités aux particules de kaolinite. On peut donc se poser deux questions :

- Ces fibres ont-elles une réalité ? C'est le problème des artefacts.

- Assurent-elles un rôle de liaison entre les particules d'argile ? **La microscopie électronique ne permet pas de répondre à une telle question.** Pour cela, nous devons avoir recours à une caractérisation **fonctionnelle**. C'est ce que nous ferons au chapitre prochain en procédant à des tests de floculation, puis à des tests de stabilité à l'eau sur ces associations.

4. Morphologie des associations montmorillonite Ca polysaccharide

a) Montmorillonite Ca-témoin

Les particules de montmorillonite Ca ou quasicristaux sont arrangées en réseau tridimensionnel, isotrope à pF 1,5 (Planche 5d). Au cours de la dessiccation (Planche 7 a,c,d), le réseau devient anisotrope, plus dense et les quasicristaux plus épais.

b) Montmorillonite Ca-dextrane (Planche 5d)

En présence de dextrane la montmorillonite Ca développe un réseau tridimensionnel analogue à celui du témoin. L'extension latérale des particules est de 1 à 2 μm . Au cours de la dessiccation ce réseau se déforme et évolue

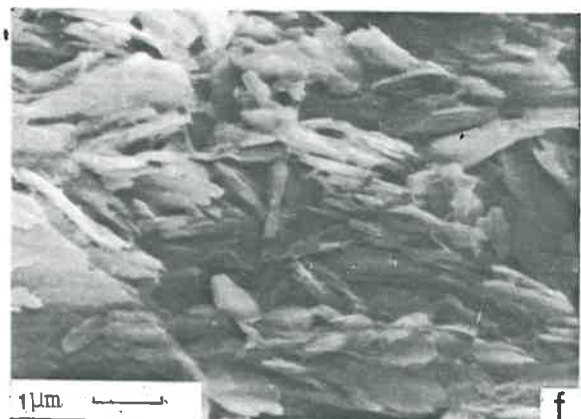
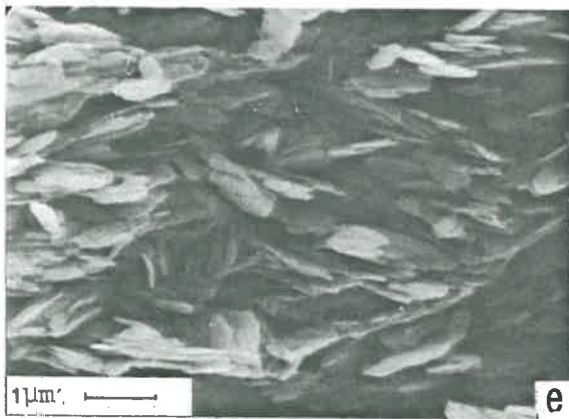
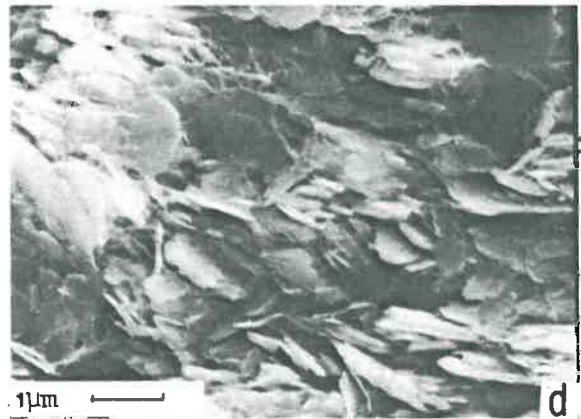
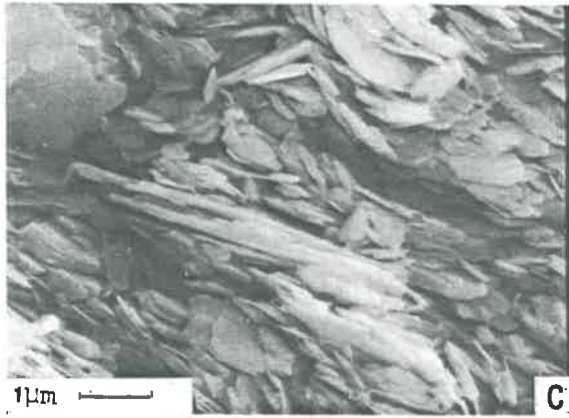
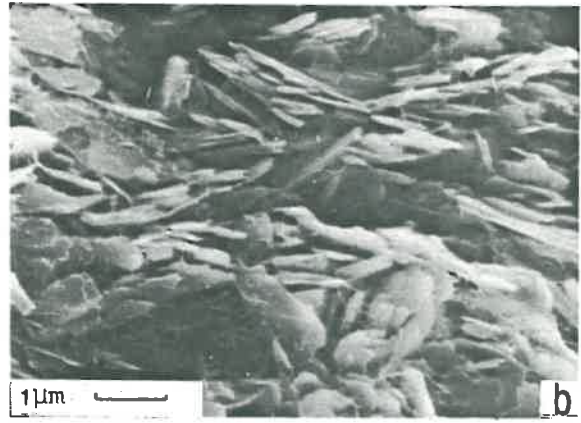
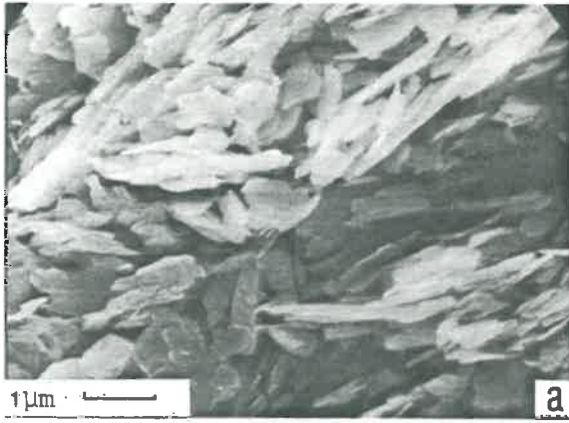


Planche 4 - Evolution au cours de la dessiccation de l'organisation des associations kaolinite Ca-scléroglycane, à 5 % (M.E.B. cryoscan)

- Photo a. kaolinite témoin, pF 3
b. kaolinite + scléroglycane, pF 3
c. kaolinite témoin, pF 4
d. kaolinite + scléroglycane, pF 4
e. kaolinite témoin, pF 6
f. kaolinite + scléroglycane, pF 6.*

comme dans l'argile pure (Planche 5 b,c,d).

c) Montmorillonite Ca-scléroglycane

Nous avons - d'une part suivi la microorganisation d'associations au cours de la dessiccation préparées à 15 %. Une telle association contient, par gramme d'argile après floculation:

- 216 mg de polysaccharide en solution
- 115 mg de polysaccharide adsorbé

- examiné d'autre part, à un pF donné (pF 3), des échantillons de concentration croissante en scléroglycane :

- 1 % soit 98 mg fixés/g d'argile
- 5 % soit 48,7 mg fixés/g d'argile

α Evolution au cours de la dessiccation des associations à 15 %

. pF 1,5 (Planche 5b) On observe que l'argile présente un réseau isotrope ; la taille moyenne des pores est de 0,5 μm . Des filaments de scléroglycane de 0,5 μm de longueur et une centaine d'angströms d'épaisseur apparaissent dans ce réseau. Ils sont disposés :

- perpendiculairement au plan des particules
- parallèlement à celui-ci : il est alors difficile de distinguer la limite entre la particule et les filaments de polysaccharide qui le prolongent dans le plan a b (Planche 5d).

L'observation au même pF d'un échantillon ayant subi des lavages répétés (Planche 5d), montre comme pour la kaolinite, que ces fibres correspondent bien à une fraction adsorbée, mais non en contact étroit avec la surface.

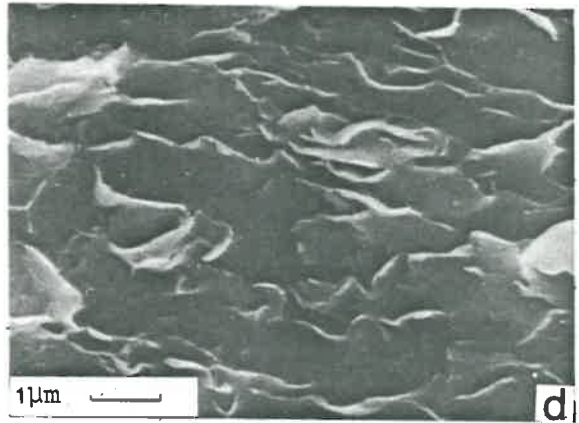
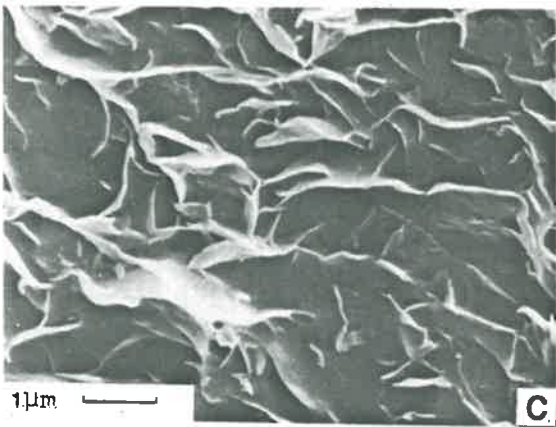
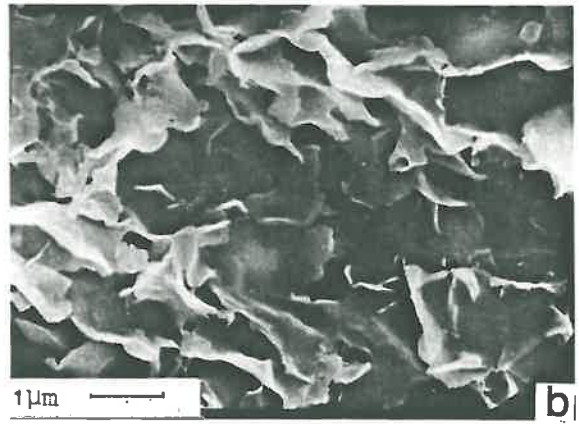
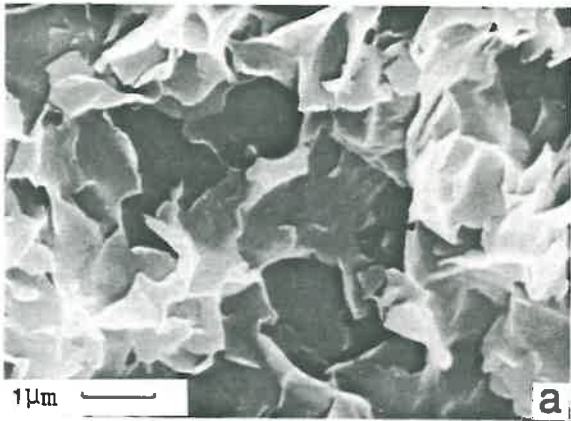


Planche 5 - Organisation interparticulaire des associations
montmorillonite Ca-dextrane (M.E.B. cryoscan)
Photo a. montmorillonite Ca témoin pF 1,5
b. montmorillonite Ca + dextrane pF 1,5
c. montmorillonite Ca + dextrane pF 3
d. montmorillonite Ca + dextrane pF 6

Si l'on compare cette organisation avec celle du témoin, on constate que :

- le diamètre moyen des pores est plus petit avec le scléroglycane : $0,5 \mu\text{m}$ au lieu de $1 \mu\text{m}$

- au même grossissement le nombre de particules par champ est plus important avec scléroglycane, on peut en conclure qu'après l'adsorption de scléroglycane les **particules sont plus petites** (extension latérale et épaisseur moindre) **elles définissent donc un réseau à pores plus petits.** (Fig.IV-2).

• pF3 - pF6 (Planche 7 b,d,f)

Au cours de la dessiccation, on observe la déformation du réseau de montmorillonite. Les particules tendent à se disposer parallèlement et la porosité diminue conjointement. Le scléroglycane est encore identifiable à pF3 sous la forme de fibres courtes, attachées par leurs extrémités aux quasicristaux (Planche 7b), mais on ne le distingue plus dès pF 4 (d,f). Ceci peut être attribué :

- à l'accolement des fibres à la surface des particules lorsque ces dernières se rapprochent,
- à la morphologie propre du scléroglycane. Nous avons vu (Planche 2) qu'au cours de la dessiccation le scléroglycane tendait vers une morphologie bidimensionnelle. Nous ne sommes donc peut être plus en mesure de distinguer les deux phases.

Par comparaison avec l'argile témoin, on constate (Planche 6 et Fig.IV-2) qu'avec scléroglycane :

- le nombre de particules par champ photographique est plus élevé
- les pores sont plus petits
- les particules d'argile s'orientent mieux dès pF3.

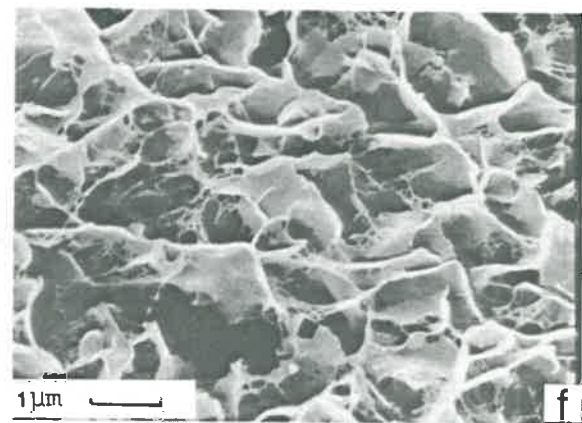
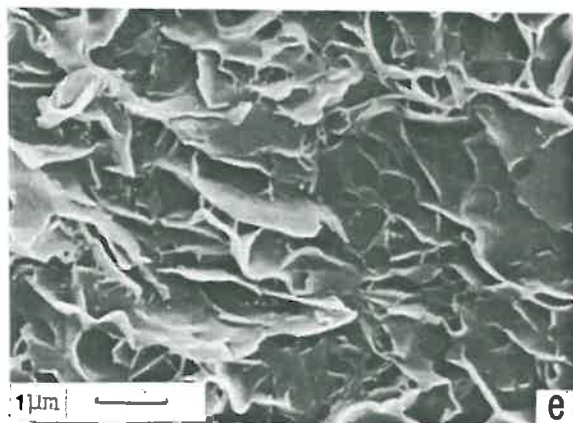
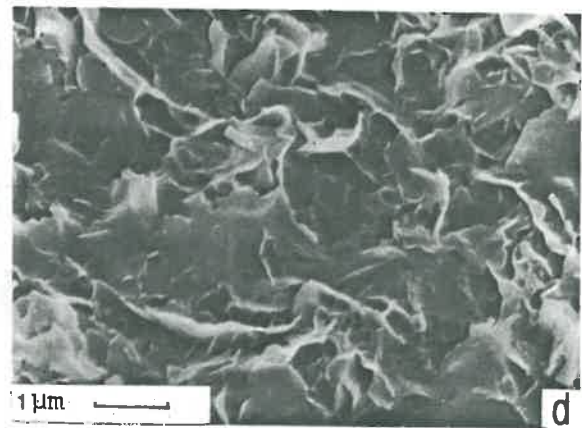
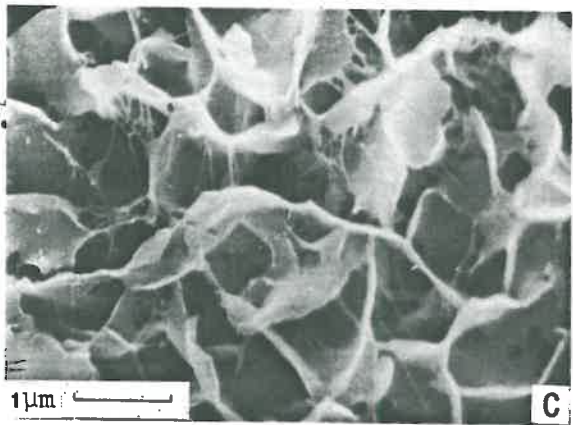
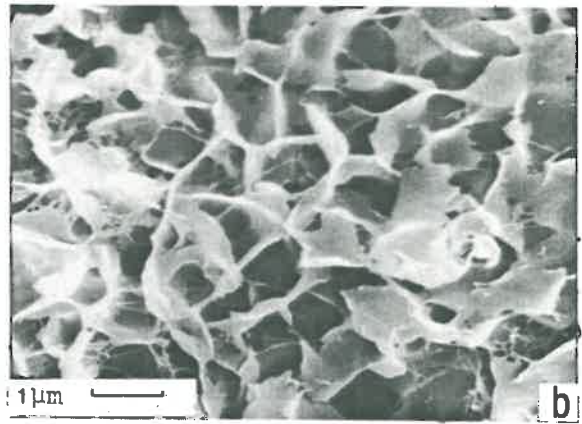
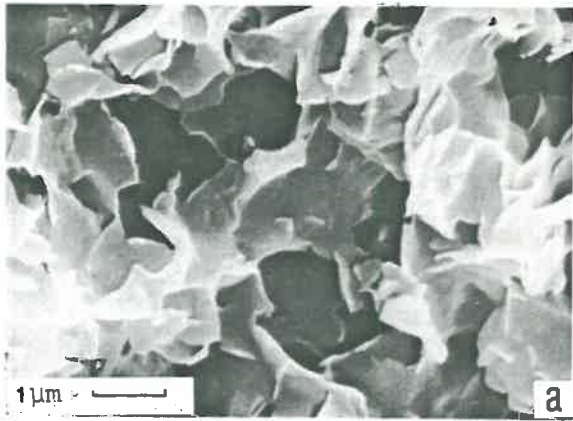


Planche 6 - Organisation interparticulaire des associations montmorillonite Ca-scléroglycane, à pF 1,5.

Photo a. montmorillonite Ca témoin

b. montmorillonite Ca + scléroglycane 15 %

c. montmorillonite Ca + scléroglycane 15 % détail

d. montmorillonite Ca + scléroglycane 5 %

e. montmorillonite Ca + scléroglycane 1 %

f. montmorillonite Ca + scléroglycane 15 % lavé.


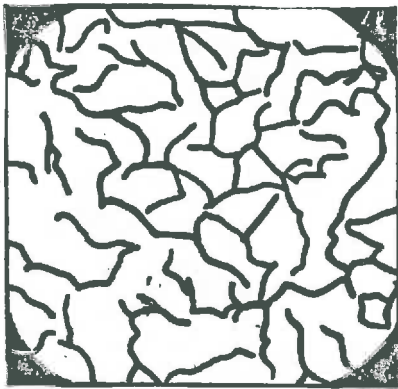

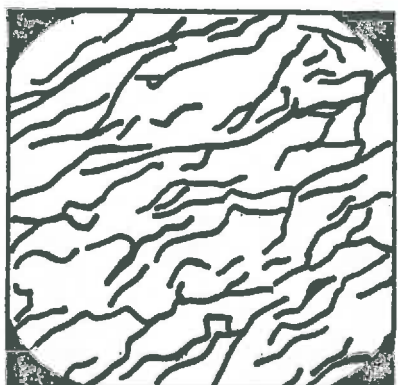

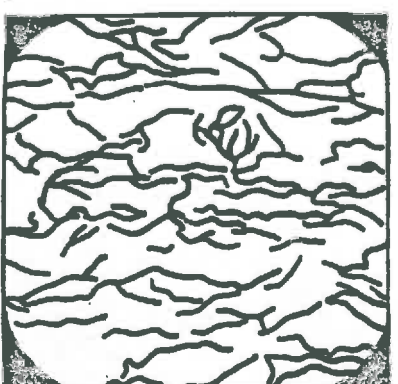
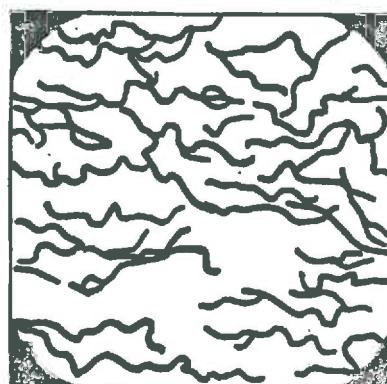
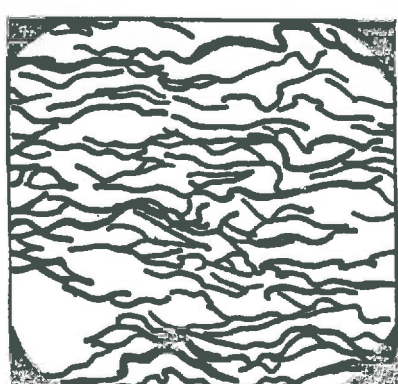
	MONTMORILLONITE Ca TEMOIN	MONTMORILLONITE Ca + SCLEROGLUCANE
PF 1,5		
PF 3		
PF 4		
PF 6		

Figure IV. 2 - Evolution de l'organisation de la montmorillonite calcique, pure ou en présence de scléroglycane au cours de la dessiccation. Dessins faits d'après observations au M.E.B. (planches 5, 6).

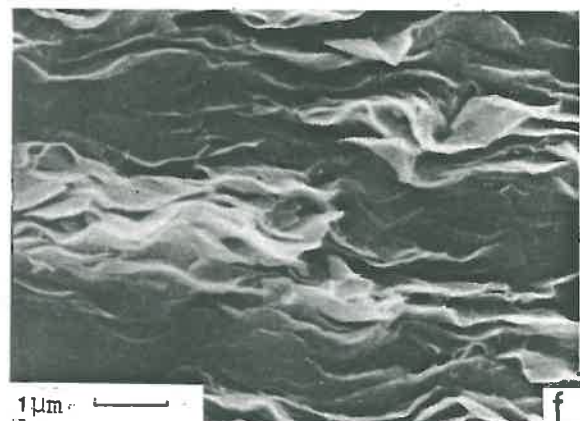
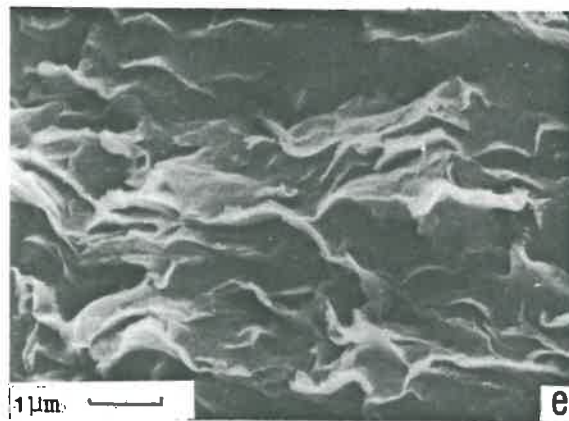
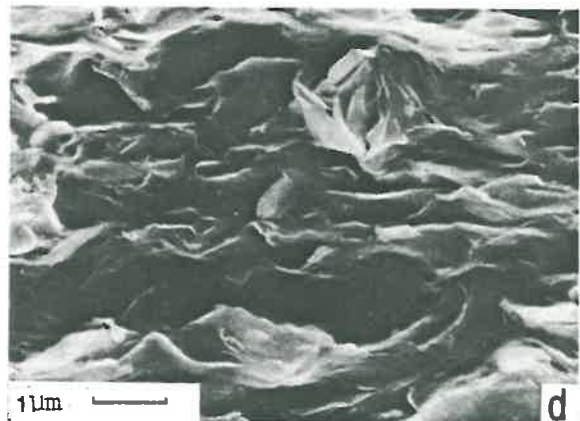
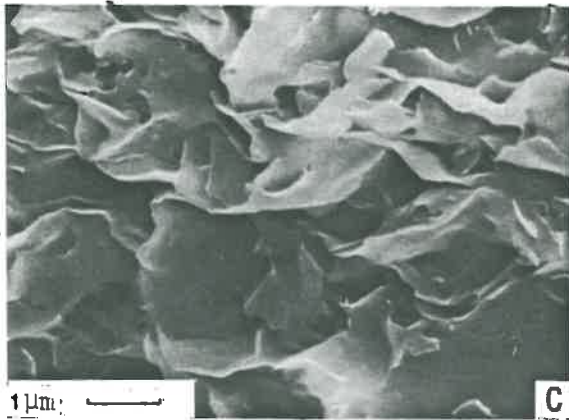
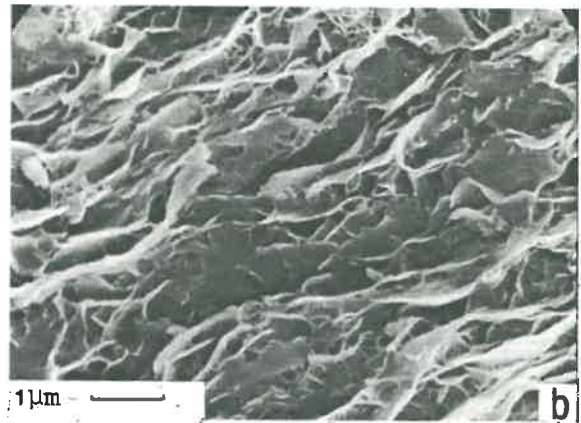
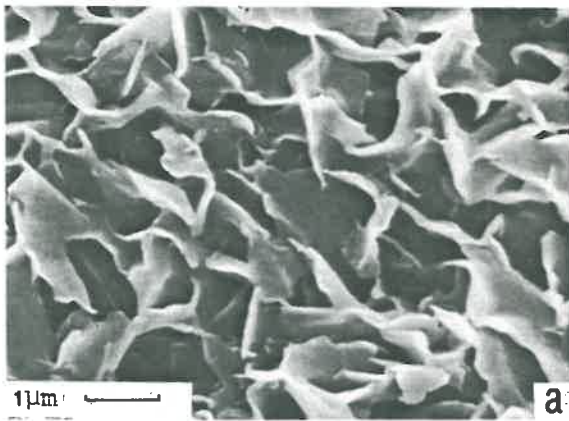


Planche 7 - Evolution de l'organisation des associations montmorillonite Ca-scléroglycane 15 % au cours de la dessiccation (M.E.B. cryoscan)

- Photo a. montmorillonite Ca témoin pF 3
b. montmorillonite + scléroglycane pF 3
c. montmorillonite témoin pF 4
d. montmorillonite + scléroglycane pF 4
e. montmorillonite témoin pF 6
f. montmorillonite + scléroglycane pF 6.*

On peut en conclure comme précédemment que les **particules restent plus petites au cours de la dessiccation**, et que la présence d'une couche de scléroglycane adsorbée semble favoriser le glissement relatif des particules lors du réarrangement : les échantillons scléroglycane sont ainsi mieux orientés que les témoins.

β Association montmorillonite Ca- scléroglycane de concentrations croissantes (Planche 6 e,f)

Les associations à 1 % et 5 %, ici à pF3, se caractérisent par la présence de fibres de scléroglycane abondantes et par des caractères intermédiaires entre le témoin et l'échantillon à 15 % du point de vue :

- de l'orientation, qui est peu marquée
- du nombre de particules par champ

En conclusion de cette étude, nous pouvons observer que le dextrane ne modifie ni la taille, ni l'arrangement des particules d'argile. Avec le scléroglycane :

- l'arrangement mutuel des particules est préservé
- dans le cas de la montmorillonite Ca, la taille des parois de pores est modifiée : elles sont plus petites
- nous avons observé des fibres de polymère entre les particules. Leur réalité et leur rôle éventuel restent à définir.

B. ETUDE DE L'ORGANISATION INTRAPARTICULAIRE

Nous avons pour cela fait appel à deux méthodes qui utilisent le rayonnement X : la diffraction et la diffusion aux petits angles (D.P.A.X.). L'étude en D.P.A.X. fait l'objet d'une collaboration avec C.H. PONS du Laboratoire de Cristallographie de l'Université d'Orléans. Nous présenterons ces méthodes dans un premier temps.

Les kaolinites ont une organisation intraparticulaire figée : il s'agit de cristallites. Nous avons donc considéré exclusivement des montmorillonites soit les systèmes : montmorillonite Ca- dextrane ou scléroglycane, montmorillonite Na- dextrane ou scléroglycane.

Nous intéressant particulièrement aux complexes interfoliaires, nous avons fait des essais de piégage qui feront l'objet d'une troisième partie de ce chapitre.

1. Méthodes

a) La diffraction des rayons X nous a permis de suivre l'évolution de la distance interfoliaire des smectites. Nous avons employé deux techniques selon l'humidité de l'échantillon :

- pour des échantillons secs (dépôts sur lames) nous avons utilisé un diffractomètre (Philips)
- pour des échantillons humides (pâtons pF 1,5 - 6) nous avons eu recours à un dispositif à chambre plane (TESSIER, 1975) (Fig. IV-3). L'échantillon est placé, orienté, dans un porte échantillon hermétique (ainsi il ne se déshydrate pas), il est traversé par le faisceau de rayons X qui vient ensuite impressionner un film photographique sur lequel on recueille le diagramme de diffraction

b) La diffusion des rayons X aux petits angles

. Principe : lorsqu'un réseau phylliteux est traversé par un faisceau de rayons X, l'intensité du rayonnement diffusé dépend :

- de caractéristiques de la maille cristalline (aire, nature, nombre et position des atomes)
- du mode d'empilement des feuillets.

Nous ne présenterons pas ici les expressions exactes de l'intensité diffusée qui sont exposées en détail et analysées par PONS (1980) et BEN RHAÏEM (1983).

. Modèle d'interprétation : l'interprétation des spectres de diffusion proposée par PONS est basée sur le modèle d'organisation suivant. On définit :

- une particule comme un empilement de M feuillets identiques, disposés face à face, M pouvant aller de 1 à ∞ .
- la structure interne de la particule traduit le degré d'ordre dans la succession des feuillets empilés :

- . la structure est dite ordonnée si dans tout l'empilement le passage d'un feuillet à son voisin immédiat est défini par une translation unique d , perpendiculairement au plan des feuillets ;
- . la structure est dite désordonnée si le passage d'un feuillet à son suivant peut se faire par i translations $d_1, d_2 \dots d_i$ intervenant avec des probabilités $p_1, p_2 \dots p_i$. On définit alors l'empilement des d_i affectés des probabilités p_i . Ce modèle permet de rendre compte de l'ensemble du phénomène de diffusion depuis le domaine de diffusion centrale, jusqu'au pic de diffraction 001.

. Méthode d'interprétation. Influence des différents paramètres

Dans la pratique, on procède par comparaison entre la courbe expérimentale et des courbes théoriques calculées à partir des modèles proposés. La courbe théorique doit

nécessairement rendre compte de l'ensemble de la courbe expérimentale (Fig.IV-4).

Nous avons présenté à la figure IV-5 deux courbes théoriques calculées, la première à partir d'un modèle de particule à structure ordonnée, la seconde selon un modèle de structure interne désordonnée.

Modèle 1 : l'épaisseur des particules suit une distribution pondérale α (M) gaussienne, centrée autour de $M = 20$, d unique = 15,4 Å

Modèle 2 : la distribution α (M) est la même mais on définit :

- $d_1 = 12,4$ Å affecté de la probabilité $p_1 = 0,2$
- $d_2 = 15,4$ Å affecté de la probabilité $p_2 = 0,6$
- $d_3 = 18,4$ Å affecté de la probabilité $p_3 = 0,2$

On constate que la forme du pic 001 est fortement déterminée par la structure interne de la particule alors que la partie centrale de la courbe en est indépendante. A la figure IV- 5b, nous avons reporté cette fois-ci deux courbes calculées pour des modèles de même désordre structural, mais différents par l'épaisseur des particules.

Modèle 2 : - la structure interne est celle définie plus haut
- distribution en épaisseur α (M) centrée autour de $M = 20$ feuillets

Modèle 3 : - structure interne identique au modèle 2. L'épaisseur suit une distribution gaussienne α (M) centrée autour de $M = 400$ feuillets

La comparaison des courbes théoriques calculées à partir de ces trois modèles montre donc clairement que :

- la partie centrale du diagramme est sensible au nombre de feuillets constituant la particule
- le pic de diffraction 001 reflète l'épaisseur des

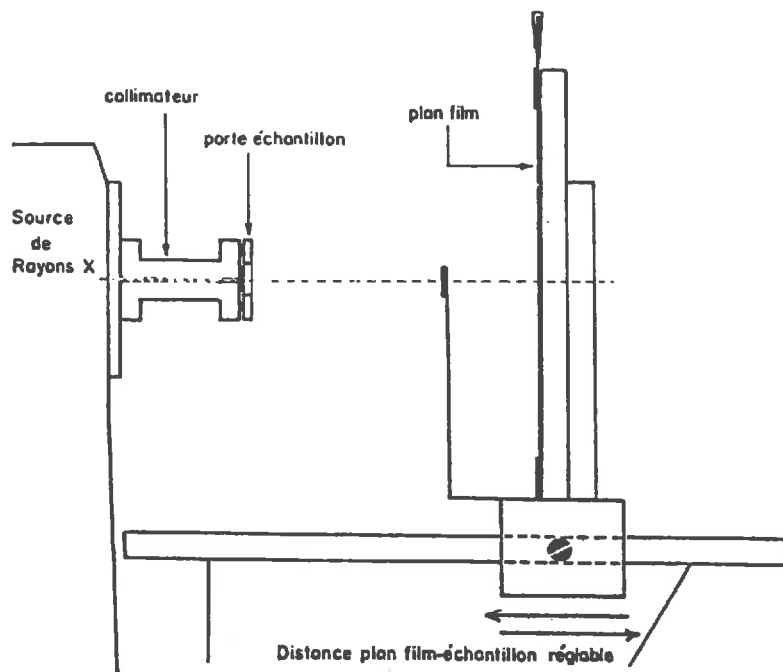


Figure IV. 3 - Dispositif de diffraction des rayons X à chambre plane.

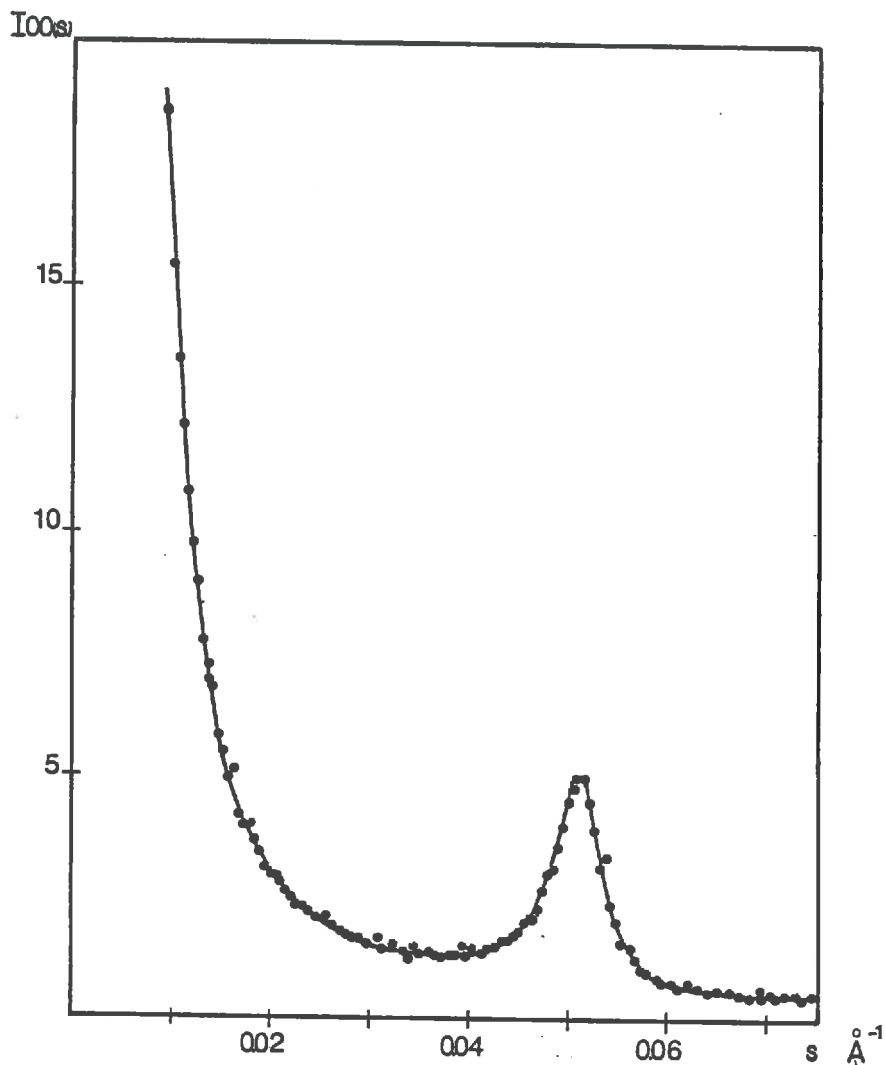


Figure IV. 4 - Exemple d'ajustement entre une courbe expérimentale de D.P.A.X (•) et la courbe théorique correspondante (—). Montmorillonite Ca + dextrane 32 mbars.

particules, mais aussi la structure interne de celle-ci.

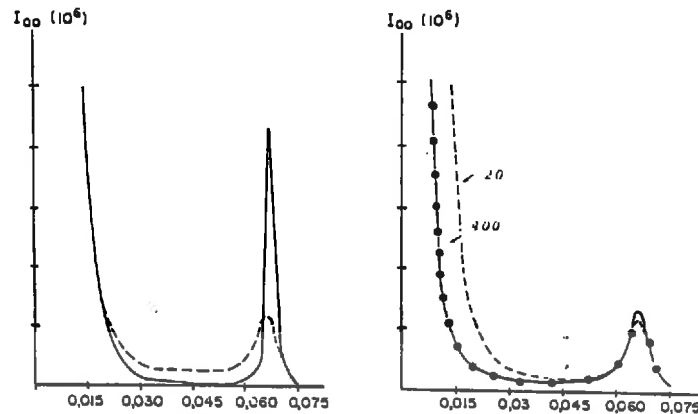


Figure IV. 5 - Influence de la structure interne et de l'épaisseur de la particule sur la forme des courbes de D.P.A.X.

- . modèle 1 —
- . modèle 2 - - -
- . modèle 3 —●— (légendes dans le texte)

Nous allons donc pouvoir suivre, au cours de la dessiccation et de la réhydratation, l'évolution de la distance interfoliaire et de la taille des particules.

Dans cette étude :

- M désigne le nombre moyen de feuilletts par particule
 - d est la distance interfoliaire moyenne
 - on définit par ailleurs le paramètre $\frac{\bar{\delta}^2}{\bar{d}^2}$ qui permet de caractériser le désordre dans la distribution des distances interfoliaires
- En effet $\delta = d - \bar{d}$, c'est donc l'écart de la distance d par rapport à la moyenne \bar{d}

Le dispositif expérimental

Nous avons utilisé le rayonnement synchrotron de L.U.R.E. (Orsay) qui permet de travailler avec un faisceau très peu divergeant, très intense et monochromatique, particulièrement favorable à l'étude de ces systèmes.

Le dispositif expérimental est constitué à partir de la source (Fig.IV-6) :

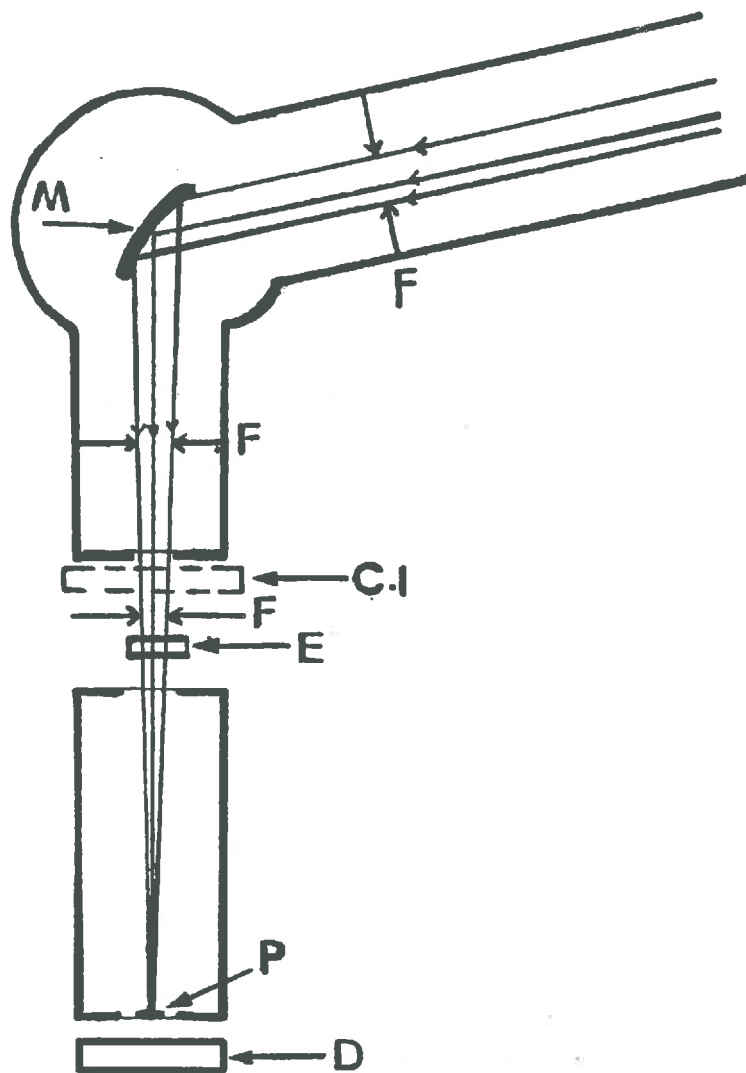


Figure IV. 6 - Dispositif expérimental de diffusion des rayons X aux petits angles à L.U.R.E. (Orsay). Schéma en vue de dessus.

- .- monochromateur : M
- . fentes antidiffusantes : F
- . chambre à ionisation : C.I.
- . échantillon : E
- . piège : P
- . détecteur : D.

- d'un monochromateur à courbure variable
- d'un banc d'optique sur lequel sont placés des fentes et chambres antidiffusantes, le porte échantillon et enfin d'un détecteur.

Le porte échantillon est hermétique : on peut donc analyser des échantillons dont l'état d'hydratation est fixé Les spectres expérimentaux enregistrés sous forme numérique ont été ensuite tracés sur papier. Pour obtenir les courbes théoriques appropriées. Nous avons utilisé le programme de calcul mis au point par PONS (1980), à Orléans, puis sur l'ordinateur Multics INRA .

2. Etude des complexes montmorillonite-polysaccharides

Ces complexes ont été préparés suivant le protocole présenté au chapitre III, après mélange ils ont été centrifugés pour éliminer le polysaccharide non adsorbé.

a) Etude en diffraction des rayons X

Nous présentons ici les résultats obtenus, après séchage à l'air sur lame, pour le maximum de fixation en polysaccharide.

TABLEAU IV-1

Distances 001 mesurées pour les différents complexes à l'état sec

	Témoin	+Dextrane	+Scléroglycane
Montmorillonite Na	12,8 Å	12,8 Å	12,8 Å
Montmorillonite Ca	15,5 Å	15,5 Å	15,5 Å

La distance interfoliaire ne varie pas en présence de polymère, il n'y a donc pas de pénétration interfoliaire du dextrane et du scléroglycane.

En ce qui concerne le dextrane, ces résultats sont différents de ceux d'OLNESS et CLAPP (1973) et de PARFITT et GREENLAND (1970) en relation avec les adsorptions très différentes que nous mesurons.

b) Etude en diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons étudié dans un premier temps, des associations montmorillonite calcique-dextrane. En effet, seul le dextrane a déjà fait l'objet d'études en D.P.A.X., ceci nous permettait donc de disposer d'une référence pour le polymère pur.

En ce qui concerne le témoin montmorillonite calcique pure, nous ferons référence aux travaux de PONS, BEN RHAJEM et TESSIER (BEN RHAJEM, 1983; PONS et al., 1981; TESSIER, 1984). Ceci est possible, car nos argiles de même origine sont préparées rigoureusement selon le même protocole.

L'étude des associations montmorillonite calcique scléroglycane n'a pu encore être réalisée en raison de la difficulté d'accès à L.U.R.E. et de la durée nécessaire à l'analyse des spectres.

Les associations montmorillonite calcique-dextrane ont été examinées au maximum de fixation (8 mg/g d'argile) en première dessiccation : pF 1,5 - 3 - 4 et 6 et en réhydratation : pF 4-3, pF 4-1,5 et pF 6-3.

Les résultats obtenus concernent la distribution des distances interfoliaires (Tableau 2, Fig.IV-7), le paramètre de désordre $\sigma^{2/\bar{d}}$ (Fig.IV-8) et le nombre de feuillets par particule (Fig.IV-9).

Comparaison avec les résultats obtenus sur WCa purs

. Distances interfoliaires (Fig.IV-7, Tableau IV-2)

- Il apparaît que la distance interfoliaire moyenne ne varie pratiquement pas en présence de dextrane, ce qui confirme ainsi le résultat obtenu en diffraction des rayons X. Dans la gamme de contraintes considérées, nous nous trouvons donc en présence d'une smectite à environ trois couches d'eau.

- Le paramètre $\bar{\delta}^2/d^2$ (Fig.IV-8) met en évidence un désordre plus important en présence de dextrane. Ce désordre est dû à une proportion plus importante de distances interfoliaires à 30, 40 et 50 Å. Ces espaces interfoliaires ouverts pourraient être remplis de dextrane, mais rappelons que l'on met aussi en évidence dans la monmorillonite Ca pure, de telles ouvertures.

. Épaisseur des particules (Fig.IV-9)

Dans le système montmorillonite Ca- dextrane, l'épaisseur moyenne des particules est de 16 feuillets à pF 1,5 et cette épaisseur est conservée au cours de la dessiccation, puis de la réhumectation. Cette situation est très différente de celle qu'ont observée PONS et BEN RHAÏEM (1983) pour la monmorillonite du Wyoming calcique pure : le paramètre M est alors de 55 feuillets à pF 1,5 (32 mbars), il augmente graduellement au cours de la dessiccation jusqu'à des valeurs de M = 400 feuillets à pF 6. Cette évolution est partiellement irréversible (Fig.IV-9). Ces auteurs ont ainsi mis en évidence au cours de la dessiccation un regroupement des particules initiales par accollement des quasicristaux par leurs faces basales (TESSIER, 1984).

Il semble donc, dans notre système, que ce regroupement ne puisse avoir lieu, les particules sont, dès pF 1,5 figées avec une épaisseur moyenne de 16 feuillets.

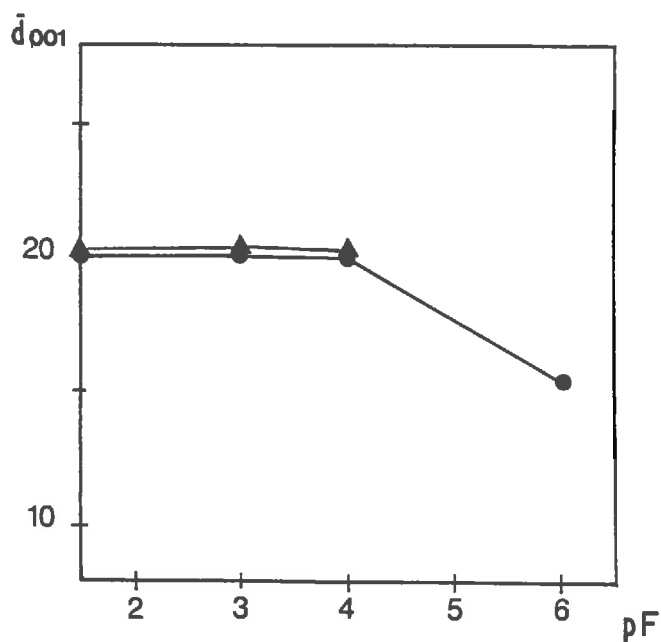


Figure IV. 7 - Effet du dextrane sur l'évolution de la distance interfoliaire moyenne \bar{d} dans la montmorillonite Ca, au cours de la dessiccation
● témoin
▲ + dextrane.

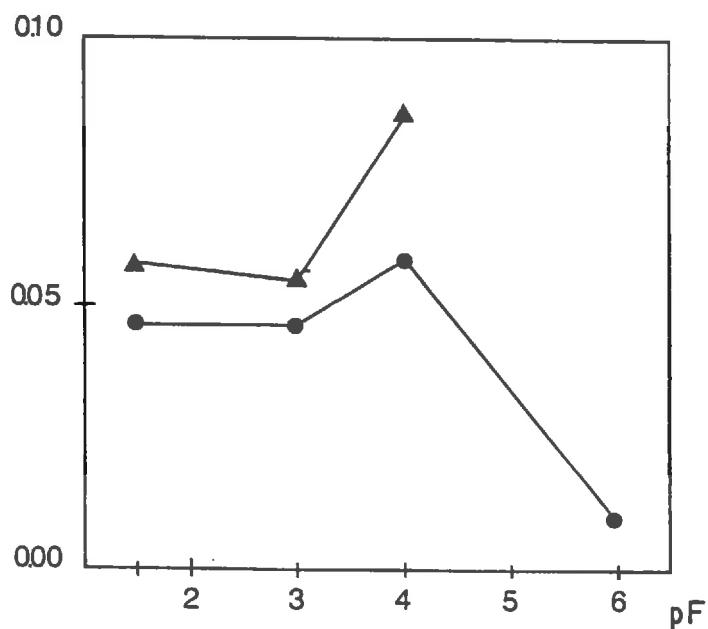


Figure IV. 8 - Effet du dextrane sur l'évolution du paramètre de désordre $\frac{\delta^2}{d^2}$ au cours de la dessiccation, dans la montmorillonite Ca
● témoin
▲ + dextrane.

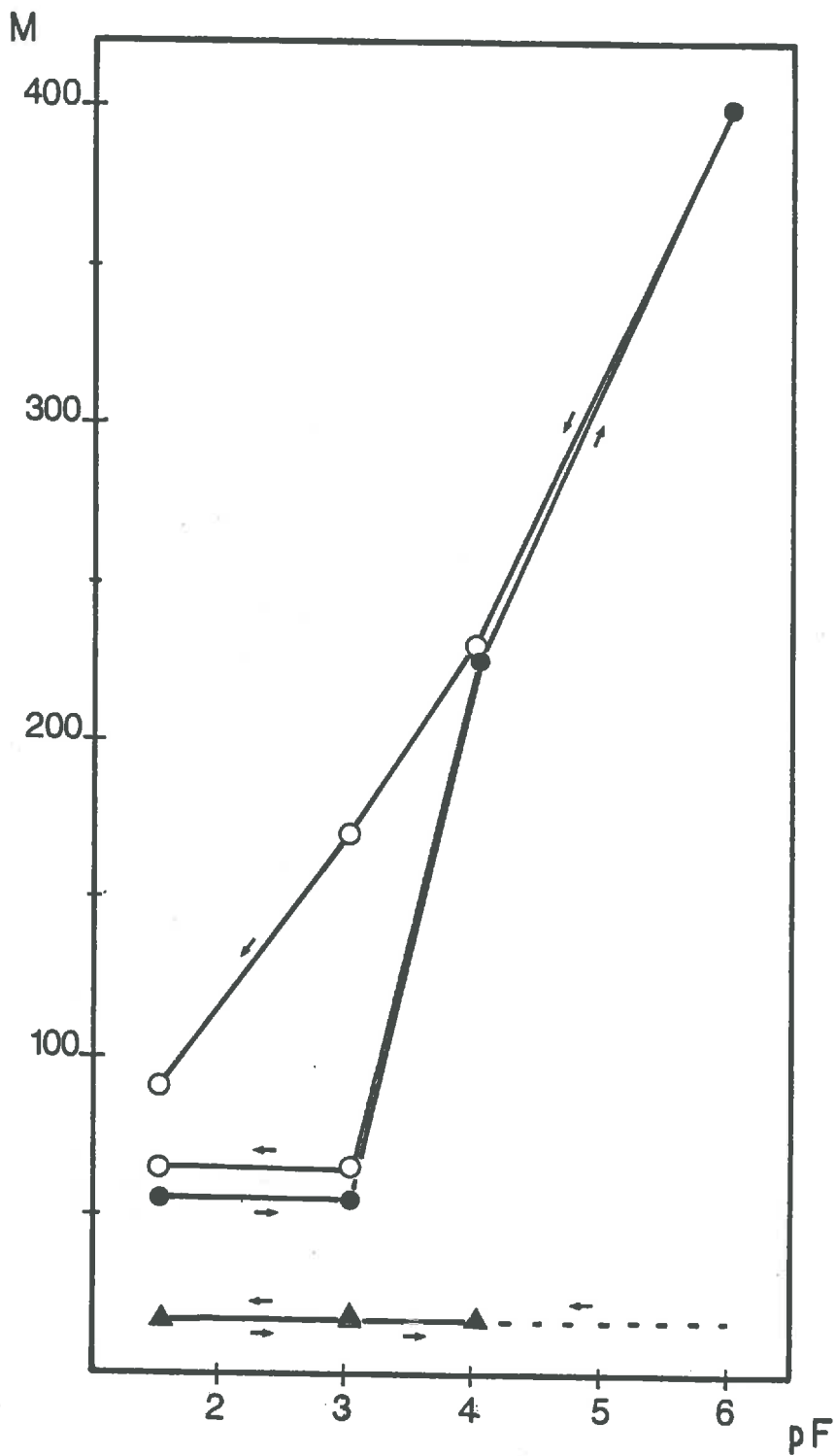


Figure IV. 9 - Effet du dextrane sur l'évolution de l'épaisseur des particules de montmorillonite Ca au cours de la desiccation et de la réhumectation

M = Nombre moyen de feuillets par particule

. témoin : ● ○

. + dextrane : ▲ △


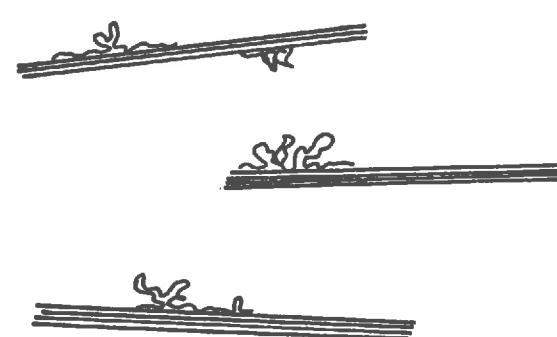


	MONTMORILLONITE Ca TEMOIN	MONTMORILLONITE Ca DEXTRANE
5 g d'argile par litre	 <p>M = 16 feuillets</p>	 <p>M = 16 feuillets</p>
pF 1,5	 <p>M = 50 feuillets</p>	 <p>M = 16 feuillets</p>

Figure IV. 10 - Schéma interprétatif de l'évolution de l'épaisseur des particules de montmorillonite Ca en présence de dextrane au cours de la dessiccation.

Rappelons que, dans nos conditions expérimentales, le dextrane est mélangé à l'argile alors que celle-ci est à une concentration de 10 g/l et que l'adsorption se fait exclusivement sur les surfaces externes. Nous proposons en conséquence, le schéma d'évolution suivant :

- dans l'état de départ : à 10 g d'argile par litre, les empilements de feuillets parallèles sont de 16 feuillets
- le dextrane s'adsorbe sur les surfaces externes de ces unités (Fig.IV-10a)
- lors de la dessiccation, la présence de molécules de dextrane adsorbées empêche le regroupement **avec un parallélisme parfait** des unités de départ (Fig.IV 11b). Ces unités sont ainsi conservées au cours de la dessiccation puis de la réhumectation.

La diffusion des rayons X nous donne accès à la structure interne d'empilements de feuillets rigoureusement parallèles. Ces unités peuvent correspondre, ou non, à des parois de pores. Dans le cas de l'association montmorillonite Ca- dextrane, nous ne savons donc pas si ces unités de 16 feuillets :

- sont des parois de pores
- sont au contraire des sous-empilements de parois de pores.

La microscopie électronique à balayage ne nous permet pas de répondre directement à cette question car l'évaluation de l'épaisseur des particules est très approximative, seule la microscopie électronique à transmission serait alors appropriée, mais nous aurons recours à une méthode indirecte (Chap.VI)

3. Essais de piégeage

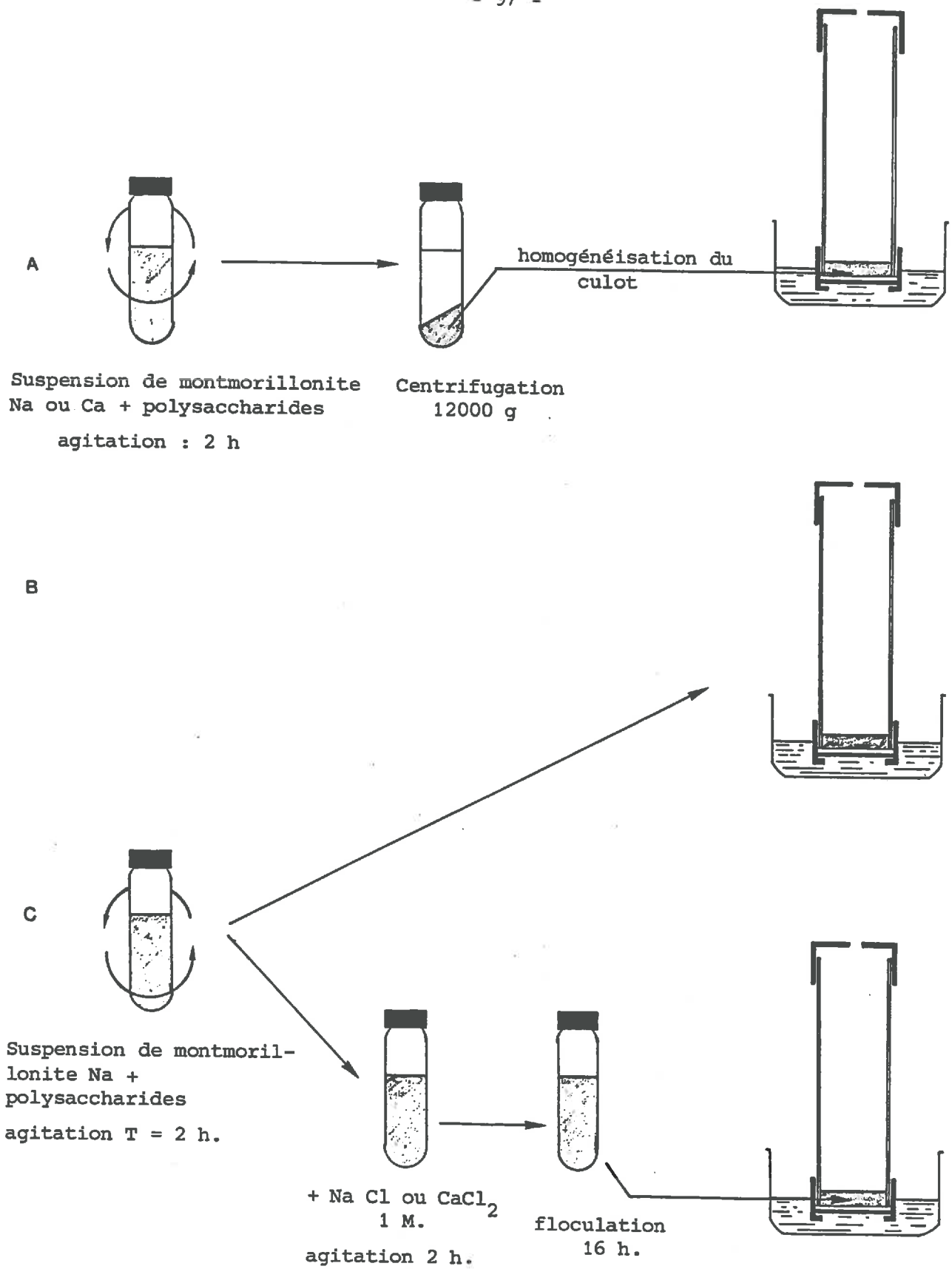


Figure IV. 11 - Essais de piégeage : A. Protocole de référence
B. Piégeage par dessiccation
C. Piégeage par floculation.

a) Protocole opératoire

Nous venons de voir que dans nos conditions expérimentales, il n'y avait pas de pénétration interfoliaire des polysaccharides dans la montmorillonite Ca ou Na. Nous avons alors cherché à favoriser la formation de tels complexes. Nous avons choisi l'argile sodique car son espace interfoliaire est très ouvert en suspension : ce sont les conditions optimales de pénétration des polysaccharides. Ensuite, pour fermer ces espaces interfoliaires et les espaces interparticules élémentaires, nous avons procédé de deux manières :

- par dessiccation
- par floculation en apportant du NaCl ou du CaCl₂ dans le mélange afin d'avoir une concentration 1 M

Ces deux protocoles sont décrits à la figure IV-11. Les suspensions ont alors été équilibrées sous 1 bar (pF3), puis analysées en diffraction et diffusion aux petits angles des rayons X. Les quantités de polysaccharide apportées sont de 200 mg/g (20 %).

b) Résultats obtenus en diffraction des rayons X

Nous avons analysés des échantillons humides (pF 1,5 - 3 - 4 - 4,4) et des échantillons secs. Les résultats sont donnés dans les tableaux IV-3 et 4.

TABLEAU IV-3

Essai de piégeage par dessiccation. d001 mesurées
par diffraction X (Å)

pF	Témoin	+Dextrane	+Scléroglycane
3	19,4 Å	19,4 Å	19,4 Å
6	15,5 Å	15,5 Å	15,5 Å

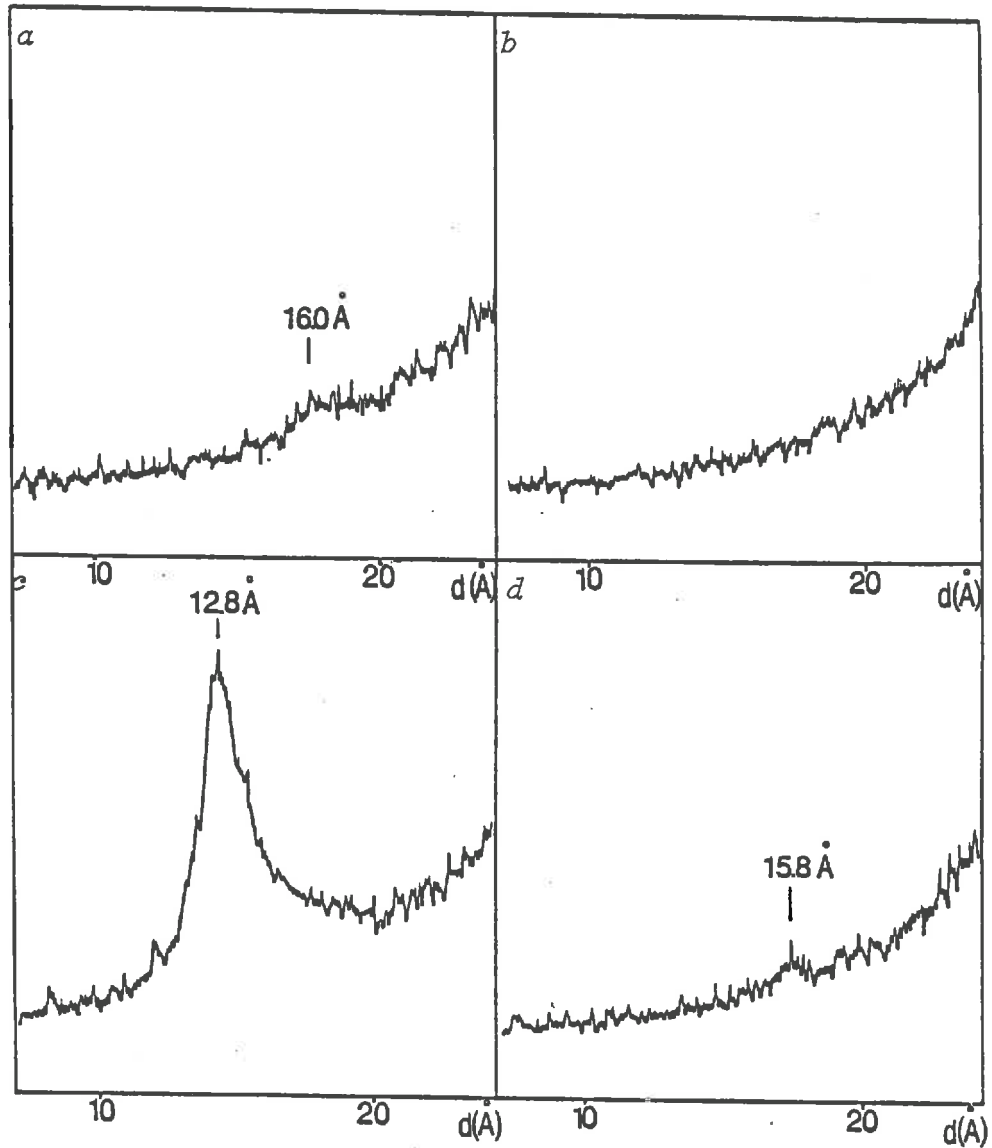


Figure IV. 12 - Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de piégeage par floculation
a. montmorillonite Ca 1M + scléroglycane
b. montmorillonite Ca 1M + dextrane
c. montmorillonite Na 1M + scléroglycane
d. montmorillonite Na 1M + dextrane.

TABLEAU IV-4

Essais de piégeage par floculation
Distances interfoliaires mesurées par diffraction X

pF	W Na - NaCl 1 M			W Ca - CaCl ₂ 1 M		
	Témoin	+Scléro= glucane	+dextrane	Témoin	+Scléro= glucane	+Dextrane
1,5	19,4 Å	19,4 Å		19,4 Å	19,4 Å	
3	16,2 Å	19,4 Å		16,2 Å	19,4 Å	
4	16,2 Å	16,7 Å		16,2 Å	16,7 Å	
4,4		16,7 Å			16,7 Å	
6	12,8 Å	12,8 Å pic très faible	16,0 Å pic très faible	15,5 Å	15,8 Å pic très faible	pas de pic

En présence de polymère, on ne perçoit pas de variation de la distance interfolaire pour les états extrêmes : pF 1,5 et 6 ; il n'y aurait donc pas de complexation interfolaire. Par contre, remarquons deux faits :

- Au cours de la dessiccation la fermeture des feuillets se fait plus tard

- à pF 6, les pics de diffraction observés sont très peu marqués sinon absents (Fig.IV-12).

Il semble donc que la présence de polysaccharides introduise un important désordre dans la constitution des espaces interfoliaires de ces smectites.

c) Résultats de D.P.A.X. (Piégeage par floculation)

α Echantillons à 1 bar (cf. Tableau IV-5)

On observe : - des distances centrées autour de $d = 18,6 \text{ \AA}$

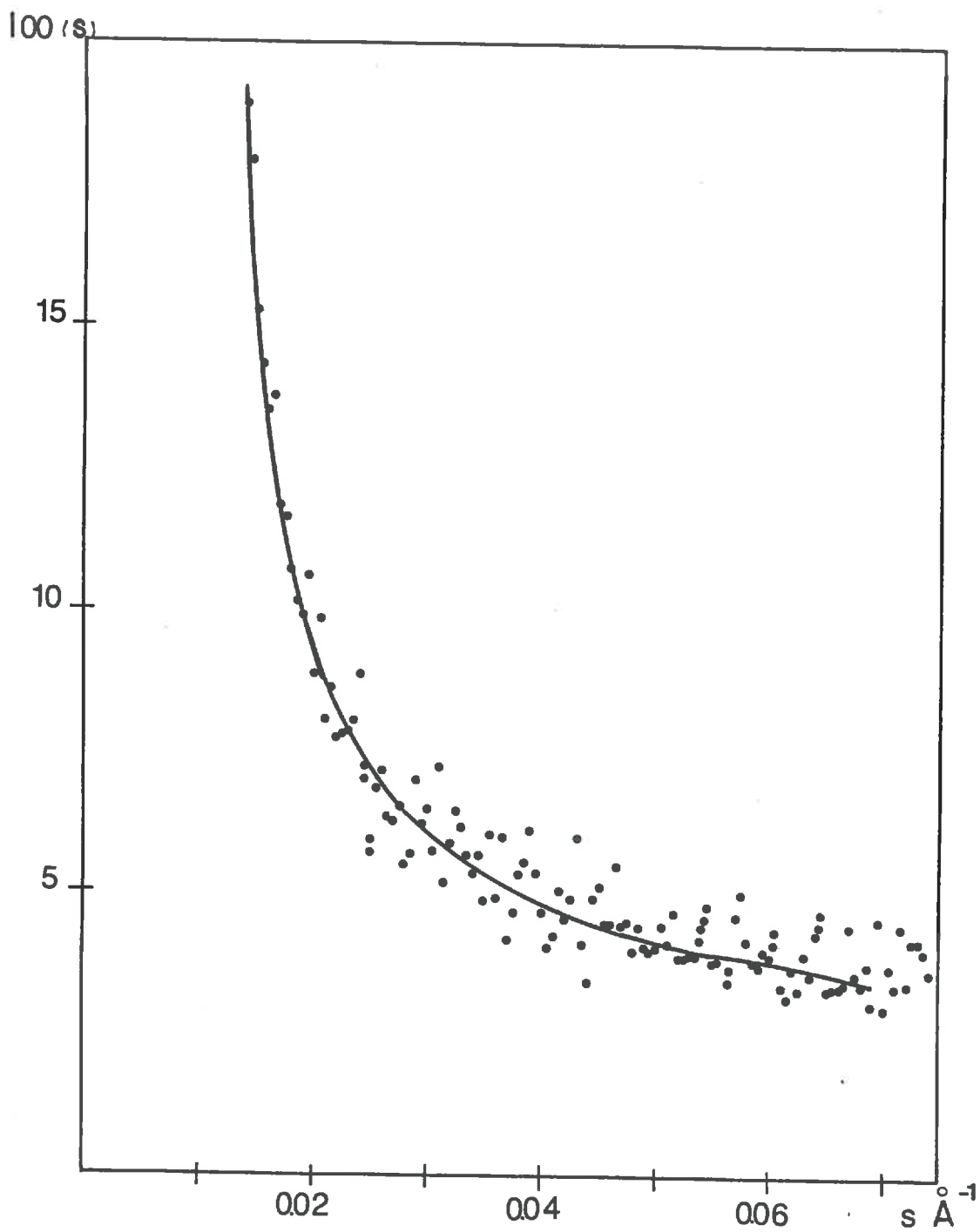


Figure IV. 13 - Courbe expérimentale de D.P.A.X. pour l'association montmorillonite Na 1 M + dextrane à sec (●) courbe théorique proposée (—).

- : ces espaces interfoliaires sont occupés par de l'eau
- une importante proportion de distances au moins égales à 30 Å : 8 à 13 % des espaces interfoliaires selon les échantillons. Ces espacements peuvent éventuellement traduire une pénétration interfoliaire, sans que nous puissions l'affirmer avec certitude
 - un désordre (paramètre $\bar{\delta}^2/\bar{d}^2$) surtout marqué pour les échantillons scléroglycane : lorsque l'adsorption est importante
 - les épaisseurs de particules mesurées sont faibles : de l'ordre de 15-16 feuilletts.

Le protocole de floculation suivi ne nous a pas permis de créer de complexes interfoliaires, sauf peut être pour une faible fraction des espaces présents.

Echantillon sec : montmorillonite Na molaire + dextrane

Cet échantillon a donné naissance à un diagramme de diffusion extrêmement diffus, malgré un long temps de comptage. Il est caractérisé par l'absence de pic 001 (Fig.IV-13).

Cette absence caractérise bien l'état sec : en rajoutant de l'eau, dans la cellule porte-échantillon, sur la poudre sèche, nous avons observé la réapparition progressive du pic de diffraction.

Cette forme de courbe expérimentale ne correspond pas à l'existence de monofeuilletts : nous avons tracé sur la figure IV-13 une courbe calculée d'après un modèle de monofeuillet : elle se distingue nettement de la courbe expérimentale.

Nous avons été amenés à introduire une répartition

pF	Série des p i d i						d moy. Å	$\frac{\delta^2}{\bar{d}^2}$. M
	15,6 Å	18,6 Å	21,6 Å	30,0 Å	40,0 Å	50,0 Å			
1,5	0,096	0,526	0,301	0,035	0,044	-	20,54	0,058	16
3	0,066	0,603	0,245	0,047	0,037	-	20,48	0,054	18
4	0,079	0,712	0,129	0,020	0,029	0,019	20,34	0,086	16
4 → 1,5	0,10	0,545	0,290	0,027	0,036	-	20,26	0,051	16
4 → 3	0,038	0,654	0,192	0,048	0,057	0,009	21,15	0,084	16
6 → 3	0,038	0,663	0,192	0,038	0,057	0,009	21,04	0,084	16

Tableau IV-2-Résultats obtenus en D.P.A.X. pour les associations montmorillonite calcaïque-dextrane.

	Série des p i d i							\bar{d} Å	$\frac{\overline{\delta^2}}{\bar{d}^2}$	M
	15,6 Å	18,6 Å	21,6 Å	30,0 Å	40,0 Å	50,0 Å				
M Ca mol. + dextrane pF 3	0,17	0,64	0,11	0,05	0,03	0,00		19,63	0,056	15
M Na mol. + dextrane pF 3	0,128	0,713	0,069	0,049	0,019	0,019		20,03	0,086	15
M Ca mol. + scléroglu- cane pF 3	0,121	0,757	0,01	0,060	0,020	0,030		20,34	0,109	17
M Na mol. + scléroglu- cane pF 3	0,317	0,544	0,00	0,099	0,019	0,019		19,82	0,109	16
M Na mol. + dextrane pF 6	0,353	0,161	0,161	0,232	0,06	0,03		22,92	0,14	16

Tableau IV-5 - Résultats obtenus en D.P.A.X. pour les essais de piégeage de dextrane.

bimodale des distances autour de $d = 15,6 \text{ \AA}$ et $d = 30 \text{ \AA}$. Les paramètres de la courbe optimale sont reportés dans le tableau IV-5.

CONCLUSION

L'adsorption de polysaccharides sur les montmorillonites Ca et Na se manifeste par :

- l'absence de pénétration interfoliaire, pour la grande majorité des espaces interfoliaires. Dans le cas de la montmorillonite Ca on peut ajouter que la **structure interne de la particule n'est pas modifiée**.
- par contre, dans le cas de la montmorillonite Ca, la **taille des empilements ordonnés est modifiée, elle est de 16 feuillets** et le reste au cours de la dessiccation puis de la réhumectation. La D.P.A.X. nous a ainsi apporté des renseignements sur l'état initial de la suspension.
- Les essais de piégeage par dessiccation ou par floculation n'ont pas abouti à la formation de complexes interfoliaires. Il faut à ce sujet, distinguer le cas des montmorillonites calciques et sodiques.

. Dans la montmorillonite Ca, les feuillets sont dès le départ associés en empilements ordonnés, l'espace interfoliaire étant limité à trois couches d'eau. On peut proposer deux explications à l'absence de complexe interfoliaire. L'affinité des polysaccharides neutres pour la surface d'argile est insuffisante pour déplacer l'eau organisée de ces espaces interfoliaires. Les polysaccharides neutres se distinguent donc des polymères neutres, tels que les polyacrylamides, pour lesquels une affinité des

groupements NH_2 est invoquée pour expliquer leur pénétration interfoliaire peut être empêchée pour des raisons stériques : la taille des molécules de scléroglycane et de dextrane est en effet importante (Chapitre II).

. Dans le cas de la montmorillonite Na à 10 g d'argile par litre, on est en présence d'empilements très peu épais et de feuilletés isolés. Des complexes interfoliaires peuvent donc se former par simple piégeage des molécules lors de la dessiccation. Ce phénomène est à envisager pour de nombreux complexes montmorillonite Na - macromolécules (enzymes, composés humiques...) décrits dans la littérature (THENG, 1979), mais il ne se produit pas dans notre cas. La formation de complexes interfoliaires est donc un phénomène complexe dont la compréhension dépend de connaissances précises sur l'organisation de ces argiles à tous les états d'hydratation.

. Nous avons cherché dans ce chapitre, à localiser les polysaccharides et à analyser les conséquences de l'adsorption sur l'organisation des argiles.

. Les deux polysaccharides sont localisés sur les surfaces externes des argiles et dans le cas du scléroglycane les molécules adsorbées s'étendent largement dans la porosité (M.E.B.).

. En conséquence, l'organisation de l'argile n'est affectée qu'à certains niveaux : la taille des empilements ordonnés de montmorillonite Ca est modifiée, mais pas leur structure interne. En ce qui concerne l'organisation interparticulaire les effets sont peu marqués. Chaque argile conserve son type d'organisation spécifique : château de cartes pour la kaolinite, réseau tridimensionnel pour la montmorillonite.

. Il faut maintenant apprécier les conséquences d'un revêtement de polysaccharides sur le comportement physique du matériau. Ceci nous apportera d'autres informations sans organisation (existence réelle de pontages interparticulaires, porosité) que nous pourrions confronter.

Puisque dans la montmorillonite sodique comme calcique, l'adsorption ne se fait que sur les surfaces externes, nous nous restreindrons, dans la suite de ce travail au cas des argiles calciques, qui est aussi plus représentatif des milieux naturels que les argiles sodiques.

Chapitre V

Etude du comportement physique des associations argiles—polysaccharides

COMPORTEMENT PHYSIQUE DES ASSOCIATIONS ARGILES POLYSACCHARIDES

PREMIERE PARTIE : L'AGREGATION DANS LES ASSOCIATIONS

Afin de déterminer quel effet peuvent avoir les polysaccharides sur l'agrégation dans les argiles, nous procéderons à deux études différentes. Dans un premier temps, nous examinerons en suspension diluée la floculation des associations, puis nous réaliserons des tests de stabilité structurale, cette fois-ci sur des pâtons humides ou secs.

A. FLOCCULATION

1. Introduction, objectifs

La stabilité de suspensions colloïdales résulte de :

- forces répulsives électrostatiques qui prennent leur origine dans la charge négative des argiles
- forces attractives de van der WAALS.

Ces phénomènes sont décrits par la théorie D.L.V.O. (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY et OVERBEEK). L'adsorption d'un polymère neutre sur des particules est susceptible d'en modifier la stabilité en jouant sur les deux termes répulsif et attractif. On peut envisager en particulier des

modifications :

- de la charge de surface (ionisation différente des groupements de surface)
- de la couche de Stern (déplacement par le polymère des cations compensateurs de charge ou des dipôles d'eau adsorbés)
- de la couche diffuse ou des interactions de van der WAALS.

Mais aussi une macromolécule, en s'adsorbant simultanément sur deux particules peut former un pont. Un tel phénomène provoque alors une floculation (LA MER et HEALY, 1963, SLATER et KITCHENER, 1966). L'étude de la stabilité de suspensions argiles-polysaccharides devrait donc nous permettre de caractériser l'effet agrégeant de ces polymères.

2. Méthode

Les suspensions argiles-polysaccharides sont agitées pendant deux heures selon le protocole habituel. Des volumes de 20 ml sont placés en tube à essais et, au bout d'un temps T nous avons caractérisé la floculation par deux mesures :

- La hauteur du floc, qui dépend à la fois du pourcentage de floculation et de l'arrangement des particules dans le floc.
- La densité optique du surnageant à 650 nm. Elle permet une évaluation qualitative de la concentration en solide, donc du pourcentage de floculation (KAVANAGH et al., 1978 ; SLATER et KITCHENER, 1966). Le temps T a été choisi pour chaque argile, en fonction de sa cinétique de floculation :
 - les suspensions de montmorillonite Na (10^{-3} M NaCl) sont stables : T = 48 heures
 - les suspensions de montmorillonite calcique

(10^{-3} M en CaCl_2) flocculent lentement. La floculation est sensible dès 24 heures : T = 2 heures

- les suspensions de kaolinite Ca (et Na) sont instables. Leur floculation se développe en quelques minutes : T = 2 heures

Ainsi, si l'on fait exception de la kaolinite, dont le comportement est particulier (SCHOFFIELD, 1954) au temps T la suspension témoin n'est pas flocculée.

a) Kaolinite (Fig. V-1)

La floculation de la kaolinite Ca ou Na n'est pas affectée par le dextrane de manière sensible. Par contre, dès les faibles concentrations, le scléroglycane stabilise les suspensions de kaolinite et ceci d'autant plus que la concentration est élevée. La floculation de cette argile met en jeu des interactions électrostatiques (SCHOFFIELD, 1954) qui seraient perturbées par la présence d'une couche de scléroglycane adsorbée, d'autant plus que le degré de recouvrement est important. Si des phénomènes de pontage se développent aux basses concentrations, ils sont vraisemblablement masqués par la floculation importante de l'argile.

b) Montmorillonite

- . le dextrane ne modifie pas le comportement de l'argile
- . le scléroglycane. On peut distinguer trois situations différentes pour des concentrations croissantes en scléroglycane :

1) Aucune floculation ne se produit pour la montmorillonite aux très basses concentrations ($C_{eq} < 0,002$ mg/ml) (Fig. V-2).

2) Pour des concentrations plus élevées : $C_{eq} < 0,01$

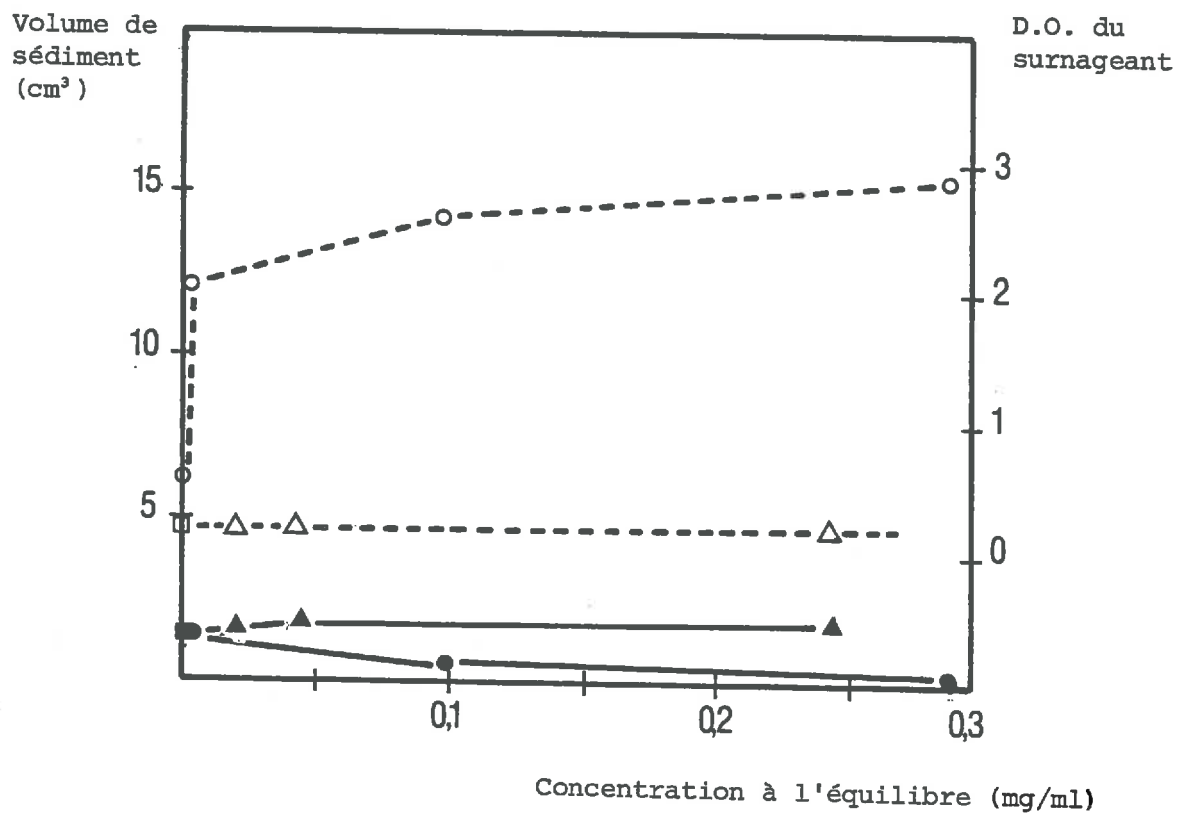


Figure V. 1 - Flocculation de la kaolinite calcique en présence de polysaccharides (T = 2 h).

Volume de sédiment : □ kaolinite témoin
△ kaolinite + dextrane
○ kaolinite + scléroglycane

Densité optique à 650 nm du surnageant : ■ kaolinite témoin
▲ kaolinite + dextrane
● kaolinite + scléroglycane

mg/ml pour la montmorillonite Ca et Ceq compris entre 0,002 et 0,004 mg/ml pour la montmorillonite Na, on observe à T un culot et un surnageant trouble (Fig.V-2 et V-3). La floculation est donc partielle, le pourcentage d'argile floculée augmentant avec Ceq.

3) Au-delà la floculation est totale (surnageant limpide) mais le sédiment est très peu dense (40 à 90 % du volume de la suspension). Pour les concentrations les plus élevées la suspension n'est pas floculée à T mais un sédiment homogène et très peu dense s'individualise au cours du temps, surmonté d'un surnageant limpide (Fig.V-4)

Interprétation

Le scléroglycane a une action floculante sur les montmorillonites. Ceci peut s'interpréter, comme dans le cas général des polymères, par la formation de ponts interparticulaires (LA MER et HEALY, 1963 ; SLATER et KITCHENER, 1966 ; THENG, 1979).

1) Le polysaccharide n'a pas d'action lorsque N est très faible : le nombre de floccs formés est alors insuffisant pour que la floculation soit détectable (V-5a).

2) La floculation est partielle pour des adsorptions intermédiaires (montmorillonite Ca $N < 30 \% N_{max}$, montmorillonite Na N compris entre 2,5 et 13 % du N_{max}). A ces degrés de recouvrement une molécule peut aisément s'adsorber sur deux particules à la fois (LA MER et HEALY, 1963) (Fig (V-5b) un arrangement dense des particules est alors réalisé puisque le volume du culot, après sédimentation complète est inférieur à celui du témoin (Fig.V-3). Ce résultat est d'ailleurs confirmé par la mesure des teneurs en eau des culots d'adsorption (Annexe 3).

3) Au-delà la floculation diminue lorsque la concentration augmente. Le recouvrement des surfaces est

Volume de sédiment
(cm³)

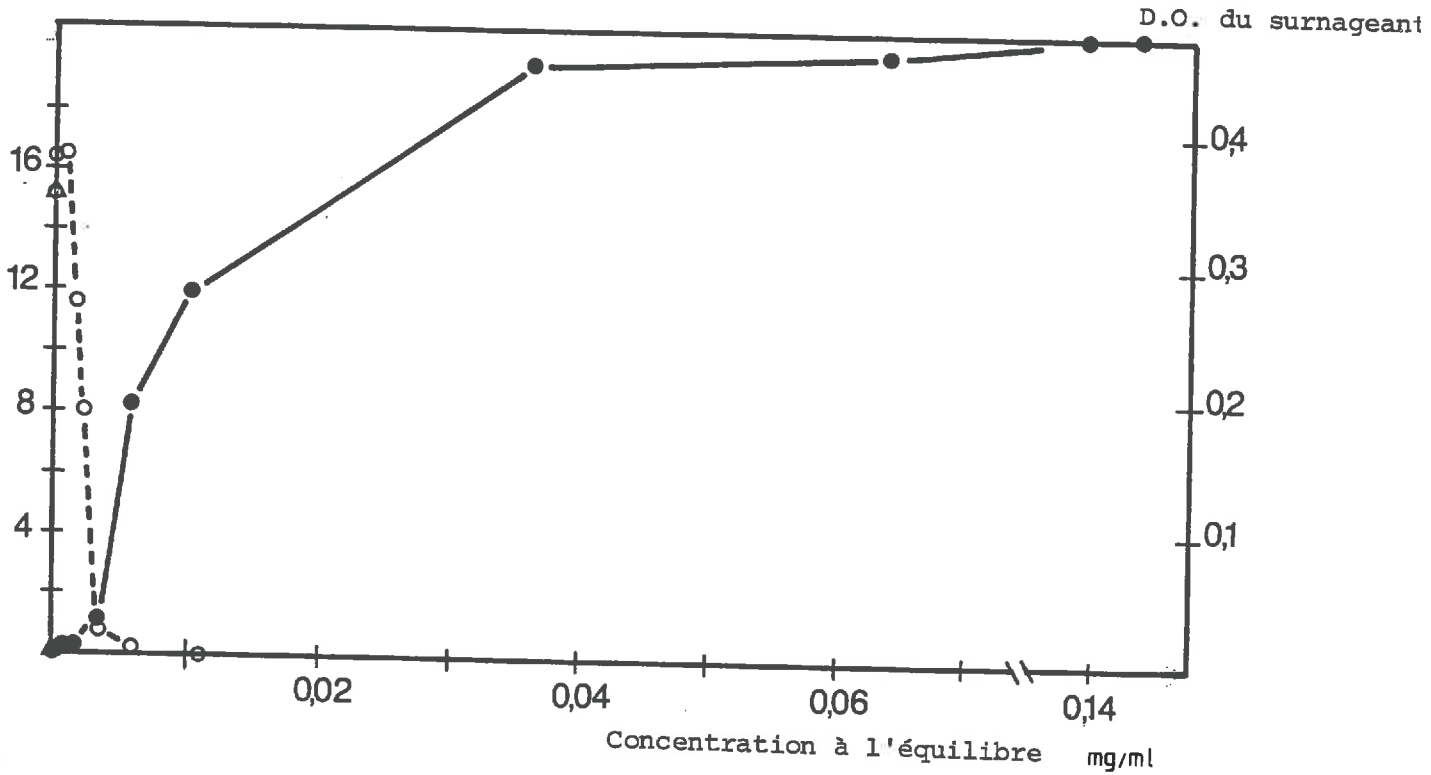


Figure V. 2 - Flocculation de la montmorillonite sodique en présence de sclérogucane (T = 48 h)

. Volume de sédiment : ▲ témoin

● + sclérogucane

. Densité optique à 650 nm du surnageant :

△ témoin

○ + sclérogucane.

important et une molécule déjà attachée par un segment sur une particule a une probabilité faible de trouver une surface libre sur une autre particule, cette stabilisation stérique est fréquemment décrite pour les polymères à des fortes concentrations (LA MER et HEALY, 1963 ; THENG, 1979)(Fig.V-c).

Mais dans notre cas si la floculation se produit lentement elle est néanmoins totale et le floc formé est homogène. Le scléroglycane a des propriétés suspensoïdes liées à l'existence probable en solution concentrée de liaisons intermoléculaires.

Se produit-il un entraînement mutuel des deux phases argile et scléroglycane, comme nous en avons déjà discuté l'existence au chapitre III. Il faut donc apprécier le rôle que joue le scléroglycane non adsorbé.

- . Pour cela, nous avons mesuré la concentration en scléroglycane dans les surnageants de floculation. Dans la première partie de l'isotherme les valeurs ainsi mesurées sont les mêmes qu'après une centrifugation, sur le palier de l'isotherme elles sont par contre un peu plus faibles : une fraction du scléroglycane non adsorbé serait donc entraînée par la floc.
- . Le scléroglycane non adsorbé a été éliminé des suspensions par des floculations répétées avec élimination du surnageant : ce matériau a alors une floculation qui reste totale et est un peu plus rapide (mais si la suspension est lavée par des centrifugations répétées une partie de l'argile sédimente plus rapidement correspondant sans doute à des agrégats créés par la centrifugation).

La formation d'un floc homogène et très peu dense serait donc due pour l'essentiel à la phase de scléroglycane

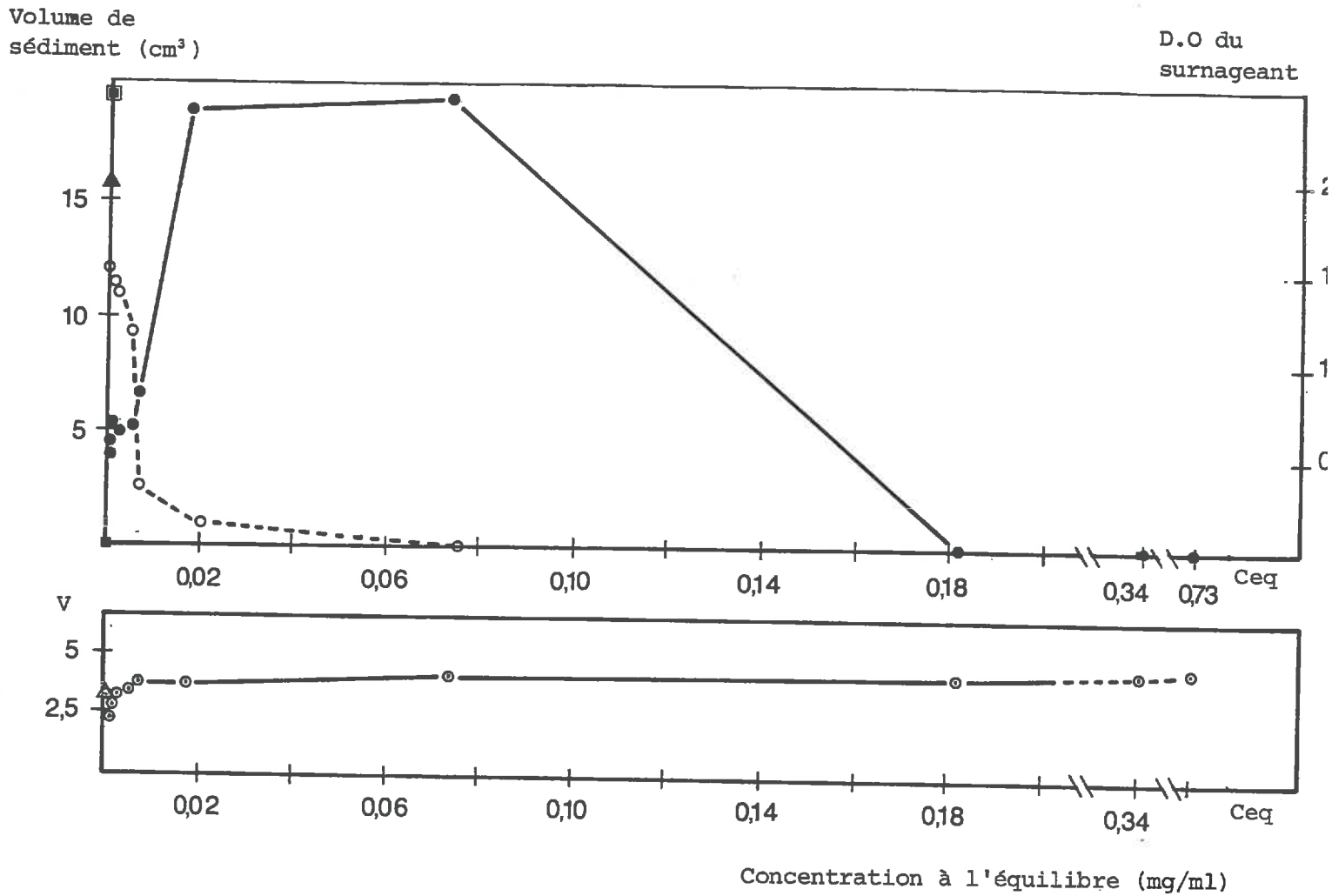


Figure V. 3 - Flocculation de la montmorillonite calcique en présence de scléroglycane

- . Volume du sédiment à T = 2 h : ■ témoin
● + scléroglycane
- . Densité optique à 650 nm du surnageant : ▲ témoin
○ + scléroglycane
- . Volume du sédiment après 3 semaines : △ témoin
⊙ + scléroglycane.

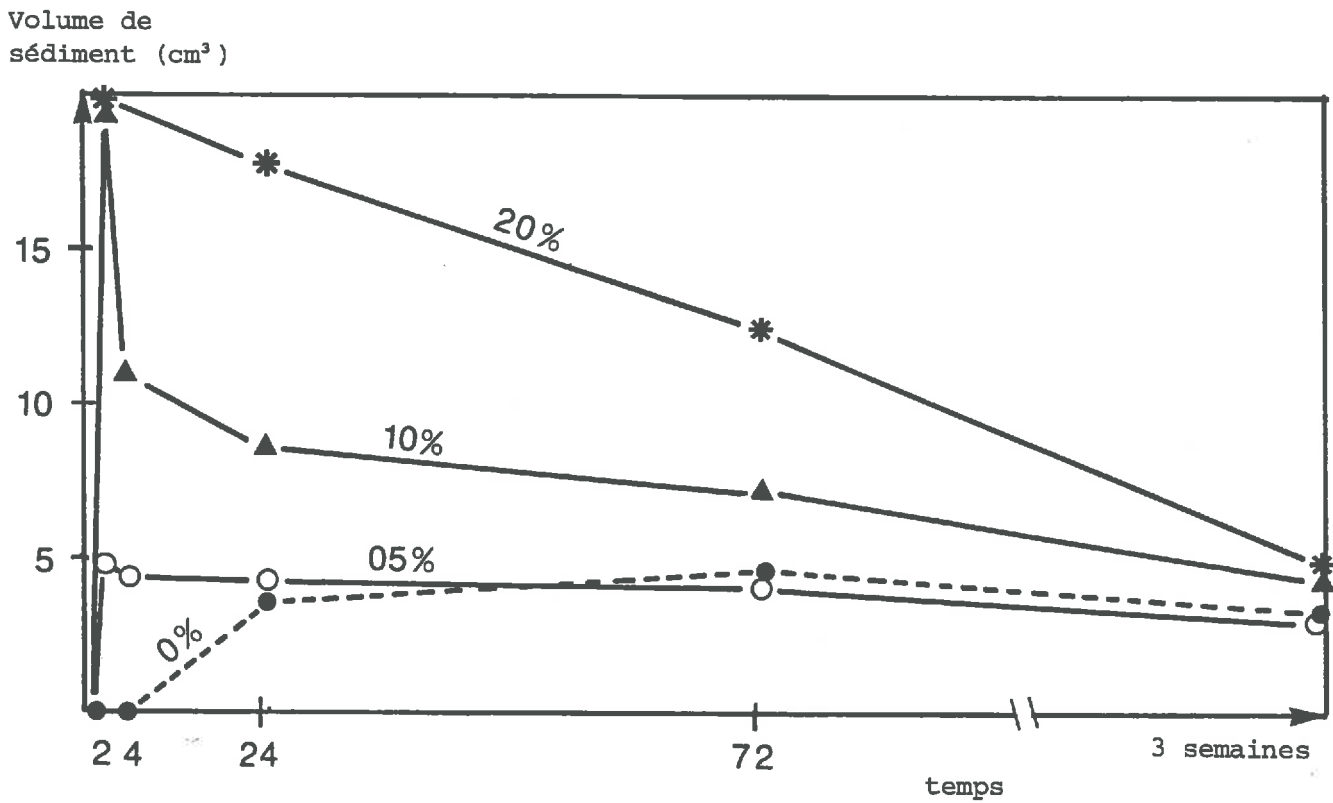


Figure V. 4 - Cinétique de la floculation de la montmorillonite calcique en présence de scléroglycane de concentrations croissantes (les concentrations sont exprimées en mg de scléroglycane pour 100 mg d'argile).

ARGILE	% INITIAL DE SCLEROGLUCANE	N MESURE APRES ADSORPTION mg/g	N MESURE APRES FLOCCULATION mg/g
MONTMORILLONITE Ca	0,25	~ 2,5	2,5
	0,5	4,7	4,8
	1	9,4	8,4
	2,5	24,3	24,9
	5	48	47,8
	10	97,0	98,0
	20	132,2	167
	30	153	172
MONTMORILLONITE Na	1	9,6	9,5
	5	48,8	48,6
	10	97,6	97,3
	20	194,1	200,0
	30	285,0	283,9
	40	371,2	372,0
KAOLINITE Ca	0,5	4,7	4,8
	1	9,9	9,9
	2,5	18,5	15,4
	5	28,4	26,6
	10	41,1	44,8
	20	41,1	52,0

Tableau V. 1 - Comparaison des valeurs de N mesurées après centrifugation ou après floculation.

adsorbé. On peut avancer l'hypothèse d'une organisation en réseau tridimensionnel (Fig.V-5d) dans lequel les molécules de scléroglycane soit en s'adsorbant sur plusieurs particules à la fois, soit en se liant entre elles, donnent naissance à une phase organominérale continue. Il semble que des molécules de scléroglycane adsorbées puissent encore interagir. En effet, des solutions de scléroglycane pur forment des gels à 4°C : il se forme alors une structure interconnectée. Or, des suspensions de montmorillonite Ca scléroglycane (à 30 g d'argile par litre) ou de kaolinite-scléroglycane (à 100 g d'argile par litre), qui ont été lavées de tout le scléroglycane non adsorbé, forment aussi des gels à 4°C.

Cette étude nous a montré que le dextrane ne provoquait pas d'agrégation sensible des argiles en suspension, ce qui s'explique par sa faible adsorption. Par contre, le scléroglycane a un effet flocculant sur les montmorillonites qui dépend de sa concentration, comme cela est généralement décrit pour les interactions polymères neutres-solides. Nous avons proposé pour les concentrations en scléroglycane élevées un modèle en réseau tridimensionnel. Dans le cas de la kaolinite une agrégation par le scléroglycane pourrait se produire, mais elle est masquée par la flocculation de l'argile elle même.

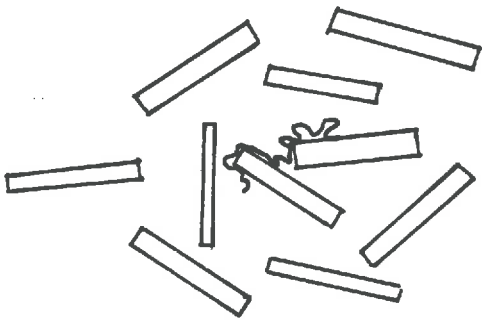
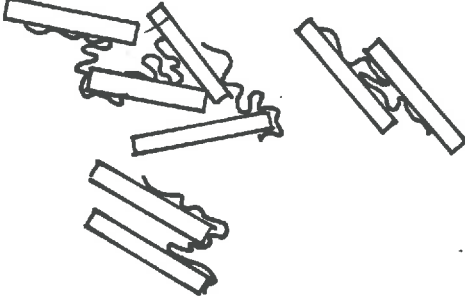
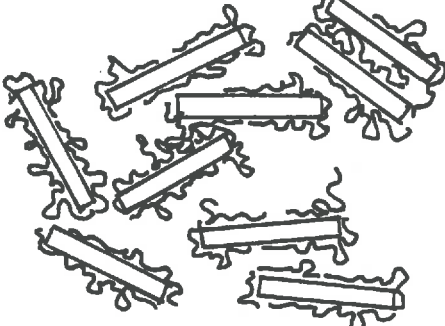
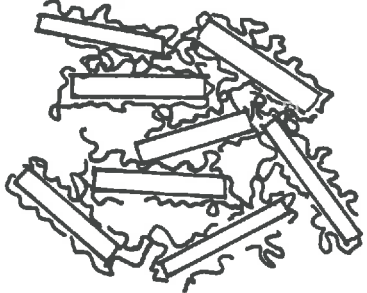
B. STABILITE STRUCTURALE

Nous avons eu recours à un test de tamisage sous l'eau, classique en Science du Sol. La méthode que nous adapterons a été mise au point par HENIN ET FEODOROFF (in HENIN, 1977), elle peut être facilement adaptée à nos matériaux.

1. Mode opératoire

a) Préparation de l'échantillon

. Des pâtons secs d'argile (enrichis ou non en

a		PAS DE FLOCCULATION
b		FLOCCULATION RAPIDE, PARTIELLE Ponts interparticulaires
c		FLOCCULATION PARTIELLE PEU MARQUEE Stabilisation stérique
d		FLOCCULATION TOTALE, TRES LENTE Réseau tridimensionnel

*Figure V. 5 - Représentation schématique de l'organisation de la suspension montmorillonite scléroglycane, pour des concentrations croissantes en polymère de a → b → c, d.
(d'après THENG, 1979)*

polysaccharides) sont grossièrement débités en fragments millimétriques à la lame de rasoir.

- . Par tamisage à sec on sélectionne la fraction de diamètre compris entre 1 et 2 mm.
- . On pèse 500 mg de cette fraction

b) Prétraitement à l'eau

- . Ces agrégats artificiels sont placés au fond d'un pillulier et on y ajoute 10 ml d'eau bipermutée. On laisse reposer 30 minutes.
- . On verse alors l'ensemble dans un erlenmeyer de 50 ml et l'on complète, avec de l'eau bipermutée, le volume initial à 30 ml.
- . L'erlenmeyer, bouché, est alors agité vingt fois par retournement.

c) Tamisage sous l'eau

- . Le contenu de l'erlenmeyer est jeté sur un tamis de 200 μm de maille et de 10 cm de diamètre.
- . A l'aide de l'appareil mis au point par FEODOROFF (HENIN, 1977), on imprime au tamis un mouvement hélicoïdal. Le tamis est placé dans un cristalliseur rempli d'eau et les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- amplitude verticale du mouvement : 4 cm
- affleurement du tamis au point haut du mouvement
- rotation du tamis : 180°
- nombre de coups : 20
- vitesse : un coup par seconde

- . Les agrégats restés sur le filtre sont alors pesés. Nous avons procédé à deux répétitions par échantillon.
- . Les résultats sont exprimés sous la forme du pourcentage d'agrégats stables (> à 200 μm).

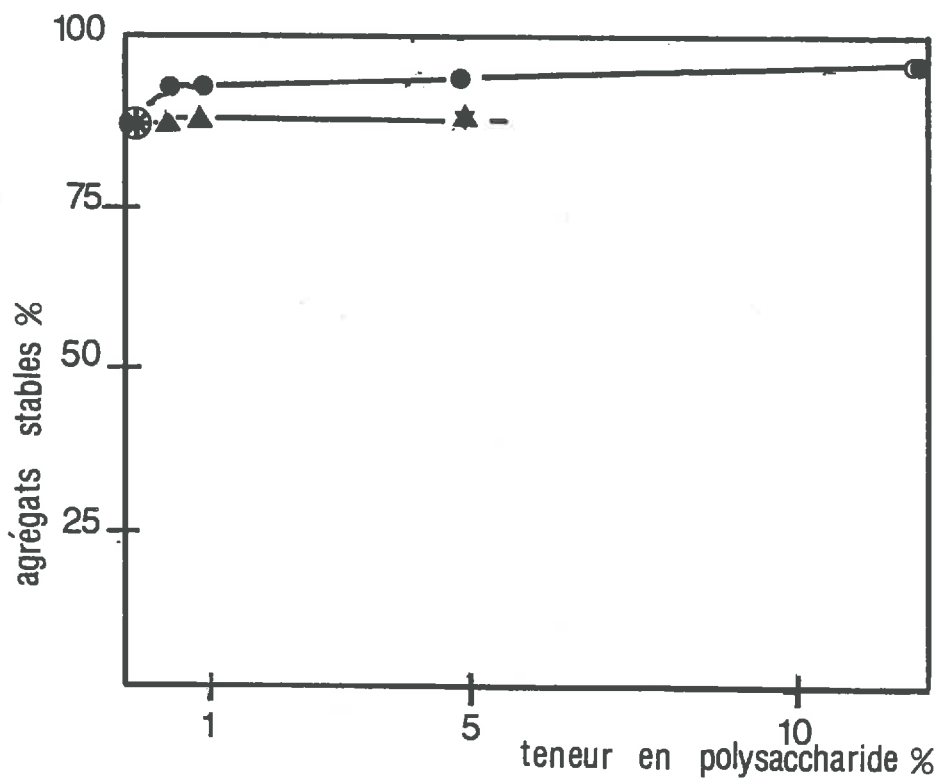
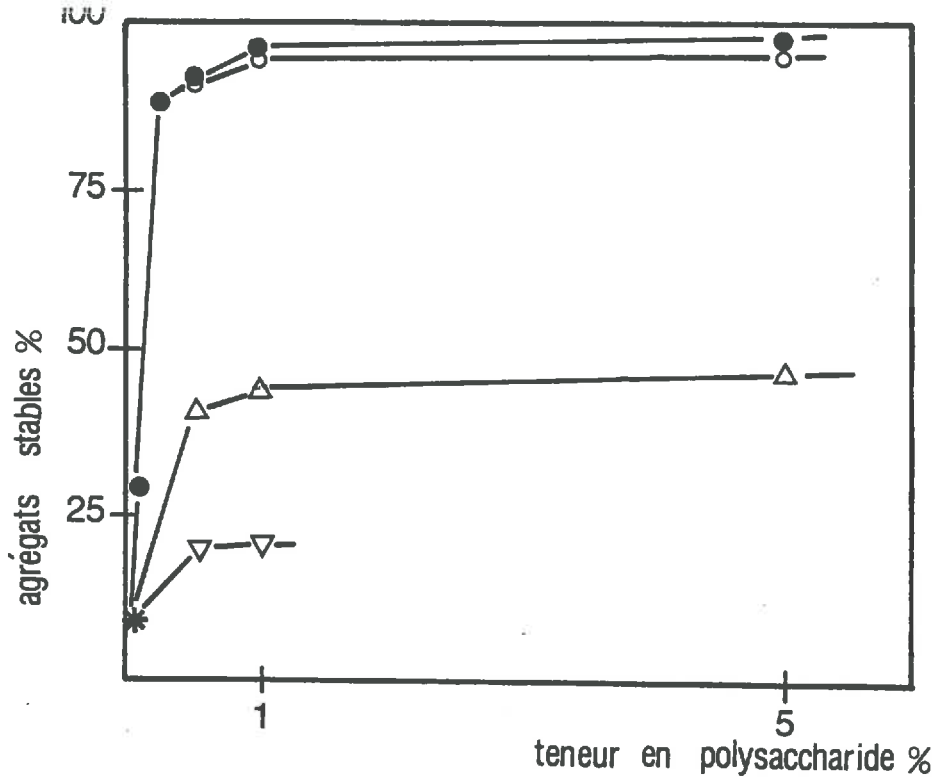


Figure V.6 - Effet des polysaccharides sur la stabilité à l'eau des argiles

a) kaolinite Ca * témoin

△ + dextrane (complexe lavé ▽)

● + scléroglycane (complexe lavé ○)

b) montmorillonite Ca ⊗ témoin

● + scléroglycane (complexe lavé ○)

▲ + dextrane (complexe lavé ▽)

2. Résultats (Fig.V-6)

a) Kaolinite Ca

Un pâton de kaolinite placé dans l'eau se disperse rapidement (9 % d'agrégats stables). En présence de scléroglycane cette stabilité augmente dès les très faibles concentrations et devient très élevée : 97 % des agrégats sont stables à une teneur de 5 % en scléroglycane. Cet effet est bien dû au scléroglycane adsorbé, puisqu'un échantillon préparé à 5 % et ayant subi des lavages répétés a encore 94 % d'agrégats stables.

Avec le dextrane 22 % des agrégats restent stables au maximum de fixation. Ce pourcentage augmente dans le cas d'un mélange, ainsi la fraction non adsorbée initialement devient active, sans doute en s'adsorbant lors de la deshydratation.

b) Montmorillonite Ca

Ces phénomènes sont moins marqués dans le cas de la montmorillonite calcique. Cette argile est en effet elle-même stable à l'eau (83 % d'agrégats stables).

c) Discussion

α. Influence de la dessiccation

Pour déterminer quelle est l'influence de la dessiccation dans l'effet agrégeant du scléroglycane, nous avons appliqué ce test à des pâtons humides équilibrés au préalable avec une contrainte de 0,032 ou 1 bar (Fig.V-7).

Le pourcentage d'agrégats stables décroît lorsque l'humidité augmente, mais il reste très important (> à 90 % d'agrégats stables). Ainsi, la stabilité à l'eau résulte

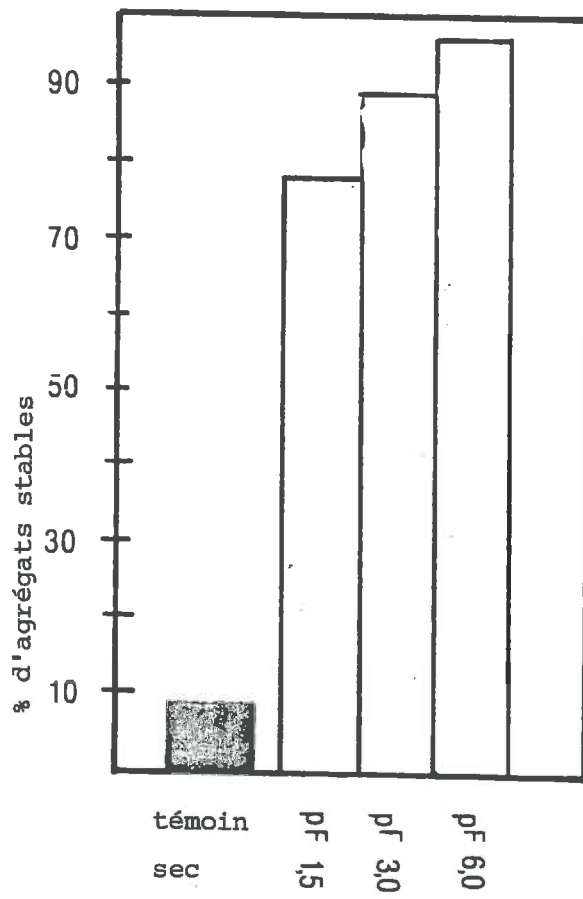


Figure V. 7 - Effet de la teneur en eau sur la stabilité à l'eau d'associations kaolinite Ca-scléroglycane.

d'une organisation ou de propriétés du scléroglycane qui se manifestent dès l'état humide.

β. Mécanismes de la stabilisation

La stabilité à l'eau d'un agrégat dépend de sa cohésion et de sa mouillabilité. Les argiles sont parfaitement mouillables et des mesures d'angles de contact eau-solide nous permettraient d'apprécier le rôle du revêtement de scléroglycane. D'autre part, les polysaccharides, le scléroglycane en particulier, augmentent la cohésion de l'édifice par la mise en place de ponts interparticulaires (cf. floculation).

γ. Intérêt et validité du test de HENIN FEODOROFF

Dans ce test les "agrégats" de départ sont des cubes de 1 à 2 mm de côté. La mesure, elle, concerne les agrégats de 200 μm de diamètre. On ne prend donc pas en compte la destruction d'agrégats millimétriques en unités de 200 à 500 μm. Or ce sont des agrégats de cette taille que l'on recueille sur le tamis avec le dextrane, par contre, avec le scléroglycane les agrégats millimétriques de départ sont préservés. On peut observer ce comportement avec des pâtons de kaolinite secs que l'on met dans l'eau (Planche 8). La kaolinite pure se disperse, avec le dextrane elle se délite et avec le scléroglycane les pâtons conservent leur forme. Le test de HENIN FEODOROFF conduit donc à une sous-estimation systématique de la différence entre le dextrane et le scléroglycane.

Par ailleurs, ce test conçu pour des sols, est très facilement applicable à l'étude d'argiles sèches, mais plus difficilement à celles d'argiles humides.

La comparaison entre montmorillonite et kaolinite montre que cette dernière est tout à fait appropriée pour mettre en évidence le rôle des ciments dans l'agrégation :

sa cohésion est en effet très faible, ce qui n'est pas le cas de la montmorillonite (DORIOZ et al., 1985).

CONCLUSION

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre, que le dextrane, en raison de sa faible adsorption sur les argiles, n'a pas d'influence sur leur floculation et très peu sur leur stabilité à l'eau.

Par contre, le scléroglycane a un effet flocculant sur les argiles et améliore leur stabilité à l'eau dès l'état humide. Une éventuelle diminution de la mouillabilité de l'argile reste à déterminer, mais ces comportements peuvent déjà être interprétés par la formation en suspension diluée de ponts interparticulaires, qui conduisent au cours du réessuyage à une structure en réseau tridimensionnel organominéral.
















		ETAT SEC	APRES 1 HEURE DANS L'EAU	APRES 48 HEURES DANS L'EAU
KAOLINITE TEMOIN				
KAOLINITE + DEXTRANE	0,5 ‰			
	5 ‰			
KAOLINITE + SCLEROGLUCANE	0,5 ‰			
	5 ‰			

Planche 8 - Comportements de pâtons de kaolinite, avec ou sans polysaccharides, lorsque immergés dans de l'eau bipermutée.

— 1 cm.

DEUXIEME PARTIE : EFFET DES POLYSACCHARIDES SUR LE COMPORTEMENT HYDRIQUE DES ARGILES

A. RETENTION D'EAU AUX DIFFERENTES CONTRAINTES

1. Echantillons étudiés, mesures effectuées

Nous étudierons le comportement des associations argiles-polysaccharides lors de la première dessiccation, l'état de départ est donc une suspension diluée à 5 g/l. Nous considèrerons les deux argiles calciques : kaolinite Ca et montmorillonite Ca, en association avec le scléroglycane ou le dextrane.

Pour analyser l'effet du polysaccharide, il est préférable de se situer au maximum d'adsorption. Mais pour le tracé de la courbe de première dessiccation, il convient d'effacer toute l'histoire préalable du matériau (TESSIER, 1984). Nous avons donc supprimé l'étape de centrifugation qui soumet les échantillons à une contrainte élevée (12.000 g). Rappelons que l'échantillon contient alors une fraction de polymère non adsorbé, et qu'après élimination du surnageant de floculation, nous avons pour 1 g d'argile :

TABLEAU V-2

Quantités de polysaccharides présentes dans les échantillons pour mesures hydriques

	Quantité apportée mg/g	Ceq mg/ml	Volume éliminé ml/200 ml	Quantité adsorbée restant mg/g	N mg/g
Montmorillonite Ca - Scléroglycane	150	0,181	80	21,6	114
Kaolinite Ca - Scléroglycane	50	0,108	80	12,9	28,4
Montmorillonite Ca - Dextrane	200	0,96	160	39	7
Kaolinite Ca - Dextrane	10	0,045	180	0,45	1

Comme nous l'avons décrit au chapitre II, les suspensions sont placées dans les dispositifs pF, puis le cas échéant dans les presses à membrane ou dans les enceintes à humidité relative contrôlée.

Les pâtons de montmorillonite correspondent à 500 mg d'argile sèche chacun, ceux de kaolinite à 1 g d'argile sèche. Une fois l'échantillon en équilibre avec le potentiel appliqué, nous l'avons pesé et nous avons déterminé son volume apparent par la mesure de sa poussée dans du pétrole (MONNIER et al., 1973 ; TESSIER, 1975). Le poids sec de l'échantillon est mesuré après un séchage à 105°C.

Dans chaque cas, nous avons fait ces mesures sur huit échantillons différents. L'écart type par rapport à la moyenne des teneurs en eau est de 2 %. Il est de 4 % pour les mesures de volume apparent. La précision est donc satisfaisante ; mais elle est moins bonne lorsque les volumes apparents sont faibles : lorsqu'on est proche de l'état sec (pF 4,8 à pF 6).

Nous avons choisi de référer nos mesures de teneur en eau et de volume apparent, non pas au poids de la phase solide, mais à son volume. En effet, ce type d'expression des résultats permet de comparer entre eux des phyllosilicates de composition chimique différente (TESSIER, 1984) et ce qui est plus important dans notre cas, de connaître la répartition géométrique des différentes phases.

Pour employer les expressions volumiques de la teneur en eau (\mathcal{O}) et du volume (e) (Fig.V-8), il faut connaître le volume spécifique de la phase solide. Or, celui-ci ne peut être aisément défini pour nos associations puisque le polysaccharide est soluble et, selon le potentiel hydrique, plus ou moins hydraté.

Nous avons donc choisi, en règle générale, de nous référer à la seule phase argileuse. On définit alors :

$$w_a = \frac{PH_2O}{\text{Poidssec d'argile}}$$

$$\mathcal{O}_a = \frac{PH_2O}{\text{Volume sec d'argile}}$$

$$e_a = \frac{V \text{ total} - V \text{ sec d'argile}}{\text{Volume sec d'argile}} = \frac{V_{H_2O} + V_{\text{air}} + V_{\text{polysaccharide}}}{\text{Volume sec d'argile}}$$

Il faut remarquer que le mode d'expression de nos résultats est très important et peut conduire à des interprétations différentes (Fig.V-11).

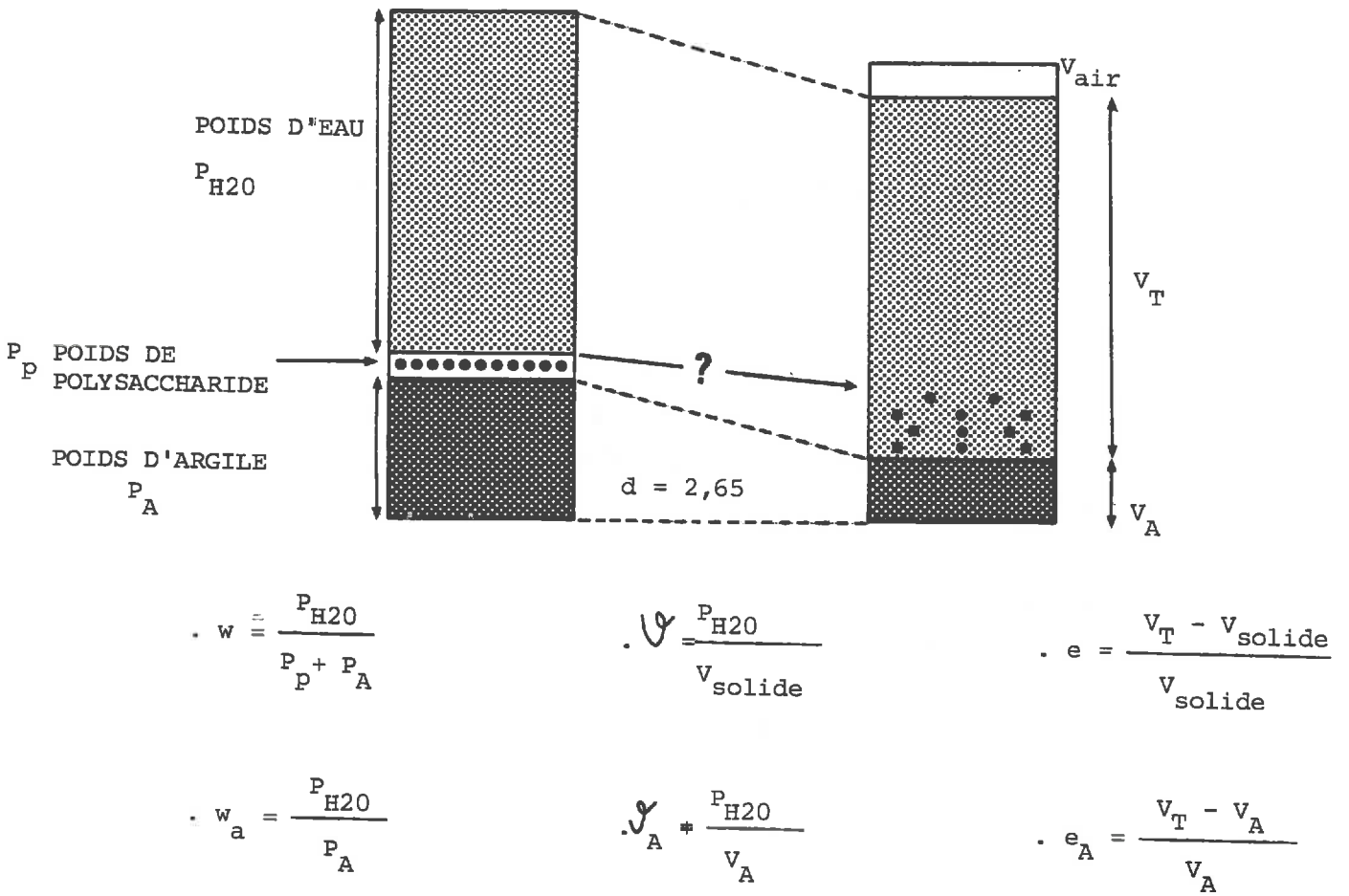


Figure V. 8 - Modes d'expression de la rétention en eau et du gonflement du matériau.

2. Associations argiles calciques - Dextrane

TABLEAU V-3

Effet du dextrane sur la rétention d'eau des argiles

	Kaolinite Ca		Montmorillonite Ca			
	témoin	+dextrane	témoin		+ dextrane	
pF	W	Wa	W	ψ	Wa	ψ_a
1,5	1,35	1,34	5,5	14,5	5,0	13,2
3	0,62	0,62	1,4	3,7	1,4	3,7
6	0,01	0,013	0,21	0,56	0,2	0,5

On constate que l'adsorption de dextrane ne fait pas varier significativement la rétention d'eau des deux argiles.

2. Associations argiles calciques - sclérogucane

a) Kaolinite sclérogucane (Fig.V-9 et 10)

On peut sur la figure V-9, distinguer deux zones :

- $P < 1$ bar : avec le sclérogucane, l'indice d'eau et l'indice des vides augmentent. Puisque le matériau est saturé (Fig.V-10) et que les particules de kaolinite ne gonflent pas, ce phénomène est dû à un accroissement de la taille des pores.

- $P > 1$ bar : le sclérogucane n'apporte pas d'augmentation significative de la teneur en eau. Le point d'entrée d'air des deux échantillons se trouve entre 1 et 10 bars. Leurs limites de retrait sont très proches :

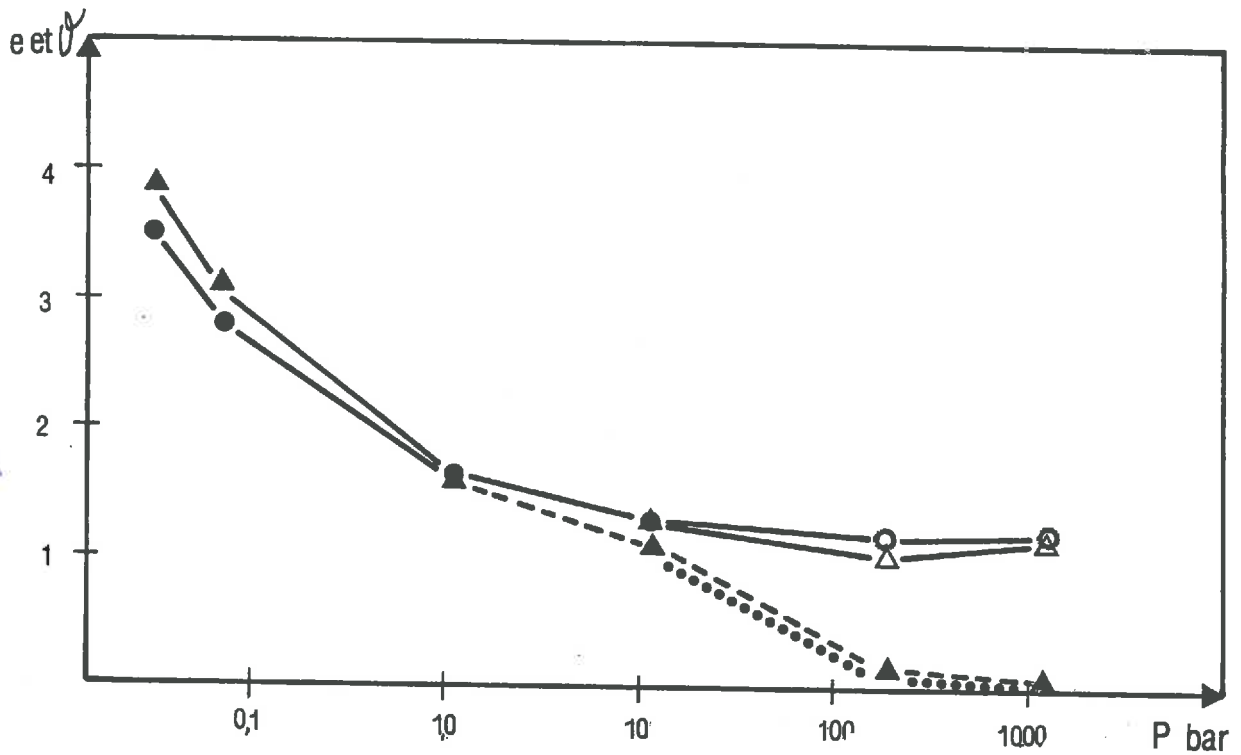


Figure V. 9 - Effet du scléroglycane sur l'évolution de l'indice d'eau et de l'indice des vides de la kaolinite Ca au cours de la dessiccation
 . témoin σ : ● e : ○
 . + scléroglycane σ_a : ▲ e_a : △

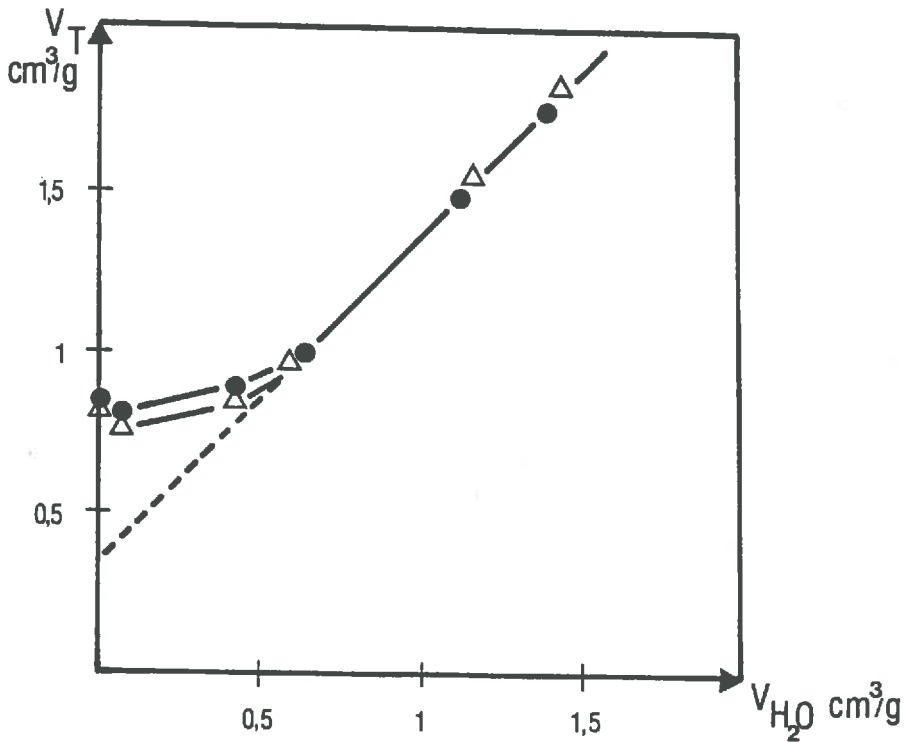


Figure V. 10 - Effet du scléroglycane sur l'évolution relative du volume apparent et du volume d'eau dans la kaolinite Ca au cours de la dessiccation
 ● témoin
 △ + scléroglycane.

Témoin	e = 1,18
+ Scléroglycane	e = 1,16

b) Montmorillonite Ca - Scléroglycane
(Fig.V-11,12,13,14)

Comme pour la kaolinite, nous distinguerons deux zones:

- P > 1 bar : les deux échantillons sont saturés (Fig.V-13). L'association avec le polymère amène un gonflement important (Fig.V-14) : ainsi, l'indice d'eau augmente de 50 % à 32 mbars.

Ce gonflement peut être intraparticulaire ou interparticulaire. Nous avons constaté que le scléroglycane ne s'adsorbait pas dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite : seule la porosité interparticulaire est alors responsable du gonflement. Il peut s'agir :

- d'une augmentation de la taille des pores
- d'une augmentation du nombre de pores (TESSIER, 1984)

Les mesures de teneur en eau/contrainte ne nous permettent pas de répondre à cette question, mais les observations en microscopie électronique à balayage mettaient en évidence une augmentation du nombre de pores.

- P > 1 bar : les différences entre le témoin et l'échantillon avec scléroglycane s'atténuent ; l'indice des vides et l'indice d'eau de l'association montmorillonite Ca - scléroglycane restent légèrement supérieures à celles du témoin. L'examen de la courbe de HAINES (Fig.V-13) pour ce système permet d'observer que :

- la densité des associations montmorillonites Ca scléroglycane est inférieure à 2,65. Elle est de

W Teneur en eau g./g.d'argile séchée à 105°C

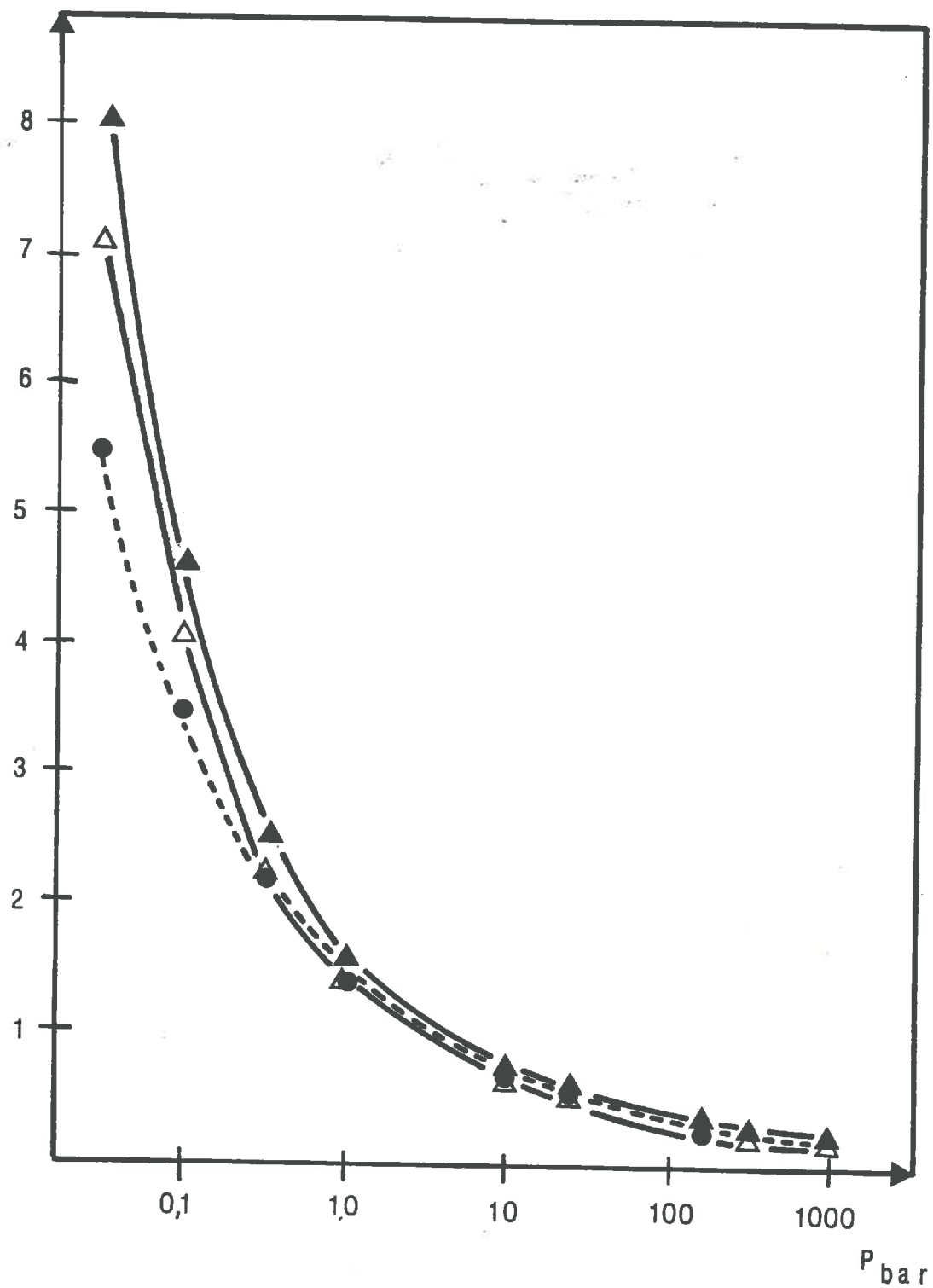


Figure V. 11 - Effet du scléroglycane sur l'évolution de la teneur en eau de la montmorillonite Ca au cours de la dessiccation. Comparaison des différents modes de pression de la teneur en eau
• témoin : w ●
• + scléroglycane : w △ , w_a ▲

- l'ordre de 2,55, mais plus de mesures seraient nécessaires pour la déterminer avec précision.
- les échantillons restent saturés jusqu'à 25 bars, le point d'entrée d'air étant situé entre 25 et 158 bars (pF 4,4 et 5,2) pour le témoin et à 25 bars avec le scléroglycane.
 - au-delà du point d'entrée d'air, l'indice des vides est plus élevé avec scléroglycane : la phase solide ménage donc à ce stade, une porosité plus importante que dans le témoin.

4. Conclusion

- **Le dextrane** ne modifie pas ou peu, le comportement hydrique des argiles.

- Avec le **scléroglycane**, nous avons observé les phénomènes suivants :

α. Aux faibles contraintes le scléroglycane provoque un gonflement macroscopique des argiles, ce qui traduit un **changement de géométrie porale**. On peut envisager que celle-ci soit due :

- à une modification de l'organisation de la phase solide due à l'adsorption de scléroglycane, donc à l'interaction des deux constituants
- au gonflement spécifique du scléroglycane qui a une rétention d'eau très élevée aux faibles pressions (cf.Fig.V-15).

Remarquons que le gonflement lié au scléroglycane est particulièrement important dans la montmorillonite, lorsque les quantités de scléroglycane sont importantes (360 mg de scléroglycane par cm^3 d'argile sèche contre 108 cm^3 dans la kaolinite).

Mais cette nouvelle géométrie porale est **peu stable**, puisque dès 1 bar, l'indice d'eau et l'indice des vides sont

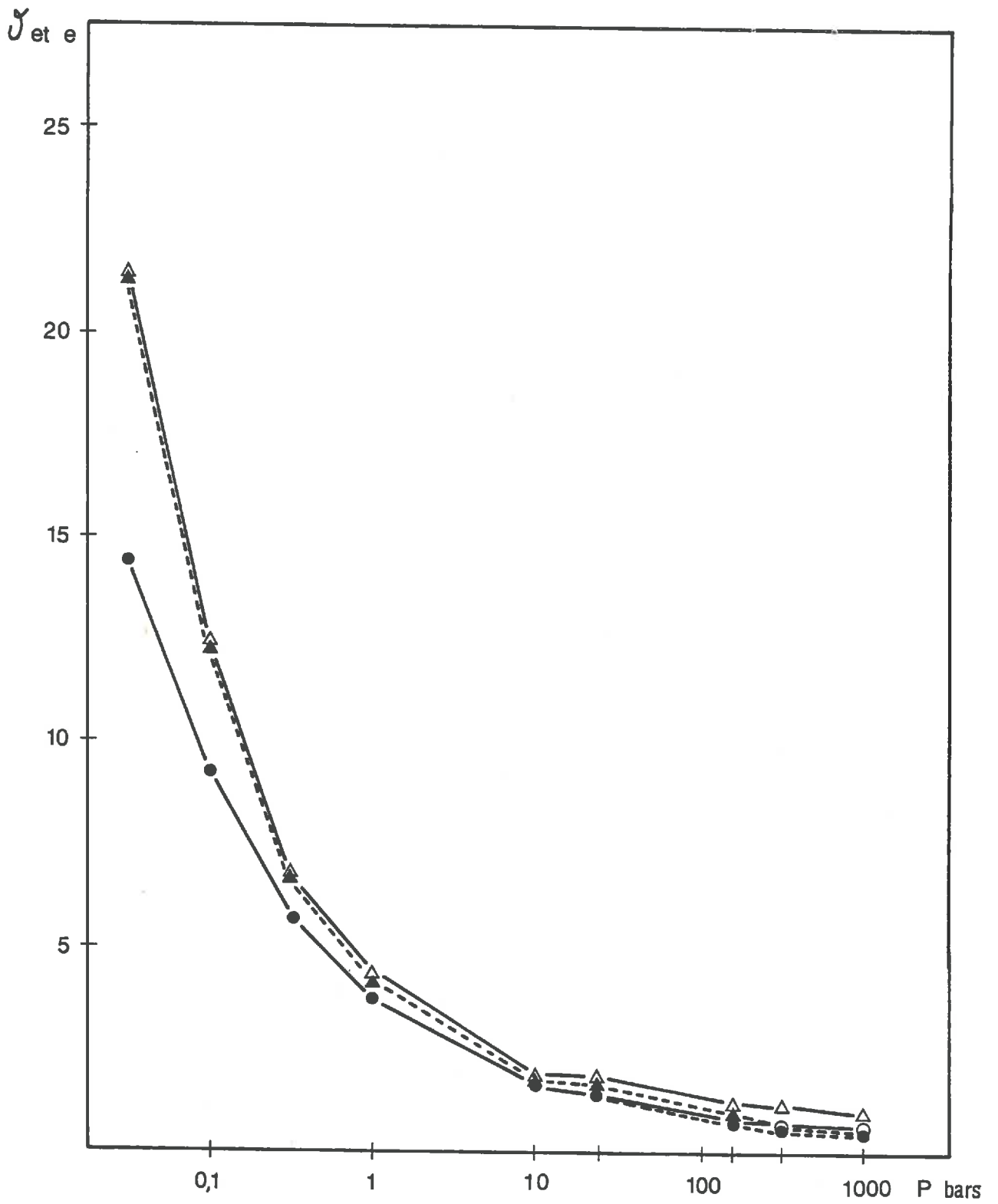


Figure V. 12 - Effet du scléroglycane sur l'évolution de l'indice d'eau et de l'indice des vides de la montmorillonite Ca au cours de la dessiccation
. Témoin : J ● e ○
. + scléroglycane : J_a ▲ e_a △

peu différents de ceux des témoins. On peut en déduire que :

- les pores dans la kaolinite se déforment sous la pression dès 32 mbars
- les pores dans la montmorillonite Ca évoluent par diminution de leur taille (déformation) et ou par diminution du nombre de pores (accolement des parois de pores).

Dans le domaine des fortes contraintes, nous distinguerons trois aspects du comportement des associations argiles-sclérogucane :

- le point d'entrée d'air se place sensiblement à la même contrainte que pour le témoin
- les indices d'eau et indices des vides restent supérieurs à ceux du témoin (dans la montmorillonite calcique)
- les limites de retrait sont différentes

. Point d'entrée d'air : selon la loi de JURIN LAPLACE, des pores d'un diamètre d se désaturent à une pression P lorsque :

$$d = \frac{2 \gamma \cos \alpha}{g \rho P} \quad (\text{cf. chapitre II})$$

Soit, en remplaçant les constantes γ , g et ρ par leur valeur numérique :

$$d_{\mu\text{m}} = 1,5 \times \frac{\cos \alpha}{P \text{ bars}}$$

Deux paramètres sont susceptibles de varier dans notre système : la géométrie (d) et l'état de surface (α). Puisque la désaturation a lieu avec ou sans polysaccharides pour des pressions équivalentes :

- si $\cos \alpha = 1$ ($\alpha = 0$) alors à P $d_{\text{sclérogucane}} = d_{\text{témoin}}$

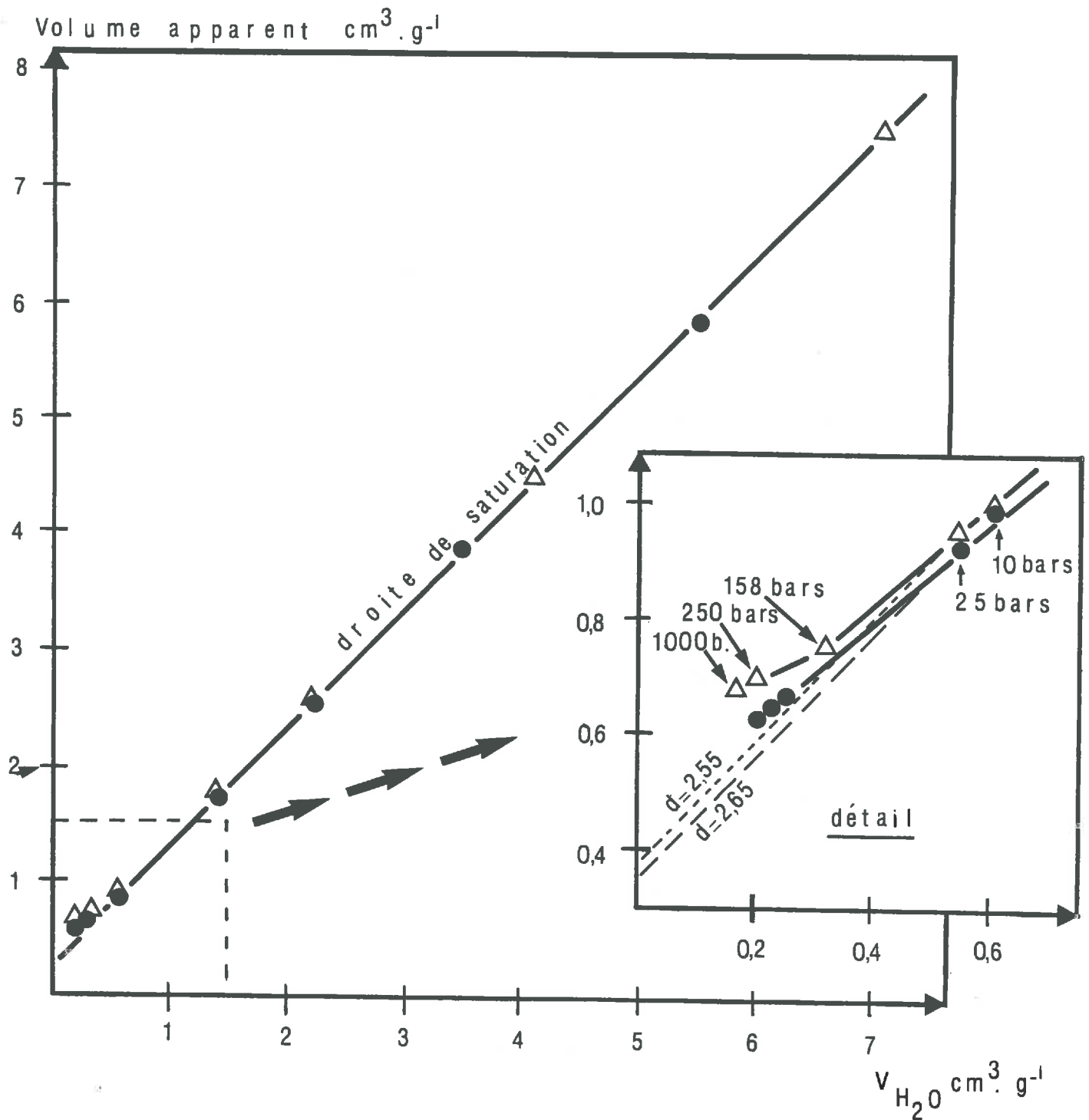


Figure V. 13. - Effet du scléroglycane sur l'évolution relative au cours de la dessiccation du volume apparent et du volume d'eau dans la montmorillonite Ca.
● témoin
Δ + scléroglycane.

- si $\cos \alpha < 1$ (état de surface modifié) alors à p

$$d_{\text{scléroglycane}} < d_{\text{témoin}}$$

Cette question reste à élucider

. Evolution de θ et e, limite de retrait. Dans la kaolinite, le scléroglycane présent n'empêche pas, et facilite peut être, la formation d'un édifice dense de cristallites à pF 6. Dans la montmorillonite au contraire, il semble que tout au long de la dessiccation, la porosité reste plus importante avec du polymère, mais ici l'encombrement du scléroglycane lui-même peut expliquer que la limite de retrait soit plus élevée dans le complexe (les quantités de scléroglycane sont trois fois plus importantes que dans la kaolinite).

- Au-delà de pF 3, le scléroglycane influence peu le comportement des argiles, en particulier leur point d'entrée d'air n'est pas déplacé. Comme le scléroglycane est un polymère hydrophile, on peut en déduire qu'il n'y a pas de pores non déformables d'un diamètre très supérieur à ceux des argiles témoin.

- Au-delà du point d'entrée d'air, la présence de scléroglycane conduit à des effets opposés dans les deux argiles :

- dans la kaolinite la limite de retrait est sensiblement égale à celle du témoin
- elle est supérieure dans la montmorillonite calcique.

- Les modifications en présence de scléroglycane sont-elles dues à la phase adsorbée ou à la phase interstitielle ? Nous avons mesuré la rétention d'eau à pF 1,5 d'associations dont tout le scléroglycane en excès avait été éliminé par des lavages et centrifugations répétées. On

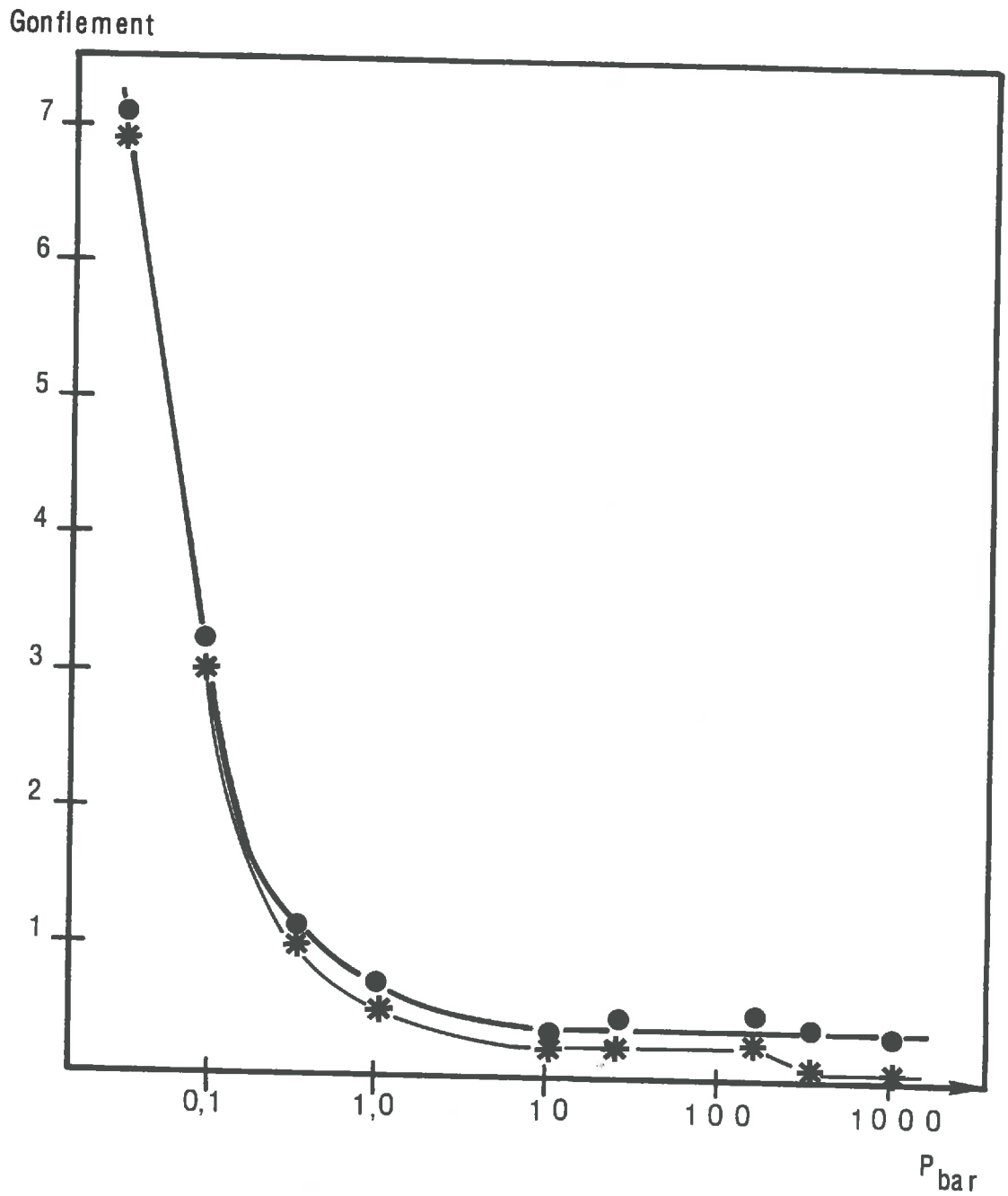


Figure V. 14 - Gonflement dû au scléroglycane dans la montmorillonite
● gonflement macroscopique $e_a - e$
✱ gain d'eau : $\sigma_a - \sigma$

constate alors que la rétention d'eau à 32 mbars est un peu inférieure à celle des témoins. Ceci peut être dû :

- à une absence de scléroglycane interstitiel
- aux contraintes imposées lors des centrifugations, mais il est difficile de distinguer ces deux phénomènes.

En conclusion, on peut remarquer que le scléroglycane accentue le comportement gonflant des argiles aux faibles contraintes, mais que le réseau poral est alors aussi déformable, sinon plus que dans l'argile pure.

B. CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE

Pour cet aspect du comportement des associations argiles - polysaccharides, nous nous sommes restreints au cas du système kaolinite-scléroglycane. Nous avons considéré une association préparée à 5 %, où 28,4 mg de scléroglycane sont donc fixés par gramme d'argile.

1. Méthode (Fig.V-16)

Nous avons utilisé le dispositif mis au point par PROST (1982). Il s'agit d'une cellule en plexiglas (thermostatée à 20°C) limitée à sa partie inférieure par un filtre millipore ($\phi = 1,2 \mu\text{m}$), puis par un drain relié au plateau d'une balance électronique. Celle-ci, couplée à un microprocesseur et à une imprimante, permet l'enregistrement automatique des quantités d'eau écoulées (Fig.V-17). A l'amont de la cellule, on peut appliquer des pressions gazeuses de quelques millibars à 20 bars et un réservoir permet d'introduire la solution de percolation.

Pour faire une mesure de conductivité, on procède comme suit :

- on introduit dans la cellule la suspension d'argile à étudier (10-20 g/l)

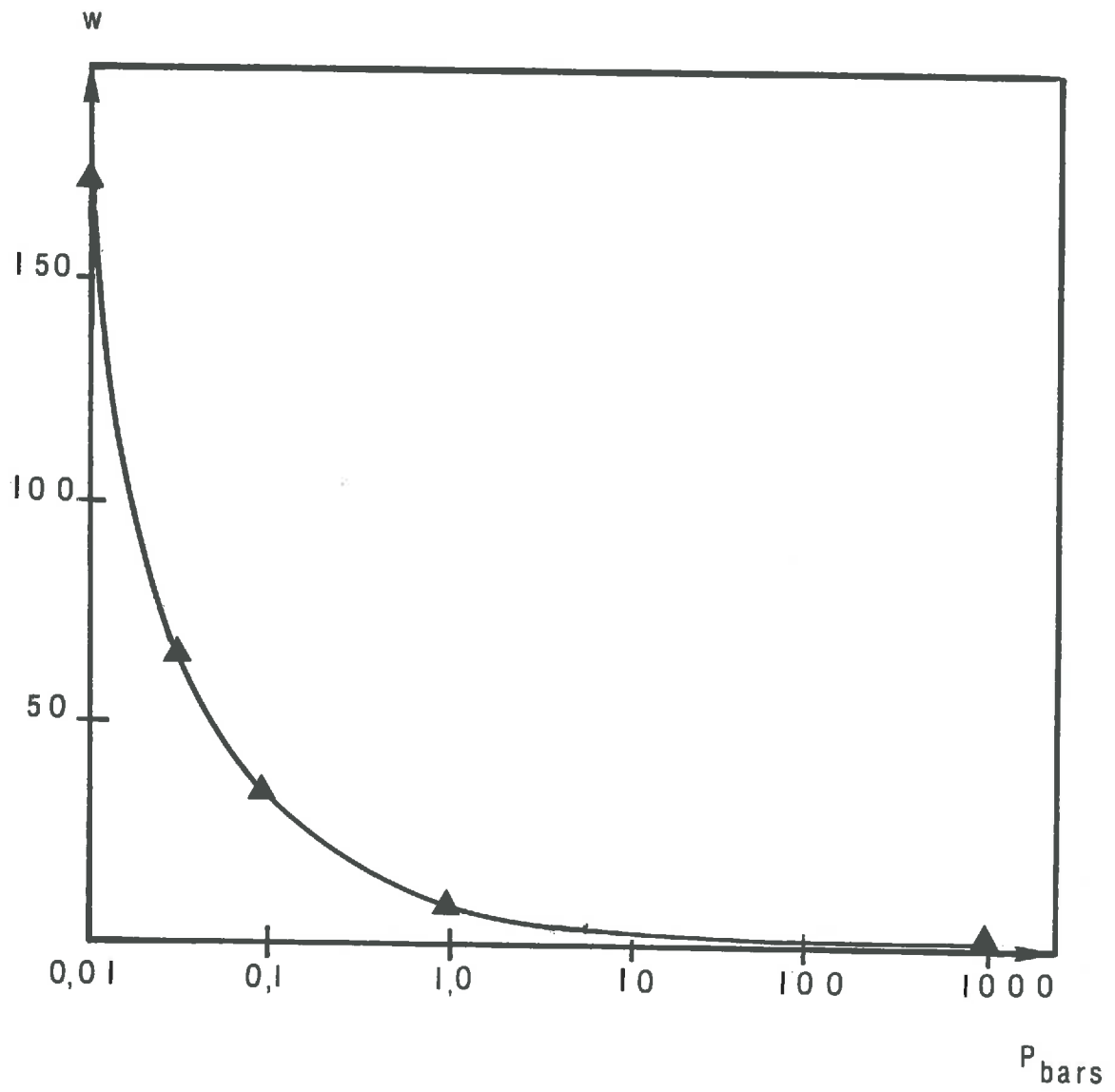


Figure V. 15 - Rétention d'eau du scléroglycane soumis à différentes contraintes.

- on fixe la cellule sur le dispositif de pressions et l'on réessuie l'échantillon à la pression P choisie, en laissant le drain ouvert
- lorsque l'échantillon est à l'équilibre on introduit quelques ml d'eau bipermutée dans la cellule et l'on rétablit la pression P qui est donc la charge
- lorsque toute l'eau est écoulee, on retire le pàton d'argile pour mesurer sa teneur en eau et son volume (donc son épaisseur).

Nous avons choisi deux pressions : 32 mbars et 1 bar. Dans ces conditions, des pàtons de kaolinite pure vérifient la loi de DARCY (PROST, 1982).

$$\frac{Q}{q} = K P \text{ ou } - Q \text{ est le flux de liquide en cm}^3\text{s}^{-1}$$

- q est la section de la cellule en cm^2
- e est la hauteur de l'échantillon en cm
- P est la pression de gaz appliquée en cm d'eau

Cette loi exprime que le débit $D = \frac{Q}{q}$ est relié au gradient de pression hydrostatique P/e par l'intermédiaire du coefficient de conductivité hydraulique K (cms^{-1}).

Afin de tester ce formalisme dans le cas d'associations kaolinite-scléroglycane, nous avons fait une première mesure de débit à la pression de réessuyage, puis d'autres mesures à des pressions inférieures (Fig.V-17).

2. Résultats

a) Formalisme de DARCY (Fig.V-18)

A $P = 1$ bar, il y a une relation linéaire entre K et P la loi de DARCY est bien vérifiée. A $P = 32$ mbar la linéarité n'est pas strictement vérifiée, mais l'on peut remarquer qu'à cette pression, les débits sont du même ordre de grandeur que l'évaporation dans la cellule, que nous

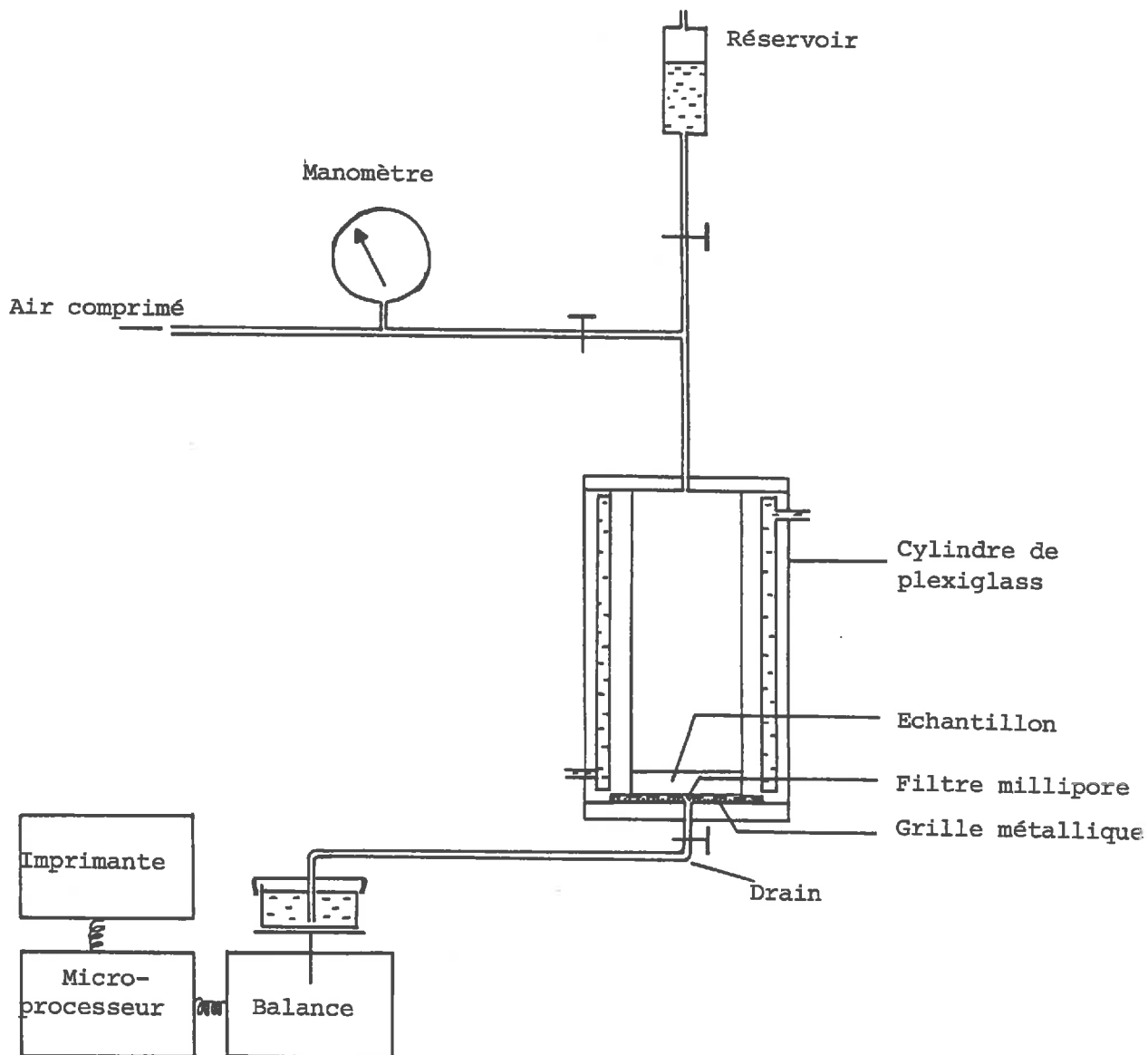


Figure V. 16 - Schéma du dispositif de mesure de la conductivité hydraulique en régime saturé sur des pâtes d'argile (PROST, 1982).

avons par ailleurs mesurée. Ces mesures de débit sont donc peu précises.

b) Comparaison témoin-association
(Tableau V-4 - Fig.V-19)

La présence de polysaccharide conduit à une diminution très importante de la conductivité hydraulique. Remarquons que cette modification :

- est bien due au polysaccharide adsorbé
(cf.échantillon lavé)
- apparaît dès des teneurs faibles en polysaccharides (0,5 %).

c) Calcul du rayon hydraulique

La formule de POISEUILLE établie pour un faisceau de n pores cylindriques et parallèles de rayons r s'écrit :

$$Q = n \frac{\pi r^4 P}{8 \eta e} \quad \text{ou } \eta \text{ est la viscosité en poises}$$

(0,01 P à 20°C)

. r est le rayon du pore en cm

Dans le cas de matériaux argileux, l'application de cette formule en introduisant un coefficient d'interconnection des pores permet de calculer le rayon hydraulique (PROST, 1982) c'est-à-dire les rayons de constriction, par la formule :

$$r = \frac{24 \eta K}{E} \quad \text{ou } E \text{ est la porosité}$$

A 1 bar ce calcul aboutit à

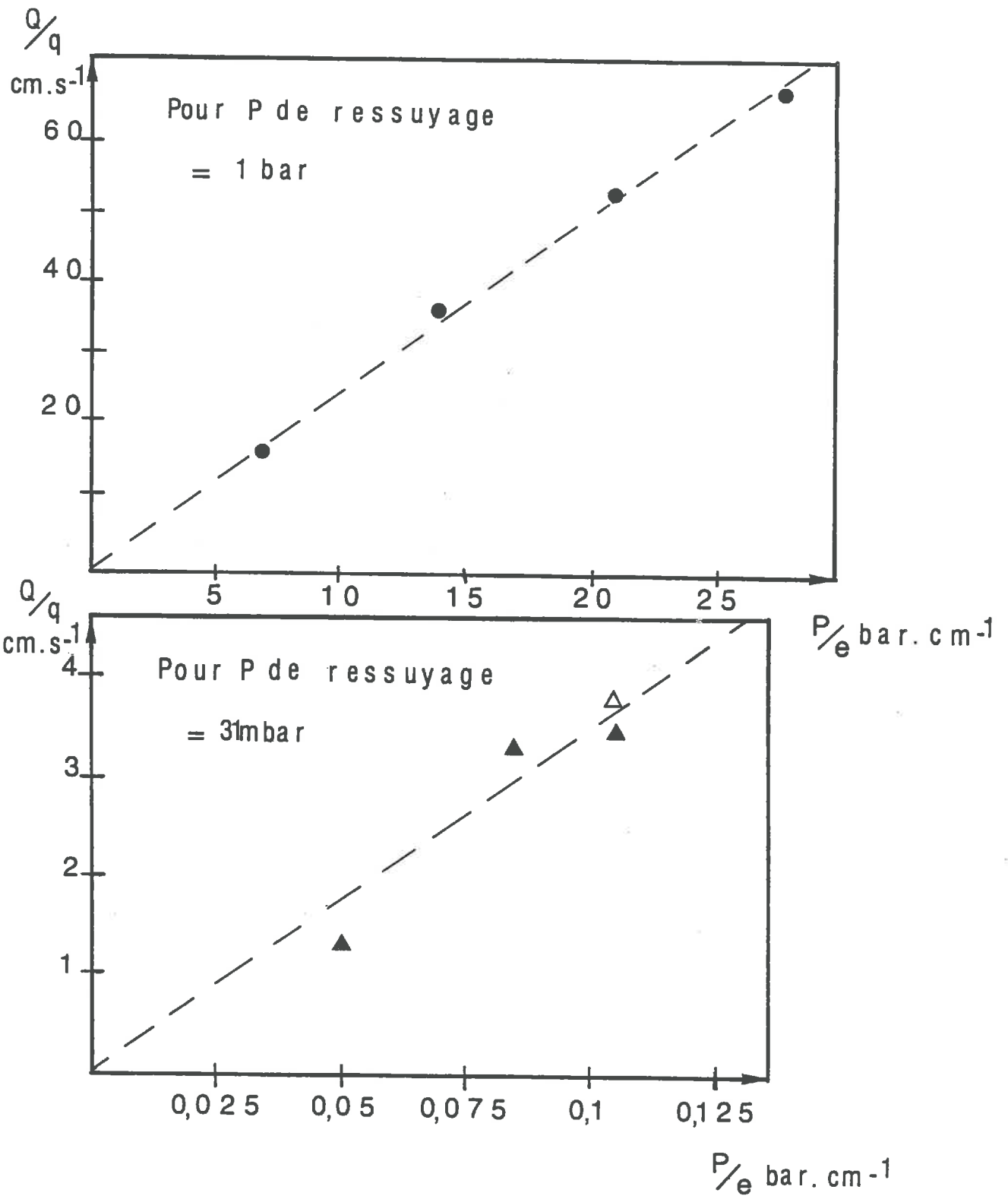


Figure V. 18 - Vérification de la loi de Darcy pour les associations kaolinite Ca-scléroglycane réessuyées à 32 mbars (▲) et à 1 bar (●).

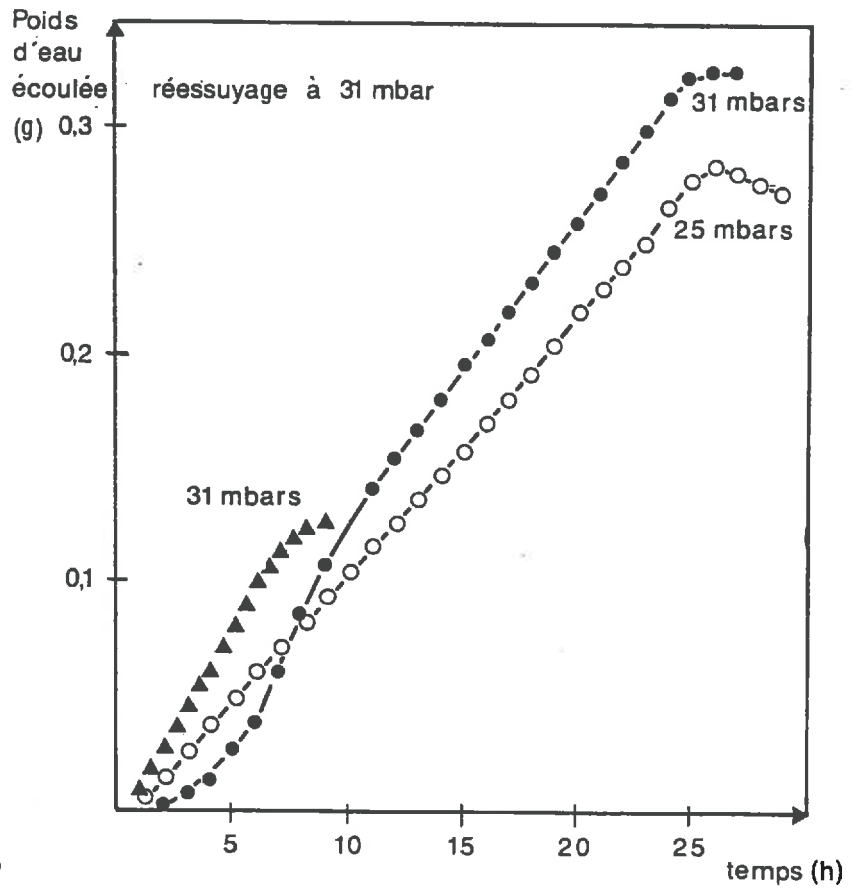
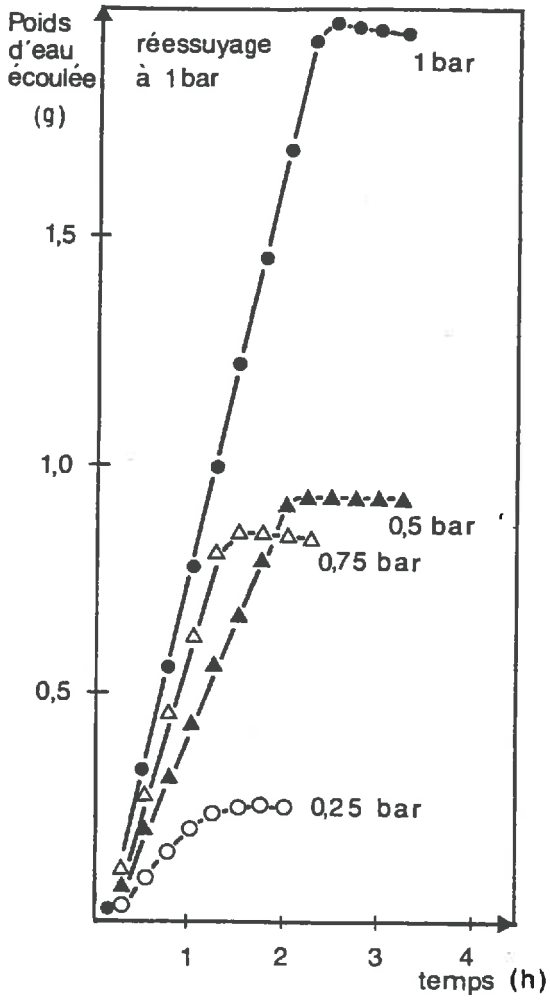


Figure V. 17 - Débits enregistrés pour les associations kaolinite Ca-scléroglycane.

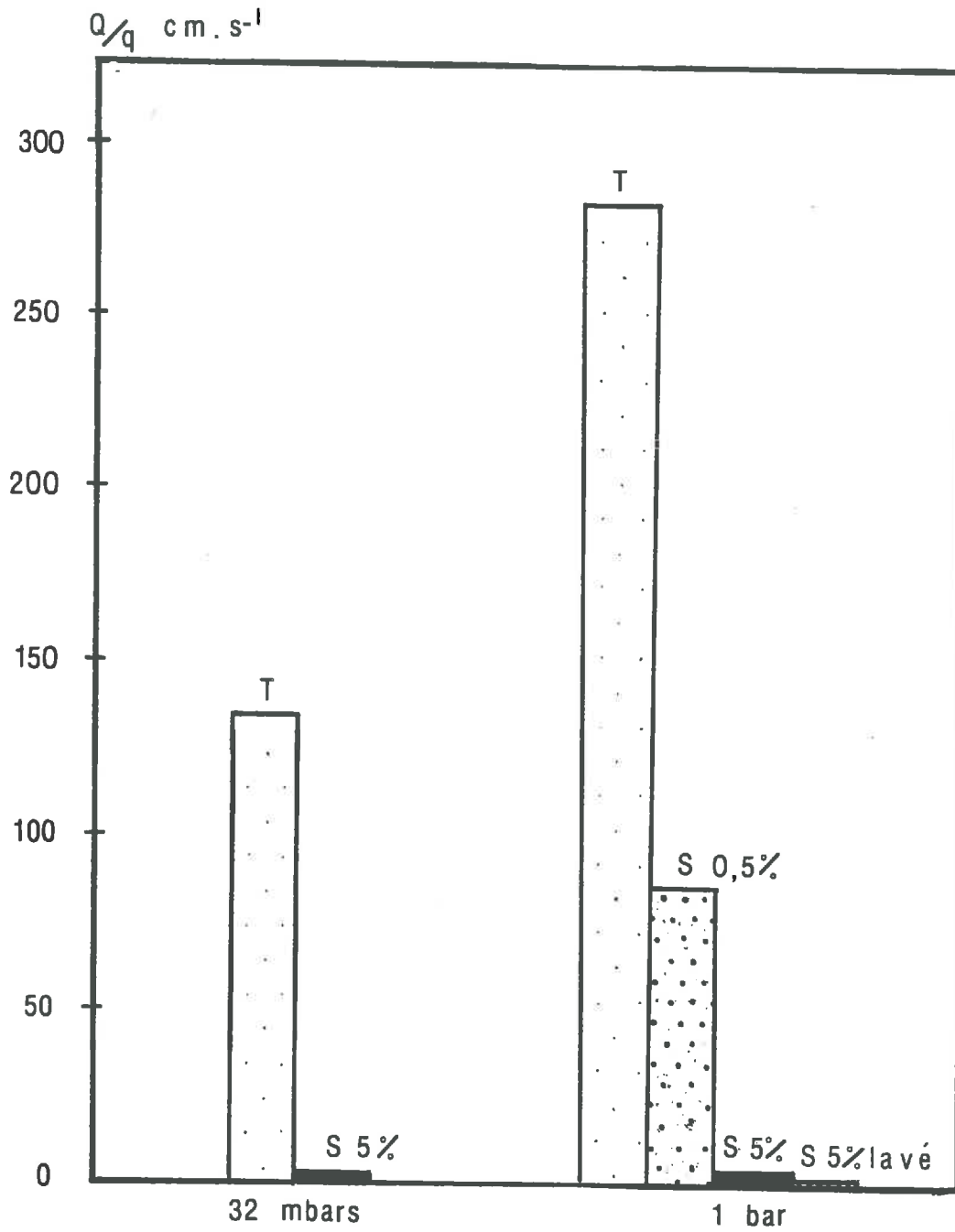


Figure V. 19 - Effet du sclérogucane sur la conductivité hydraulique de la kaolinite à 32 mbars et 1 bar.





-  . Témoin :
-  . + sclérogucane 5 %
-  . + " 5 % lavé
-  . + " 0,5 %

TABLEAU V-4

Résultats des mesures de conductivité hydraulique

Echantillon	P bars	W g/g	e cm	Débit:Q mesuré g/sx10 ³	$\frac{Q \times et}{q \times x} \times 10^6$	Km x 10 ⁷ mesuré cm s ⁻¹	Kax10 ⁷ cm s ⁻¹
Kaolinite	0,032	1,17	0,297	1,62	134	41,8	
Témoin	1,0	0,69	0,254	4,22	282	2,82	2,65
Kaolinite + scléro- glucane(5%)	0,032	1,4	0,280	0,0143	1,1	0,34	
	1,0	0,61	0,02	0,25	2,4	0,024	0,013
Kaolinite + scléroglycane 5 % lavé	1,0	0,50	0,054	0,07	1,3	0,013	0,0099
Kaolinite + scléroglycane 0,5 %	1,0	0,70	0,157	1,85	84,7	0,847	0,766

- et = épaisseur de l'échantillon + épaisseur du filtre ef = 0,017 cm

- Km = conductivité mesurée

- Ka = conductivité de l'argile et $\frac{et}{Km} = \frac{ef}{Kf} + \frac{ea}{Ka}$

- q = section de la cellule q = 3,8 cm²

TABLEAU V-5

Calcul des rayons de constriction des pores par la loi de POISEUILLE dans la kaolinite avec scléroglycane

	E	r μm	r témoin μm
Kaolinite témoin	0,642	0,099	
Kaolinite + S 0,5%	0,645	0,56	0,043
Kaolinite + S 5 %	0,613	0,0065	0,035

Cette diminution du rayon de constriction peut provenir:

- d'un arrangement différent des particules
- du volume occupé par du scléroglycane adsorbé.

Or à 1 bar, l'indice des vides du matériau est le même avec ou sans scléroglycane. Une diminution de rayon de 0,09 μm (900 Å) semble par ailleurs très importante pour correspondre à une épaisseur de polymère adsorbé. Mais rappelons que la loi de POISEUILLE assimile la porosité de l'argile à un faisceau de cylindres creux parallèles, ce qui est loin de traduire l'organisation d'une argile. Il faut donc envisager que la diminution de conductivité hydraulique est due non pas à la présence d'un coating régulier qui diminue la taille des pores, mais à un **colmatage** de certains pores de l'édifice par le scléroglycane.

L'étude du comportement hydrique de ces matériaux nous a apporté des renseignements sur leur fonctionnement, et l'on peut essayer de transposer ces résultats au milieu naturel, mais aussi sur l'**organisation** du matériau. Il apparaît en particulier que la porosité de l'argile est plus importante aux faibles contraintes. Mais ces pores sont partiellement occupés, "colmatés", par du scléroglycane hydraté. Enfin, ces organisations sont peu stables, elles se déforment lors du départ d'eau.

Dans le but d'apporter maintenant des éléments d'explication du comportement hydrique comme de la stabilité à l'eau, il nous semble intéressant de caractériser l'état de surface d'un complexe argile-scléroglycane. Nous procéderons pour cela à une mesure de l'énergie de surface.

C. MESURE DE L'ENERGIE DE SURFACE D'UN COMPLEXE ARGILE -SCLEROGLYCANE

1. Méthode (d'après CHASSIN et al., 1985)

a) Principe

L'énergie de surface d'un solide n'est pas directement accessible ; on utilise donc des méthodes indirectes comme la mesure de l'angle de contact avec l'eau. Mais les argiles sont des solides à haute énergie de surface et l'angle de contact eau argile-air est nul, ce qui interdit toute mesure. Nous avons donc eu recours à une méthode dans laquelle l'air est remplacé par des alcanes.

D'après l'équation de YOUNG :

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad \text{ou} \quad \begin{aligned} \gamma_{SL} &= \text{énergie interfaciale} \\ &\text{solide - vapeur} \\ \gamma_{LV} &= \text{énergie interfaciale} \\ &\text{liquide vapeur} \\ \gamma_{SL} &= \text{énergie interfaciale} \\ &\text{solide liquide} \end{aligned}$$

L'énergie de surface γ_S et le travail d'adhésion d'un liquide sur un solide W_{SL} intègrent les interactions dispersives, polaires, covalentes ioniques et métalliques qui prennent place à la surface. Avec l'eau les seules interactions possibles sont de nature dispersive ou polaire, on a donc :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$$

$$W_{SL} = I_{SL}^D + I_{SL}^P$$

et
$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

On a alors :
$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - I_{SL}^D + I_{SL}^P$$

Deux relations empiriques expriment I_{SL}^D et I_{SL}^P :

$$I_{SL}^D = 2 \gamma_S^D \gamma_L^D \quad \text{et} \quad I_{SL}^P = 4 \frac{\gamma_S^P \times \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_H^L}$$

Si l'air est remplacé par une phase liquide dans laquelle seules les forces de dispersion existent ($\gamma_H = \gamma_H^D$) on peut écrire :

$$\gamma_{LH} \cos \theta + \gamma_L - \gamma_H = 2 \gamma_S^D (\gamma_L^D - \gamma_H) + 4 \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P}$$

$$y = a x + b$$

Dans cette équation, seuls γ_S^P et γ_S^D sont des inconnues est déterminé expérimentalement et les autres paramètres sont des constantes physiques (Tableau V-7). Les deux inconnues sont indépendantes des alcanes utilisés : cette équation est celle d'une droite.

La mesure expérimentale de θ dans les alcanes permet donc de connaître la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

b) Déterminations expérimentales

Nous avons fait ces mesures sur deux matériaux différents : un complexe montmorillonite Ca - sclérogucane et sur le sclérogucane pur. Il s'agit de dépôts sur lames

équilibrés avec une humidité relative de 60 %.

Le dispositif expérimental utilisé est décrit par NEUMAN et GOOD (1979) : à l'aide d'une microseringue, on apporte une goutte d'eau à la surface de l'échantillon immergé dans un alcane (pentane ou hexadécane) à 20°C. Un goniomètre permet la mesure de θ à l'avancée.

2. Résultats (Tableau V-8)

La composante dispersive de l'énergie de surface est mesurée avec très peu de précision : une erreur de 2° sur θ conduit en effet à une variation γ_S^D de 100 % sur γ_S . On peut cependant remarquer que l'énergie de surface du complexe montmorillonite Ca scléroglycane est plus faible que celle de l'argile pure ($\sim 100 \text{ mJ/m}^2$), il en est de même pour le scléroglycane dont l'énergie de surface est essentiellement due aux forces polaires (groupements OH du glucose).

Nous exprimerons ce résultat par l'angle de contact eau-air-solide, que l'on peut calculer, connaissant γ_S .

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{avec} \quad \gamma_{LV} = 72,5 \text{ mJ m}^{-2}$$
$$\gamma_{SL} = \gamma_S$$

$$\text{et} \quad \gamma_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - 2 \gamma_S^D \gamma_L^D - 2 \gamma_S^P \gamma_L^P$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau V-9.

TABLEAU V-9

Angles de contact eau-complexe montmorillonite
Ca-scléroglycane et eau - scléroglycane à sec

Echantillon	γ_{eau} mJ m ⁻²	θ d°
montmorillonite + scléroglycane	moyenne 9,47	70°
extrêmes	11,6 13,1	53° 81°
scléroglycane	moyenne 24,7	88°
extrêmes	9,8	74° 92°

3. Discussion

Il apparaît nettement qu'à l'état sec, le scléroglycane à un angle de contact élevé avec l'eau (θ compris entre $\pi/4$ et $\pi/2$). Ce polymère a donc une composante hydrophobe non négligeable et les propriétés de surface du complexe sont déterminées par ce revêtement organique. C'est aussi ce que l'on observe pour des molécules vraiment hydrophobes :

- acide stéarique sur mica 65 à 110° (BAILEY et PRICE, 1970)

- acides humiques sur montmorillonite Ca : 116° (CHASSIN, 1979).

- Il serait intéressant de savoir si ce comportement apparaît lors de la dessiccation par masquage des groupements hydrophobes comme l'a suggéré CHASSIN (1979) ou avant.

- Cette détermination apporte certains éclaircissements sur le comportement des matériaux argile-scléroglycane.

Echantillon	Alcane	θ d°	Nombre de mesures faites	Ecart type par rapport à la moyenne sur θ	Cas θ	γS^D mJ m ⁻²	γS^P mJ m ⁻²	γS mJ m ⁻²
WCa +	Pentane	103,9	49	2,4°	- 0,24 (-0,28 -0,20)	17,6	17,0	34,6
	Hexadécane	103,1	50	2°	- 0,22 (-0,27 -0,19)	(7,4-37,7)	(16,5-17,2)	
Scléroglycane	Pentane	75	2,7	2,3°	+ 0,26 (+0,22 +0,30)	0,005	26,8	26,8
	Hexadécane	61,3	2,4	2,4°	+ 0,48 (0,44 -0,52)	(0,001-2,49)	(26,6-27,0)	

Tableau V. 8 - Résultats des mesures d'angles de contact.

- L'amélioration de la stabilité structurale est due à la fois à une augmentation de la cohésion et à une diminution de la mouillabilité.
- Au point d'entrée d'air les pores dans le complexe sont plus petits que dans l'argile pure (cf. Chapitre V-2A). Ceci peut être mis en relation avec une meilleure déformabilité du matériau et avec l'existence d'une couche épaisse de scléroglycane (nous n'en tenons pas compte dans le calcul de e_a).

CONCLUSION

Dans la deuxième partie de ce chapitre, consacrée au comportement hydrique des associations argiles-polysaccharide, nous avons vu que le dextrane ne modifiait pas la rétention en eau de l'argile. Le scléroglycane provoque un gonflement du matériau, mais uniquement aux faibles contraintes. Il y a donc création dans ce domaine d'une microporosité nouvelle, mais :

- celle-ci est mal interconnectée puisque la conductivité hydraulique diminue
- elle est très peu stable et se déforme lors du départ d'eau.

Une mesure indirecte des énergies de surface met en évidence une diminution de la mouillabilité de l'argile due au revêtement de scléroglycane qui est en partie responsable de l'amélioration de la stabilité à l'eau.

Chapitre VI

Synthèse

et

discussion des résultats

DISCUSSION ET SYNTHESE DES RESULTATS

Nous nous étions proposés d'étudier les interactions argiles-polysaccharides par l'analyse d'un système expérimental kaolinite, montmorillonite - dextrane, scléroglycane. Pour cela, nous avons dans un premier temps, examiné l'adsorption de ces polymères sur les argiles ; puis nous avons caractérisé les associations ainsi formées du point de vue de leur organisation, de leur agrégation et de leur comportement hydrique.

Nous avons été amenés à utiliser plusieurs méthodes et techniques, et nous avons d'autre part, caractérisé ces associations à des états physiques très différents : celui de la suspension diluée (adsorption, floculation), ou ceux des pâtes hydratées à sèches.

Dans ce chapitre, nous rassemblerons les principaux résultats expérimentaux pouvant faire la synthèse. Nous considèrerons dans un premier temps, l'état de suspension diluée, puis ceux de pâtes hydratées : notre objectif étant de décrire l'évolution des complexes argiles polysaccharides depuis leur formation en suspension diluée jusqu'à l'état sec. C'est ce que nous ferons dans une première partie.

Nous tenterons dans une seconde partie, de replacer notre système expérimental par rapport au milieu naturel, de discuter sa validité et les généralisations possibles.

A. LE SYSTEME EXPERIMENTAL : SYNTHÈSE ET DISCUSSION

1. L'interaction en suspension diluée

a) Comparaison dextrane scléroglycane

Ces deux polymères se différencient dès le départ puisque seul l'un des deux : le scléroglycane a une adsorption importante. Nous avons mis ce comportement en relation avec les structures respectives de ces polymères.

b) Adsorption du scléroglycane

Nous nous sommes interrogés sur la réalité et la nature d'une interaction entre le scléroglycane et les argiles. La forme des isothermes d'adsorption et de désorption témoigne toutefois d'une interaction spécifique qui est confirmée par les études de floculation. L'adsorption du scléroglycane se fait avec une forte affinité, elle est peu réversible et le palier correspond à une saturation des surfaces d'adsorption.

c) Les surfaces d'adsorption

Les surfaces d'adsorption, identifiées en diffraction des rayons X, sont les surfaces externes des argiles. La D.P.A.X. nous a permis de mesurer cette surface pour la montmorillonite calcique : $SE = 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

On peut alors exprimer les quantités maximales adsorbées en fonction de la surface externe : puisque l'adsorption est homogène et en supposant que toutes les surfaces externes sont engagées (ce qui est vraisemblable)

$$\text{kaolinite Ca : } \frac{N_{\text{max}}}{SE} = 41 = 3,4 \text{ mg/m}^2$$

$$\text{Montmorillonite Ca : } \frac{N_{\text{max}}}{SE} = 149 = 3,0 \text{ mg/m}^2$$

Ces deux valeurs sont peu différentes, si l'adsorption est effectivement proportionnelle à la surface externe des argiles, alors dans le cas de la montmorillonite sodique, on peut faire une estimation de la surface externe :

$$SE = \frac{N \text{ max}}{3,2} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ce qui correspond à des empilements de 6 à 7 feuillets, c'est un ordre de grandeur raisonnable.

d) Degré de recouvrement et conformation des polysaccharides à l'interface

La surface d'un monomère de glucose est de 25 Å². On peut donc calculer la surface que peut développer un milligramme de polysaccharide.

$$S = 0,93 \text{ m}^2/\text{mg}$$

Remarquons que ce calcul est valable aussi bien pour le dextrane que pour le scléroglycane.

. Les quantités de dextrane adsorbées développent une surface de $N \text{ max} \times S$. Si on compare cette surface à celle effectivement disponible : SE on constate que la surface n'est pas complètement recouverte :

kaolinite	:	$\frac{N \times S}{SE}$	=	$\frac{1 \times 0,93}{12}$	=	0,08
montmorillonite Ca	:			$\frac{8 \times 0,93}{50}$	=	0,15

. Scléroglycane :

$$\text{kaolinite} \quad : \quad \frac{N \times S}{SE} = \frac{40 \times 0,93}{12} = 3,1$$

$$\text{montmorillonite Ca} \quad : \quad \frac{N \times S}{SE} = \frac{149 \times 0,93}{50} = 2,8$$

Dans les deux cas, ce rapport est supérieur à 1. On peut en conclure que **le scléroglycane n'est pas adsorbé à plat sur les surfaces**. Deux situations peuvent se présenter:

- le scléroglycane est adsorbé sous la forme de trains et boucles

- le scléroglycane conserve sa structure tertiaire lors de l'adsorption. C'est alors une triple hélice, ou des agrégats plus complexes qui sont adsorbés.

Le polymère adoptera l'une ou l'autre de ces conformations selon la valeur relative de l'énergie de cohésion de la molécule et des énergies de liaison avec l'argile. La première situation suppose en effet un changement de conformation.

L'extension dans la solution de segments de scléroglycane est d'ailleurs confirmée par les observations au M.E.B. Nous avons en effet identifié du polymère au sein de la porosité de l'argile. Cependant la morphologie ainsi observée, est certainement différente de celle de l'état humide, et il ne nous est pas possible de répondre à cette question dans l'état actuel des connaissances en microscopie.

Nous avons donc deux systèmes différents :

- argiles-dextrane : le recouvrement de la surface est incomplet au maximum d'adsorption

- argiles scléroglycane : le maximum d'adsorption correspond à un recouvrement total des surfaces externes. Il ne s'agit pas alors d'un coating dense et mince, mais qui présente au contraire de nombreuses extensions dans la solution : son épaisseur est importante.

e. Floculation

Dans le cas du dextrane, l'adsorption est insuffisante pour provoquer une floculation notable. On peut aussi penser avec THENG (1979), qu'une conformation en pelotes statistiques est peu favorable au pontage interparticulaire.

Dans le cas du scléroglycane, la molécule s'adsorbe simultanément sur plusieurs particules et provoque une floculation. Il se crée donc dans la suspension une **structure de type agrégé**.

- l'argile est **partiellement agrégée sous la forme de floccs** lorsque les concentrations en scléroglycane sont faibles ;
- pour des concentrations plus élevées, nous proposons comme nous l'avons vu au chapitre V, un modèle d'organisation en **réseau tridimensionnel organominéral très lâche**.

2. Evolution au cours de la dessiccation

Nous avons analysé l'évolution, au cours de la dessiccation, de l'organisation et du comportement physique des systèmes argiles calcaïques polysaccharides. Dans certains cas, nous avons supprimé l'étape de centrifugation, car elle revient à imposer une contrainte élevée au système. Nous avons donc étudié, soit des complexes purs, soit des mélanges, et nous avons essayé, lorsque cela a été possible, de comparer les deux types d'échantillon. Dans les deux cas,

les associations ont été préparées au préalable, selon un protocole unique qui est celui de nos études d'adsorption. Les états de pâte plus ou moins réessuyée peuvent donc présenter des caractères hérités de l'état initial.

a) Les parois de pores dans la montmorillonite

. Relation avec les particules primaires

Les résultats de D.P.A.X. nous ont conduit à proposer l'existence à 5 g d'argile par litre d'empilements ordonnés de 16 feuillets en moyenne, que nous appellerons : particule primaire. L'adsorption de dextane empêche leur regroupement parallèle au cours de la dessiccation.

Quelle relation y a-t-il entre ces particules et la paroi des pores observés au M.E.B. ? On peut remarquer que la taille de ces dernières est à pF 1,5 identique dans le témoin (M = 55 feuillets) et avec le dextrane. Par contre, l'extension latérale des parois de pores avec le scléroglycane est plus faible. L'extension latérale de ces parois résulte du chevauchement de particules primaires (TESSIER, 1984 et Fig.II-3). Il est donc probable que les parois de pores avec le dextrane résultent de l'association non ordonnée de particules primaires.

. Evolution des parois de pores au cours de la dessiccation

Une analyse des photographies de M.E.B., en connaissant par ailleurs les variations de volume entre deux pF montre qu'avec le scléroglycane et le dextrane, les parois de pores se regroupent au cours de la dessiccation (Annexe 5) : les parois de pores sont formées de l'association désordonnée de plusieurs particules primaires. Avec le scléroglycane, nous avons constaté qu'à tous les stades, les parois de pores sont plus nombreuses, donc plus petites, (Fig.IV-2), donc la présence de polymère empêche partiellement ce regroupement.

b) Organisation et comportement physique des associations argiles-polysaccharides en première dessiccation

- Hormis les phénomènes décrits ci-dessus, le **dextrane** ne modifie pas l'organisation et le comportement physique des argiles, en raison de sa faible adsorption.

- Scléroglycane

Aux teneurs que nous avons considérées, le scléroglycane forme un revêtement presque complet des surfaces externes des argiles.

- Dès pF 1,5 - Il se développe, comme dans le témoin, une organisation qui est homogène au sein du pâton. Il s'agit : - d'un château de cartes dans la kaolinite

- d'un réseau tridimensionnel dans la montmorillonite (Fig.VI-1 et 2).

A cet état, la rétention d'eau est accrue :

- par une augmentation de la taille des pores dans la kaolinite

- par une augmentation du nombre de pores dans la montmorillonite ; ceux-ci étant plus petits que dans le témoin.

- Au-delà de pF 1,5 - Cet assemblage se déforme rapidement sous la contrainte. Les particules s'orientent progressivement et dans la montmorillonite elles s'accolent : dès pF 3, les complexes ont alors une organisation et une rétention d'eau peu différentes du témoin (Fig.VI-1 et 2).

Mais dès les états les plus hydratés (pF 1,5) cet édifice organominéral est cohérent en raison des ponts de scléroglycane, qui se sont établis en suspension diluée et qui s'intensifient certainement au cours du rapprochement des particules. Enfin, à l'état sec, il n'est pas parfaitement mouillable (l'angle de contact est compris

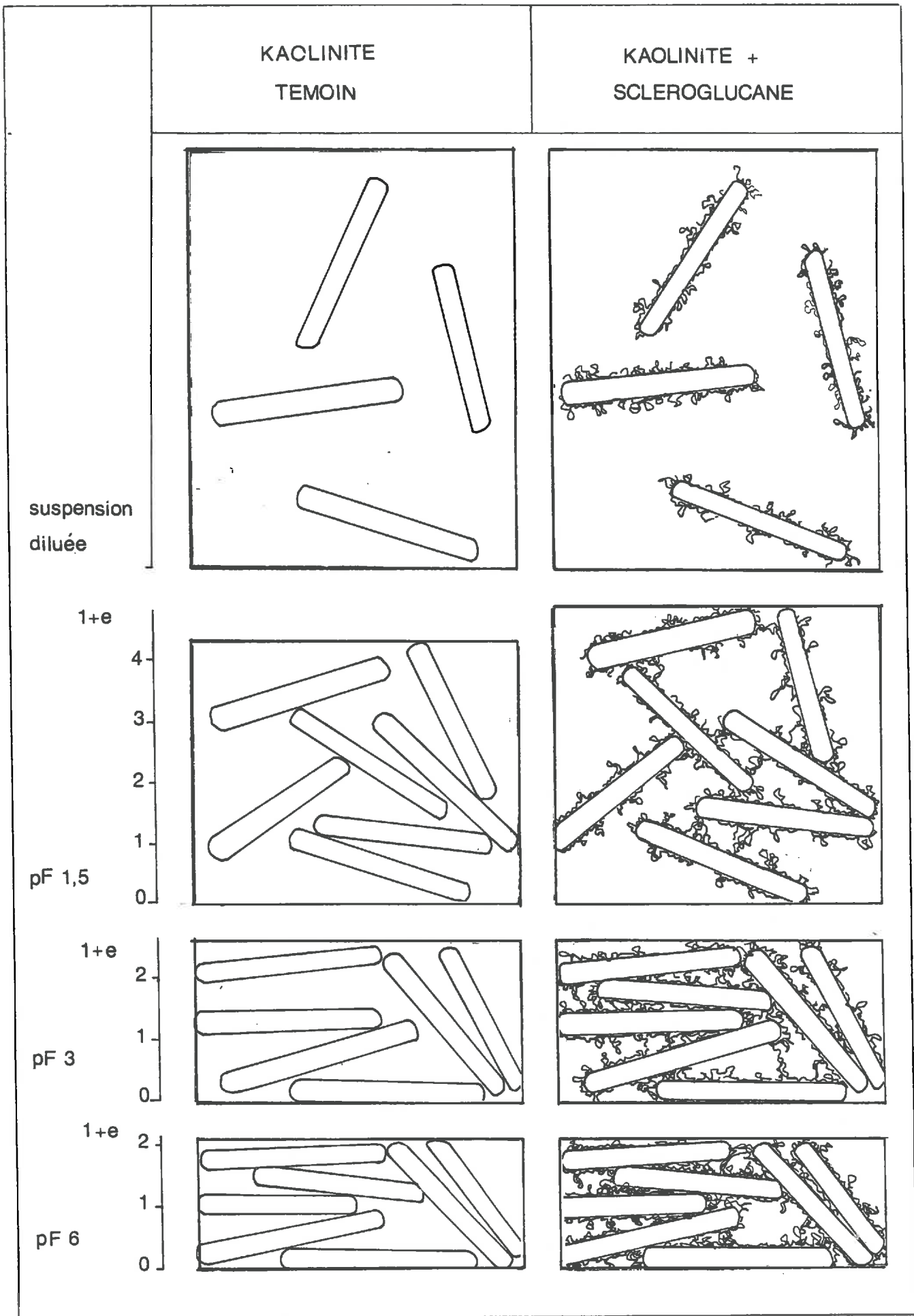


Figure VI. 1 - Schéma de l'évolution au cours de la dessiccation de l'organisation des associations kaolinite-polysaccharide.

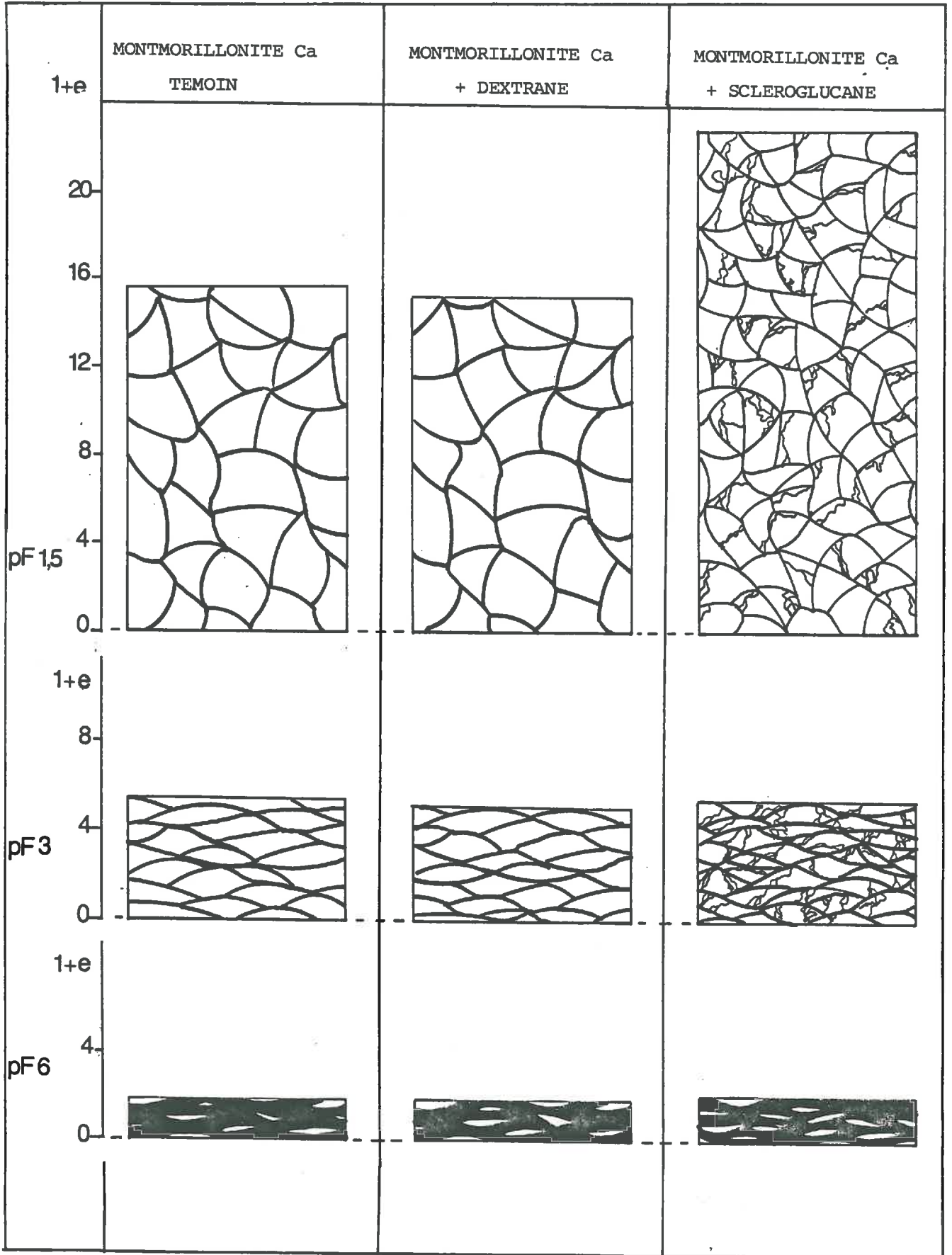


Figure VI 2. - Schéma de l'évolution de l'organisation et du volume apparent (1 + e) au cours de la dessiccation de la montmorillonite calcique en présence de polysaccharides.

entre 45 et 90°).

B. LE ROLE AGREGEANT DES POLYSACCHARIDES : SIGNIFICATION ET CONTRIBUTIONS DU SYSTEME EXPERIMENTAL ETUDIE

1. Signification du système expérimental étudié

a) Généralisation possible aux autres sécrétions biologiques

Le scléroglycane et le dextrane permettent de modéliser : l'un les sécrétions fongiques, l'autre les exopolysaccharides des genres *Leuconostoc*, *Bacillus*... bactéries répandues dans les sols.

Mais une grande partie des sécrétions bactériennes (ainsi que les mucigels racinaires), sont des polysaccharides anioniques. Ce sont des gommes visqueuses, rétentrices d'eau à structure tertiaire et quaternaire complexe.

A ce titre, nos résultats concernant le scléroglycane donnent certainement une bonne image de l'action des sécrétions mucilagineuses des êtres vivants en général (bactéries, champignons, racines). Mais dans le cas d'un polymère anionique, ses propriétés en solution (solubilité, viscosité, formation de gels) et son adsorption sur les argiles sont sous la dépendance du pH et des cations polyvalents présents dans le milieu. C'est donc certainement un système plus complexe.

Le dextrane a été très largement utilisé comme modèle des sécrétions microbiennes du sol. Du fait de sa structure et de ses propriétés en solution, ce polymère représente un type de sécrétion, mais il n'est pas du tout représentatif de la majorité d'entre-elles (les "gommes" microbiennes). Or, ces deux groupes, nos résultats en témoignent, n'ont pas du tout la même incidence sur les propriétés physiques des argiles.

b) Comparaison entre le système expérimental et le sol

Par construction, notre système expérimental se distingue du sol en ce qu'il est formé de peu de constituants : sa phase minérale en particulier est homogène (un seul type d'argile, pas de squelette, pas d'amorphes minéraux).

Mais surtout **la répartition de ses constituants est homogène**. L'état de départ de nos expériences est la suspension diluée : c'est un état nécessaire pour les études d'adsorption et il conduit à une répartition aussi homogène que possible du polysaccharide à la surface des argiles. Cette homogénéité est conservée lors de la dessiccation. Le pâton formé est alors un édifice cohérent et stable à l'eau : **c'est l'équivalent d'un agrégat**.

2. Mécanismes d'action des gommages microbiennes

On invoque généralement deux mécanismes pour expliquer l'action stabilisatrice de la matière organique :

- une augmentation de la cohésion
- une diminution de la mouillabilité

Dans le cas des sécrétions fongiques, les deux mécanismes interviennent et ils se manifestent dès l'état humide.

Nous avons montré que **la mouillabilité est diminuée**, mais des composés humiques ou des lipides, qui sont hydrophobes, ont un effet beaucoup plus marqué (CHASSIN, 1979 ; BAILEY et PRICE, 1970).

L'augmentation de la cohésion est donc le phénomène prédominant. Elle résulte de la formation de ponts

interparticulaires, favorisée par le longueur de la molécule (GREENLAND, 1965, 1972 ; THENG, 1979, 1982). Cette augmentation de la cohésion semble due, non seulement à l'interface argile-polysaccharide, mais aussi à des liaisons entre les molécules de polysaccharide elles-mêmes. Les gommes microbiennes ont en effet la propriétés de former des gels aux fortes concentrations.

C'est dans ces phénomènes de pontages que se manifestent certainement toute l'originalité des macromolécules polysaccharidiques par rapport aux autres constituants de la matière organique. Ces derniers agiraient essentiellement en modifiant l'état de surface des minéraux (substances humiques, lipides...).

3. Genèse et stabilisation des agrégats

L'agrégation peut être décomposée en deux étapes :

- une phase de création des agrégats : de structuration
- puis une stabilisation des édifices ainsi créés (GUCKERT, 1973).

. **Un rôle stabilisateur** des gommes microbiennes comme le scléroglycane est évident : des pontages peuvent augmenter la stabilité d'organisations préexistantes. Il serait à cet égard intéressant de connaître la diffusibilité de ces composés dans un milieu poreux comme le sol. Ceci permettrait de distinguer des actions en pellicule d'effets "dans la masse".

. En ce qui concerne le **rôle structurant**, rappelons que l'agrégation est autant la création d'unités cohérentes que celles de discontinuités les séparant (ALLISON, 1966).

Les associations argiles polysaccharides que nous avons caractérisées sont homogènes, nous n'avons jamais observé de micro-agrégats, mais nous assimilons les pâtons à des

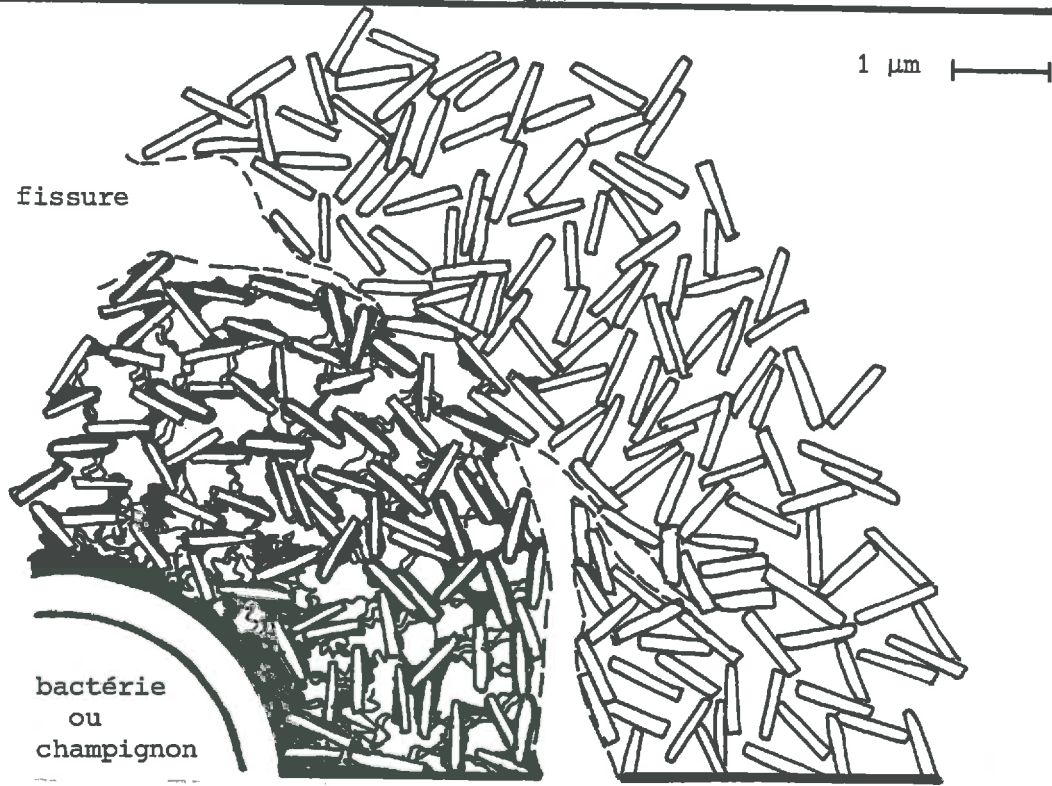
agrégats.

Un système expérimental plus complexe est celui qu'a étudié DORIOZ (1982,1985) dans lequel des champignons se développent au sein d'un pâton de kaolinite, à une humidité contrôlée. Ces champignons sécrètent des polysaccharides, clairement visibles au M.E.B. à la périphérie des hyphes. Après une dessiccation, des fissures se forment à la limite de ce manchon de polysaccharides et délimitent ainsi des micro-agrégats de quelques dizaines à quelques centaines de microns de diamètre.

Dans un tel système, la micro-agrégation ne provient pas de propriétés spécifiques du ciment, mais d'une **hétérogénéité de mise en place**. Ces gommages, peu diffusibles, améliorent la cohésion de la phase minérale là où elles sont sécrétées et la fissuration provient d'une différence de comportement physique entre la zone chargée en polysaccharide et son environnement (Fig.VI-3).

Ainsi, un polymère hydrophile, réparti de manière homogène, ne donne pas naissance à une hétérogénéité. Il se différencie en cela de composés hydrophobes comme les alkyl amines (JOUANY, communication personnelle) ou les polycations du fer et de l'aluminium (ROBERT et VENEAU, 1985). Ces composés donnent en effet naissance dès la suspension diluée à des agrégats de 20 à 200 μm . Le caractère hydrophile ou hydrophobe serait à cet égard déterminant.

On peut en conclure, que les gommages microbiennes jouent un rôle stabilisateur de la structure, mais pourraient aussi avoir un rôle structurant lié à une hétérogénéité de répartition.



paroi

Argile + polysaccharides

- forte cohésion
- rétention d'eau élevée
- conductivité hydraulique très faible
- diminution de la mouillabilité à sec

Argile pure

- cohésion faible (sauf smectites)
- rétention d'eau plus faible
- conductivité hydraulique plus élevée
- mouillabilité parfaite

Fissure
conductivité
hydraulique élevée

Bilan MICRO-AGREGATION

Figure VI. 3 - Modèle de micro-agrégat formé à la périphérie de bactéries ou de champignons sécréteurs.

d'après DORIOZ et al. 1985.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre travail concerne l'analyse approfondie d'un système expérimental argiles - polysaccharides dans le but de mieux comprendre le rôle physique que peuvent avoir les sécrétions microbiennes dans le sol.

Nous avons pour cela, étudié les interactions entre une argile : la kaolinite de St-Austell ou la montmorillonite du Wyoming et un polysaccharide : le dextrane ou le scléroglycane.

Ces deux polymères se différencient nettement du point de vue de l'adsorption : le dextrane s'adsorbant beaucoup moins que le scléroglycane. Pour expliquer ce phénomène, nous avons proposé plusieurs hypothèses relatives à la structure de ces molécules. L'adsorption du scléroglycane correspond à un revêtement des surfaces externes des argiles dans lequel seule une fraction (un tiers) des segments de la molécule seraient en contact avec l'argile. Cette structure permet, en particulier, l'établissement de ponts interparticulaires qui favorisent la floculation de l'argile.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'organisation et le comportement physique des associations argiles polysaccharides dans la gamme d'humidités qui est celle des sols.

En ce qui concerne l'effet des polysaccharides sur l'organisation des argiles, il faut distinguer les différents niveaux d'organisation. Ces polymères ne modifient pas l'espace interfoliaire des smectites, mais affectent l'évolution de la taille des quasicristaux au cours de la dessiccation. L'arrangement mutuel des particules est peu modifié, puisque en présence de scléroglycane, les argiles conservent leur type d'organisation spécifique : château de cartes pour la kaolinite, réseau tridimensionnel pour la montmorillonite.

Il faut remarquer que la porosité est alors plus importante à pF 1,5 comme en témoignent les mesures hydriques. Mais cette porosité se déforme autant qu'une argile pure lors du retrait d'eau.

Surtout, dès ce pF, cet édifice organominéral est cohérent et ne se disperse pas dans l'eau. Les pâtons argiles polysaccharides peuvent donc être considérés comme des agrégats.

Nous privilégions donc le cas du scléroglycane, qui s'adsorbe et modifie les propriétés physiques des argiles par rapport au dextrane, lequel est aussi beaucoup moins représentatif des gommes microbiennes.

La démarche expérimentale que nous avons choisie en utilisant des matériaux purs, apporte des informations nouvelles, quant aux mécanismes d'action des sécrétions microbiennes.

- . Ils améliorent la stabilité à l'eau de la phase minérale en diminuant sa mouillabilité, mais surtout en augmentant sa cohésion par des pontages interparticulaires.

- . La masse moléculaire élevée et la structure complexe de ces composés (structures primaire à quaternaire) ont un rôle déterminant du point de vue de l'adsorption, mais aussi pour l'agrégation. L'augmentation de la cohésion est en effet due à la formation de ponts interparticulaires, mais aussi, vraisemblablement, de pontages entre les molécules de polysaccharide, comme dans les gels. Ces propriétés macromoléculaires font la spécificité des sécrétions microbiennes ou racinaires dans le sol par rapport à des petites molécules ou à des composés plus évolués de la matière organique.
- . Les modifications du comportement physique de la phase minérale sont la conséquence d'une adsorption du polysaccharide. Mais ces sécrétions sont susceptibles de former des gels : c'est-à-dire, une phase organique interconnectée et très hydratée qui pourrait enrober les particules minérales. L'existence d'interactions sans adsorption ne sont peut être pas à négliger dans une optique physique du sol.

L'étude de deux polysaccharides neutres, en privilégiant le cas du scléroglycane, nous a permis de préciser ce qu'est l'activité structurante de la microflore. L'aspect biochimique de cette activité est essentiel. Il est certainement le seul mode d'action des bactéries et des levures, mais dans le cas d'hyphes mycéliens ou plus largement dans le cas des racines, des effets de contraintes mécaniques, de création de discontinuités et d'enrobages interviennent conjointement.

La formation de complexes argiles - polysaccharides est primordiale pour l'agrégation, mais elle est aussi importante sous d'autres aspects, déterminants d'un point de vue agronomique, à savoir :

- la stabilité de ces polysaccharides vis-à-vis de la dégradation biologique (protection physique par adsorption)
- l'adhésion des micro-organismes
- leur résistance à la dessiccation et plus généralement leur activité, puisque la plupart des micro-organismes telluriques vivent à une interface polysaccharides-argiles.

Bibliographie

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACTON C.J., RENNIE D.A. and PAUL E.A. (1963) - The relationship of polysaccharides to soil aggregation. Canadian Journal of Soil Science, 43, 201-209
- ALLISON F.E. (1968) - Soil aggregation. Some facts and fallacies as seen by a microbiologist. Soil Science, vol.106, 2, 136-143
- ASPIRAS R.B., ALLEN O.N., HARRIS R.F. and CHESTERS G. (1971) - Aggregate stabilization by filamentous microorganisms. Soil Sci., 112, 282-284
- BEN RHAÏEM H. (1983) - Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté-gel. Thèse doct. 3^e cycle. Orléans
- BLUHM T.L., DESLANDES Y., MARCHESSAULT R.H., PEREZ S., et RINAUDO M. (1982) - Solid state and solution conformation of scleroglucan. Carbohydrate Research, 100, 117-130.
- BOND R.D., HARRIS J.R. (1964) - The influence of the microflora on physical properties of soil. I - Effects associated with filamentous algae and fungi. Australian J. Soil Res. 2, 111-122
- BUI HUU TRI (1968) - Dynamique de la granulation du sol sous prairie. Ann. Agron., 19, 415-439
- CASES J.M. (1979) - Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants. Bull. Minéral, 102, 684-707
- CHASSIN P. (1979) - Détermination de l'angle de contact acides humiques - solutions aqueuses de diols. Conséquences sur l'importance relative des mécanismes de destruction des agrégats. Ann. Agron., 306, 481-491

- CHASSIN P., JOUANY C., QUIQUAMPOIX H. (1985) - Measurements of the surface free energy of calcium montmorillonite. *Clays Min. (à paraître)*
- CHESCHIRE M.V. (1977) - Origins and stability of soil polysaccharides. *The Journ. of Soil Sci.*, 28, 1-10
- CHESCHIRE M.V. (1979) - Nature and origin of carbohydrates in soil. Academic Press, London, 216 p.
- CHESCHIRE M.V., BRACEWELL J.M., MUNDIE C.M., ROBERTSON G.W., RUSSEL J.D. and TRASER A.R. (1979) - Structural studies on soil polysaccharide. *Journ. of Soil Sci.*, 30, 315-326
- CHESCHIRE M.V. and MUNDIE C.M. (1981) - The distribution of labelled sugars in soil partial size fractions as a means of distinguishing plant and microbial carbohydrate residues. *Journ. of Soil Science*, 1981, 605-618
- CHESCHIRE M.V., SPARLING J.G.P., MUNDIE H. (1983) - Effect of periodate treatment of soil on carbohydrates constituents and soil aggregation. *Journ. of Soil Sci.*, 34, 105-112
- CHESTERS G., ATTOE O.J., ALLEN O.N. (1957) - Soil aggregation in relation to various soil constituents. *Soil Science Soc. Amer. Proc.*, 21, 272-277
- CLAPP C.E., DAVIS R.J., WAUGAMAN S.H. (1962) - The effect of rhizobial polysaccharides on aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, 466-469
- CLAPP C.E. and EMERSON W.W. (1965) - The effect of periodate oxidation on the strength of soil crumb. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 127-134
- CLAPP C.E., OLNESS A.E. and HOFMANN D.J. (1968) - Adsorption studies of a dextran on montmorillonite. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*, 1, 627-637
- CLAPP C.E. and EMERSON W.W. (1972) - Reactions between Ca montmorillonite and polysaccharides. *Soil Science*, vol.114, n°3
- DECAU J. (1968) - Les polysaccharides des sols : Origine, évolution et rôle (Revue bibliographique). *Ann. Agron.* 19 (1) 65-82
- CORTEZ J. (1977) - Adsorption sur les argiles de deux lipido-polysaccharides rhizosphériques. *Soil Biol. Biochem.*, vol.9, 25-32
- DORIOZ J.M., et ROBERT M. (1982) - Etude expérimentale de l'interaction entre champignons et argiles : conséquences sur la microstructuration des sols. *C.R. Acad Sci*, 511-516

- DUBOCHET J. and Mc DOWALL A.W. (1981) - Vitrification of pure water for electron microscopy. *Journal of Microscopy*, vol.124, Pt 3
- DUDMAN W.F. (1977) -The role of polysaccharides in natural environments. *Surface Carbohydrates of the Procaryotic Cell* p. 357-414. I.W. Sutherland ed., London, Academic Press
- ELDER H.Y. et al. (1982) - Optimum conditions for cryoquenching of small tissue blocks in liquid coolants. *Journal of Microscopy*, vol.126, 45-61
- EMERSON W.W. (1963) - The effects of polymers on the swelling of montmorillonite. *Journal of Soil Science*, vol.14, n°1
- FINCH P., HAYES M.H.B. et STACEY M. (1966) - Studies on soil polysaccharides and on their interaction with clay preparations. *Soil Chem. Ferit. int. Soc. Soil Sci. Aberdeen* 2 et 4, 1932
- FINCH P., HAYES M.H.B. and STACEY M. (1971) - The biochemistry of soil polysaccharides. *Soil Biochemistry*, ed. Mc Laren, Skujins, Marcel Dekker, N.Y.
- GALLALI T., GUCKERT A. et JACQUIN F. (1972) - Etude des polysaccharides et de leur rôle au sein de la matière organique humifiée des sols. *Bull. ENSAN*, 15, 75-86
- GAUR A.C. and SUBBA RAO R.V. (1975) - Note on the isolation of bacterial gums and their influence on soil aggregate stability. *Indian J. Agric. Sci.*, 45, 2, 186-189
- GEOGHEGAN M. J.(1954) - Aggregate formation in soil. Influence of some microbial metabolic products and other substances on aggregation of soil particles .*Transactions of the 4th Cong. of Soil Science. Amsterdam*,1, 198-201
- GEOGHEGAN M.J. and BRIAN R.C. (1948) - Aggregate formation in soil. *Biochem J.*, 43, 5-14
- GILES C.H., MAC EVAN T.H., VAKHWA S.N., and SCMITH D. (1960) - Studies in adsorption part XI.aA system of classification of solution isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific area of solids. *J. Chem.Soc.*, 3, 3973-3993
- GREENLAND D.J. (1956) - The adsorption of sugars by montmorillonite. I - X-ray studies. II - chemical studies. *Journal of Soil Science*, vol.7, n°2, 319-334
- GREENLAND D.J. (1963) - Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. *J Colloid Science*, 18, 647-664

- GREENLAND D.J. (1965) - Interaction between clays and organic compounds in soils. Part II - Adsorption of soil organic compounds and its effects of soil properties. Soils and Fertilizers, vol.XXVIII, n°6
- GREENLAND D.J. (1972) - Interactions between organic polymers and inorganic soil particles. Proceedings symp. on the fundamentals of soil conditioning. De Boot ed Ghent
- GREENLAND D.J., LINDSTROM G.R. and QUIRK J.P. (1961) - Role of polyaccharides in stabilization of natural soil aggregates. Nature, n°4797, 1283-1284
- GUCKERT A. (1973) - Contribution à l'étude des polysaccharides dans les sols et de leur rôle dans les mécanismes d'aggrégation. Thèse Doctorat d'Etat. Nancy. 124p
- GUCKERT A., BREISCH H. (1975) - Interface sol racine - I Etude au microscope électronique des relations mucigel-argiles-microorganismes. Soil Biol. Biochem. vol. 7, 241-250
- GUCKERT A.Q., CHONE T., JACQUIN F. (1975) - Microflore et stabilité structurale des sols. Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol, vol.12, n°1
- GUIDI G., PETRUZZELLI G. and GIACHETTI M. (1977) - Molecular weight as influencing factor on the adsorption of dextrans on sodium and calcium montmorillonite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 141, 367-377.
- HARADA T. (1974) - Production, properties and applications of curdlan. A.C.S. Symposium series, 45. Extracellular microbial polysaccharides. 20, 265-283
- HARRIS R.F., CHESTERS G. and ALLEN O.N. (1966) - Dynamics of soil aggregation. Advances in Agronomy, 18, 107-168
- HARRIS R.F., ALLEN O.N. CHESTERS G. and ATTOE O.J. (1963) - Evaluation of microbial activity in soil aggregate stabilization and degradation by the use of artificial aggregates. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27, 542-545
- HAYES M.H.B. (1980) - The role of natural and synthetic polymers in stabilising soil aggregates. Microbial adhesion to surfaces. Eds Berkeley, Lunch Melling Rutter and Vincent. Chap. 15, 263-296. Society of Chemical industry Chichester - Hawood
- HEPPER C.M. (1975) - Extracellular polysaccharides of soil bacteria. Soil Microbiology, N. Walker ed., Wiley and sons, N.Y.
- HENIN S. (1976) - Cours de physique du sol. ORSTOM Editest

- JEANES A. (1966) - Dextran. Encyclopedia of Polymer Sc. Technology. N.M. Bikales ed, Inters. Publish. N.Y., 4, 805-824
- JEANES A.(1974) - Extracellular microbial polysaccharides. Food Technology, 28, 34-40
- JEANES A. and al (1954) - Characterisation of Dextrans from ninety strains of bacteria. J. Am. Chem. Soc.,76, 5041-5052
- KAVANAGH B.V., POSNER A.M., and QUIRK J.P. (1978) - Adsorption of PVA on soil colloids. Modification of soil structure. Emerson Bond and Dexter ed, Wiley and sons, N.Y.
- KOREEDA A. and HARADA T. (1974) - Study of the ultrastructure of gel forming (1-3) β D glucan (Curdlan type polysaccharide) by electron microscopy. Carbohydrate Research, 33, 396-399
- LA MER V.K. and HEALY T.W. (1963) - Adsorption flocculation reactions of macromolecules, at the liquid solid interface. Reviews of Pure and Applied Chemistry, 13, 112-133
- LYNCH D.L., WRIGHT L.M. and COTNOIR L.J. (1956) - The adsorption of carbohydrates and related compounds on clay minerals. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 20, 6-9
- LYNCH D.L., WRIGHT L.M., HEARNS E.E. and COTNOIR L.J. (1957) - Some factors affecting the adsorption of cellulose compounds, pectins and hemicelluloses compounds on clay minerals. Soil Sci. 1957, 84, 115-126
- LIPATOV Y.S. and SEGEEVA L.M. (1974) - Adsorption of polymers. Wiley and sons, N.Y., 173p
- MARTIN J.P. (1945) - Microorganisms and soil aggregation. I - Origin and nature of some of the aggregating substances. Soil Science, 59, 163-174
- MARTIN J.P. (1946) - Microorganisms and soil aggregation. II- Influence of bacterial polysaccharides on soil structure. Soil Sci. 61, 157-166
- MARTIN J.P. (1971) - Decomposition and binding action of polysaccharides in soil. Soil Biol. Biochem., 3, 33-41
- MARTIN J.P. and WAKSMAN S.A. (1940) - Influence of microorganisms on soil aggregation and erosion. Soil Science, 50, 29-47
- MARTIN J.P., MARTIN W.P., PAGE J.B., RANEY W.A. and DE MENT J.D. (1955) - Soil aggregation. Advances in Agronomy, 7, 1-37

- MARTIN J.P., ERWING J.O. and SCHEPHERD R.A. (1965) - Decomposition and binding action of polysaccharides from azotobacter indicus and other bacteria in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29, 397-400
- MARTIN J.P., ERWIN J.O. and RICHARDS S.J. (1972) - Decomposition and binding action of some mannose containing microbial polysaccharides and their Fe, Al, Zn and Cu complexes. Soil Science, 113, 322-327
- MEHTA N.C., STREULI H., MULLER M., DEVEL H. (1960) - Role of polysaccharides in soil aggregation. J. Sci. Food Agric., 11, 40-46
- MERING J. et OBERLIN J. (1971) - The smectites. Electron optical investigation of clays. Mineralogical Society, London
- MOAVAD H., GUZEV V.S., BAB'YEVA I.P. and ZVYAGINTSEV D.G. (1974) - Adsorption of extracellular polysaccharides of the yeast *Lypomyces lipofer* on kaolinite. Pochvovedenie, 11, 79-84
- MONNIER G. (1965) - Action des matières organiques sur la stabilité structurale des sols. Thèse Fac. des Sciences, Paris
- MONNIER G., STENGEL P., FIES J.C. (1973) - Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. Ann. Agron., 24, 5, 533-545
- MORRIS D.C. (1948) - Quantitative determination of carbohydrates with Dreywood's anthron agent. Science, 107, 254-255
- MORRIS E. and NORTON I.T. (1983) - Polysaccharides aggregation in solution and gels. Aggregation processes in solution. Studies in physical and theoretical chemistry, 26, Elsevier Scientific Publishing Company
- NEUMAN A.W. and GOOD R.J. (1979) - Technique of measuring contact angles. Surface and Colloids Science, 11, 31
- NOVAK L.J., WITT E.E. and MALVERN J.H. (1955) - Dextran and dextran products as soil conditioning materials. Agric. and Food Chem., 3, 12, 1028-1033
- OADES J.M. and WAGNER G.H. (1971) - Biosynthesis of sugars in soils incubated with ^{14}C glucose and ^{14}C dextran. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 914-917
- OADES J.M. (1984) - Associations of clays, oxides and organic substances. NATO workshop on soil colloids and their associations in soil aggregates, Ghent

- OLNESS A. and CLAPP C.E. (1973) - Occurrence of collapsed and expanded crystals in montmorillonite dextran complexes. *Clays and clay Minerals*, vol.21, 289-293
- OLNESS A., CLAPP C.E. (1965) - Influence of polysaccharide structure on dextran adsorption by montmorillonite. *Soil Biol. Biochem.*, vol.7, 113-118
- PAGLIAI M., GUIDI G. and PETRUZZELLI G. (1978) - Effect of molecular weight on dextran-soil interactions. in *Modification of soil structure*, Emerson Bond and Dexter ed. Willey and sons
- PAGLIAI M., GUIDI G. and LA MARCA M. (1980) - Macro and micromorphometric investigation on soil dextran interactions. *Journal of Soil Science*, 31, 493-504
- PARFITT R.L. (1972) - Adsorption of charged sugars by montmorillonite. *Soil Science*, vol.113, n°6
- PARFITT R.L. and GREENLAND D.J. (1970) - Adsorption of polysaccharides by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol.34, 862-866
- PEREZ E. and PROUST J.E. (1985) - Effect of a non adsorbing polymer on colloid stability: force measurements between mica surfaces immersed in Dextran solution. *J. Physic Lett.*, 46, L79-L84
- PONS C.H. (1980) - Mise en évidence de relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau smectite par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de Doctorat d'Etat, Orléans
- PONS C.H., TESSIER D., Ben RHAÏEM H., TCHOUBAR D. (1981) - A comparison between X-ray studies and electron microscopy observations of smectite fabric. *Proc Int. Clay Conf., Developments in Sedimentology, Clay Minerals*, 14, 173-179
- POWELL D.A. (1979) - Structure, solution properties and biological interactions of some microbial extracellular polysaccharides. *Microbial polysaccharides and polysaccharases*. Academic Press
- PROST R. (1982) - Etude de la conductivité hydraulique des pâtes de kaolinite en fonction de l'enthalpie libre ΔG du système argile eau. *Agronomie*, 4, 1, 29-36
- REES D.A. (1972) - Polysaccharides gels, a molecular review. *Chemistry and Industry*, 630-636.
- REES D.A. and WELSH E.J. (1977) - Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. *Angewandte Chemie (Int. ed. in english)*, 16, 214-224

- RENNIE D.A., TRUOG E. and ALLEN O.N. (1954) - Soil aggregation as influenced by microbial gums, level of fertility and kind of crop. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol.18, 399-403
- RICHARDS L.A. (1947) - A pressure membrane apparatus construction and use. Agric Eng., 28, 451-454
- RINAUDO M. and VINCEDON M. (1982) - ^{13}C NMR Structural investigation of scleroglucan. Carbohydrates polymers, 2, 135-144
- ROBERT M. et TESSIER D. (1974) - Méthode de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. Ann. Agron., 25, 6, 859-882
- ROTH Y.L. (1977) - Physical structure of surface carbohydrates. Surface Carbohydrates of the Prokaryotic Cell, I.W. Sutherland ed., London, Academic Press
- SAINI G.R., MAC LEAN A.A. (1966) - Adsorption flocculation reactions of soil polysaccharides with kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol.30, 697-699
- SAITO H., OHKI T. and SASAKI T. (1979) - A ^{13}C nuclear magnetic resonance study of polysaccharide gels. Molecular architecture in the gels consisting of fungal branched (1-3) βD glucan (*lentinian* and *schizophylan*) as manifested by conformational changes induced by sodium hydroxides. Carbohydrates research. 74, 227-240
- SCHAINBERG T. (1973) - Rate and mechanism of Na montmorillonite hydrolysis in suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol.37, 689
- SCHIEIE P. et al. (1982) - Freezing patterns in quench frozen, freeze dived polyvinylpyrrolidone (P.V.P.). Journal of Microscopy, vol.126, Pt 3, 237-242
- SCHOFFIELD R.K. (1935) - The pF of the water in soil. Trans. 3rd Int. Cong. Soil Sci. (2), 37-48
- SCHOFFIELD R.K. and SAMSON H.R. (1954) - Flocculation of kaolinie due to the attraction of positively charged crystal faces. Discussion of the Faraday Soc. n°18
- SCOTT T.A., MELVIN E.H. (1953) - Determination of dextran with anthron. Analytical chemistry, 25, 11, 1656-1661
- SILBERBERG A. (1968) - Adsorption of flexible macro-molecules. IV - Effect of solvent solute interaction solute concentratin and molecular weight. J. Chem. Phys., 48, 2835-2851

- SLATER R.W. and KITCHENER J.A. (1966) - Characteristics of flocculation of mineral suspensions by polymers. Disc. Faraday Soc. 42, 267-275
- SUTHERLAND I.W. (1972) - Bacterial exopolysaccharides. Advances in Microbial Physiology, 8, 143-213
- SUTHERLAND I.W. (1977) - Bacterial exopolysaccharides - their nature and production. In Surface Carbohydrates of the Prokaryotic cell, Ed. by I.W.Sutherland. London, Academic Press
- SWINCER G.D., OADES J.M., GREENLAND D.J. (1968) - Studies on soil polysaccharides. I - The isolation of polysaccharides from soil. Austr. J. Soil. Res., 6, 211-224
- SWINCER G.D., OADES J.M., GREENLAND D.J. (1969) - The extraction, characterization and significance of soil polysaccharides. Adv. in Agron., 21, 195-235
- TESSIER D. (1975) - Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Thèse Ing. C.N.A.M. Paris, 230 p.
- TESSIER D. et BERRIER J. (1978) - Observation d'argiles hydratées en microscopie électronique à balayage : importance et choix de la technique de préparation. Proc. Vth. Int. Working Meeting, Soil Micromorphology, Granada, 117-135
- TESSIER D. et BERRIER J. (1979) - Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observation de sols humides soumis à différents pF. Science du Sol (1), 67-82
- TESSIER D. (1984) - Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Doct. d'Etat, 361 p.
- THENG B.K.G. (1979) - Formation and properties of clay-polymer complexes. Developments in Soil Science 9, Elsevier
- THENG B.K.G. (1982) - Clay polymer interactions : summary and perspectives. Clays and clay minerals, Vol. 30, n°1, 1-10
- TISDALL J.M. and OADES J.M. (1982) - Organic matter and water stable aggregates in soils. Journal of Soil Science, 33, 141-163
- VEITH J.A. and SPOSITO G. (1977) - On the use of the Langmuir Equation in the interpretation of "Adsorption" Phenomena. Soil Science Soc. Am. J., 41, 697-702

WEBLEY D.M., DUFF R.B., BACON J.S. and FARMER V.C. (1965) - A study of polysaccharide producing organisms occurring in the root region of certain pasture grasses. Journal of Soil Science, 16, 149-157

WILLIAMS B.G., GREENLAND D.J. and QUIRK J.P. (1966) - Adsorption of polyvinyl alcohol by natural soil aggregates. Austr. J. Soil Res. 4, 131-144

YANAKI T., NORSUYE T. (1983) - Triple helix and random coil of scleroglucan in dilute solution. Polymer J. (Tokyo 15/5) 389-396

DORIOZ J.M., ROBERT M., CHENU C. (1985) - The role of roots fungi, bacteria and polysaccharides in organomineral association with special reference to clay fabric. Soil Sc. Ann. Proc. J. (A paraitre)

Annexes

ANNEXE 1

EVALUATION DE LA PURETE DES ARGILES

Nous avons établi pour la kaolinite de St Austell et la montmorillonite du Wyoming les diagrammes de rayons X et d'analyses thermiques à partir des argiles séparées < 2 μm et calciques.

1. Kaolinite

Sur le diagramme de rayon X, on peut noter que l'argile est pure hormis de faibles impuretés d'illite (< 1 %) et de quartz (< 4 %) (Fig. 1a).

Le diagramme d'analyse thermo-ravimétrique et thermo-différentiel montre l'absence de toute phase amorphe organique ou minérale qui se caractériseraient par une perte de poids supplémentaire en ATG et un pic exothermique vers 100-200°C. (Fig. 1b).

2. Montmorillonite

Le diagramme de diffraction des rayons X comme l'analyse thermique (Fig. 2) mettent en évidence l'absence d'impuretés cristallisées ou amorphes.

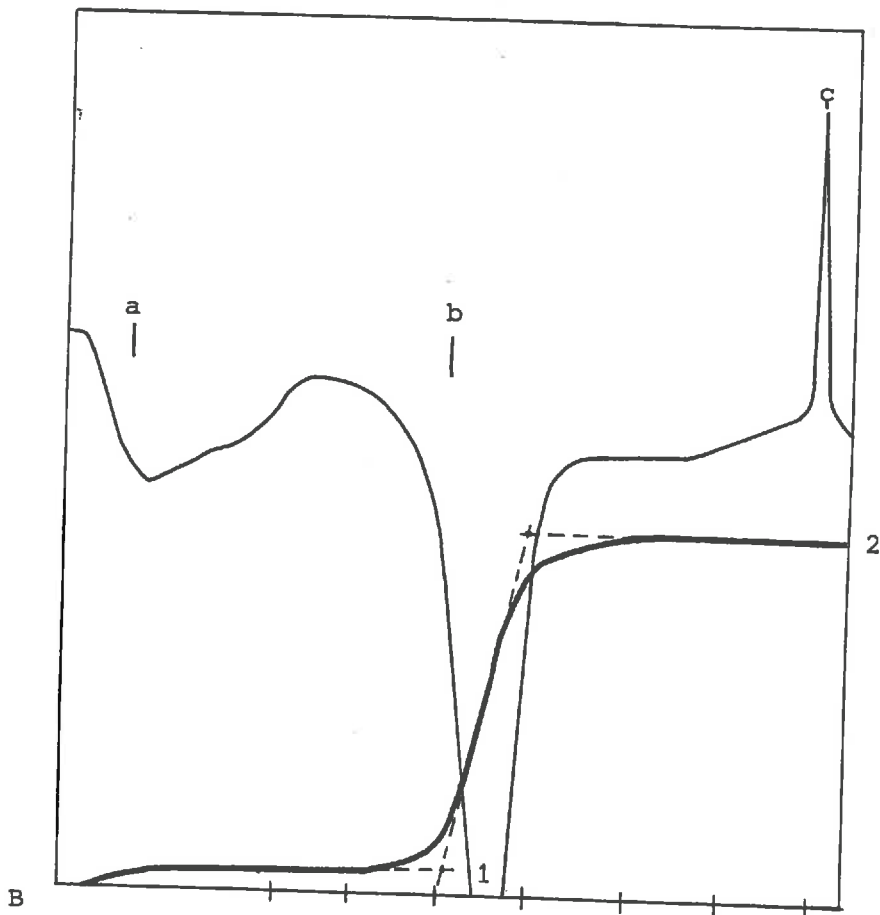
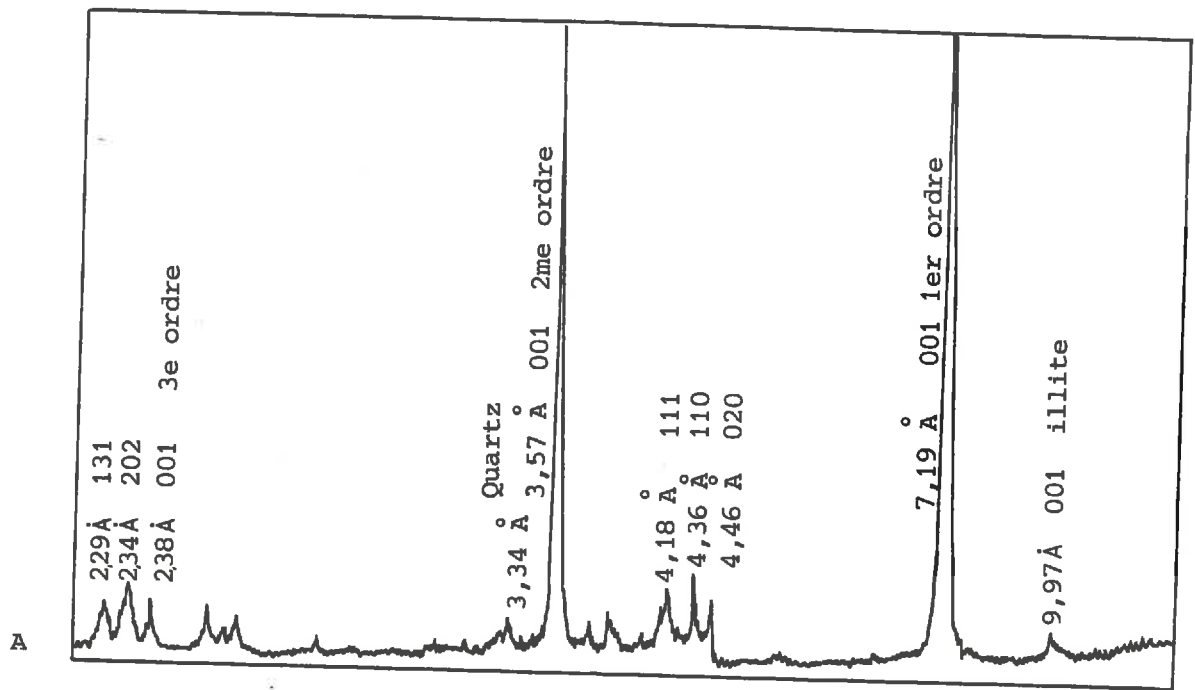


Figure 1 - Diagramme diffractométrique (A) et analyse thermique (B) de la kaolinite de St Austell Ca.

ATG. 1 - perte de poids 0,8 % : déshydratation
 2 - perte de poids 12 % : déhydroxylation

ATD. a - 100° déshydratation
 b - 550° déshydratation
 c - 970° remaniement du réseau.

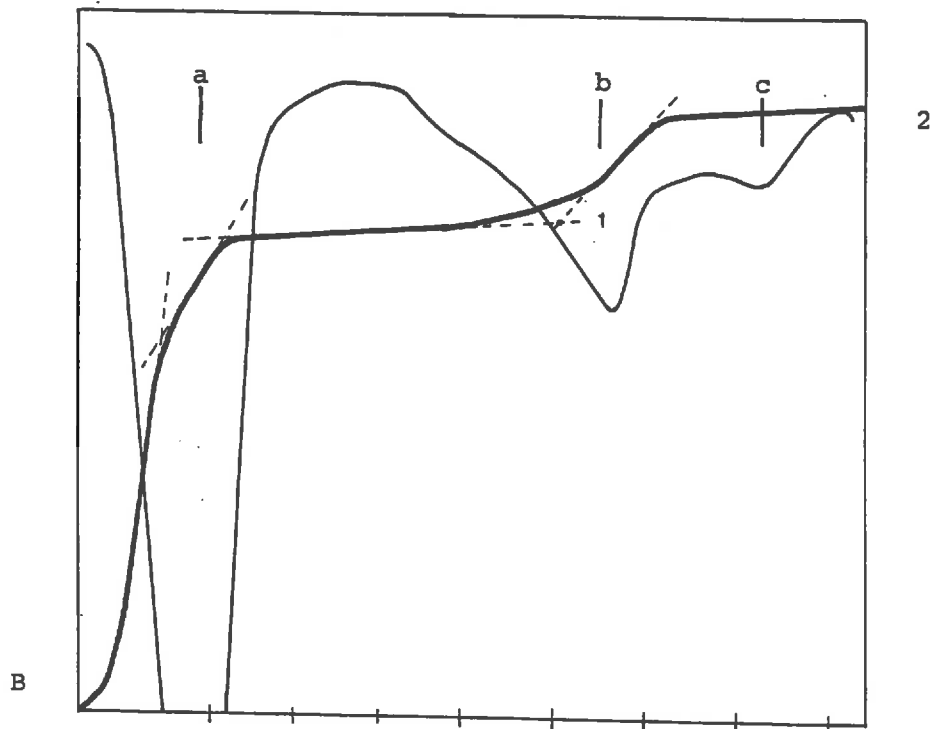
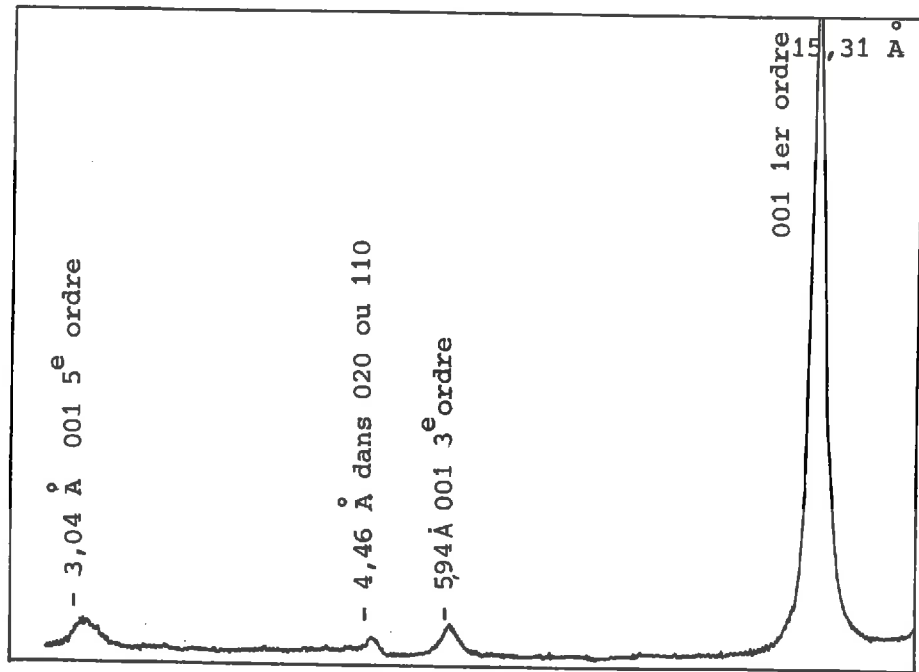
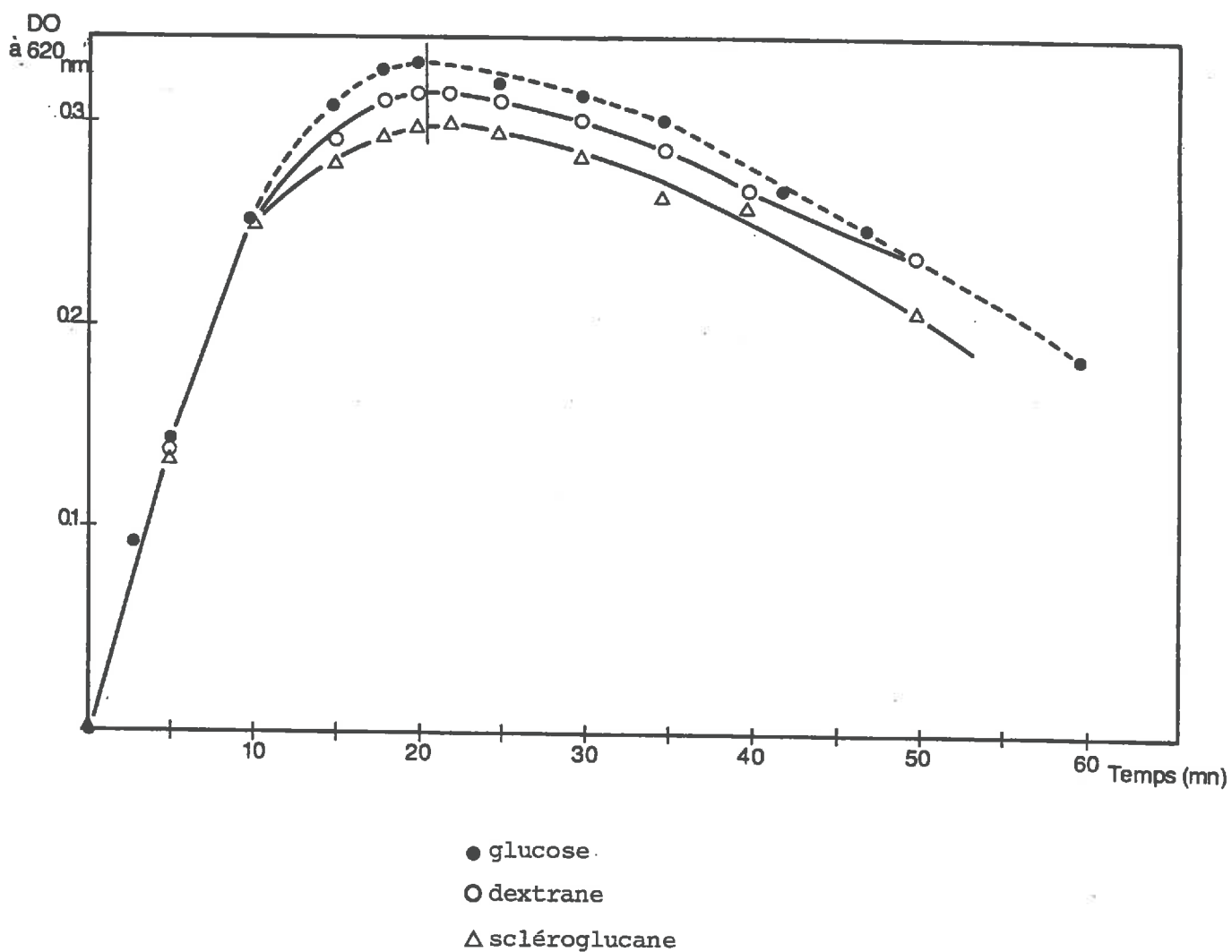


Figure 2 - Diagramme diffractométrique (A) et analyse thermique (B) de la montmorillonite du Wyoming Ca.

- A.T.G. 1 - Perte de poids 17 % deshydratation
 2 - Perte de poids 4,9 % deshydrolylation
- A.T.D. a - 98 % deshydroxylation (Al)
 b - 560° deshydroxylation (Al)
 c - deshydroxylation (Mg)

ANNEXE 2

CINETIQUE DE LA REACTION COLORIMETRIQUE DE DOSAGE
DES SUCRES PAR LA METHODE A L'ANTHRONE ($t^{\circ} = 80^{\circ}\text{C}$)



ANNEXE 3

REPRESENTATION DES ISOTHERMES PAR L'EQUATION DE LANGMUIR

Le formalisme de Langmuir décrit le phénomène d'adsorption lorsque

- l'adsorption est localisée : une particule est adsorbée en un site donné
- une seule particule occupe chaque site
- tous les sites ont la même énergie d'adsorption :
 - . la surface est homogène et il n'y a pas d'interactions latérales entre molécules adsorbées.

On peut alors écrire :

$$\frac{N}{NS} = \frac{b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{où } C_{eq} = \text{concentration à l'équilibre (mg/ml)}$$

$N = \text{quantité adsorbée (mg/g)}$
 $NS = \text{quantité limite adsorbée (mg/g)}$
 $b = \text{intensité d'adsorption.}$

L'adsorption est alors caractérisée par deux grandeurs : NS, la quantité maximale adsorbée et b qui traduit l'affinité du soluté pour le solide.

L'équation de Langmuir peut aussi s'écrire sous la forme

$$\frac{C_{eq}}{N} = \frac{1}{NSb} + \frac{C_{eq}}{NS} \quad \text{NS et b = constantes.}$$

Nous avons donc examiné si, pour nos points expérimentaux $\frac{C_{eq}}{N}$ croissait linéairement avec C_{eq} . Ces points expérimentaux vérifient effectivement l'équation de Langmuir (coefficients de corrélation supérieurs à 0,98).

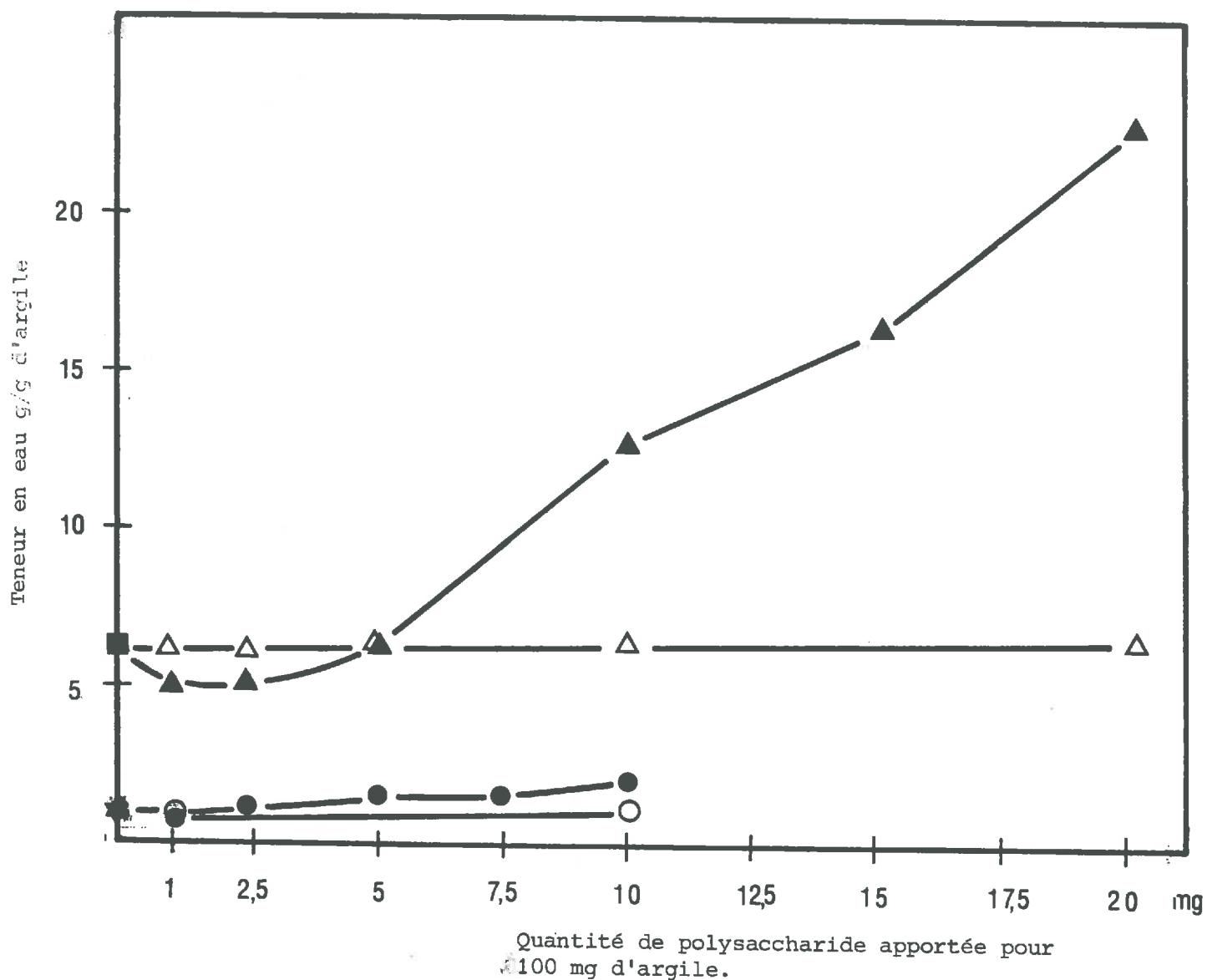
Nature du solide	Coordonnées de la $Ce/N = f(Ceq)$		Droite	NS mg/g	b
	Pente	Ordonnée à l'origine	Coefficient de corréla- tion		
Kaolinite	0,0223	0,00088	0,994	44,8	25,3
Montmorillonite Ca	0,0065	0,0003	0,981	153,8	21,6
Montmorillonite Na	0,0025	0,00009	0,998	400,0	27,7

*Corrélation de Langmuir pour les isothermes
d'adsorption du scléroglycane.*

ANNEXE 4.

TENEUR EN EAU DES CULOTS DE CENTRIFUGATION

(centrifugation à 12000 g/10 mn)



- Montmorillonite Ca témoin
- △ Montmorillonite Ca + dextrane
- ▲ Montmorillonite Ca + scléroglycane
- ★ Kaolinite témoin
- Kaolinite + dextrane
- Kaolinite + scléroglycane.

ANNEXE 5

REGROUPEMENT DES PAROIS DE PORES DANS LA MONTMORILLONITE Ca
AU COURS DE LA DESSICCATION

Le retrait latéral dans la montmorillonite est négligeable jusqu'à pF 4 : on peut donc assimiler le retrait global à la diminution d'épaisseur. Sur les photographies de M.E.B. nous avons fait des comptages des parois de pores selon la perpendiculaire à l'orientation générale. En tenant compte des variations de volume entre chaque pF, on peut alors comparer des échantillons pour un même volume de solide. On constate alors que le nombre de parois de pores mesurées à pF 3 ou 4 est inférieur à celui que l'on devrait trouver : il y a donc regroupement des parois de pores.

	pF	Variation de hauteur entre les pF consécutifs	Nombre de parois théorique	Nombre de parois mesuré
Montmorillonite Ca scléroglycane	1,5		8,6	8,6
	3	x 0,24	8,6	3,3
	4	x 0,58	8,6	2,0
Montmorillonite Ca dextrane	1,5		6,0	6,0
	3	x 0,3	6,0	3,7
	4	x 0,6	6,0	2,0

Tableau - Nombre de parois de pores pour une hauteur₀ arbitraire d'échantillon à pF 1,5 ($8,5 \cdot 10^{-7}$ cm) au cours de la dessiccation. (Moyenne de 12 séries de comptages, écart type 1).