

# Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angles de contact : revue bibliographique

Claire JOUANY (1)

Claire CHENU (2)

Pierre CHASSIN (3)

## RÉSUMÉ

Cet article passe en revue les différentes méthodes qui sont disponibles pour apprécier la mouillabilité des sols. Le comportement en réhumectation, la stabilité de la structure, la résistance à l'érosion sont des propriétés du sol qui dépendent de la mouillabilité. Les méthodes passées en revue présentent différents degrés de complexité selon les paramètres qui sont déterminés.

Les tests qui permettent de vérifier s'il y a mouillage d'un solide par un liquide sont présentés: temps de pénétration d'une goutte d'eau, tension de surface critique, molarité de la goutte d'éthanol. Les méthodes indirectes qui permettent d'obtenir un angle de contact solide-liquide sont passées en revue: hauteur et vitesse de remontée capillaire, tension de mouillage. Enfin les méthodes de la goutte posée qui permettent de calculer l'énergie de surface  $\gamma_S$  à partir de la mesure directe de l'angle de contact solide-liquide sont développées. Des exemples d'application de ces méthodes en Science du Sol sont donnés. Ainsi, le caractère hydrophile-hydrophobe des matériaux du sol est contrôlé principalement par la matière organique et les phases amorphes d'oxydes et hydroxydes de Fe et Al.

**MOTS-CLÉS** : angle de contact - énergie de surface - matière organique - mouillabilité - test de mouillage.

## WETTABILITY OF SOIL CONSTITUENTS FROM ANGLE MEASUREMENTS : BIBLIOGRAPHICAL REVIEW

*This paper reviews the different methods available in order to evaluate the wettability of soil constituents. Aggregate stability, behaviour upon rehydration, strength against erosion are soil properties for which wettability plays an important part. The methods present various levels of complexity according to which parameters are measured.*

*Different methods are presented, which test whether or not a liquid phase wets a solid one: water drop penetration time (WDPT), critical surface tension, molarity of ethanol droplet (MED). Indirect methods which make it possible to obtain a solid-liquid contact angle are reviewed: height and rate of capillary rise, wetting tension. The sessile drop methods, which make it possible to calculate the surface energy from the solid-liquid contact angle value are developed as well (Fig. 1 and Fig. 4). The influence of variable roughness on the contact angle is shown (Fig. 2). We note that advancing*

(1) INRA, Station d'Agronomie, Chemin de Borde-Rouge, 31326 Castanet-Tolosan .

(2) INRA, Station de Science du Sol, Route de Saint-Cyr, 78026 Versailles Cedex .

(3) INRA, Station d'Agronomie, BP 131, 33140 Pont de la Maye .

*contact angle privileges hydrophobic surfaces whereas receding contact angle privileges hydrophilic ones (Fig. 3). Several examples are given for applications of these methods to evaluate the hydrophilic-hydrophobic character of soil constituents (organic matter, amorphous Fe and Al oxides and hydroxides...). The advantage of determining the polar and dispersive components of the surface energy is emphasized.*

**KEY-WORDS** : contact angle - organic matter - surface energy - wettability - wetting test .

## INTRODUCTION

Pour une surface et un liquide stables donnés, la mouillabilité est l'aptitude du liquide à s'étaler sur la surface. Dans le cas de l'eau, si la surface est recouverte par le liquide, elle est dite hydrophile, dans le cas contraire la surface est hydrophobe.

L'importance des phénomènes de mouillabilité sur les propriétés physiques des sols est largement reconnue. De nombreuses études ont montré la relation étroite qui existe entre la stabilité de la structure et le caractère hydrophobe des constituants organiques ; en effet, une diminution de la mouillabilité des agrégats réduit leur vitesse de réhumectation, donc leur dégradation par éclatement (HENIN 1938 ; CONCARET, 1967 ; CHASSIN, 1979 ; LE BISSONNAIS, 1989 ; SULLIVAN, 1990). D'autres travaux ont essayé de relier ce caractère hydrophobe stabilisateur à une fraction particulière de la matière organique : acides humiques (TSCHAPEK *et al.*, 1973 ; GIOVANNINI *et al.*, 1983 ; JOUANY et CHASSIN, 1987 ; JOUANY, 1991), lipides (MA'SHUM *et al.*, 1988), polysaccharides (CHENU *et al.* 1985), fractions aliphatiques (CAPRIEL *et al.*, 1990).

L'évolution du caractère hydrophobe-hydrophile des sols a été étudiée en relation avec différentes pratiques culturales : effet d'un système cultural donné (MCGHIE et POSNER, 1981), nature de la végétation (DEKKER et JONGERIUS, 1990), épandage de résidus organiques (GUICHET, 1987), utilisation de conditionneurs de sol (FINK, 1970 ; HARTMANN *et al.*, 1976), etc. Plusieurs auteurs se sont intéressés aux modifications de mouillabilité en relation avec certains traitements : séchage (VAN DIJK et BOEKEL, 1965 ; VALAT *et al.*, 1991), lyophilisation (MA'SHUM et FARMER, 1985), augmentation de température (GIOVANNINI et LUCCHESI, 1984). Enfin, l'hydrophobation induite par des revêtements organiques à la surface de certains horizons de sols sableux peut expliquer des phénomènes de ruissellement et d'érosion (DEKKER et JONGERIUS, 1990).

A l'origine, les différentes méthodes d'étude de la mouillabilité ont été développées en physico-chimie des surfaces. Une revue exhaustive de ces méthodes est présentée par NEUMANN et GOOD (1979). L'objet de la présente publication est de passer en revue les méthodes qui peuvent être utilisées pour estimer la mouillabilité des constituants du sol ; il peut s'agir soit de tests, soit de mesures indirectes ou directes de l'angle de contact solide-liquide, ou bien encore de la détermination de l'énergie de surface d'argiles pures. Nous n'aborderons pas ici les approches moléculaires qui permettent d'évaluer l'affinité adsorbat/adsorbant (isothermes d'adsorption, microcalorimétrie) ou les techniques de chromatographie inverse qui permettent aussi la détermination des composantes de l'énergie de surface.

Il faut enfin mentionner que lors des mesures des angles de contact, la mouillabilité est évaluée à travers des lois de comportement sensibles aux caractéristiques texturales, en particulier pour ce qui concerne les méthodes dynamiques.

Nous rappelons au préalable les différents concepts qui sont utilisés pour décrire les interfaces dans un système solide-liquide-vapeur.

## I. INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

### 1. Angle de contact

Bien qu'elle soit abusive, l'utilisation de la notion d'angle de contact qui est une caractéristique de surfaces infinies, est intéressante dans l'étude de solides divisés. Lorsqu'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, on obtient une configuration particulière de la calotte qui reflète les interactions qui existent entre le liquide et le solide (Figure 1). L'équation de Young décrit ce système, à l'équilibre :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \Pi_e = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_{SL/V} \quad (1)$$

où  $\gamma_{SV}$  représente l'énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide,  $\gamma_S$  l'énergie de surface du solide nu,  $\Pi_e$  la pression d'étalement résultant de l'adsorption de vapeur du liquide à la surface du solide,  $\gamma_{SL}$  l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide,  $\gamma_{LV}$  l'énergie de surface du liquide, et  $\Theta_{SL/V}$  l'angle de contact solide-liquide-vapeur.

### 2. Mouillabilité

La mouillabilité d'un solide par un liquide a fait l'objet d'une mise au point par LAVIELLE (1989). Un solide est mouillé par un liquide lorsque l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide  $W_{SL}$  est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide,  $W_{LL}$ , où :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

et :

$$W_{LL} = 2 \gamma_L \quad (3)$$

Cette inégalité est vérifiée lorsque la pression d'étalement à la surface du solide est nulle.

On définit le coefficient d'étalement  $S_e$  qui traduit l'aptitude du liquide à mouiller le solide par la relation :

$$S_e = W_{SL} - W_{LL} \quad (4)$$

A partir du modèle de Young et en combinant (1), (2) et (3) on arrive pour le coefficient d'étalement  $S_e$  aux expressions suivantes :

$$S_e = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5)$$

$$S_e = \Pi_e - \gamma_{LV} (1 - \cos \Theta_{SL/V}) \quad (6)$$

Un liquide donné sera d'autant plus apte à mouiller un solide que  $S_e$  sera positif, donc que :

- l'énergie de surface du solide dans le vide  $\gamma_S$  sera élevée,

- la pression d'étalement  $\Pi_c$  sera élevée,
- l'énergie de surface du liquide  $\gamma_{LV}$  sera faible,
- l'angle de contact  $\Theta_{SL/V}$  sera faible.

En conséquence, la mouillabilité d'une surface peut être appréciée de différentes manières :

- par des tests simples permettant d'avoir une idée du coefficient d'étalement, on vérifie l'inégalité  $W_{SL} > W_{LL}$ ,
- par la détermination expérimentale de l'angle de contact  $\Theta_{SL/V}$ ,
- par le calcul de l'énergie de surface du solide  $\gamma_S$  à partir de mesures d'angles de contact.

## II. DETERMINATION EXPERIMENTALE

### 1. Tests simples de mouillabilité

Ces tests sont utilisés pour estimer le caractère hydrophobe de sols en relation avec les pratiques culturales, la végétation... (MACGHIE et POSNER 1981). Les informations obtenues permettent de déterminer de façon qualitative le caractère hydrophile ou hydrophobe et d'établir un classement relatif (KING, 1981).

La plupart de ces tests sont passés en revue par KING (1981); ce sont des techniques rapides et faciles à mettre en œuvre sur le terrain ou au laboratoire. Leur application est cependant limitée à la comparaison de sols de texture similaire. BOND et HAMMOND (1970) ont noté l'effet de l'hétérogénéité de la surface sur la mouillabilité (taille et géométrie des pores, rugosité).

Le test du temps de pénétration d'une goutte d'eau (water drop penetration time ou W.D.P.T.) consiste à mesurer le temps nécessaire à une goutte d'eau, d'un calibre donné, pour s'infiltrer dans le sol (MCGHIE et POSNER, 1980). Le même principe est à l'origine du test de l'infiltromètre à petit anneau (small ring infiltrometer ou S.R.I.) qui permet de mesurer la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol (KING, 1981) et du test de l'appareil de Enslin (GRELEWICZ et PLICHTA, 1985). Dans tous les cas, la vitesse d'infiltration de l'eau sera d'autant plus faible que le caractère hydrophobe des surfaces sera marqué. Au delà d'une certaine valeur de l'angle de contact ( $\Theta > 90^\circ$ ), il n'est plus possible de distinguer le degré d'hydrophobie des surfaces; l'eau ne s'infiltrera plus dans le massif poreux.

WATSON et LETEY (1970) appliquent à des sols la méthode de la tension de surface critique développée par ZISMAN (1964) faisant appel à la mesure de l'angle de contact de liquides d'énergie de surface décroissante. La tension de surface critique correspond à la valeur de la tension superficielle du liquide qui mouille complètement le solide ( $\gamma_c$ ). C'est une propriété du solide.  $\gamma_c$  sera d'autant plus faible que le solide est hydrophobe. Ce test a été utilisé par SLABAUGH (1981) pour déterminer la mouillabilité de complexes montmorillonite-alkylammonium.

Le test de la molarité de la goutte d'éthanol (molarity of ethanol droplet ou M.E.D.) reprend ce principe ; il s'agit de déterminer jusqu'à quelle molarité une goutte de solution eau-éthanol reste au moins 10 secondes à la surface de l'échantillon. Le sol

sera d'autant plus hydrophobe que cette valeur sera élevée (KING, 1981). Contrairement aux précédents, ces tests permettent de distinguer différents degrés d'hydrophobie parmi les sols étudiés. Cette méthode présente un inconvénient lié à l'utilisation de mélanges d'eau et d'alcool, car il existe une adsorption spécifique de l'alcool à l'interface liquide-air et solide-liquide (CHASSIN, 1975). Ce risque d'erreur peut être éliminé par l'utilisation de liquides d'une même famille, des hydrocarbures par exemple.

## 2. Mesure indirecte de l'angle de contact solide-liquide

Les mesures de  $\Theta$  sont faites sur des cylindres remplis d'agrégats calibrés où la paroi du tube a été préalablement recouverte avec un matériau hydrophobant. Un angle de contact apparent solide-eau ( $\Theta_{SE/V}$ ) peut être déterminé à partir de la mesure de la hauteur de liquide dans le tube ou de la vitesse de remontée capillaire (LETEY *et al.*, 1962). Ces méthodes permettent de mesurer des angles de contact apparents compris entre 0 et 90°. Elles ne permettent donc pas de caractériser des solides présentant des surfaces nettement hydrophobes.

En utilisant cette méthode, on fait l'hypothèse que la géométrie des pores est constante dans tout le massif d'agrégat étudié et que leur taille est suffisamment faible pour que les ménisques puissent être considérés comme sphériques. D'après la loi de Laplace, on obtient à l'équilibre :

$$h = 2 \gamma_{LV} \cos \Theta / \rho g r \quad (7)$$

où  $h$  représente la hauteur de remontée capillaire qui est mesurée et  $r$  le rayon moyen des pores. On suppose aussi, dans ces expériences, que la géométrie des pores n'est pas affectée par l'humectation, ce qui n'est pas vrai dans le cas de sols très instables (LE SOUDER, 1990).

WATSON et LETEY (1970) déterminent ainsi l'angle de contact apparent de l'eau sur des colonnes d'agrégats de sols et de sable traités ou non par des matériaux hydrophobants; la hauteur de remontée est mesurée après un équilibre de 24 h. Le rayon moyen des pores  $r$  est obtenu en mesurant l'ascension capillaire avec un liquide dont l'angle de contact avec le solide est nul, généralement l'alcool. A la base de cette méthode, on suppose également que l'organisation au sein du massif d'agrégats reste identique au cours du mouillage et ceci quel que soit le liquide utilisé. HARTMANN *et al.* (1976) évaluent suivant cette méthode l'effet de traitements de conditionnement sur la mouillabilité.

La mesure de  $\Theta$  à partir de la vitesse de remontée capillaire utilise le même principe (EMERSON et BOND, 1963); on obtient la hauteur  $h$  en extrapolant à 0 la droite obtenue pour la vitesse de remontée capillaire en fonction de l'inverse de la hauteur du front de mouillage pendant les premières minutes de l'infiltration; ces auteurs utilisent du sable calciné pour obtenir la valeur de  $r$ . Cette méthode présente l'avantage de minimiser l'effet d'éventuelles modifications de la structure du sol au cours du mouillage.

Une méthode tensiométrique existe pour mesurer  $\Theta$ . Il s'agit de la méthode de WILHELMY (1863). Son principe consiste à enregistrer la force qui s'exerce au cours du mouillage sur une lame du solide étudié. Lors de la mesure de  $\Theta$  selon cette

méthode, la masse de l'échantillon doit rester constante tout au long de la mesure. Avec la méthode de Wilhelmy nous avons vérifié que cette condition n'était pas toujours remplie quand on utilise des briques d'argile compactée dans lesquelles de l'eau s'infiltrait au cours de la mesure. Au contraire, cette technique convient tout à fait pour caractériser des solides non poreux (BELLON-FONTAINE, 1986).

### 3. Mesure directe de l'angle de contact solide-liquide

Bien qu'elles soient plus complexes à mettre en œuvre que les précédentes, ces méthodes sont les plus développées. Elles trouvent des applications dans de nombreux domaines, en particulier dans l'étude des traitements de surface qui visent à modifier les propriétés d'adhésion physique ou biologique des matériaux ...

#### – Méthodes

A notre connaissance, toutes les valeurs d'angle de contact obtenues directement sur des constituants du sol, ont été obtenues par la méthode de la goutte posée. Il s'agit d'une mesure optique de  $\Theta$  qui est effectuée soit directement à partir du profil de la goutte (Figure 1), soit à partir de la mesure des dimensions géométriques : volume, hauteur et largeur (FINK, 1970 ; CHASSIN, 1979). La mesure de  $\Theta$  à l'avancée est préférable à celle au retrait car elle est moins sensible à l'hétérogénéité de la surface et présente une plus grande reproductibilité. Expérimentalement, l'angle à l'avancée correspond à la valeur maximum de  $\Theta$  mesurée quand on fait grossir la goutte de liquide au contact du solide avant que l'aire interfaciale n'augmente (LAVIELLE, 1989).

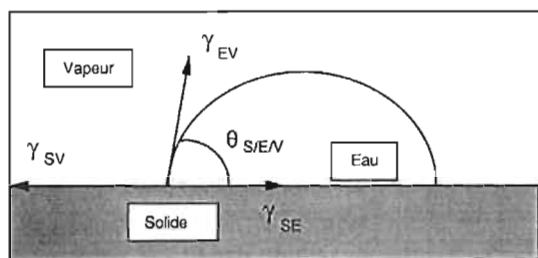


Figure 1 :

Modèle de Young dans un système solide-liquide-vapeur.

*Young's model in solid-liquid-vapor system.*

#### – Préparation des surfaces

De nombreuses causes d'hétérogénéité à la surface des solides sont à l'origine d'erreurs dans la mesure de  $\Theta$  (GOOD, 1979 ; BUSSCHER *et al.*, 1984). Un exemple de l'influence variable de la rugosité sur les angles de contact est donné sur la figure 2. ANDRADE *et al.* (1979) montrent que l'angle de contact à l'avancée privilégie les surfaces hydrophobes tandis que l'angle au retrait privilégie les surfaces hydrophiles ; ceci est illustré sur la figure 3. LAVIELLE (1989) passe en revue l'influence de divers paramètres sur la mesure de  $\Theta$  (rugosité, hétérogénéité, température...).

En conclusion, il est nécessaire d'avoir une surface lisse, homogène, isotrope et plane pour effectuer la mesure de  $\Theta$ . De telles surfaces ne pourront être obtenues qu'avec certaines fractions du sol (fraction argileuse, fractions organiques extraites à l'eau ou par des solvants...). Deux méthodes permettent de préparer des surfaces à

partir de ces matériaux. En faisant évaporer des gouttes de suspensions ou de solutions diluées sur des lames de verre, on obtient des dépôts orientés ; quand ceci n'est pas possible, on prépare les poudres lyophilisées, par pressage à  $10^8$  Pa dans un moule à pastiller. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des surfaces considérées comme homogènes et présentant une rugosité minimum. Par exemple, nous avons mesuré une rugosité moyenne de  $0,29 \mu\text{m} \pm 0,04$  sur des surfaces de montmorillonite (diamètre des particules inférieur à  $2 \mu\text{m}$ ) préparées suivant les deux méthodes.

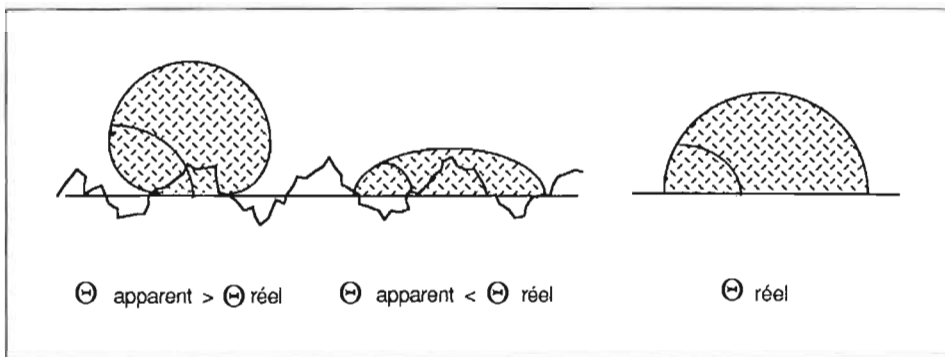


Figure 2 : Influence de la rugosité sur les angles de contact.

*Influence of surface roughness on contact angles*

#### – Exemples

Des mesures directes de  $\Theta$  obtenues sur la fraction granulométrique de diamètre inférieur à  $0,2 \mu\text{m}$  et celle comprise entre  $0,2$  et  $2 \mu\text{m}$  d'un sol limoneux cultivé montrent qu'il y a une diminution systématique et significative de l'angle de contact après extraction de la matière organique (CHENU 1991, résultats non publiés). A partir de mesures directes de l'angle de contact solide-eau obtenues sur des pastilles pressées d'humates, JOUANY et CHASSIN (1987) soulignent l'effet du cation associé à l'acide humique et montrent que contrairement au calcium, l'aluminium et le fer tendent à rendre les humates hydrophobes en modifiant la conformation du polymère. Des mesures d'angles de contact sur des associations montmorillonite-polycation d'aluminium ont contribué à mettre en évidence le mécanisme d'action d'un conditionneur de sol, le WAC<sup>®</sup> (LE SOUDER, 1990). Une étude de VALAT *et al.* (1991) montre que le comportement en réhumectation de tourbe ou de compost, qui sont utilisés comme supports de culture peut être expliqué par leur plus ou moins grande hydrophobie, indiquée par les angles de contact mesurés sur des pastilles pressées de ces matériaux.

#### 4. Mesure de l'énergie de surface

Il existe beaucoup de situations pour lesquelles la mesure de l'angle  $\Theta$  est perturbée ou même impossible à effectuer ; il s'agit par exemple des surfaces pour lesquelles la pression d'étalement  $\Pi_e$  n'est pas négligeable (voir Eq. 1). La valeur de l'angle de contact qui est mesuré ne reflète plus l'état de la surface nue, qui peut être alors

recouverte de manière plus ou moins importante, selon la nature des solides, par la vapeur du liquide ou celle de l'atmosphère de la pièce dans laquelle la mesure est effectuée. Avec des solides qui présentent une énergie de surface élevée, comme des argiles, la mesure de  $\Theta$  est impossible car la goutte d'eau s'étale immédiatement au contact de la surface.

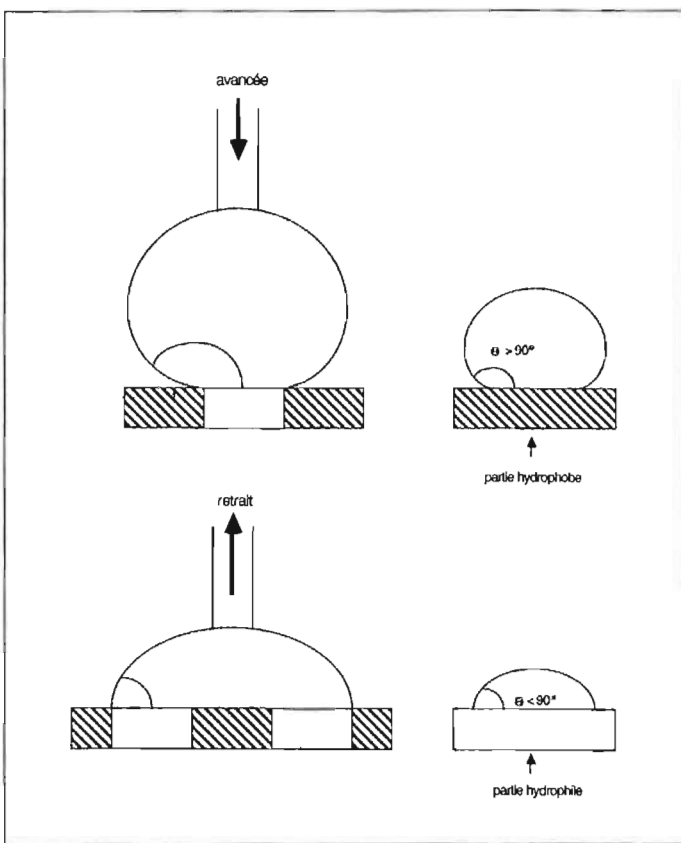


Figure 3 :

Influence de l'hétérogénéité chimique de la surface sur les angles de contact.

*Influence of surface chemical heterogeneity on contact angles.*

A cause de nombreuses limitations dans la mesure de  $\Theta$  et dans l'interprétation des résultats, on est souvent amené à déterminer l'énergie de surface  $\gamma_s$ . La mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide constitue une première évaluation des propriétés de surface, mais seule la détermination des composantes de l'énergie de surface du solide donne une caractérisation précise de la surface, permettant des comparaisons entre les solides. Cette détermination permet de mettre en évidence des modifications de l'état de surface après différents traitements : adsorption de polymères organiques ou minéraux, séchage, cycles de dessiccation-réhydratation ...

L'énergie de surface du solide  $\gamma_s$  résulte du déséquilibre de forces auquel sont soumises les molécules situées à la surface. Ces forces intermoléculaires peuvent être de nature dispersive, polaire, ionique, covalente ou métallique et sont additives. Dans le cas général de l'interaction entre un solide et une goutte de liquide,  $\gamma_s$  se réduit aux



composantes dispersives  $\gamma_S^D$  et polaires  $\gamma_S^P$ . Les phénomènes physiques à l'origine des composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface sont passés en revue par LAVIELLE (1989).

Plusieurs méthodes de détermination de l'énergie de surface  $\gamma_S$  existent. La plupart d'entre elles ont été mises au point sur des polymères solides. Expérimentalement elles se réduisent à la mesure d'angles de contact sur des surfaces homogènes, lisses et planes. A partir de là, un modèle empirique développe l'expression de l'énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$  (voir Eq. 1) à partir des 2 composantes de  $\gamma_S$  qui sont définies :  $\gamma_S^P$ , et  $\gamma_S^D$  on a :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (8)$$

A partir du modèle de FOWKES (1964), OWENS et WENDT (1969) proposent d'exprimer l'énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$  entre un liquide (L) et un solide (S) par l'équation :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D * \gamma_L^D)^{1/2} - 2(\gamma_S^P * \gamma_L^P)^{1/2} \quad (9)$$

– *Méthode de OWENS et WENDT (1969) (Méthode à un liquide)*

En utilisant le modèle de Fowkes pour exprimer l'énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$  dans la relation (1), et considérant que la pression d'étalement  $\Pi_e$  est nulle ( $\gamma_{SV} = \gamma_S$ ), on obtient la relation suivante :

$$\cos \Theta = -1 + 2((\gamma_S^D * \gamma_L^D)^{1/2} / \gamma_{LV}) + 2((\gamma_S^P * \gamma_L^P)^{1/2} / \gamma_{LV}) \quad (10)$$

où  $\gamma_L^D$  représente la composante dispersive de la tension de surface du liquide et  $\gamma_L^P$  la composante polaire. Pour obtenir  $\gamma_S^D$  il suffit de mesurer  $\Theta$  avec un liquide non-polaire ( $\alpha$ -bromonaphtalène...) pour lequel le terme  $2((\gamma_S^P * \gamma_L^P)^{1/2} / \gamma_{LV})$  de l'équation (10) sera égal à 0 ;  $\gamma_S^D$  est alors calculé après avoir déterminé  $\Theta$  avec un liquide polaire, l'eau par exemple.

Deux conditions doivent donc être respectées : un angle de contact solide-liquide-air fini, une pression d'étalement  $\Pi_e$  nulle. Cette méthode peut s'appliquer à des solides d'énergie superficielle faible, par exemple des solides polymères mais pas à la plupart des minéraux du sol. Elle a été néanmoins utilisée par GIESE *et al.*, (1989) pour caractériser des surfaces minérales en présence d'une pression d'étalement. Lors de la mesure, la surface est à l'équilibre avec une pression de vapeur saturante; ce sont donc les composantes dispersives et polaires du solide recouvert d'une ou plusieurs couches d'eau qui ont été déterminées (CHASSIN *et al.*, 1986).

– *Méthode aux alcanes (Méthode à deux liquides)*

Cette méthode a été mise au point sur des solides de haute énergie par SCHULTZ *et al.* (1977) qui ont déterminé  $\gamma_S$  pour des micas. Dans cette méthode on remplace la phase vapeur par un alcane, ce qui permet de déterminer  $\gamma_S$  pour n'importe quel solide en s'affranchissant du terme pression d'étalement. Elle est sensible à de très faibles variations de l'état de la surface et permet de réaliser des mesures d'angle de contact sur des surfaces de haute énergie. On fait l'hypothèse que pendant la mesure de l'angle de contact il n'y a pas diffusion d'eau de la goutte vers la surface et que la goutte d'eau

déplace totalement l'hydrocarbure à la surface du solide, ce qui n'est pas toujours le cas avec l'hexadécane quand la composante dispersive du solide est grande.

Dans un système à deux liquides (figure 4), l'équation de Young s'écrit à l'équilibre :

$$\gamma_{SH} = \gamma_{SE} + \gamma_{HE} \cos \Theta_{SE/H} \quad (12)$$

D'après le modèle de Fowkes on sait que :

$$\gamma_{SH} = \gamma_S + \gamma_H - 2(\gamma_S^D * \gamma_H)^{1/2} \quad (13)$$

et :

$$\gamma_{SE} = \gamma_S + \gamma_E - 2(\gamma_S^D * \gamma_E^D)^{1/2} - I_{SE}^P \quad (14)$$

où  $I_{SE}^P$  représente les interactions de nature polaire entre le solide et l'eau.

En remplaçant  $\gamma_{SH}$  et  $\gamma_{SE}$  par les expressions précédentes dans l'expression (12), on obtient l'équation générale pour un système à deux liquides :

$$\gamma_E - \gamma_H + \gamma_{HE} \cos \Theta_{SE/H} = 2(\gamma_S^D)^{1/2} * ((\gamma_E^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}) + I_{SE}^P \quad (15)$$

$$Y = a * X + b \quad (16)$$

Nous avons choisi d'utiliser la moyenne harmonique pour exprimer  $\gamma_S^P$  à partir de l'ordonnée à l'origine  $I_{SE}^P$  comme cela était suggéré par WU (1973) qui préfère utiliser cette expression plutôt que la moyenne arithmétique pour caractériser des surfaces de haute énergie :

$$\gamma_S^P = \gamma_E^P * I_{SE}^P / 4\gamma_E^P - I_{SE}^P \quad (17)$$

Il suffit donc de mesurer l'angle de contact  $\Theta_{SE/H}$  pour une série de "n" hydrocarbures et de tracer la droite expérimentale à partir de laquelle on détermine les valeurs de l'énergie de surface du solide :  $\gamma_S^D$  et  $\gamma_S^P$ . On utilise habituellement l'hexane, l'heptane, l'octane, le décane et l'hexadécane.

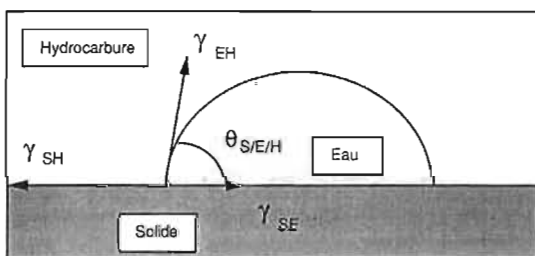


Figure 4 :

Modèle de Young dans un système à deux phases liquides.

Young's model in a two-liquid phases system.

### - Exemples

JANCZUK *et al.* (1989) ont utilisé cette méthode afin d'évaluer l'influence de la nature du cation échangeable sur les propriétés d'énergie de surface d'une kaolinite de gisement.

Dans le cas où on étudie des solides partiellement hydratés, l'énergie de surface du solide nu,  $\gamma_S$ , est reliée à  $\gamma_a$  l'énergie de surface apparente du solide en équilibre avec

une pression partielle de vapeur d'eau et à la pression d'étalement apparente  $\pi_e$ , par la relation:

$$\gamma_S = \gamma_a + \pi_e \quad (18)$$

CHASSIN *et al.* (1986) ont utilisé cette approche pour étudier la variation des deux composantes de l'énergie de surface de la montmorillonite calcique en relation avec son état d'hydratation. Conformément au résultat général établi par CASES et FRANÇOIS (1982), ces auteurs ont pu montrer que 2 couches d'eau sont suffisantes pour masquer complètement les propriétés de surface du solide; l'énergie de surface mesurée est celle de l'eau :  $\gamma_{SV} = 72,6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ .

JOUANY (1991) observe des variations importantes de l'énergie de surface après adsorption de 1% (en poids) d'acide humique synthétique sur la montmorillonite calcique; cette quantité est suffisante pour que  $\gamma_S$  passe de  $120 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  à des valeurs inférieures à  $50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ; les surfaces organo-minérales présentent alors une mouillabilité très réduite, et on a mesuré des angles de contact  $\Theta > 60^\circ$  sur des dépôts orientés préparés à partir d'une suspension. CHENU (1991, résultats non publiés), montre également que le recouvrement d'une faible proportion de la surface d'une montmorillonite par des polysaccharides suffit à conférer au minéral les propriétés de surface de ces polymères ( $\gamma_S \sim 70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

## CONCLUSION

Toutes les méthodes passées en revue dans ce travail permettent chacune de répondre à des questions précises posées en Science du sol mais aussi dans d'autres disciplines plus ou moins proches.

Les tests, qui donnent une information qualitative sur le caractère hydrophile-hydrophobe d'un sol, permettent d'établir un diagnostic, sur l'effet d'un traitement particulier (conditionneur de sol jouant un rôle de mouillant ou d'hydrophobant), sur l'aptitude d'un sol à résister ou non à un apport d'eau brutal, ou encore sur la vitesse avec laquelle le sol va se réhumecter.

Plusieurs hypothèses sont faites lors de la mise en œuvre de ces méthodes. En particulier, il faut vérifier que l'angle de contact reste stable ou extrapoler à un temps de contact quasi-nul. On ne doit donc accorder qu'une valeur relative aux angles qui sont mesurés. L'effet de la taille et de la forme des pores ainsi que la rugosité des surfaces sont à l'origine d'erreurs qui limitent le plus souvent l'utilisation de ces méthodes à la comparaison de sols d'une même famille.

Les méthodes qui étudient les surfaces à une échelle plus fine sont limitées dans leurs applications aux systèmes naturels. Des résultats obtenus sur des dépôts orientés préparés au laboratoire sont difficilement extrapolables au sol (système rugueux, hétérogène ...).

Parmi les diverses méthodes d'études de la mouillabilité examinées, il semble que la méthode de l'angle de contact seule soit utile dans l'étude des sols, mais elle présente des limites. La détermination des composantes  $\gamma_S^P$  et  $\gamma_S^D$  constitue lorsqu'elle est possible, la meilleure caractérisation. Elle donne des informations intéressantes sur la

cinétique de réhumectation de surfaces organo-minérales; elle permet d'envisager une large gamme d'états hydriques, rigoureusement contrôlés; enfin, elle renseigne précisément sur la nature biochimique des composés les plus actifs vis-à-vis de la protection de la structure.

Il faut aussi noter que ces méthodes trouvent en Science du sol et dans les disciplines voisines des applications dans des domaines autres que ceux qui sont envisagés ici. Les phénomènes de mouillage à l'interface solide-liquide sont largement pris en compte lors des études menées sur le traitement des huiles de forages pétroliers (MENON et WASAN, 1986) ou la séparation des minerais (GAUDIN, 1957). Par ailleurs, l'étude de l'adhésion aux solides dans son approche thermodynamique nécessite la connaissance des énergies de surface. La détermination de ces dernières intervient donc dans les études menées sur l'adhésion de microorganismes aux surfaces (ASTHER *et al.*, 1990), ou bien sur l'agrégation de particules en suspension (VAN OSS *et al.*, 1990).

On pourrait enfin envisager d'appliquer ces méthodes à l'étude d'autres phénomènes contrôlés par les propriétés interfaciales des constituants du sol, par exemple :

- lors de la mise au point de pelliculages et d'enrobages de semences dont les propriétés d'hydratation permettent de contrôler le processus de réhumectation ;

- lors de la préparation d'argiles modifiées par l'adsorption de cations hydrophobes et qui sont utilisées dans le traitement des eaux usées (SRINIVASAN et FOGLER, 1990) ;

- pour l'étude de la rétention de polluants organiques à caractère apolaire par la matière organique du sol (PATERSON *et al.*, 1990 ; WERSHAW, 1989).

Reçu pour publication : Juillet 1991

Accepté pour publication : Décembre 1991

## BIBLIOGRAPHIE

- ANDRADE J.D., MA S.M., KING R.N. & GREGONIS D.E., 1979. - Contact angle at the solid-water interface. *J. Coll. Inter. Sci.*, 72, 488-494.
- ASTHER M., BELLON-FONTAINE M.N., CAPDEVILA C. et CORRIEU G., 1990. - A thermodynamic model to predict *Phanerochaete chrysosporium* INA-12 adhesion to various solid carriers in relation to lignin peroxidase production. *Biotech. Bioeng.*, 35, 477-482.
- BELLON-FONTAINE M.N., 1986. - *Caractérisation physico-chimique des surfaces solides,  $\gamma S$  et adhésion des bactéries aux surfaces*. Doctorat de Spécialité, Université Paris VI, 97 p.
- BOND R.D. & HAMMOND L.C., 1970. - Effect of surface roughness and pore shape on water repellence of sandy soils. *Soil Crop Sci. Soc. Flor.*, 30, 308-315.

- BUSSCHER H.J., VAN PELT A.W.J., DE BOER P., DE JONG H.P. & ARENDS J., 1984. - The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloid & Surfaces*, 9, 319-331.
- CAPRIEL P., BECK T., BORCHERT H. & HARTER P., 1990. - Relationship between soil aliphatic fraction extracted with supercritical Hexane, soil microbial biomass and soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 415-420.
- CASES J. M. et FRANÇOIS M., 1982. - Etude des propriétés de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2 (10), 931-938.
- CHASSIN P., 1975. - *Etude des interactions montmorillonite calcique-eau-diols. Hydratation des complexes montmorillonite-diols.* Thèse de Doctorat d'Etat, Université P. et M. Curie, Paris.
- 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.*, 30, 481-491.
- CHASSIN P., JOUANY C. & QUIQUAMPOIX H., 1986. - Measurement of the surface free energy of Ca-montmorillonite. *Clay Miner.*, 21, 899-907.
- CHENU C., JAMBU P. et ROBERT M., 1985. - Rôle des composés dits transitoires dans l'élaboration et la stabilisation des associations organominérales. Conséquences sur les propriétés physiques des sols. Rapport d'ATP-Matière Organique dans les Sols, 50 p.
- CONCARET J., 1967. - Etude des mécanismes de la destruction des agrégats de terre au contact de solutions aqueuses. *Ann. Agron.*, 18, 65-144.
- DEKKER L. W., & JUNGERIUS P.D., 1990. - Water repellency in the dunes with special reference to the Netherlands. *Catena*, 18, 173-183.
- EMERSON W. W. & BOND R.D., 1963. - The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle. *Aust. J. Soil Res.*, 1, 9-16.
- FINK D.H., 1970. - Water repellency and infiltration resistance of organic-film-coated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 34, 189-194.
- FOWKES, F. M., 1964. - Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion. *Adv. Chem. Ser.*, 43, 99-111.
- GAUDIN A.M., 1957. - *Flotation.* Mc Graw-Hill, New York, 573 p.
- GIESE R. S., VAN OSS C., NORRIS J. & CONSTANZO P. M., 1989. - Surface energies of smectite clay minerals. *Program Abstracts, International Clay Conf.*, Strasbourg, 1989, p. 158.
- GIOVANNINI G., LUCCHESI S. & CERVELLI S., 1983. - Water repellent substances and aggregate stability in hydrophobic soils. *Soil Sci.*, 135, 110-113.
- GIOVANNINI G. & LUCCHESI S., 1984. - Differential thermal analysis and infrared investigations on soil hydrophobic substances. *Soil Sci.*, 137, 457-463.
- GOOD R.J., 1979. - Contact angle and the surface free energy of solids. *Surface & Colloid Science*, 11, 1-29.
- GRELEWICZ A. & PLICHTA W., 1985. - The effect of the physical state of the surface of organic soil material on its wettability. *Forest Ecol. Manag.*, 11, 245-256.
- GUICHET J., 1987. - Evolution d'une rendzine consécutive à 25 années d'épandage d'eaux résiduaires de laiteries. *Science du Sol*, 25, 95-106.
- HARTMANN R., VERPLANCKE H. & DE BOODT M., 1976. - The influence of soil conditioners on the liquid-solid contact angles of sands and silt loams. *Soil Sci.*, 121, 346-352.
- HENIN S., 1938. - *Etude physico-chimique de la stabilité structurale des terres.* - Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris.

- JANCZUK B., CHIBOWSKI E., HAJNOS M., BIALOPIOTROWICZ T. & STAWINSKI J., 1989. - Influence of exchangeable cations on the surface free energy of Kaolinite as determined from contact angles. *Clays Clay Miner.*, 37, 269-272.
- JOUANY C., 1991. - Surface free energy components of clay-synthetic humic acid complexes from contact-angle measurements. *Clays Clay Miner.*, 39, 43-49.
- JOUANY C. & CHASSIN P., 1987. - Wetting properties of Fe and Ca humates. *Sci. Tot. Environ.*, 62, 267-270.
- KING P.M., 1981. - Comparison of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affects its measurement. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 275-285.
- LAVIELLE L., 1989. - La mouillabilité. *Ann. Phys. Fr.*, 14, 1-48.
- LE BISSONNAIS Y., 1989. - Analyse des processus de microfissuration des agrégats à l'humectation. *Science du Sol*, 27, 187-199.
- LE SOUDER C., 1990. - Effet d'un conditionneur minéral à base d'aluminium sur la formation des croûtes superficielles du sol sous l'action des pluies. *Mode d'action du conditionneur sur la stabilité structurale*. Thèse de doctorat INA P-G, 202 p.
- LETEY J., OSBORN J. & PELISHEK R.E., 1962. - Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sands. *Soil Sci.*, 93, 149-153.
- MCGHIE D.A. & POSNER A.M., 1980. - Water repellence of a heavy textured western australian surface soil. *Aust. J. Soil Res.*, 18, 309-323.
- MCGHIE D.A. & POSNER A.M., 1981. - The effect of plant top material on the water repellence of fired sands and water repellent soils. *Aust. J. Agric. Res.*, 32, 609-620.
- MA'SHUM M. & FARMER V.C., 1985. - Origin and assessment of water repellency of a sandy south australian soil. *Aust. J. Soil Res.*, 23, 623-626.
- MA'SHUM M., TATE M.E., JONES G.P. & OADES J.M., 1988. - Extraction and characterization of water-repellent materials from australian soils. *J. Soil Sci.*, 39, 99-110.
- MENON V.B. & WASAN D.T., 1986. - Particle-fluid interactions with application to solid-stabilized emulsions. *Colloids & Surfaces*, 19, 89-105.
- NEUMANN A.W. & GOOD, R.J. 1979. - Techniques of measuring contact angles. *Surface & Colloid Science*, 11, 31-91.
- OWENS D. K. & WENDT R. C., 1969. - Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1741-1747.
- PATERSON S., MACKAY D., TAM T. & SHIU W.Y., 1990. - Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes correlations and models. *Chemosphere*, 21, 3, 297-331.
- SCHULTZ J., TSUTSUMI K., DONNET J. B., 1977. - Surface properties of high-energy solids. *J. Coll. Inter. Sci.*, 59, 272-277.
- SLABAUGH W.H., 1981. - Contact angle of aqueous solutions on an organoclay. *J. Coll. Inter. Sci.*, 82, 240-243.
- SRINIVASAN K.R. & FOGLER H.S., 1990. - Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clays Clay Miner.*, 38, 287-293.
- SULLIVAN L. A., 1990. - Soil organic matter, air encapsulation and water-stable aggregation. *J. Soil Sci.*, 41, 529-534.
- TSCHAPEK M., POZZO ARDIZI G. & DE BUSSETI S.G., 1973. - Wettability of humic acid and its salts. *Z. Pflanzen. Bodenk.*, 1, 16-31.

- VALAT B., JOUANY C. & RIVIERE L.M., 1991. - Characterization of the wetting properties of air dried peats and composts. *Soil Sci.*, 152, 100-107.
- VAN DIJK H. & BOEKEL P., 1965. - Effect of drying and freezing on certain physical properties of peat. *Neth. J. Agric. Sci.*, 13, 248-260.
- VAN OSS C.J., GIESE R.F & COSTANZO P.M., 1990. - DLVO and non-DLVO interactions in hectorite. *Clays Clay Miner.*, 38, 151-159 .
- WATSON C.L. & LETEY J., 1970. - Indices for characterizing soil-water repellency upon contact angle-surface tension relationships. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 34, 841-844.
- WERSHAW R.L., 1989. - Application of a membrane model to the sorptive interaction of humic substances. *Env. Health Persp.*, 83, 191-203.
- WILHELMY L., 1863. - Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts . Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Ann. Phys. U Chem.*, 119, 177-217.
- WU S., 1973. - Polar and nonpolar interactions in adhesion. *J. Adhesion*, 5, 39-55.
- ZISMAN W.A., 1964. - Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Adv. Chem. Ser.*, 43, 1-51.

