

# STABILISATION DE LA TERRE AVEC DES MOLÉCULES NATURELLES

## AUTEURS

**Aurélié VISSAC**

**Laetitia FONTAINE**

**Romain ANGER**

amàco-Les Grands Ateliers/CRAterre/AE&CC/ENSA Grenoble, France

**Ann BOURGÈS**

LRMH, France

**David GANDREAU**

CRAterre/AE&CC/ENSA Grenoble, France

## RÉSUMÉ

Afin de mieux appréhender les interactions physico-chimiques entre la fraction argileuse de la terre et les molécules naturelles d'origine animale ou végétale utilisées pour stabiliser le matériau terre, une revue de la littérature s'attache dans un premier temps à décrire les colloïdes minéraux présents dans les terres à bâtir et à résumer leurs propriétés de surface. Les propriétés colloïdales de ces particules minérales sont gouvernées par les charges négatives permanentes des argiles et les charges variables des oxydes, changeant avec le pH, charges variables qui sont également présentes sur les bords des plaquettes d'argile. La manière dont ces propriétés de surfaces influencent leur interaction avec des molécules organiques électriquement chargées est illustrée avec le cas du système triple kaolinite (argile)/hématite (oxyde de fer)/amidon anionique (biopolymère). Le pH, la force ionique et la présence de cations multivalents modifient profondément ces interactions. L'importance de la composition chimique de la solution est également illustrée avec une recette traditionnelle de stabilisation de la terre avec des tanins, pour laquelle la présence de fer en solution semble jouer un rôle prépondérant. Dans un deuxième temps, des protocoles d'essais pour vérifier les performances d'enduits en terre stabilisés et leur compatibilité avec les supports sont proposés.

## INTRODUCTION

Des adjuvants d'origine animale ou végétale sont fréquemment utilisés pour réduire la sensibilité à l'eau et augmenter la durabilité des enduits en terre. Un inventaire de ces recettes traditionnelles (Vissac et al., 2012) montre la diversité des molécules impliquées : polysaccharides (amidon de la colle de farine, cellulose, alginate de la colle d'algue, etc.), lipides (huiles, graisses et cires), protéines (caséine du lait, albumine du blanc d'œuf, collagène de la colle de peau), et petites molécules telles que les tanins. Dans un premier temps, un état de l'art du « bestiaire » des colloïdes minéraux présents dans les terres à bâtir à côté des argiles a été réalisé. Les propriétés de taille, de forme, de surface de ces particules minérales et leur occurrence dans la nature ont été documentées. Dans un deuxième temps, une revue de la littérature a été réalisée sur six types de molécules naturelles : la cellulose, l'amidon, la caséine, l'albumine, l'huile de lin et les tanins. Enfin, les données existantes dans la littérature sur les

interactions entre ces colloïdes minéraux du sol et ces molécules naturelles ont été documentées. Un rapport détaillé de cette revue de la littérature est disponible en libre accès ([http://craterre.org/data/download/20130927\\_paterre\\_pnrcc\\_rapport\\_final.pdf](http://craterre.org/data/download/20130927_paterre_pnrcc_rapport_final.pdf)). L'extrait de la littérature présenté ici s'appuie sur deux cas concrets, le système triple kaolinite/hématite/amidon, étudié par l'industrie des minerais de fer, ainsi que la stabilisation de la terre à l'aide de tanin. Il s'agit de mettre en évidence la manière dont la charge variable des oxydes et des bords des plaquettes d'argile conditionne les interactions avec les molécules chargées négativement, interactions qui dépendent également du pH, de la force ionique et de la présence de cations multivalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Enfin un protocole d'essais est proposé pour vérifier les performances des enduits stabilisés et leur compatibilité avec le support.

## 1. REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES INTERACTIONS ARGILE-BIO-POLYMÈRE

### 1.1. QU'EST-CE QUE « L'ARGILE » DANS LE MATÉRIAU TERRE ?

La fraction colloïdale du matériau terre (Anger, 2011), communément appelée « argile », ne contient pas que des argiles, au sens minéralogique, et celles-ci ne sont pas toutes présentes, ou du moins fréquentes, dans les sols. Une analyse de la littérature de la science des sols (Legros, 2007 ; DeBoodt et al., 1990 ; Tardy, 1993 ; Yu, 1997) a permis d'identifier les colloïdes minéraux les plus couramment cités par les spécialistes des sols (fig. 1) susceptibles d'être présents dans les terres à bâtir, et donc d'interagir avec les stabilisants d'origine animale ou végétale. Selon les grands types de sols, certaines associations de ces différents colloïdes minéraux sont observées. Ainsi dans les sols rouges et jaunes des zones tropicales appelés ferralsols (Tardy, 1993), la fraction argileuse est composée d'une argile, la kaolinite, de deux oxydes de fer, l'hématite et la goéthite, et d'un oxyde d'aluminium appelé gibbsite. Dans les sols arides et salés des régions chaudes et désertiques, la palygorskite (Verrecchia et Le Coustumer, 1996) est fréquemment présente et associée à d'autres minéraux argileux. Dans les sols gonflants (vertisols), qui ne sont habituellement pas utilisés pour construire en terre, les smectites prédominent. Les minéraux argileux dans ces gleysols sont beaucoup moins bien décrits par la littérature. Pour les sols « aérés » des sols tempérés, les situations sont beaucoup plus complexes et variées. Cependant, pour les oxydes de fer, le minéral le plus représenté semble la goéthite. Il est associé à un mélange de minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite, la chlorite et des interstratifiés de différentes natures.

### 1.2. DISTINCTION ENTRE ARGILES ET OXYDES : CHARGE VARIABLE ET CHARGE PERMANENTE

Il ressort de cet inventaire que les oxydes accompagnent fréquemment les argiles dans la fraction colloïdale des sols et qu'ils ne peuvent être négligés dans la compréhension de la stabilisation avec des molécules organiques. Par exemple dans les ferralsols, les oxydes de fer sont présents en grande proportion et sont plus petits que la kaolinite, de sorte qu'ils recouvrent fréquemment cette argile et imposent au système leurs propriétés colloïdales (Tardy, 1993). La grande distinction entre les propriétés de surface des argiles et des oxydes tient au fait que les premières présentent une charge permanente négative et que les deuxièmes possèdent une charge variable avec le pH (positive à bas pH, négative à pH élevé) qui s'annule à un pH qualifié de point isoélectrique (PIE) ou point de charge nulle (PCN), différent selon l'oxyde considéré (Parks et de Bruyn, 1962 ; Hiemstra et al., 1989). Ainsi les sols très riches en oxydes, comme les ferralsols ou les andosols, sont qualifiés désormais de sols à charge variable (Yu, 1997), tandis que les sols communs des régions tempérées sont globalement gouvernés par la charge négative permanente des argiles. La notion de charge variable est d'autant plus importante que les argiles possèdent elles-mêmes des surfaces à charge variable « de type oxyde » : les grandes faces basales des argiles portent une charge négative permanente, mais les bords des plaquettes d'argile portent au contraire une charge variable. Il est évident dans ces conditions qu'une variation du pH entraîne une variation de la charge variable des oxydes et des bords des plaquettes d'argile, qui a des conséquences profondes sur les interactions des molécules d'origine animale ou végétale chargées avec les argiles et les oxydes.

### 1.3. INFLUENCES DES CHARGES ÉLECTRIQUES SUR L'INTERACTION ARGILES, OXYDES ET BIOPOLYMÈRES CHARGÉS

Dans l'industrie des minéraux de fer, la séparation de l'hématite et de la kaolinite fait intervenir l'amidon, biopolymère fréquemment utilisé dans la construction en terre (colle de farine). Ce processus de séparation tire profit d'une adhésion spécifique de l'amylose et l'amylopectine sur l'hématite, dans des conditions où ces molécules ne sont pas adsorbées par la kaolinite (Ma et Bruckard 2010, Ma 2010). Cette floculation sélective ne peut être réussie que si le pH et la force ionique de la solution sont maîtrisés, sans quoi les molécules adhèrent indifféremment sur les argiles et les oxydes. Les molécules d'amidon, naturellement neutres, sont transformées par ajout de soude caustique en molécules chargées négativement. A pH 10,5, la kaolinite est entièrement chargée négativement et les molécules anioniques d'amidon ne sont pas adsorbées par l'argile (Ma et Bruckard 2010). Mais à mesure que le pH est abaissé (pH 9 et pH 7), les charges variables de la kaolinite deviennent positives et l'adsorption de l'amidon négatif sur l'argile a lieu. D'autre part, à pH 10,5, l'adsorption des molécules négatives sur l'argile négative s'opère malgré tout lorsque la force ionique est augmentée, par simple ajout de sel (NaCl). Cette adsorption est encore plus importante en présence de cations (Ma 2010) multivalents (CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> par exemple). Pour les enduits en terre stabilisée par des biopolymères chargés négativement, ces résultats de la littérature permettent d'imaginer la profonde

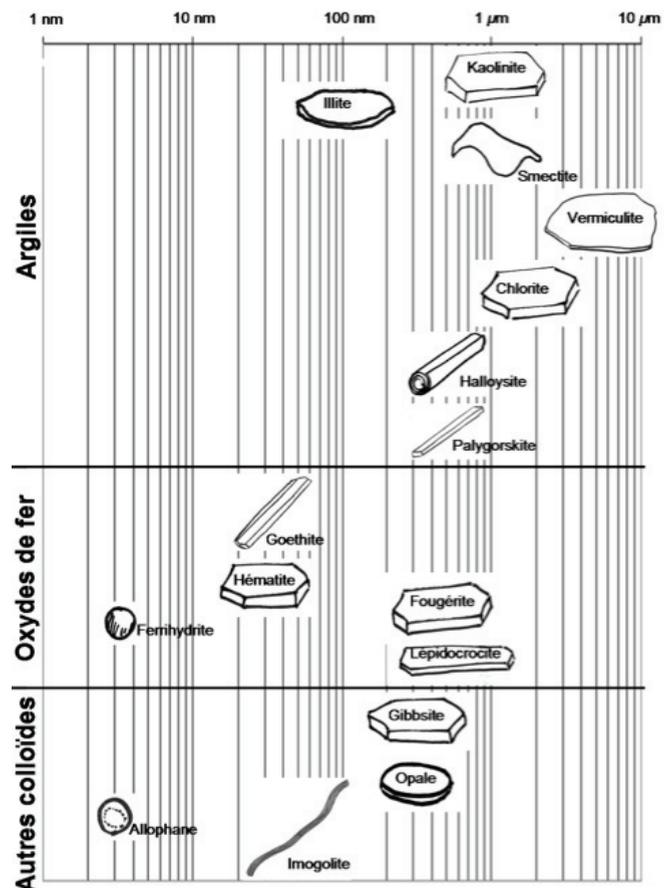


Fig.1 Colloïdes minéraux présents dans les terres d'après les spécialistes des sols, image : Romain Anger - CRAterre-ENSAG



Fig. 2 Cosses d'acacia riches en tanins, photo : Hugo Houben/CRAterre-ENSAG



Fig. 3 Pierres de limonite riches en oxydes de fer, photo : Hugo Houben/CRAterre-ENSAG

influence de la composition chimique de l'eau sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et de sensibilité à l'eau des matériaux stabilisés. Ces pistes de réflexion peuvent être élargies à d'autres polymères que l'amidon anionique, comme l'alginate, molécule naturellement chargée négativement présente dans la colle d'algue par exemple. Cela permet d'imaginer des méthodes spécifiques d'amélioration des recettes traditionnelles de stabilisation. Par exemple, dans le cas du mélange d'une terre ne contenant pas d'oxydes de fer avec un biopolymère chargé négativement à pH basique, les argiles et le biopolymère seraient dispersées pendant la mise en œuvre favorisant une meilleure cohésion du liant sec (Moevus et al., 2015). Après séchage, l'adhésion et la floculation entre molécules et argiles pourraient être provoquées par immersion de l'échantillon (ou imprégnation d'un enduit) dans une solution de sel multivalent ( $\text{CaCl}_2$ , solution de métal trivalent, etc.) : la cohésion du matériau et son insensibilité à l'eau serait sans doute encore améliorés.

#### 1.4. RÔLE DU FER DANS LA STABILISATION DE LA TERRE AVEC DES TANINS

La composition chimique de l'eau, et la présence de cations multivalents en particulier, est également cruciale dans le cas de la stabilisation avec des tanins. Dans un document de 1979 (Houben, 1979), à une époque où la disparition des savoirs était moins importante qu'aujourd'hui, Hugo Houben relate son observation d'une recette traditionnelle à base de tanins pour consolider des enduits en terre au Burkina-Faso. Des cosses d'acacias (fig. 2), riches en tanins, sont placées dans une marmite remplie d'eau et chauffées. Des pierres de limonites (fig. 3), riches en oxydes de fer, sont également ajoutées (cet ingrédient essentiel est absent de la plupart des recettes observées aujourd'hui au Burkina-Faso).

Selon le maçon qui prépare la recette, ce sont ces pierres, qui « donnent leur force à l'enduit ». Ce qui apparaît au premier abord comme une croyance animiste, issue d'un savoir oral transmis depuis des générations, basé sur l'observation, rejoint le raisonnement scientifique de manière troublante. Au niveau des quantités, le maçon utilise un seau rempli de cosses, les quelques pierres de limonites visibles dans le chapeau de paille (fig. 2) et quatre seaux d'eau. L'ensemble chauffé pendant 2 heures (fig. 4). Le liquide obtenu est noir foncé et opaque, clairement différent du liquide ocre brun translucide lorsque les pierres de limonites sont absentes de la recette. Le liquide est mélangé à la terre amendée de paille. La fig. 5 montre 3 enduits qui viennent d'être étalés sur un mur d'adobes, de gauche à

droite : l'enduit stabilisé avec les cosses d'acacia et les pierres de limonites, un autre enduit stabilisé avec du jus de bananier, un troisième enduit stabilisé avec du beurre de karité. La couleur noire foncée de l'enduit de gauche est clairement visible.

Cette couleur noire est caractéristique de la formation de tannate de fer : elle indique que les molécules de tanin ont réagi avec du fer ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) issu des pierres de limonites et passées en solution. Neuf ans plus tard, Thierry Joffroy revient sur le site d'observation de Hugo Houben. Le toit de la case a disparu depuis 5 ans, laissant



Fig. 4 Préparation du liquide noir : eau, cosses d'acacia et pierres de limonite, photo : Hugo Houben/CRAterre-ENSAG



Fig. 5 À gauche, enduit noir foncé terre/cosses d'acacia (tanin)/limonite (fer), photo : Hugo Houben/CRAterre-ENSAG



Fig. 6 Au centre, l'enduit terre/tanin/fer a résisté pendant 5 ans à la pluie, photo : Thierry Joffroy/CRAterre-ENSAG

les enduits en terre directement exposés aux intempéries pendant toutes ces années (fig. 6). L'enduit stabilisé à l'aide des cosses d'acacia et les pierres de limonites est toujours là (au centre), tandis que les autres enduits ont disparu (terre et jus de banane à droite), laissant les briques de terre apparentes et soumises à l'érosion.

Le tannate de fer semble ainsi conférer une durabilité exceptionnellement longue aux enduits en terre, même sans protection malgré les saisons des pluies successives. Ce composé noir est utilisé dans de nombreuses applications artisanales et industrielles :

- encre métallurgique (Kolar et al., 2006) : cette encre noire, fabriquée à partir de sels métalliques (sulfate de fer) et de tanins d'origine végétale (noix de galle), est la plus utilisée en Europe entre les XII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles
- convertisseurs de rouille (Rahim et Kassim, 2008) : l'acide tannique est utilisé comme agent anti-corrosion de l'acier. Il réagit avec la rouille (oxydes de fer) pour former un film protecteur noir de tannate de fer
- bogolans (Blanchart et al., 2010) : ces textiles en coton, traditionnels du Mali sont teints à l'aide de feuilles riches en tanins et d'une terre contenant à la fois des argiles et des oxydes de fer. Des

recherches récentes montrent que la couleur noire de ces textiles est liée à la formation de tannate de fer.

En résumé, bien que les mécanismes d'adhésion entre le tannate de fer et les colloïdes minéraux du sol et le rôle de leurs charges de surface respectives ne sont pas décrites dans la littérature, le fer en solution joue un rôle essentiel dans la stabilisation de la terre avec des tanins. Un simple « jus de clou », ou une autre solution de fer, améliorerait sans doute de manière significative la cohésion et la sensibilité d'un enduit de terre amendée de tanin.

Ces quelques exemples issus de la littérature mettent en exergue le fait que pour les molécules végétales ou animales chargées, la composition chimique de l'eau joue un rôle prépondérant dans les interactions avec les argiles et les oxydes. Une perspective de recherche est donc d'étudier l'influence du pH, de la force ionique ou de cations multivalents sur les caractéristiques mécaniques et sur la sensibilité à l'eau des terres stabilisées avec des molécules chargées négativement.

	Méthodes	Labo	In Situ	Appréciation
Ouvrabilité	Pénétration (mm)	X	X	☹☹
	Étalement (%)	X	X	☹☹
Efficacité	Contact à l'éponge	X	X	☹☹☹☹
	Absorption d'une microgoutte	X		☹☹
	Angle de contact	X		☹
	Résistance à l'abrasion (brosse métallique et scotch)	X	X	☹☹☹
	MEB	X		☹
Compatibilité	Porosimétrie mercure	X		☹☹
	Perméabilité à la vapeur d'eau	X		☹☹
	Module élastique	X		☹☹☹
	Retrait	X	X	☹
Durabilité	Dilatation hygrique	X		☹☹
	Wedge Splitting	X		☹
	Exposition naturelle	X	X	☹☹☹
	Contact à l'éponge	X	X	☹☹☹
	Rugosimétrie	X		☹☹
	IRTF	X		☹☹

Fig. 7 Méthodes d'évaluation qualifiées de non discriminantes (☹) à très discriminantes et indispensables à l'évaluation (☹☹☹☹)

## 2. PROTOCOLE D'ÉVALUATION DES PERFORMANCES DES ENDUITS STABILISÉS

Le travail du LRMH a consisté à établir un protocole d'évaluation des surfaces en terre stabilisée avec un biopolymère et à identifier, par là même, les méthodes les plus discriminantes pour cette évaluation. Pour avoir une vue générale de l'évaluation d'une surface en terre, il ne suffit pas de passer à travers le crible des analyses, mais il est nécessaire d'avoir une approche généraliste sur la démarche d'évaluation. Ainsi, l'ensemble des propriétés a été disséminé à travers quatre axes de recherche qui dessinent le protocole final d'évaluation, à savoir les propriétés définissant l'ouvrabilité, l'efficacité, la compatibilité et enfin la durabilité de ces surfaces en terre modifiées. Il s'agit donc de déterminer, à travers le protocole :

- les modifications rhéologiques du matériau et son ouvrabilité à l'application ;
- les réponses à des critères d'efficacité, comme l'optimisation de la résistance à la pénétration d'eau de pluie ou à l'abrasion ;
- les compatibilités avec son matériau support d'origine, permettant notamment une « respiration » du matériau et des propriétés mécaniques similaires ;
- une réelle optimisation de la durabilité du support qu'elles protègent face à un environnement naturel agressif.

Chacun de ces axes comporte au minimum une méthode d'évaluation qui s'est montrée très discriminante (fig. 7) à travers l'étude et qui peut être jugée comme essentielle au processus d'évaluation.

## CONCLUSION

La fraction argileuse du matériau terre, outre les argiles, contient de nombreux colloïdes minéraux tels que les oxydes de fer, d'aluminium et de silicium. Ces oxydes ne peuvent être négligés dans la compréhension des mécanismes de stabilisation de la terre à l'aide de molécules d'origine animale ou végétale, car ils sont généralement de plus petite taille que les argiles et peuvent parfois imposer leurs propriétés colloïdales au système. Les oxydes, tout comme les bords des plaquettes d'argile, portent des charges variables avec le pH. Ces charges s'annulent à un pH qualifié de Point de Charge Nulle, sont positives au-dessous de ce pH et négatives au-dessus. L'interaction entre les oxydes, les bords des plaquettes d'argile et les polymères chargés négativement, tels que l'amidon anionique, dépend ainsi fortement du pH. A pH basique par exemple, la kaolinite et l'amidon anionique, tous deux négatifs, se repoussent. A ce pH, ils peuvent néanmoins s'attirer si la force ionique augmente ou en présence de cations multivalents. Cela illustre l'influence de la composition chimique de l'eau sur la stabilisation de la terre avec des molécules naturelles électriquement chargées. La présence de cations multivalents dans la solution a également beaucoup d'importance dans le cas de la stabilisation de la terre avec des tanins, où la présence de fer conduit à la formation d'un composé noir de tannate de fer, qui donne une forte coloration noire ainsi qu'une grande durabilité à l'enduit stabilisé.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelmoula, M., Trolard, F., Bourrié, G., Génin, J.-M.R. (1998). Evidence of the Fe(II)-Fe(III) green rust 'fourgerite' mineral occurrence in a hydromorphic soil and its transformation with depth. Dans *Hyperfine Interactions*, 112, 235-238.
- Anger, R. (2011). *Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction*, Thèse dirigée par Olagnon, C., et Houben, H., INSA de Lyon.
- Blanchart, P., Dembelé, A., Dembelé, C., Pléa, M., Bergström, L., Granet, R., Sol, V., Gloaguen, V., Degot, M., Krausz, P. (2010). Mechanism of traditional Bogolan dyeing technique with clay on cotton fabric. Dans *Applied Clay Science* 50, 455-460.
- DeBoodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A. (1990). *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, pp. 598.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H. (1989). Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. Dans *J. Colloid Interface Sci.* 133, 91.
- Houben, H. (1996). *Recherche sur la stabilisation des enduits (et mortiers) avec du jus d'acacia*. Reportage photographique sur une expérimentation empirique menée à Kamboincé (30kms de Ouagadougou) au Burkina Faso en 1979 par Hugo Houben. CRAterre-ENSAG.
- Kolar, J., Štolfa, A., Strlič, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., Simčič, J., Reissland, B. (2006) Historical iron gall ink containing documents – Properties affecting their condition. Dans *Analytica Chimica Acta*, Volume 555, Issue 1, 5, pp. 167-174.
- Legros J.P. (2007). *Les Grands Sols du Monde*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 574 p.
- Ma, X. (2010). Role of hydrolyzable metal cations in starch-kaolinite interactions. Dans *International Journal of Mineral Processing*, Volume 97, Issues 1-4, pp. 100-103.
- Ma, X., Bruckard, W.J. (2010). The effect of pH and ionic strength on starch-kaolinite interactions. Dans *International Journal of Mineral Processing*, Volume 94, Issues 3-4, 28, pp. 111-114.
- Moevus, M., Jorand, Y., Olagnon, C., Maximilien, S., Anger, R., Fontaine, L., Arnaud, L. (2015) Earthen construction: an increase of the mechanical strength by optimizing the dispersion of the binder phase. Dans *Materials and Structures*, pp 1-14.
- Parks, G.A., de Bruyn, P.L. (1962). The zero point of charge of oxides. Dans *J. Phys. Chem.*, 66, 967-973.
- Rahim, A. A., Kassim, J. (2008) Recent Development of Vegetal Tanins in Corrosion Protection of Iron and Steel. Dans *Recent Patents on Materials Science*, 1, 223-231
- Tardy, Y. (1993). *Pétrologie des Latérites et des Sols Tropicaux*. Masson, 460 p.
- Verrecchia, E.P., Le Coustumer, M.-N. (1996). Occurrence and Genesis of Palygorskite and Associated Clay Minerals in a Pleistocene Calcrete Complex, Sde Boqer, Negev Desert, Israel. Dans *Clay Minerals* 31, 183-202
- Vissac, A., Colas, E., Fontaine, F., Bourges, A., Joffroy, T., Gandreau, D., Anger, R. (2012). Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale et végétale. Interactions argiles/biopolymères (projet PaTerre+). In : *Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel*, Paris.
- Yu, T.R. (1997). *Chemistry of Variable Charge Soils*. Oxford University Press, Oxford New York, p. 505.