

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Akli Mohand Oulhadj-Bouira
Faculté des sciences et sciences appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

SOUICI Walid

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

**Caractérisation et valorisation
d'un tuf dans des matrices
cimentaires**

Déposé le 30/09/2022

Le jury est composé de :

Mme. ZIANI S.

MCA

Examinatrice

Mme. AILTALI S.

MCB

Examinatrice

Mme. BELLACHE D.

MCB

Encadrante

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

*Nous remercions le Dieu qui nous a donné la force
d'accomplir ce travail.*

*Nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre
thème de recherche, particulièrement :*

*Mon encadreur, M^{me} BELLACHE. pour ses conseils, sa disponibilité et
son soutien.*

*Nous exprimons aussi nos vifs remerciements et
gratitude à tous ceux qui ont accepté de juger notre
travail de recherche.*

*Tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à
l'accomplissement de ce mémoire.*

Merci à tous

Dédicace



Je dédie ce mémoire en priorité à ma chère mère qui a sacrifiée toute sa vie pour faire de moi et mes Sœur Samah et Siham ce que nous sommes aujourd'hui, en nous inculquant des valeurs sûres comme la passion pour les études et la culture ainsi que le respect d'autrui.

Nous ne la remercierons jamais assez et que Dieu la protège

A mes chers amis : Rabah, Hanane et toutes mes amis

A tous les membres de ma famille qui sont très chers à moi et sur tout Amir,

Salamo, Iyed et Amani.

Aux étudiants de la promotion 2021/2021 « Génie chimique ».

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Représentation de la structure de Mordénite..	3
Figure I.2. Structure de zéolithe ZSM-5.....	4
Figure I.3. Structure des zéolithes	7
Figure I.4. La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe.	8
Figure I.5. Consommation annuelle des zéolithes.....	11
Figure I.6. Schéma explicatif de formation du tuf volcaniqu.....	12
Figure I.7. Les composants du ciment à l'état anhydre et à l'état hydraté.....	16

CHAPITRE II. MATERIELLES ET METHODES

Figure II.1. Localisation du gisement de tuf à Tinebder, Google Earth.....	22
Figure II.2. Vue du gisement du Nord vers le Sud montrant l'ensemble tuf reposant sur l'argile, sous forme de monoclin d'inclinaison générale vers le Nord-Ouest.....	23
Figure II.3. Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).	24
Figure II.4. Principe de fonctionnement de la fluorescence X.....	25
Figure II.5. Schéma de principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.	26

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1. Diffractogramme de la tranche du tuf étudié.....	30
Figure III.2. Spectre infrarouge de la pouzzolane.....	31
Figure III.4. Diffractogramme de liant hydraulique utilisé : ciment CPA.....	33
Figure III.5. Spectre Infrarouge du ciment.	34
Figure III.6. Essai de compression après 7 jours de cure.....	35
Figure III.7. Essai de compression après 14 jours de cure.....	36
Figure III.8. Essai de compression après 28 jours de cure.....	37
Figure III.9. Résistance à la flexion.	38

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al	6
Tableau I.2. Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite.	8
Tableau I.3. Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (% en poids).....	9

CHAPITRE II. MATERIELLES ET METHODES

Tableau II.1. Formulation utilisée dans le procédé de S/S.....	27
---	----

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1. Compositions chimiques de la zéolite de Tinebdar.	31
Tableau III.2. Composition chimique de ciment anhydre.	32
Tableau III.3. Phases du ciment déterminées par les équations de Bogue.	32
Tableau III.4. Analyse du spectre IR du ciment anhydre.	34
Tableau III.5. Essai de compression après 7 jours de cure.	35
Tableau III.6. Essai de compression après 14 jours de cure.	36
Tableau III.7. Essai de compression pour après 28 jours de cure.....	37
Tableau III.8. Essai de flexion.....	38

TABLE DES MATIERES

Dédicace	
Remerciement	
Liste des tableaux	
Listes des figures	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Zéolithes.....	2
I.1.1. Types des zéolithes	2
I.1.1.1. Zéolithes naturelles	4
I.1.1.2. Zéolithes synthétiques.....	5
I.1.2. Structure des zéolithes	6
I.1.3. Propriétés des zéolithes.....	7
I.1.3.1 Propriétés physiques	7
I.1.3.2 Propriétés chimiques	9
I.1.4. Applications des zéolithes.....	9
I.1.4.1. L'adsorption.....	10
I.1.4.3. L'échange ionique.....	10
I.2 TUF	11
I.2.1. Définition des tufs.....	11
I.2.2. Formation des tufs volcaniques	11
I.2.3. Types des tufs	12
I.2.4. Domaines d'application	13
I.2.5. Minéralogie des tufs volcaniques et utilisations	14
I.2.5.1. Feldspaths	14

I.2.5.2. Micas	14
I.2.6. Classification des tufs	14
I.2.6.1. Tufs Calcaires	14
I.2.7. Tuf et zéolithe dans le domaine de construction.....	15
I.3. Les ciments	16
I.3.1. Définition	16
I.3.2. Les constituants du ciment.....	17
I.3.2.1 Les constituants principaux :.....	17
I.3.2.2. Les constituants alternatifs.....	17
I.3.3. Les type de ciment	18
I.3.4. Mécanisme d’hydratation du ciment.....	19
I.3.5. Les propriétés des produits d’hydratation.....	19
I.3.5.1. Les silicates de calcium hydratées C-S-H.....	19
I.3.5.2. La portlandite	20
I.3.5.3. Ettringite	20
I.3.5.4. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté	20
I.3.6. Mécanisme de la réaction pouzzolanique	20
I.3.7. Chaleur d’hydratation	21

CHAPITRE II. MATERIELLES ET METHODES

II.1. Caractérisation du tuf.....	22
II.1.1. Situation géographique et administrative du gisement pouzzolanique.....	22
II.1.2. Aperçu structural et lithologique du gisement.....	22
II.1.3. Analyse par DRX.....	23
II.1.4. Analyse élémentaire par Fluorescence X (FX).....	24
II.1.5. Identification des groupements fonctionnels existant dans la bentonite avec la	

spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	25
II.2. Caractérisation du ciment	26
II.3. Caractérisation du sable utilisé	27
II.4. Valorisation du tuf dans les mortiers	27
II.4.1. Formulation	27
II.4.2. Caractérisation des mortiers	28
II.4.2.1. Détermination des résistances mécaniques selon la norme EN 196-1	28
II.4.2.1.1. Résistance à la flexion	28
II.4.2.1.2. Résistance à la compression.....	29

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. CARACTERISATION DU TUF	30
III.1.1. Résultats de l'analyse par DRX	30
III.1.2. Analyse élémentaire par Fluorescence X (FX)	30
III.1.3. Identification des groupements fonctionnels existant dans le tuf avec la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	31
III.2. CARACTERISATION DU CIMENT	31
III.2.1. Composition chimique du ciment	31
III.2.2. Composition minéralogique du ciment	32
III.2.3. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge	33
III.3. CARACTERISATION DES MORTIERS	34
III.3.1. Résistance à la compression	34
III.3.2. Résistance à la flexion.....	37
CONCLUSION	38

INTRODUCTION GENERALE

La grande consommation de l'énergie (thermique et électrique) et les fortes émissions de CO₂ (gaz à effet de serre) constituent les principaux défis pour l'industrie de ciment. Ces deux problèmes résultent de la fabrication du clinker du ciment, dont sa cuisson à haute température (1450-1500°C) nécessite une grande quantité de combustible, et de l'utilisation d'un grand pourcentage de calcaire (75% du mélange cru) riche en carbonate de calcium.

Une des alternatives, adoptées par les technologues et les chercheurs dans le domaine du ciment, pour remédier à ces problèmes est de substituer une partie de clinker par des ajouts dans le ciment Portland pour fabriquer ce que l'on appelle « ciment composé ». Ces ajouts peuvent être inertes ou actifs ; dans le deuxième cas (ajout actif) le ciment est appelé pouzzolanique et cet ajout est désigné par le terme « pouzzolane ».

Dans ce travail, nous étudions le ciment et l'effet du tuf sur celui-ci, car nous fabriquons des moules à partir d'un mélange de ciment et de tuf dans des proportions variables : 5 %, 15 %, 25 % et 35 %.

Nous étudions l'ajout de tuf au ciment, car c'est un élément naturel qui n'a pas d'impact négatif sur l'environnement

Notre étude consiste à suivre l'évolution de la résistance d'un mortier avec différents pourcentages de tuf.

CHAPITRE I
Recherche
bibliographique

CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. [1]. Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithe :

1- La zéolithe d'origine minérale composée de mordénite, chabazite, clinopyilotite, etc... qu'on peut trouver dans la nature.

2- La zéolithe d'origine synthétique de type X, Y, ZSM5, MCM41 etc...

I.1.1. Types des zéolithes

1. La faujasite

La faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A.A.Damour (1842), à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne). Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations, est : $\text{Na}_{20} (\text{Al}_{150} \text{Si}_{32} \text{O}_{384}) \cdot 235\text{H}_2\text{O}$ [2].

Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevé, de l'ordre respectivement de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ [3].

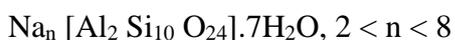
La structure poreuse comprend des supercages de 13 \AA de diamètre, connectées à quatre autres supercages par des fenêtres circulaires d'environ $7,4 \text{ \AA}$. A l'opposé des prismes hexagonaux et des cages sodalités peu accessibles, ces supercages sont accessibles à de grosses molécules organiques. Une maille élémentaire de faujasite est constituée de 192 tétraèdres formant huit supercages et huit cages sodalités [4].

En effet, sa charpente permet de bien visualiser les cages et supercages formées par

2. La Mordénite

La famille des zéolithes MOR est une famille qui contient des zéolithes naturelles dont la mordénite. Les zéolithes de la famille MOR sont utilisées comme agents de séparation ou catalyseur [5].

La mordénite (MOR) est l'une des rares zéolithes minérales caractérisée par une structure très ordonnée et stable, elle a été décrite la première fois par HOW [6] en 1864 et par BARRER en 1848. Sa formule générale est [7] :



La mordénite possède un réseau de canaux droits relativement larges de diamètre $7,0 \text{ \AA}$ \times $6,5 \text{ \AA}$ et parallèles entre eux. Entre deux canaux larges, il existe des canaux ovales plus étroits

de diamètre $5,7 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$ [8] (figure I.1). Les canaux droits larges sont séparés par deux fenêtres octogonales parallèles. La première caractérisation expérimentale de la structure de la mordénite naturelle date de 1961.

Depuis, beaucoup d'autres études ont suivi [8], Ces études rapportent à la fois la structure de la charpente mais aussi la localisation des espèces extracharpentes. On rencontre la mordénite dans les amygdales des roches ignées ou comme produit d'hydratation des verres volcaniques [9].

L'intérêt de cette zéolithe est de posséder une structure thermiquement stable jusqu'aux températures supérieures à 800°C , et une bonne résistance mécanique et chimique [10].

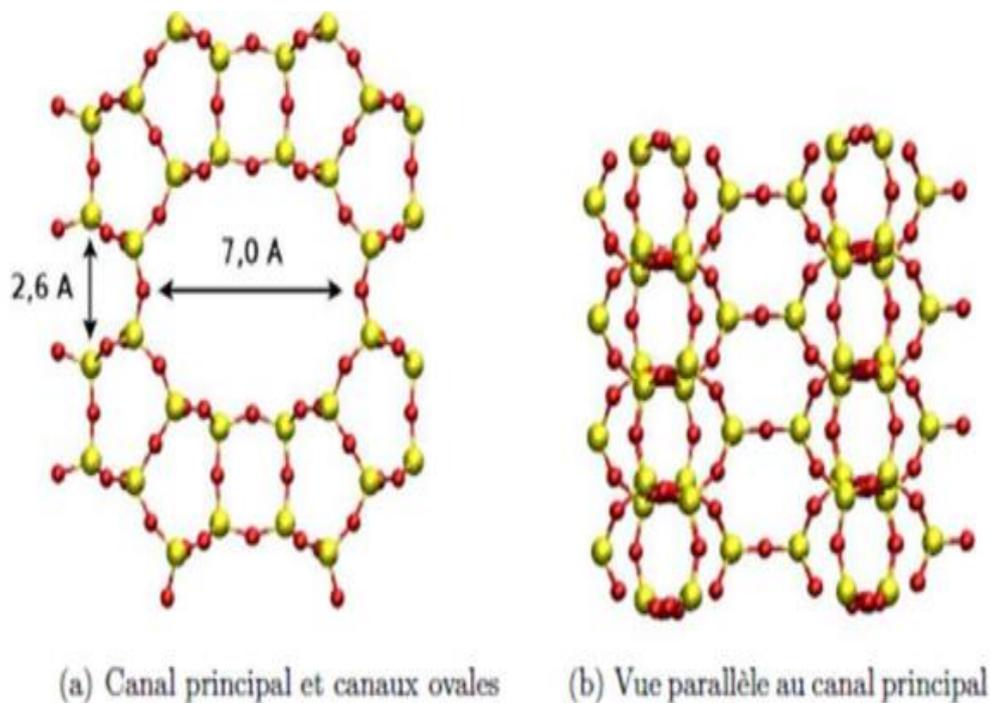


Figure I.1. Représentation de la structure de Mordénite.

(a) : Vue perpendiculaire au canal principal. On distingue les canaux ovales à limite entre deux mailles.

(b) : Vue parallèle au canal principal. On distingue les fenêtres octogonales qui séparent deux canaux principaux [11].

3. La ZSM-5

Le réseau poreux de la ZSM-5 est tridimensionnel et composé de deux groupes de canaux interconnectés, comme le montre la figure I.2. La maille élémentaire de la structure du ZSM-5 est composée de canaux rectilignes et de canaux interconnectés sinusoïdaux. Les canaux

rectilignes ont une section de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ et sont reliés entre eux par un faisceau perpendiculaire de quatre canaux sinusoïdaux d'ouverture de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ et $4,6 \text{ \AA}$ de long. Les intersections entre les deux types de canaux mesurent $6,6 \text{ \AA}$ de long. La profondeur de ces deniers est 8 \AA . Le volume microporeux de ce réseau est $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les cavités sont moins accessibles que celles de la faujasite. La ZSM-5, compte tenu de sa faible teneur en aluminium, présente de bonnes stabilités chimique et thermique [12].

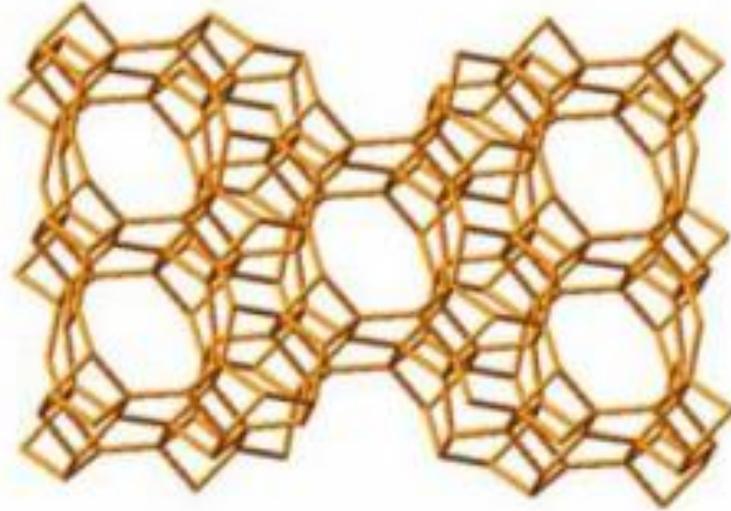


Figure I.2. Structure de zéolithe ZSM-5.

4. La Natrolite

La natrolite est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates, famille des zéolites, de formule :



C'est l'une des zéolithes les plus répandues et qui a été le plus tôt étudiée. En plus de cet intérêt historique, elle a été la première zéolithe dont on a utilisé les propriétés d'échangeur d'ions, pour les adoucisseurs d'eau [13].

5. La Chabazite

La chabazite est une zéolithe commune, c'est un aluminosilicate hydraté de calcium. Ses cristaux forment des cubes déformés ou des pseudo-rhomboédres. L'intérêt de la structure cristaux de la chabazite, est de permettre aux petites particules d'être bloquées, propriété utilisée dans filtrage des gaz organiques. Sa formule chimique est [14] :



I.1.1.1. Zéolithes naturelles

Les zéolithes minérales (ou naturelles) sont considérées comme des constituants mineurs des roches basaltique et volcanique. Elles se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels. Cette formation dure plusieurs centaines ou milliers d'années. Les zéolithes naturelles sont très rarement pures car elles sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Des zéolithes ont même été trouvées sur Mars [15].

À la fin des années 1950, les découvertes géologiques majeures révèlent l'ampleur des gisements de zéolithes naturelles dans les dépôts sédimentaires aux États-Unis d'Amérique. Ainsi, quelques zéolithes présentes en quantités importantes et très proches de dépôts minéraux d'importance commerciale, commencent à être commercialisées comme adsorbants.

On exploite donc la chabazite, l'érieronite, la mordénite et la clinoptilolite en quantité industrielle. Le Japon devient le plus gros utilisateur des zéolithes naturelles. La mordénite et la clinoptilolite sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air. Les zéolithes naturelles trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme compléments alimentaire pour le bétail. Cette dernière application représente le plus gros débouché en volume pour les zéolithes naturelles.

I.1.1.2. Zéolithes synthétiques

Ces zéolithes sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolithes synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des

Sous-produits d'industries [16-18].

Le type de zéolithes formé est fonction de la température, de la pression, de la concentration des solutions réactives, du pH, du processus d'activation et de la période de vieillissement et des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 des matières premières [19, 20]. Sur la base du rapport molaire Si/Al les zéolithes peuvent être classées comme "zéolithes à faible teneur en silice", "zéolithes de silice intermédiaires" et "zéolithes à haute teneur en silice", comme indiqué dans le tableau I.1. En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c-à-d, Si/Al de 0,5 à l'infini) [21] peut entraîner une augmentation significative de divers

paramètres (à savoir la résistivité acide, la stabilité thermique et l'hydrophobicité), à l'exception de quelques paramètres (À savoir, l'hydrophilie, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent [22].

En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues [23].

Tableau I.1 : classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al [24].

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Certains des noms minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	≤ 2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), faujasite (FAU), mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Teneur élevé en silice	>5	ZSM-5(MFI), zéolithe-b (BEA)

I.1.2. Structure des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés poreux dont le réseau ou charpente zéolithique est construit par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques, SiO_4 et AlO_4^- liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein qui dit que deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente (figure I.3) [24].

Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation), d'où les propriétés d'acidité dans le cas des H^+ et d'échange ionique sinon (adoucissement de l'eau) des zéolithes. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite $\text{Si/Al}=1$), plus le nombre de cations et/ou protons augmentera et simultanément son caractère hydrophile [25, 26].

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1,2 ou 3 dimensions ou en canaux, mais aussi le rapport silicium/aluminium (Si/Al) de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physicochimiques de ces composés.

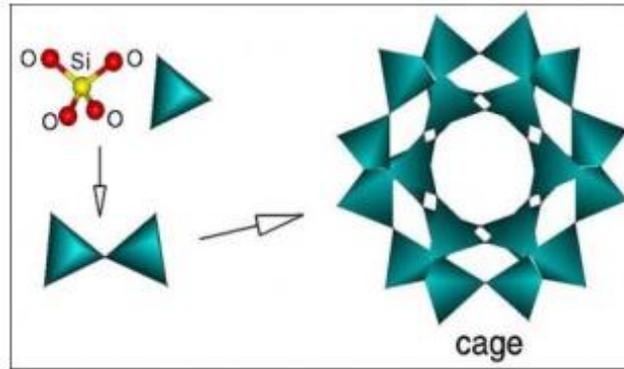


Figure I.3. Structure des zéolithes [24].

Les zéolithes sont nombreuses et variées dans leurs structures et leurs propriétés. Mais elles répondent toutes à la formule générale ci-dessous.



Avec:

M : Cation alcalin ou alcalinoterreux, (Na, K, Ca, Mg) ;

n : Valence du cation;

x : Nombre entre 0 et 10;

y : Nombre entre 2 et 8.

I.1.3. Propriétés des zéolithes

Les zéolithes possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles :

I.1.3.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques les plus générales des zéolithes sont la densité apparente et la gravité spécifique (c'est-à-dire entre 2 et 2,4), ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) [27].

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique [28], Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique. En outre, la CEC et la superficie des zéolithes se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de la molarité et le temps de réaction [29].

Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur rayon des pores R_p . Ce paramètre aide à étudier les propriétés d'adsorption des zéolithes comme adsorbant. R_p peut être corrélée avec la ASSBET de l'aire de surface spécifique (voire figure I.4), qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation, $R_p=2V_p/ASS_{BET}$, où V_p est le volume des pores) [30]. On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolithes naturelles ; Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels ASSBET se situe généralement entre 11-16 m² et 115-120 m² / g, respectivement [31].

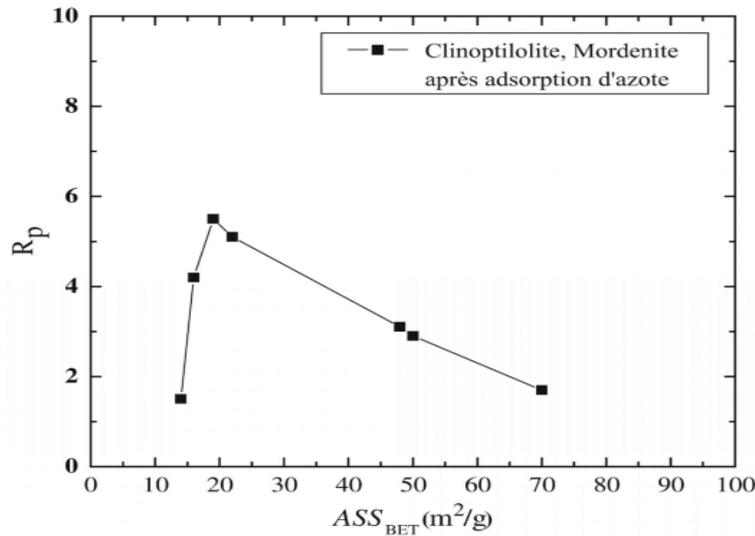


Figure I.4. La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe.

Un exemple d'une note commerciale de la zéolithe naturelle, connue sous le nom de Clinoptilolite, qui est utilisée dans les engrais fabriqués par St. Cloud, États-Unis, est cité dans le tableau I.2 pour présenter une large gamme de variations dans diverses propriétés physiques des zéolithes [32].

Tableau I.2 : Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite [33].

Densité granulométrique (g/cc)	Teneur en clinoptilolite (%)	CEC (meq/g)	Densité de charge de surface (meq./Å ²)	Si/Al	Diamètre de la taille des pores (Å)	Volume poreux (%)	Surface totale (m ² /g)
2.38–2.81	75–85	0.8–1.2	10 × 10-23	1-5	4-7	≤52	≤800

I.1.3.2 Propriétés chimiques

Les zéolithes sont constitués d'oxyde d'aluminium, oxyde de calcium, oxyde de fer, oxyde de magnésium, oxyde de potassium, oxyde de silicium et oxyde de sodium dans leur structure avec des molécules d'eau et/ou des cations dans les pores et les cages [36]. Les chercheurs ont suggéré que, pour qu'un matériau soit zéolé, le rapport de (Si+Al)/O devrait être égal à 0,5 [34].

La capacité d'échange de cations (CEC), les propriétés d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolithes sont certaines des propriétés chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés.

Le tableau I.3 présente la composition chimique typique d'une zéolithe naturelle et ses constituants cristallins, une zéolithe synthétique de qualité commerciale, une zéolithe à cendres volantes et leur comparaison [35].

On peut remarquer à partir des données présentées dans le tableau N° 02 que la composition chimique des zéolithes naturelle est relativement riche en silice avec un rapport Si/Al égal à 4 [36], alors que les zéolithes de cendres volantes (c'est-à-dire synthétisée par Ojha et al. [37] et Park et al. [38]) est très proche de la note commerciale Zéolithe synthétique 13X avec un rapport Si/Al égal à 1,5 [39].

Tableau I.3 : Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (% en poids) [40].

Matière	Oxyde (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Cendres volantes	52,1	32,1	5,5	2,1	0,75	1,9	1,3
Mullite	27,8	71,5	-	-	-	-	-
Quartz	> 99	-	-	-	-	-	-
Zéolithes naturelles	64,0	16,1	2,8	0,3	0,2	3,5	3,7
Zéolithe à cendres volantes	43,6	29,5	3,6	1,9	0,7	20,5	0,91
Zéolithe-13X (commerciale)	48,26	31,85	3,2	0,08	0,38	15,7	0,07

I.1.4. Applications des zéolithes

Les plus grandes consommations des zéolithes naturelles sont liées à leur utilisation comme additifs dans les matériaux de construction [41]. Elles sont également utilisées dans l'agriculture comme agent de régulation de l'azote dans le sol par échange ionique de NH⁴⁺, dans l'élevage du bétail pour la réduction des odeurs et comme régulateurs de pH dans les aquariums. Elles sont également employées pour l'élimination des cations radioactifs des effluents radioactifs [42].

Les zéolithes synthétiques trouvent des applications dans : l'adsorption, l'échange ionique et la catalyse.

I.1.4.1. L'adsorption

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi que leur structure (leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO₂ et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O₂ de l'air, séparation du CO₂ SO₂ et NH₃ et séparation des sucres et acides aminés) [43].

I.1.4.2. Catalyse

Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes mais elle possède la plus grande valeur marchande [44]. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [45].

I.1.4.3. L'échange ionique

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolites sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ par un ion Na⁺, L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70 % des zéolithes [43].

L'élimination des radio-isotopes (Cs⁺ et Sr⁺), NH₄⁺ et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [45].

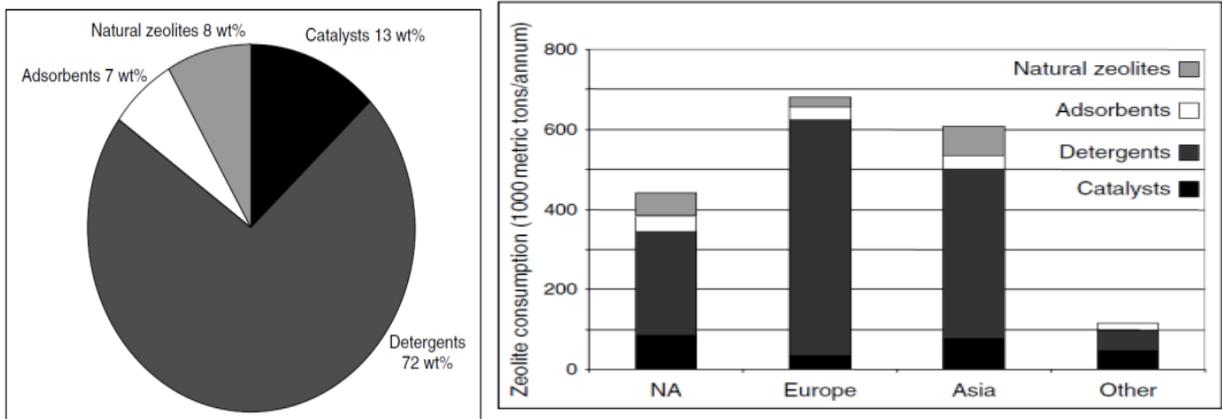


Figure I.5. Consommation annuelle des zéolithes (les % sont en masse d'une masse totale de 1,8 millions de tonnes métriques).

I.2. LE TUF

I.2.1. Définition des tufs

Nom générique des pierres poreuses produites par voie de sédiment ou d'incrustation, provenant de matières pulvérulentes remaniées et tassées par l'eau, et qu'on trouve assez souvent au-dessous de la bonne terre, de la terre franche. Tuf calcaire, siliceux, volcanique, etc. Particulièrement, sorte de pierre blanche et tendre, qui devient plus dure et plus blanche lorsqu'elle est employée [46].

Les tufs volcaniques sont des produits de projections volcaniques, lapillis ou cendres, stratifiés par l'action de l'eau. Le tuf volcanique est une roche généralement tendre, non homogènes poreuses, friables, et légères souvent résultant de la consolidation de débris volcaniques, généralement de taille inférieure à quatre millimètres, sous l'action de l'eau et formant un conglomérat [46].

La structure des tufs est poreuse (de 40 à 70 %), sa masse volumique est de 1250 à 1350 kg/m³, la résistance à la compression est comprise entre de 8 à 19 MPa et le coefficient de conductibilité thermique allant de 0,21 à 0,33 W/m C° [46].

I.2.2. Formation des tufs volcaniques

Les tufs volcaniques sont des roches formées par l'accumulation de projection volcanique en fragmentes de quelques millimètres (roches pyroclastiques à lapillis dominantes), pouvant contenir des blocs ou des cendres, ces dernières pouvant voyager sur des centaines de kilomètres et de retomber sur le sol sous forme de pluie de cendre. Les fragments éjectés, sous l'effet de la compaction et par la cimentation, ils sont consolidés pour former une roche que l'on nomme de tuf.

Les tufs volcaniques se montrant en niveaux généralement bien stratifiés, dans lesquels on peut observer deux types de classement granulométrique :

- Classement vertical : la base est plus grossière que le sommet (ce dernier étant plus riche en cendres).
- Classement horizontal : les tufs sont de plus en plus fins lorsque l'éloignement du cratère augmente [47].

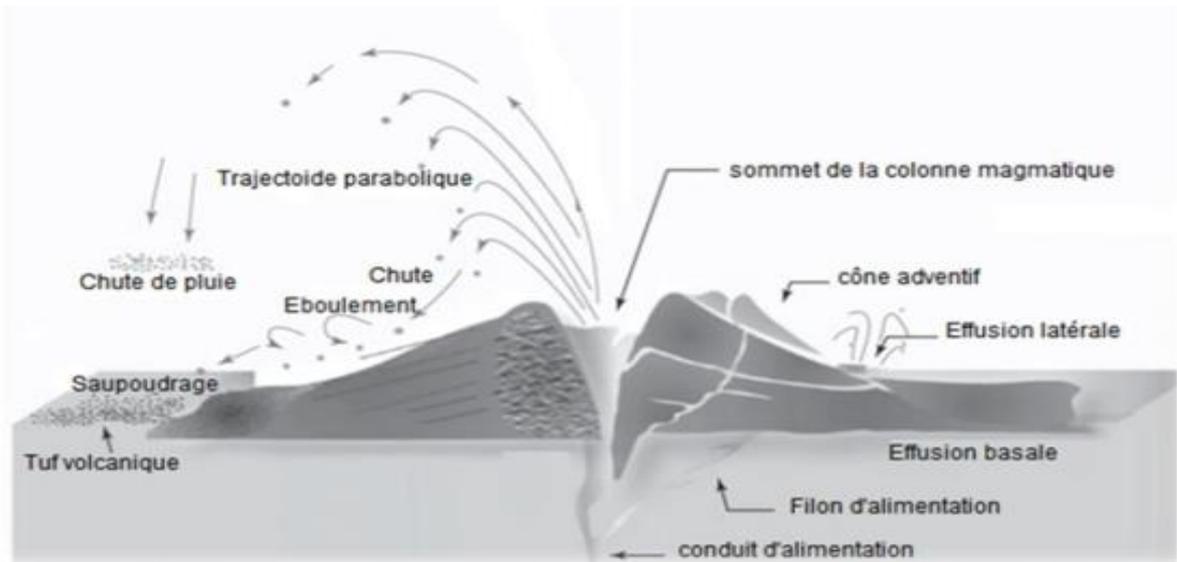


Figure I.7. Schéma explicatif de formation du tuf volcanique [47].

I.2.3. Types des tufs

A. Tufs soudés : les tufs soudés sont des roches pyroclastiques, qui sont assez chauds au moment du dépôt pour se souder ensemble. Les tufs soudés peuvent être formés à partir des retombés, ou déposés à partir des courants de densité pyroclastiques, comme dans le cas d'ignimbrites. Lors du soudage, les éclats de verre et les fragments de pierres ponce s'adhèrent ensemble, se déforment, et se compactent [48].

B. Tufs rhyolitiques : les tufs rhyolitiques contiennent les fragments de la pierre ponce, des fragments vitreux et scories avec du quartz, feldspath alcalin, de biotite, etc. L'Islande, la Hongrie, l'ouest américain, et la Nouvelle-Zélande, sont parmi les régions où ces tufs sont prédominants [48].

C. Tufs trachyte : tufs trachytiques contiennent peu ou pas de quartz, mais beaucoup de la sanidine ou l'anorthose et parfois l'oligoclase feldspath, de biotite, augite et hornblende occasionnels. Dans les intempéries, ils changent souvent d'argile rouge ou jaune-pierres, riches en kaolin avec le quartz secondaire [48].

D. Tufs andésitiques : leur couleur ils sont rouges ou brunes ; leurs fragments de scories sont de toutes tailles à partir d'énormes blocs jusqu'à la poussière granuleuse. Les cavités sont

remplies avec de nombreux minéraux secondaires, comme la calcite, chlorite, quartz, d'épidote, la calcédoine, mais dans les coupes microscopiques, la nature de la lave d'origine peut presque toujours être faite à partir des formes et des propriétés des petits cristaux qui se produisent dans la base décomposée vitreux [48].

E. Tufs basaltiques : les tufs basaltiques sont répandus tant dans le district où les volcans sont maintenant actifs et dans les terres où les éruptions ont depuis longtemps terminé, ils sont noire vert foncé ou de colure rouge, ils varient grandement dans la grossièreté, certain état plein de ronde bombe spongieuse un pied ou plus de diamètre ou état souvent sous-marine, peut contenir de schiste, gris et autre matériaux sédimentaires, ils sont occasionnellement fossilifères. En particulier lorsque les laves contiennent la néphéline ou la lucite, sont souvent riche en zéolites [48].

I.2.4. Domaines d'application

Le tuf volcanique se caractérise par structure poreuse, homogène et léger. Généralement les tufs sont riches en silice avec un pourcentage compris entre 50 % - 70 %. Les tufs trouvent certaines applications pour leurs caractéristiques physicochimiques (porosité, densité, composition chimique, etc.) notamment dans :

1. L'agriculture : le tuf volcanique poreux est un support d'agrégats en phosphates d'intérêt agronomique. Les matériaux fertilisants phosphatés synthétisés par réaction entre l'acide phosphorique et un tuf volcanique ou mélange tuf volcanique [49]. Nous signalant aussi que les tufs sont utilisés pour le drainage, l'amendement des sols comme substrat.

2. Industrie : les tufs volcaniques sont utilisés dans la fabrication de ciment comme ajout, de béton léger et les parpaings comme constituant secondaire (la structure alvéolaire confère une faible densité au béton pour une qualité mécanique donnée), les boisseaux de cheminées, les filtres divers et fosses septiques. Ils se servent aussi, comme éléments de décoration. Les tufs servent pour le sablage des routes verglacées, utilisés comme couches de base pour itinéraires routiers hors-gel (la porosité globale de tuf empêche la formation de lentilles de glaces et évite donc la mise en place de barrières de dégel) [50].

3. Construction : le tuf est un matériau très largement utilisé pour la construction de bâtiments dans les régions à forte activité volcanique et sismique. Le tuf contenant des zéolithes thermiquement instables a été largement utilisé comme matériau de construction dans les zones d'activité volcanique et tectonique depuis plusieurs siècles, en dépit de sa faible résistance [51].

I.2.5. Minéralogie des tufs volcaniques et utilisations

Les différentes études sur les tufs volcaniques ont montré que les tufs volcaniques comme toutes les roches ignées sont riches en différents minéraux silicatés, nous définissons les principaux minéraux.

I.2.5.1. Feldspaths

Les feldspaths sont les constituants essentiels des roches magmatiques, plutoniques ou effusives (59,5 % des minéraux des roches magmatiques). Leur composition chimique varie avec la nature des roches : les roches acides renferment des feldspaths alcalins, les roches intermédiaires des feldspaths alcalins, et des plagioclases moyens, les roches basiques des plagioclases calciques [52]. Et la majorité des produits de nous utilisons quotidiennement sont fabriqués à base des feldspaths : talque, le verre des boissons, le verre de protection, la laine de verre pour l'isolation, la vaisselle dans laquelle nous mangeons, etc.

I.2.5.2. Micas

Les micas sont des silicates hydratés, plus ou moins alumineux et presque toujours potassiques, qui contiennent en proportion variable du fer et du magnésium. Ils appartiennent à la famille des phyllo silicates et sont monocliniques.

Le mica est utilisé pour ses propriétés de résistance au feu, son inertie chimique, son pouvoir couvrant, sa capacité d'isolation acoustique. Sous cette forme il est utilisé comme charge dans des peintures, des enduits, des matières plastiques (pour sa résistance à la traction et à la flexion). Il est également utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique et de résistance à la chaleur.

I.2.6. Classification des tufs

Le tuf volcanique, appelé anciennement tuf lithoïde, les grecs employaient le tuf volcanique de l'île de Santorin, par contre les romains se servaient d'un tuf volcanique rouge. Les romains ont beaucoup plus préféré un type de roche, d'où le nom de pouzzolane sous lequel était alors connu tout matériau ayant des propriétés comparables. Pour son abondance et la facilité de son extraction et de sa taille, le tuf est, au moins depuis les Étrusques et les Romains, un des matériaux les plus employés dans la construction des bâtiments publics et privés [52].

I.2.6.1. Tufs Calcaires

Les tufs ou bien la croûte calcaire est un matériau composé essentiellement, mais pas exclusivement de carbonates de calcium. Les croûtes existent à l'état poudreux, nodulaire ou très induré ; elles sont dues à la cimentation, à l'accumulation ou au remplacement de quantités

plus au moins grandes de sols, roches ou matériaux altérés par du calcaire dans une zone d'infiltration.

Les tufs calcaires sont des roches calcaires ayant un Los Angeles supérieur à 60, une masse volumique inférieure à 2 t/m^3 , une résistance à la compression simple compris entre 5 et 10 MPa, et dont la teneur en éléments fins passant au tamis de 80 microns, obtenus sur la fraction 0/20 du matériau après extraction, est de l'ordre de 10 à 20 %. En fait cette description peut s'appliquer à d'autres roches tendres calcaires exemple (craies), les tufs se différencient alors de ces dernières par leur mode particulier de formation.

I.2.7. Tuf et zéolithe dans le domaine de construction

Beaucoup de recherches ont concernée l'étude de l'activité pouzzolanique des zéolithes naturelles en utilisant différentes analyses et tests de pouzzolanité. Généralement, les composants réactifs des matériaux pouzzolaniques, tels que les cendres volantes, la fumée de silice et les pouzzolanes naturelles, sont vitreuses ou amorphes. Dans le cas des zéolithes naturelles, bien que sont des matériaux cristallins, peuvent agir comme des matériaux pouzzolaniques. Il a été constaté que la zéolithe naturelle semble être un excellent additif des matériaux cimentaires. La grande quantité de SiO_2 et Al_2O_3 réactifs dans la zéolithe se combine chimiquement avec l'hydroxyde de calcium, produit par l'hydratation du ciment, pour former d'autres gels tels que les silicates calciques hydratés (C-S-H) et les aluminates calciques hydratés (C-A-H). Il en résulte une amélioration de la microstructure de ciment durci et donc une augmentation de la résistance mécanique et de la durabilité des matériaux cimentaires [55-62].

Des chercheurs en Grèce ont montré que la zéolithe naturelle, provenant de la zone Metaxades en Grèce, est pouzzolanique. Cette zéolithe examinée est composée principalement de heulandite de type II qui est minéral pouzzolanique du fait qu'il contribue au développement de la résistance mécanique des pâtes des mélanges zéolithe-ciment. La réactivité chimique de cette zéolithe a été évaluée par l'essai « Chapelle » qui a montré une grande consommation de la portlandite $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ résultant de l'hydratation du ciment Portland, ce qui conduit à la formation de plus de gel C-S-H et C-A-H responsable du développement de la résistance mécanique. L'activité pouzzolanique de cette zéolithe naturelle a été confirmée par ces chercheurs qui ont étudié l'effet du pourcentage de l'ajout (de 0 à 20%) sur le développement de la résistance mécanique. Ils ont montré que l'addition jusqu'à 20% de zéolithe n'affecte pas significativement les propriétés physiques et mécaniques des ciments composés. Cette activité pouzzolanique a été aussi confirmée par d'autres analyses ((infrarouge FTIR, diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique

(ATD-TG)), en suivant la vitesse d'hydratation du mélange ciment-zéolithe naturelle. [63-64].

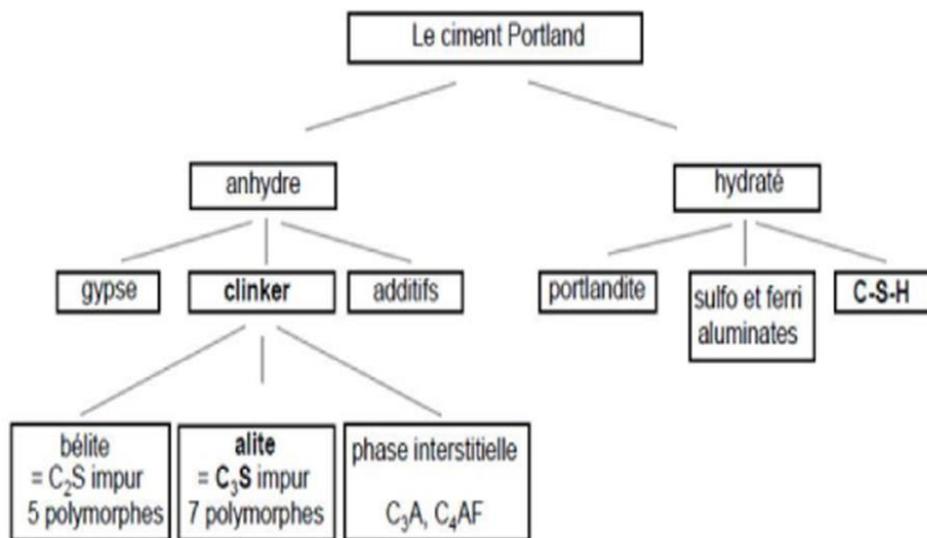
D'autres travaux ont essayé d'expliquer l'origine de l'activité pouzzolanique des zéolithes naturelles et sa relation avec leur composition minéralogique. Cette activité est attribuée à la grande surface spécifique de la zéolithe due à sa structure en forme de cage et sa porosité. Les zéolithes de type « Heulandite » sont parmi celles les plus abondantes dans la nature et les plus utiles, dont le rapport Si/Al varie de 3 à 5. Les travaux antérieurs sur la réactivité pouzzolanique des zéolithes de type heulandite, clinoptilolite et mordénite, ont montré que les minéraux zéolithiques sont capables de réagir avec de la chaux et à produire les phases hydratées du ciment.

I.3. Les ciments

I.3.1. Définition

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau minéral finement moulu, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit suite à un processus d'hydratation qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [65].

Les normes internationales définissent le ciment Portland comme étant le résultat de la mouture du clinker obtenu par cuisson jusqu' à fusion partielle (clinkérisation) d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire et d'argile [66].



La figure I.8. Les composants du ciment à l'état anhydre et à l'état hydraté

I.3.2. Les constituants du ciment

I.3.2.1 Les Constituants principaux :

1. Le clinker et sa composition chimique :

Le clinker est le principal constituant des ciments courants. Il est défini comme un liant hydraulique capable de lier, en présence d'eau. [67]. Le clinker est obtenu à la suite de réactions chimiques par cuisson jusqu'à fusion partielle (clinkérisation) vers 1450°C des matières premières constituées essentiellement de calcaire (80%), d'argile (20%) [68]. Ces matières premières contiennent la chaux (CaO), l'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂) et le fer (Fe₂O₃) [69].

Dans le four, le mélange cru après séchage et décarbonatation arrive sous la forme de poudre ou de petits granules ayant un diamètre de 3 à 25 mm dans la zone de cuisson. Les réactions chimiques commencent sous l'effet de la température. L'oxyde de fer se combine à l'oxyde d'aluminium et à l'oxyde de calcium pour former l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF).

L'alumine restante réagit avec de l'oxyde de calcium pour former l'aluminate tricalcique (C₃A). Ces 2 composants forment la phase liquide. Les oxydes de silicium et de calcium réagissent ensemble pour former le silicate bicalcique (C₂S) qui, lui-même, se transforme en silicate tricalcique tant qu'il reste de l'oxyde de calcium non combiné. A la sortie du four, l'oxyde de calcium non combiné s'appelle chaux libre [70].

2. Le gypse

Le gypse est une roche minérale blanche, d'aspect mat, finement cristallin, tendre (rayable à l'ongle) et de densité 2.3. Quelques traces jaunes de soufre peuvent apparaître. Il est constitué en majeure partie de sulfate de calcium hydraté (CaSO₄, 2(H₂O)). Il est très pur (souvent 98%) et ne nécessite pas de purification lors de son exploitation.

Le gypse est la matière première utilisée pour la fabrication de ciment dans le but de régulariser la prise du ciment, notamment les ciments qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique (Al₂O₃) [71].

I.3.2.2. Les constituants alternatifs

1. Les fillers calcaires (matériaux inertes)

Les fillers calcaires sont des poudres fines obtenus par broyage ou par pulvérisation de certaines roches (calcaires, basalte, cendres volantes, bentonite), ils sont inertes donc ils ont aucun effet lors de l'hydratation du ciment. Les fillers se différencient les uns des autres par : leur origine, finesse, composition chimique, dureté... [72].

Le filler calcaire a pour effet de remplir les vides entre les grains de taille supérieure du ciment avec l'existence d'un pourcentage optimal : trop peu de filler ne comble pas assez les vides, et une quantité trop importante désorganise la structure [73]. Il y a donc une optimisation possible du squelette granulaire, qui permet ainsi une diminution de la demande en eau du matériau [74].

2. Les pouzzolanes

Les pouzzolanes sont des matériaux volcaniques cendreaux, de couleur noire ou rouge avec toutes les teintes intermédiaires comme le gris clair et friable, elles exploitées pour la production de mortier et des ciments composés. Ce sont des matériaux riches en silice et en alumine capables de réagir avec la chaux en présence de l'eau et de former à l'issue de cette réaction des produits manifestant des propriétés liantes [75]. Donc les pouzzolanes ne possèdent pas en elles-mêmes des propriétés liantes mais qui sous forme finement broyées en présence d'humidité réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes [76].

I.3.3. Les type de ciment

Il existe plusieurs types de ciment suivant la présence ou non d'un matériau de substitution du clinker et la nature de ce substituant.

a) CEM I

Le ciment CEM I également appelé ciment portland, contient au minimum 95% de clinker et au maximum 5% de constituants secondaires (le gypse).

b) CEM II

Les ciments CEM II (A ou B), contiennent au minimum 65% de clinker et au maximum 35% d'autres constituants comme le laitier de haut-fourneau, «la fumée de silice » (limitée à 10%), la pouzzolane naturelle, les cendres volantes, les calcaires, ...etc. Les ciments CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs.

c) CEM III

Les CEM III A, B ou C également appelé ciment de haut-fourneau, sont principalement obtenus grâce au mélange de 5 à 64% de clinker avec 35 à 95% de laitier de haut-fourneau.

d) CEM IV

Les CEM IV A ou B sont des ciments de type pouzzolanique. Ils sont constitués de 45 à 89% de clinker et de 10 à 55 % d'autres constituants comme le laitier de haut-fourneau, «la fumée de silice », le schiste calciné, la pouzzolane naturelle, les cendres volantes, les calcaires, ...etc.

e) CEM V

Les CEM V A ou B sont des ciments qui contiennent entre 20 et 64 % de clinker, 18 à 50% de laitier de haut-fourneau et 18 à 50 % de cendres volantes siliceuse et /ou de pouzzolanes. Ces ciments sont bien adaptés aux travaux hydrauliques, souterrains, fondations et injections par exemple.

I.3.4. Mécanisme d'hydratation du ciment

L'hydratation désigne l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre les constituants du ciment et l'eau [78]. Lors de l'hydratation du ciment, les minéraux de clinker (phase anhydre : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) se transforment en phases hydratées (CSH, CH, AFm et AFt...) [79]. Dans L'hydratation du ciment, chaque phase minéralogique réagit à sa propre manière avec sa propre cinétique du fait de son caractère exothermique [80].

L'évolution de l'hydratation du ciment est comme suite :

➤ Période de gâchage

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment. Elle est très rapide et dure quelques minutes. Le C_3A et le C_3S réagissent immédiatement avec l'eau et forment de l'ettringite et des gels de silicate de calcium hydraté.

➤ Période dormante

La période dure quelques heures. Le dégagement de chaleur est faible. Durant cette période des ions Ca^{2+} et OH^- sont libérés. Le PH de la solution augmente ce qui ralentit la dissolution des constituants.

➤ Période de prise ou accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique. La conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. La portlandite se précipite et les C-S-H se forment rapidement. Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur et la pâte devient de plus en plus solide.

➤ Période de ralentissement

Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel du C-S-H. La chaleur dégagée diminue. La quantité d'eau au départ doit être suffisante pour hydrater tout le ciment.

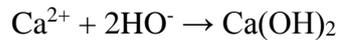
I.3.5. Les propriétés des produits d'hydratation

I.3.5.1. Les silicates de calcium hydratés C-S-H

Les silicates de calcium hydratés (désignés par C - S - H), issus de l'hydratation des phases alite (C_3S) et bélite (C_2S), elles constituent la partie majeure de la phase liante du ciment (50 à 60%) des hydrates formés dans un ciment Portland. Le terme C - S - H désigne une famille de silicates de calcium, mal structurés et de stœchiométrie variable, ce qui la distingue dans la pâte de ciment par rapport aux autres hydrates, cristallins, tels que la portlandite. Dans une pâte de ciment, les C - S - H ont une structure fibreuse [82].

I.3.5.2. La portlandite

La portlandite est un composé cristallin, de forme hexagonale et de formule chimique $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Elle se forme par précipitation dans l'espace poreux de la pâte de ciment. Au cours de l'hydratation, les cristaux de portlandite croissent, rejoignent les grains de ciment recouverts de gel de C - S - H et forment ainsi des ponts d'hydrates, facilitant la percolation des phases solides à court terme [82]. La dissolution de la portlandite dans l'eau est exothermique (Taylor 1997), cet équilibre s'écrit de la manière suivante [81] :



La solubilité de la portlandite dans l'eau d'ordre de 22mmol/l à 25°C, ce qui correspond à un pH de 12,6. La portlandite est une phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée, pour maintenir son équilibre de solubilité et le pH élevé de la solution interstitielle [83].

I.3.5.3. Ettringite

C'est Les composés de type AFt ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) qui désignent une famille de phases minérales de même structure cristalline, dont le représentant le plus important est l'ettringite, aussi nommée trisulfoaluminate, de formule chimique $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Sa structure cristalline est constituée de colonnes hexagonales de cations entre lesquelles les ions sulfates assurent l'électroneutralité [81].

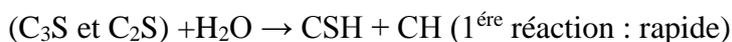
I.3.5.4. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté

Les phases A Fm ou aluminate ferrite monosubstitué ont pour formule générale $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}]$, il se présente sous la forme de fines plaquettes hexagonales dérivant de celle de la portlandite dans laquelle un ion Ca^{2+} sur trois est substitué par un ion Al^{3+} ou Fe^{3+} [84].

I.3.6. Mécanisme de la réaction pouzzolanique

Le comportement du ciment avec l'ajout pouzzolanique est déterminé par les caractéristiques suivantes : [85].

- ✓ La réaction est lente, le dégagement de chaleur et le développement des résistances seront également lents.
- ✓ La réaction pouzzolanique améliore la résistance du ciment en milieu acide.
- ✓ Augmentation de la résistance et l'imperméabilité des ciments par le remplissage des pores capillaires La réaction pouzzolanique se produit par la consommation de la portlandite, la silice (SiO_2) permet une réduction de la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et par conséquent l'augmentation de la résistance du mélange [86]. Les réactions d'hydratation du ciment et des pouzzolanes donnent [87] :



Ciment anhydre + Eau Silicate de calcium hydraté + portlandite



Ciment hydraté + Eau + pouzzolane Silicate de calcium hydraté



Ciment hydraté + Eau + pouzzolane aluminé de calcium hydraté
Au cours de l'hydratation du ciment Portland il se forme sur chacun des grains une couche de produits d'hydratation, principalement du C-S-H, qui devient de plus en plus épaisse, alors que l'hydroxyde de calcium également formé se sépare partiellement de la solution interstitielle sous forme de cristaux hexagonaux en paillettes. Ces derniers réagissent à leur tour avec la silice et/ou l'alumine de la pouzzolane pour former des silicates de calcium hydratés (CS-H) et/ou d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H) [88].

En raison de la teneur de l'effet pouzzolanique, le taux d'accroissement de la résistance ainsi que la chaleur d'hydratation liés à cette réaction se révèlent faible. En revanche, l'hydratation de C3S dans le ciment portland est rapide de sorte que le taux d'accroissement de la résistance et la chaleur d'hydratation y' affèrent sont élevés. Il convient aussi de noter que l'effet pouzzolanique donne lieu à une consommation de la chaux, alors que l'hydratation constitue une réaction donnant lieu à une production de la chaux [89].

I.3.7. Chaleur d'hydratation

Le ciment à la pouzzolane a un développement de chaleur lent sous les conditions adiabatiques que le ciment portland, ce qui est bénéfique pour protéger le jeune ciment de l'apparition des fissures thermiques [90].

L'addition d'une pouzzolane dans un ciment portland entraine une nette diminution de la chaleur d'hydratation [90].

Chapitre II

Matériels et méthodes expérimentales

CHAPITRE II. MATERIELLES ET METHODES

Ce travail expérimental est réalisé dans le but de l'évaluation de l'influence de l'ajout de la pouzzolane naturelle (tuf) sur le ciment portland. Dans ce chapitre nous exposons la partie expérimentale concernant la caractérisation des matériaux utilisés ainsi que les méthodes d'analyses utilisés pour la caractérisation des mortiers.

Nous avons effectué une série d'essais physiques, chimique, mécaniques et minéralogique au niveau du laboratoire de génie civil de l'université de Bejaia, laboratoire de la cimenterie de Sour-El-Ghouzlane wilaya de Bouira.

II.1. Caractérisation du tuf

II.1.1. Situation géographique et administrative du gisement pouzzolanique

Le gisement se situe sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi-Aich, wilaya de Bejaia. Il est localisé sur la rive gauche (ouest) d'oued Remila, soit à 1700 m de la piste au nord de la route nationale RN 26 reliant EL-Kseur Sidi-Aich.

On y accède à partir de la route nationale N 26 par l'intermédiaire d'une route asphaltée et mal entretenue qui mène vers la briqueterie de Remila localité situées plus en nord, dont la Zaouia de Sidi-Aich (figure II.1).



Figure II.1. Localisation du gisement de tuf à Tinebder, Google Earth.

II.1.3. Aperçu structural et lithologique du gisement

La structure du gisement n'est pas complexe. Il s'agit d'un monoclinale à inclinaison générale

vers le nord-ouest (Figure II.14). Dans le détail, il est composé de quelques fractures ouvertes favorisant le dépôt d'oxyde de fer qui donne localement une teinte jaunâtre à couleur de rouille à la formation.

La coupe lithologique est donnée comme suit :

- De 0 à 0,50 m : terre végétale et limons.
- De 0,50 à 3 m : tufs altérés de couleur gris blanchâtre à jaunâtre.
- De 3 m jusqu'à la fin : tufs volcaniques compacts et homogènes, de couleur blanche à légèrement verdâtre. Ils présentent une texture microcristalline vers le sommet à cristalline pour les niveaux de base. Les micas noirs sont présents en différentes proportions d'un niveau à l'autre de la série.

ils présentent une texture microcristalline vers le sommet à cristalline pour les niveaux de base. Les micas noirs sont présents en différentes proportions d'un niveau à l'autre de la série.



Figure II.2. Vue du gisement du Nord vers le Sud montrant l'ensemble tuf reposant sur l'argile, sous forme de monoclinale d'inclinaison générale vers le Nord-Ouest.

II.1.2. Analyse par DRX

➤ Principe

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...etc.) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientés sous un angle θ par rapport au faisceau incident figure II.2. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg (équation II.1):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. L'indexation des différents pics de

diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS.

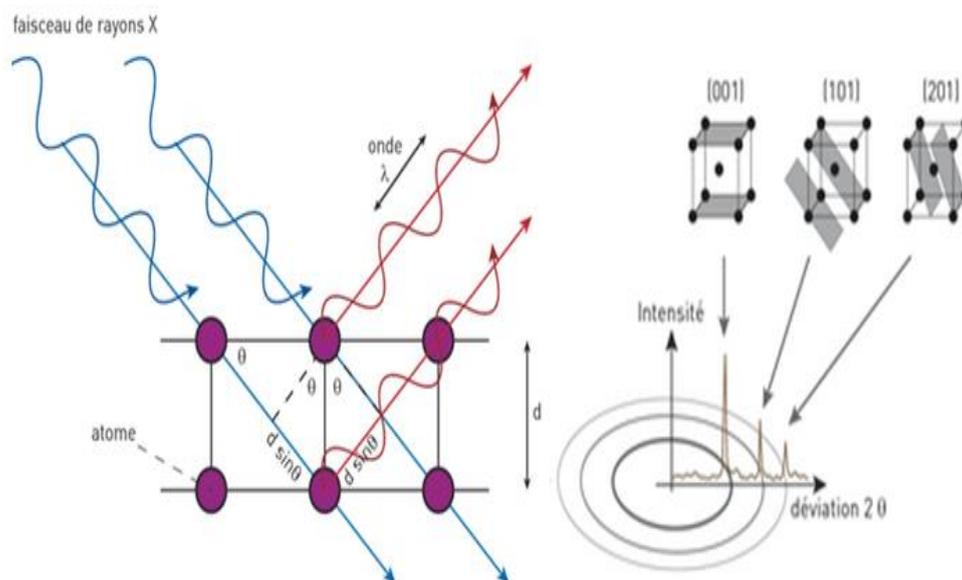


Figure II.3. Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

➤ Conditions expérimentales

Dans le cadre de nos études, les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre de type X Pert Pro Panalitical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de 0.01° .

II.1.3. Analyse élémentaire par Fluorescence X (FX)

Le but de cette caractérisation est de connaître qualitativement et quantitativement le contenu élémentaire de l'échantillon de tuf.

➤ Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment (figure II.4). Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur pourcentage massique.

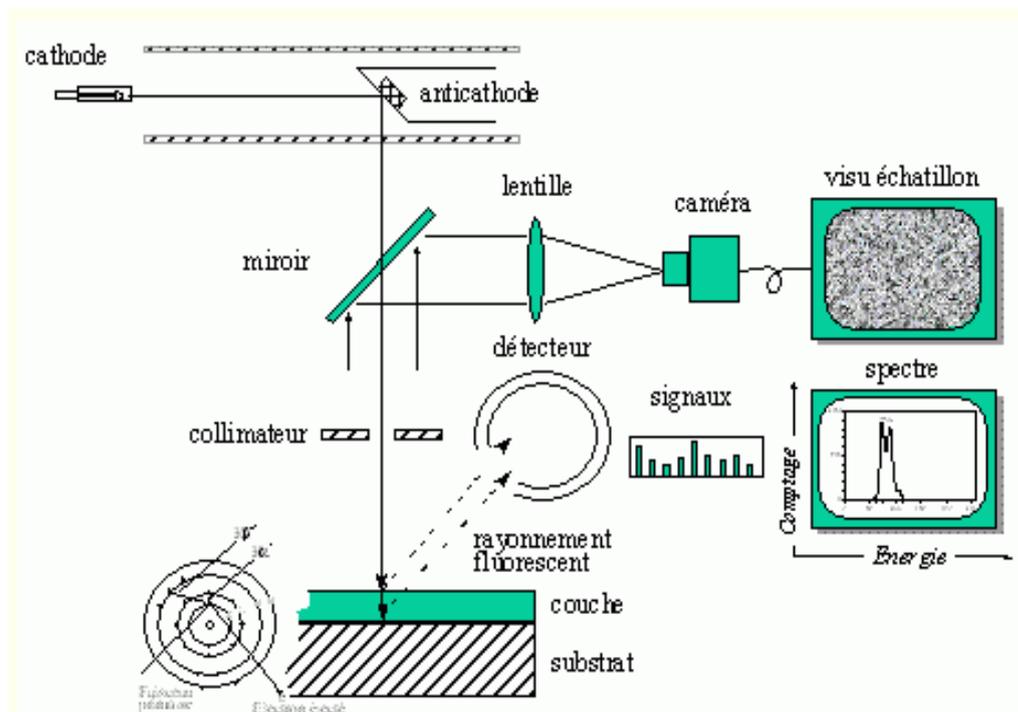


Figure II.4. Principe de fonctionnement de la fluorescence X.

➤ Conditions expérimentales

On mélange 10 grammes de l'échantillon avec 3 g de cire (liant), ce mélange est introduit dans un moule à pastille dans lequel on a mis préalablement une capsule. On exerce à l'aide d'une presse automatique une pression de 18 tonnes/cm² pendant 5 secondes. Après démoulage, on obtient une pastille d'épaisseur de l'ordre de 5 mm. Ce mode de préparation est adapté à l'analyse des éléments traces. Les analyses ont été effectuées par un appareil de type SKYRAY 7000XRF.

II.1.4. Identification des groupements fonctionnels existant dans la bentonite avec la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

➤ Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques. Les vibrations mises en jeu

sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier permet d'examiner de faibles quantités de matériaux argileux, la figure II.5 ci-dessous présente le principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}) ;
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}) ;
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

L'analyse IR s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20 % de matériau finement broyé.

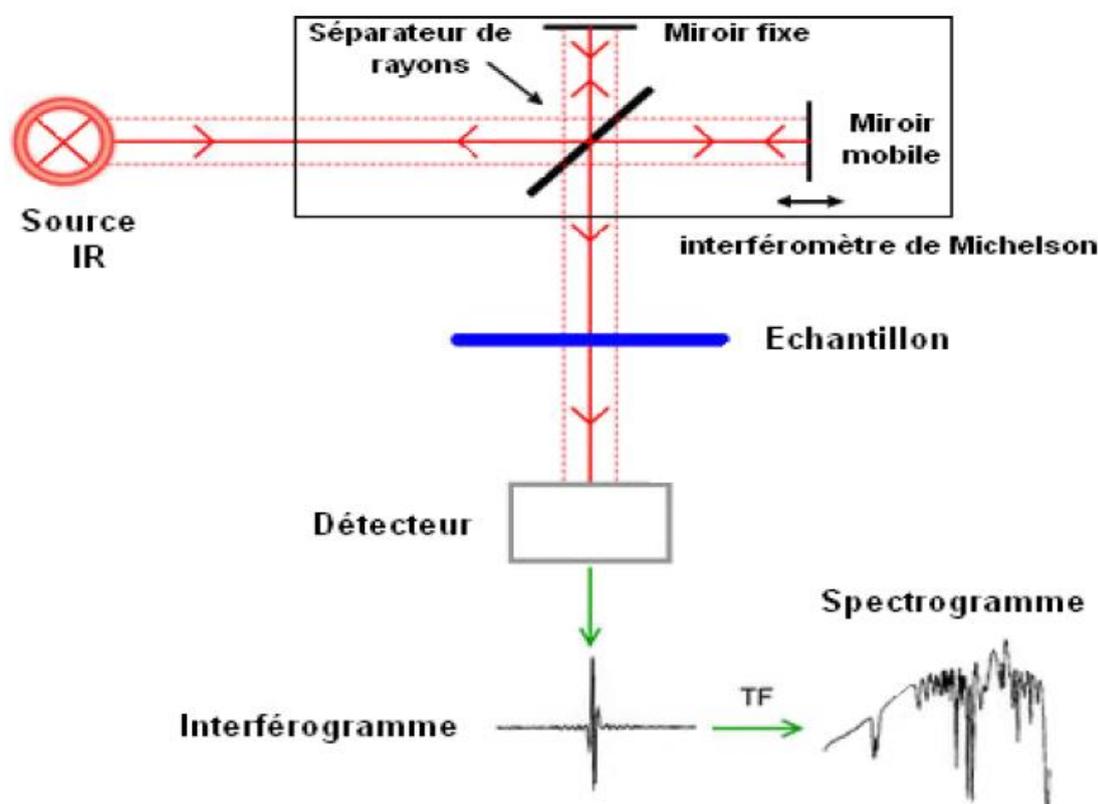


Figure II.5. Schéma de principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.

➤ Conditions expérimentales

La Spectroscopie Infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque SHMADZU FTIR 8400, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.2. Caractérisation du ciment

Le ciment utilisé dans notre étude est un ciment Portland (CEMI/42.5R) préparé au niveau de laboratoire physique de la cimenterie de LAFARGE de M'Sila composé seulement de clinker et du gypse. Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique de ce ciment utilisé dans la

préparation des formulations, la fluorescence-X et la diffraction au rayon-X ont été utilisées respectivement et on a utilisé la spectroscopie IR pour la détermination des groupements fonctionnels contenue dans ce dernier. Le principe et les conditions expérimentales de ces techniques ont été détaillés dans la partie II.1.

II.3. Caractérisation du sable utilisé

Le sable utilisé est un sable normalisé CEN EN 196-1, de nature siliceuse, à grains arrondis, dont la teneur en silice est égale à 98%. Il est délivré en fractions mélangées en sacs plastiques d'un contenu de $1350 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$. La composition granulométrique déterminée par tamisage selon les normes (EN 196-1 et ISO 679 : 2009). Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique de ce ciment utilisé dans la préparation des formulations, la fluorescence-X et la diffraction au rayon-X ont été utilisées respectivement et on a utilisé la spectroscopie IR pour la détermination des groupements fonctionnels contenue dans ce dernier. Le principe et les conditions expérimentales de ces techniques ont été détaillés dans la partie II.1.

II.4. Valorisation du tuf dans les mortiers

II.4.1. Formulation

La première étape dans la mise au point du procédé de préparation d'un liant hydraulique est le choix des constituants. Nous avons choisi le ciment le tuf et l'eau.

La quantité d'eau est un paramètre important pour l'obtention d'une matrice la plus performante possible. L'excès d'eau engendre une augmentation de la porosité et que trop peu d'eau et un procédé par compactage, présentaient un risque de stabilité dimensionnelle du fait de la formation d'ettringite, dans une matrice présentant trop tôt une certaine tenue mécanique. Nous avons donc opté pour le meilleur compromis, entre une quantité d'eau suffisante pour une bonne maniabilité, et pas trop élevée pour éviter d'augmenter la porosité avec un rapport (eau/ciment) $\frac{E}{C} = 0,5$. La formulation finale est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Formulation utilisée dans le procédé de S/S.

Notation	Ciment (g)	Sable (g)	Eaux (ml)	Tuf (g)	Taux en Tuf (%)
F1	450	1350	225	0	0%
F2	427.5	1350	225	22.5	5%
F3	382.5	1350	225	67.5	15%
F4	337.5	1350	225	112.5	25%
F5	292.5	1350	225	157.5	35%

Les mélanges ont été effectués conformément à la norme NF P 98-230-3 [98]. Les constituants

sont introduits dans un malaxeur, dans l'ordre des masses décroissantes, puis malaxés à sec pendant une à deux minutes. L'eau est enfin ajoutée et le tout est malaxé pendant 15 minutes environ.

Le mélange est coulé dans des moules rectangulaires en acier de dimension (4*4*16 cm³) puis stocké dans des moules à l'abri de l'air, à température ambiante (20 ± 3°C).

Au bout de 7 jours, 14 jours et 28 jours de cure, les éprouvettes sont démoulées afin de subir des essais de caractérisation, tel que la résistance mécanique, l'analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X.

II.4.2. Caractérisation des mortiers

II.4.2.1. Détermination des résistances mécaniques selon la norme EN 196-1

Après une cure de 28 jours, les éprouvettes de dimension 4*4*16 cm³ ont subis des tests mécaniques selon la norme EN 196-1.

➤ Principe

La résistance mécanique est mesurée selon la norme (EN 196-1) cette norme européenne décrit une méthode de détermination des résistances à la compression et à la flexion d'un mortier de ciment.

La norme classe les ciments suivant leur résistance normale à 2 et 28 jours. La résistance normale du ciment est la résistance à la compression mesurée sur mortier normalisé conservé à 20°C conformément à la norme EN 196-1. Elle s'exprime couramment en MPa ou N/mm².

II.4.2.1.1. Résistance à la flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de (4*4*16 cm³) en mortier placé sur deux rouleaux distant de 100 mm. On actionne la presse qui va appliquer une charge progressive, continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture.

Ensuite, on enregistre les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes. Cette contrainte est appelée résistance à la flexion et si F_f est exprimée en (N), R_f est exprimée en (MPa).

$$R_f = 1.5 \times F_f \times$$

$$\frac{1}{b^3} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Avec :

- R_f : Résistance à la flexion, en newtons par millimètre carré ;
- b : Côté de la section carrée du prisme, en millimètres ;
- F_f : Charge appliquée au milieu du prisme à la rupture, en newtons;

II.4.2.1.2. Résistance à la compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du monolithe, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. A l'aide de la presse

on presse l'éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur l'afficheur de la presse la charge de rupture F_c et la contrainte de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si F_c est exprimée en (N), R_c est exprimée en (MPa).

$R_c =$

$$\frac{F_c}{1600} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

- R_c : Résistance à la compression, en newtons par millimètre carré ;
- F_c : Charge maximale à la rupture, en newtons.

Chapitre III

Résultats et discussions

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le présent chapitre, nous allons interpréter les différents résultats de travaux de caractérisation et d'identification du tuf de Remila ainsi que les résultats de la valorisation ce tuf dans les mortiers.

III.1. CARACTERISATION DU TUF

III.1.1. Résultats de l'analyse par DRX

L'étude minéralogique réalisée par la diffraction des rayons X, a pour but de détermination des différents constituants minéralogiques de notre tuf et de leurs proportions relatives. Les résultats d'analyse obtenus sont présentés par le diffractogramme illustré sur la figure III.1.

L'analyse par DRX mis en évidence que notre tuf confirme la présence des pics caractérisant des minéraux aliminu-silicate présenté par la mordenite (zéolite naturelle) ainsi que des feldspaths présents principalement par les minéraux (albit et orthoclase et sanidine), les phases micacées sont représentées essentiellement par la biotite et la muscovite alors que les silices représentées par les quartz.

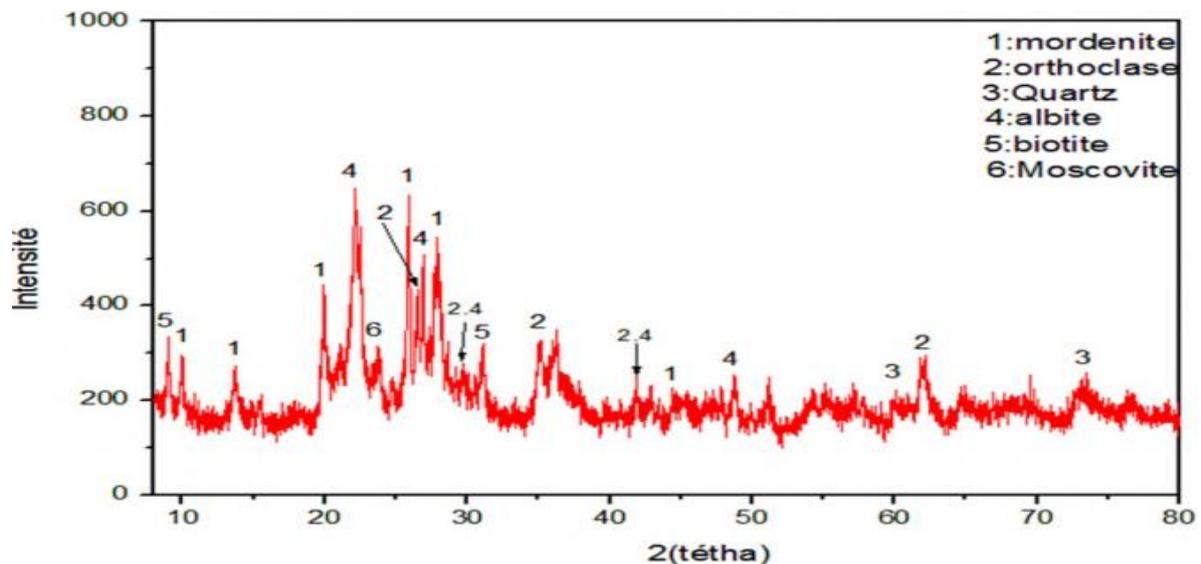


Figure III.1. Diffractogramme de la tranche du tuf étudié.

III.1.2. Analyse élémentaire par Fluorescence X (FX)

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon du tuf brute aboutie aux résultats représentés dans le tableau III.1 :

Les résultats indiquent la prédominance nettement remarquable de la silice et l'alumine dans l'échantillon, ce dernier contient d'autres oxydes en faible teneur (K_2O , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O et MgO), et deux oxydes en trace (TiO_2 et SO_3).

L'analyse par fluorescence X permet alors de mettre en évidence les principaux éléments de la charpente zéolitique et de confirmer la nature silico-alumineuse du tuf étudiée.

Tableau III.1. Compositions chimiques de la zéolite de Tinebdar.

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PAF
Teneur (%)	65,96	11,38	2,22	2,07	0,69	1,17	0,06	1,73	3,00	9,40

III.1.3. Identification des groupements fonctionnels existant dans le tuf avec la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge montre des vibrations 3655 cm⁻¹ et 3408 cm⁻¹, celles-ci indiquent la présence de liaisons de Si-OH et OH. Un piques 1638 cm⁻¹ correspond à la liaison H-O-H, les piques 1047 cm⁻¹, 430 cm⁻¹ correspondent à la liaison Si-O, celui à 797 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-O-Al cm⁻¹, ceux à 716 cm⁻¹ et 519 cm⁻¹ correspondent à la liaison Al-O. Toutes les liaisons signalées précédemment correspondent à la mordénite (Figure III.2).

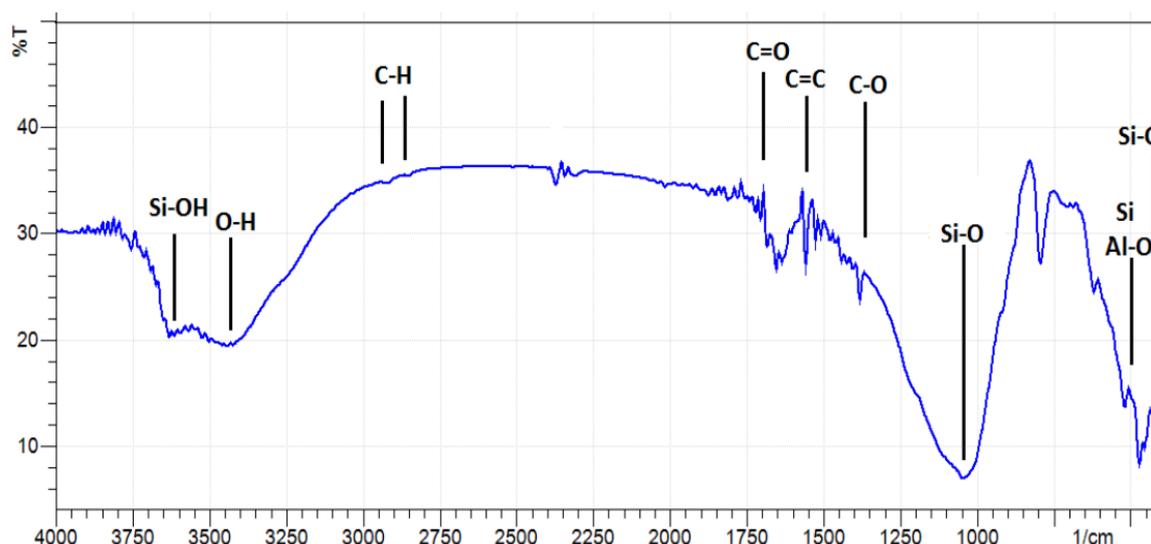


Figure III.2 : Spectre infrarouge de la pouzzolane.

III.2. CARACTERISATION DU CIMENT

III.2.1. Composition chimique du ciment

Les résultats de la fluorescence X, exprimés en pourcentages massiques d'oxyde sont consignés dans le tableau III.2. La silice (SiO₂) et l'oxyde de calcium (CaO) sont des oxydes majoritaires dans ce ciment. De faibles teneurs en Fe₂O₃ et Al₂O₃ ont été enregistrées, en plus des éléments cités, ce ciment est constitué aussi d'oxydes de magnésium (MgO), l'oxyde de sodium (Na₂O) et le trioxyde de soufre (SO₃).

Tableau III.2. Composition chimique de ciment anhydre.

Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O
Quantité (%)	20,54	4,54	5,22	60,05	1,56	1,45	0,08
Perte Au Feu (PAF) = 0.95 ; SSB = 3510 cm ² /g ; Masse volumique = 3.34g/ml							

À partir des teneurs en oxydes contenus dans le clinker, les formules de BOGUE permettent de remonter aux quantités relatives des phases présentes dans le ciment.

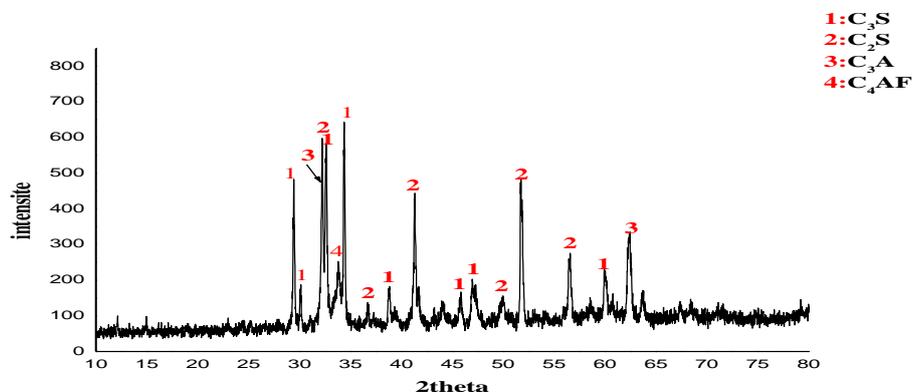
Le tableau III.3 représente la quantification des phases du ciment déterminé par les équations de Bogue, il ressort que la phase majoritaire du ciment CPA utilisé est la phase C₃S, avec une teneur de 41.4%.

Tableau III.3 : Phases du ciment déterminées par les équations de Bogue.

Phase	Proportion (%)
C ₃ S	41,40
C ₂ S	33,61
C ₃ A	04,75
C ₄ AF	16,81

III.2.2. Composition minéralogique du ciment

Le diffractogramme obtenu par la diffraction aux rayons X est illustré dans la figure III.3, nous constatons à travers ces diffractogramme que ce dernier présente une série de pic de diffraction bien définis qui correspondent à des phases solides majoritairement bien cristallisées, et un bruit de fond (phase amorphe) dont la forme indique la présence des phases males cristallisées. Ce ciment est constitué de quatre phases minéralogiques bien cristallisées qui sont détectées à différentes angles de diffraction, à savoir : C₄AF (célite II), la C₃A (célite I), la C₃S (bélite) et la C₂S (alite).

**Figure III.4.** Diffractogramme de liant hydraulique utilisé : ciment CPA.

III.2.3. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge

Dans le cas des matériaux cimentaires, il existe dans la littérature des données sur la position des pics d'absorbance correspondant aux vibrations caractéristiques des molécules de certains minéraux cimentaires. La figure III.5 présente les spectres IR du ciment anhydre.

Une recherche bibliographique a été réalisée afin d'identifier les différentes bandes d'absorption de spectre. Le tableau III.4 résume l'attribution des principales liaisons repérées sur ces spectres.

La spectrométrie d'infrarouge confirme l'existence de certains groupements fonctionnels comme les hydroxydes proviennent du gypse et la silice provient du clinker anhydre.

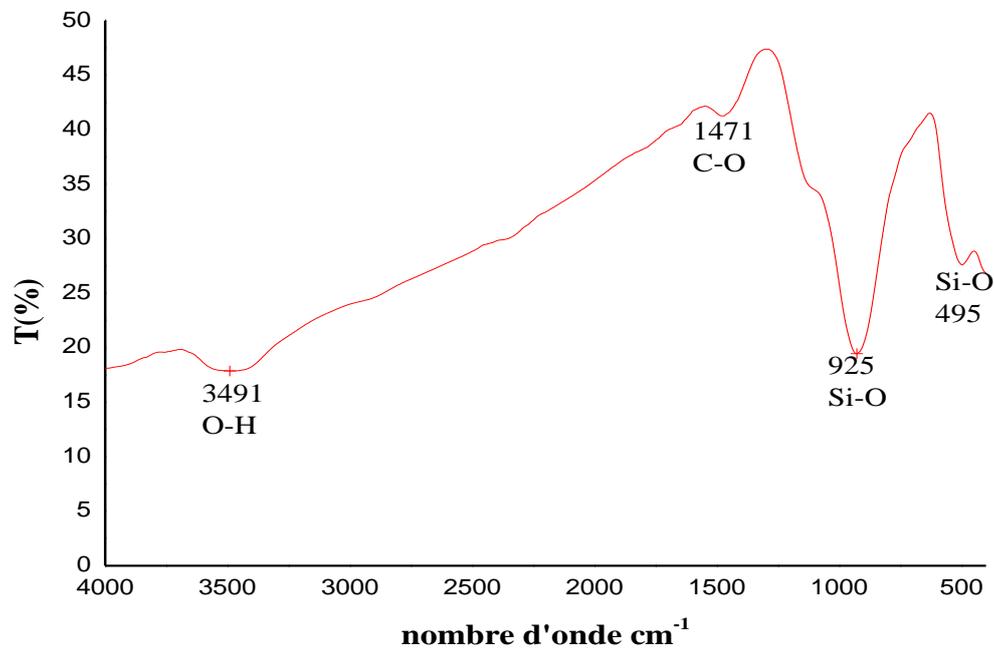


Figure III.5. Spectre Infrarouge du ciment.

Tableau III.4 : Analyse du spectre IR du ciment anhydre.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Groupement fonctionnel associé	Constituant associé	Référence
3491	O-H	Gypse	[1]
1479	C-O	Carbonate de calcium	[2]
925, 497	Si-O	Clinker anhydre	[1-2]

III.3. Caractérisation des mortiers

Les résultats obtenus lors des essais mécaniques en flexion et compression des différentes éprouvettes issues des variantes étudiées dans ce travail, il y'a lieu de signaler que les valeurs présentées dans les tableaux et les histogrammes ci-après présentent les valeurs moyennes de chaque essai.

III.3.1. Résistance à la compression

III.3.1.1. Après 7 jours de cure

Le tableau 5 et la figure III.6 représente la variation de la résistance aux compressions élaborées avec l'addition de 05% à 35% de Tuf synthétisée au ciment témoins après 7 jours de durcissement. Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables. Mais la résistance à la compression du ciment élaboré avec 05% de tuf est très importante par rapport au ciment témoin.

Les résistances à la compression diminuent en général avec l'augmentation du pourcentage d'ajout de tuf.

Tableau III.5 : Essai de compression après 7 jours de cure.

Compression en Mpa			
Essai 01	Essai 02	Moyenne	Taux en tuf %
37.3	38.7	38.0	0%
36.9	35.0	35.95	05%
33.7	33.7	33.7	15%
28.8	29.2	29.0	25%
24.2	25.5	24.85	35%

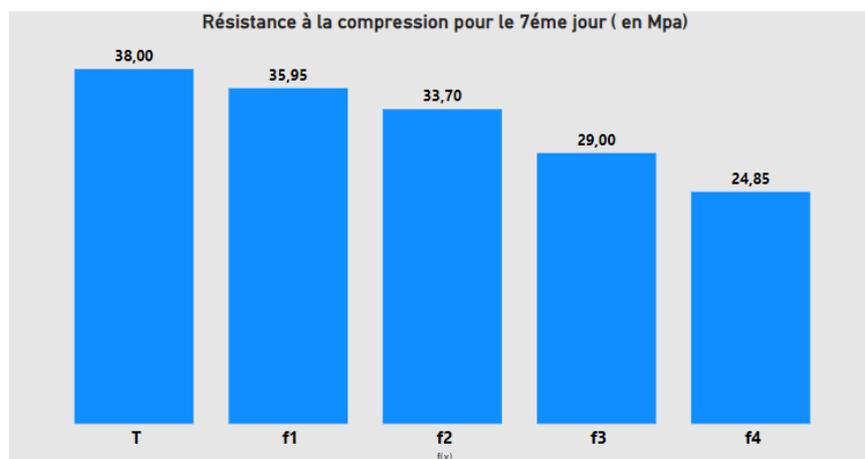


Figure III.6. Essai de compression après 7 jours de cure.

III.3.1.2. Après 14 jours de cure

Le tableau III.6 et la figure III.7 démontrent la variation de la résistance à la compression élaborée avec l'addition de 05% à 35% de Tuf synthétisée au ciment témoins après 14 jours de durcissement. Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables. Mais la résistance à la compression du ciment élaboré avec 05% et 15% de tuf est très importante par rapport au ciment témoin.

Les résistances à la compression diminuent en général avec l'augmentation du pourcentage d'ajout de tuf.

Tableau III.6. Essai de compression après 14 jours de cure.

Compression en Mpa			
Essai 01	Essai 02	Moyenne	Taux en tuf %
42.2	37.8	40.0	0%
41.3	37.7	39.5	05%
37.2	38.2	37.7	15%
31.1	27.8	29.45	25%
28.1	27.3	28.2	35%

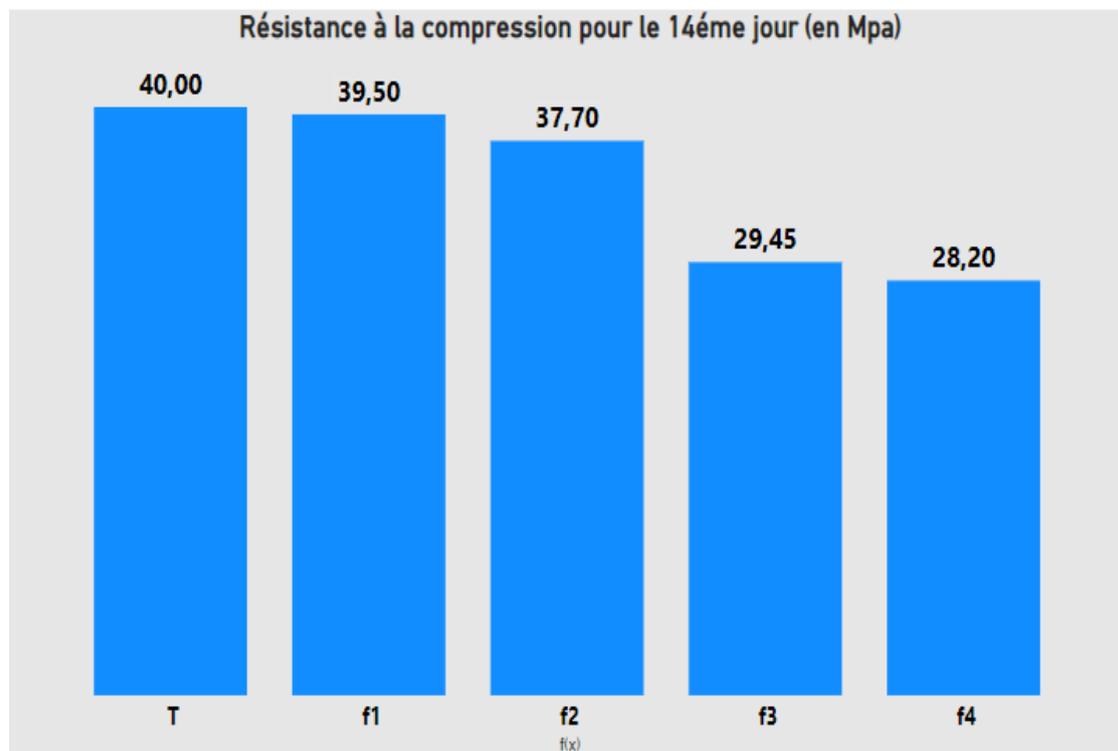


Figure III.7. Essai de compression après 14 jours de cure.

III.3.1.3. Après 28 jours de cure

Le tableau III.7 et la figure III.8 représentent la variation de la résistance à la compression élaborée avec l'addition de 05% à 35% de Tuf synthétisée au ciment témoins après 28 jours de durcissement. Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables. Mais la résistance à la compression du ciment élaboré avec 05% de tuf est très importante par rapport au ciment témoin.

Les résistances à la compression diminuent en général avec l'augmentation du pourcentage d'ajout de tuf.

Tableau III.7. Essai de compression pour après 28 jours de cure.

Compression en Mpa			
Essai 01	Essai 02	Moyenne	Taux en tuf %
47.0	48.3	47.65	0%
44.2	46.6	45.1	05%
40.3	40.9	40.6	15%
36.1	35.9	36.0	25%
31.1	30.6	30.85	35%

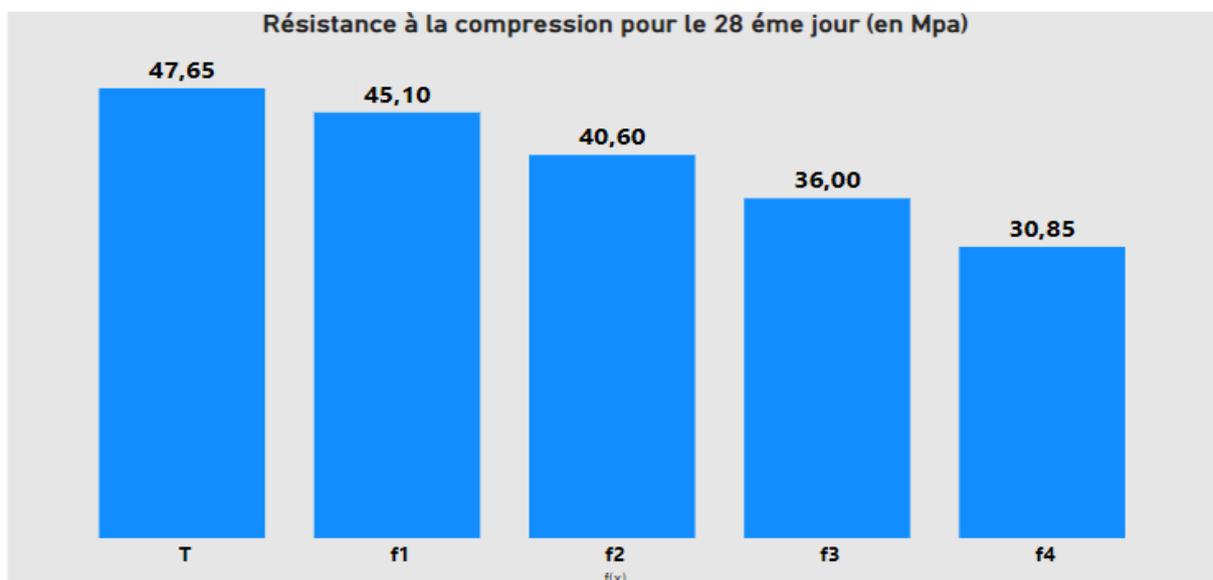


Figure III.8 : Essai de compression après 28 jours de cure.

III.3.2. Essai de flexion

Les résistances à la flexion diminuent légèrement en général avec l'augmentation du pourcentage d'ajout de tuf. On remarque que les résistances de tous les mortiers diminués

régulièrement à la (07j ; 14j), par apport à mortier témoin 0% à 28j et le pourcentage 15% ,25% ,35% la résistance diminué.

Tableau III.8 : Essai de flexion

Flexion	7 jours	14 jours	28 jours	Taux en tuf %
F1	6.54	7.15	7.33	0%
F2	6.06	6.16	6.27	05%
F3	5.42	5.99	6.35	15%
F4	4.11	4.20	5.54	25%
F5	3.21	3.81	4.76	35%

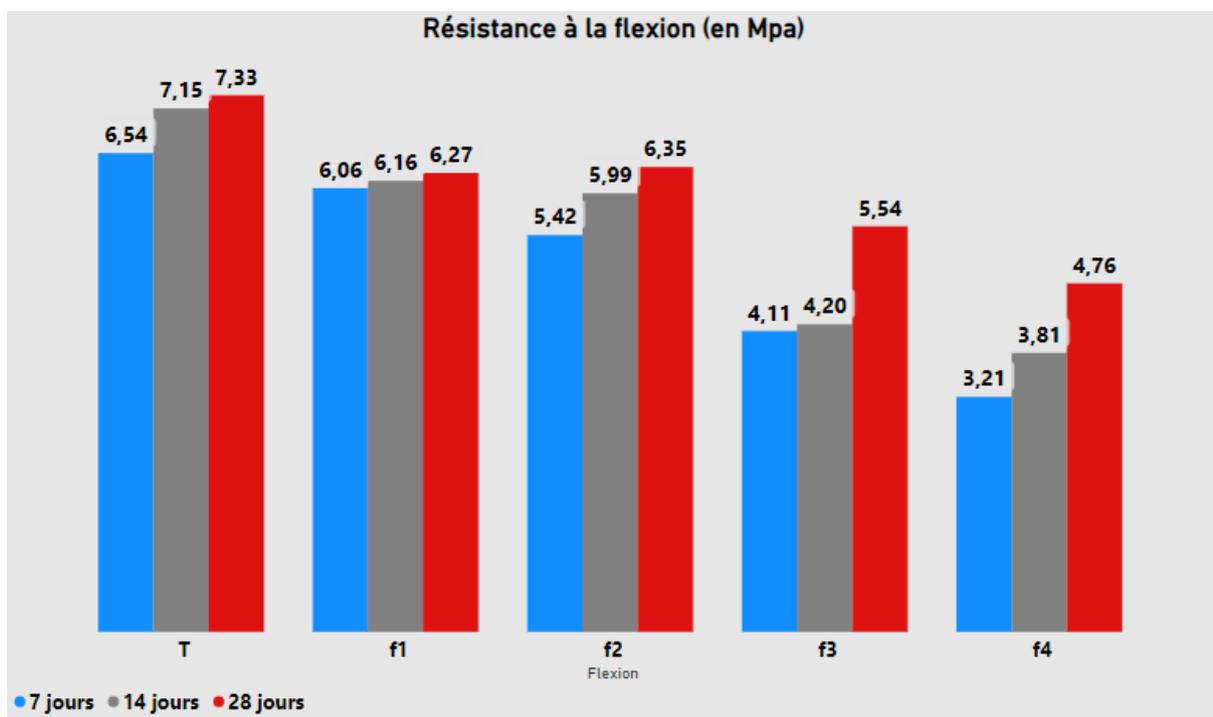


Figure III.9 : Résistance à la flexion.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce mémoire d'étudier la formulation d'un mortier avec ajout de tuf naturelle.

Nous nous proposons, ici, de dresser le bilan des contributions apportées sur les deux parties concernant la revue bibliographique et la partie expérimentales.

Le premier chapitre I est consacré à la revue bibliographique qui nous a permis de bien préciser le contexte scientifique et technique pour le mortier.

Ce chapitre II a fait le point sur les caractéristiques des matériaux utilisés à savoir : Le sable, le ciment portland composé CPA-CEMI /42.5N, l'eau du robinet du laboratoire, tuf et leur différent pourcentage (5%, 15%, 25% et 35%). Le type de ciment est le ciment portland provenant de la cimenterie de Sour El Ghozlane (wilaya de Bouira) a été utilisé.

Dans ce chapitre, nous avons présentés les résultats d'une étude expérimentale de mortier de tuf, elles sont basées sur les pourcentages bien choisies afin d'avoir ces effets sur les propriétés physiques et mécaniques tels que : la résistance (compression, flexion). Enfin, nous exposons en détail les résultats obtenus et leurs discussions.

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

✓ Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés de 7 jours avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables. Mais celle de 05% de tuf est très importante par rapport au ciment témoin.

✓ Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés de 14 jours avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables.

✓ La résistance à la compression du ciment élaboré de 14 jours avec 05% et 15% de tuf est très importante par rapport au ciment témoin.

✓ Les résultats montrent que les résistances des ciments élaborés de 28 jours avec 05%, 15, 25 et 35% de tuf sont représentables.

✓ Les résistances de tous les mortiers diminués régulièrement à la (07j ; 14j), par rapport à mortier témoin 0% à 28j et le pourcentage 15% ,25% ,35% la résistance diminué.

D'après les résultats obtenus nous pouvons dire que le tuf jeu un rôle très important dans le ciment est influence positivement sur l'environnement.

REFERENCES

- [1] M. Villalobos, M. A. Trotz, J. O. Leckie, *Environ. Sci. Technol.* 35 pp.3849–385(2001)
- [2] Gücek A., Sener S.S, Bilgen S., Mazmancı M.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, pp.53–60 (2005).
- [3] Loewenstein, W., *Am. Mineral*, 39, 92. (1954)
- [4] Travis, C.C.Etnier, E.L. *Journal of environmental quality*, 10, pp.3-17 (1981).
- [5] Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use* (1974).
- [6] Vânia Santos « caractérisation Et Modification De L'acidité Résiduelle Des Zéolithes Cationiques. » Thèse de doctorat de L'université de Poitiers, (2008).
- [7] SR,F,Farton, C,P, Brzoukhanova, F,T, Starzyk, R,A, Reynders, P,J, Grobet and P,A, Jacobs. *Zéolites and related microporous materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds, JI Weitkamp, H,G, Karge, H, Pfeifer, QW, Hoderich, Elsevier Science 84 pp.813-820 (1994).
- [8] P. Bodart, J. B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica and P. A. Jacobs. *Journal of Physical Chemistry*, 90(21):pp.5183– 5190 (1986).
- [9] B,O,Hincapie, L, J, Garaces, Q, Zhang, A, Sacco, S, L, Suib, *Synthesis of Mordenitenanocrystals*, Elsevier, *Microporous and Mésopouros Materials* 67 pp.19-26 (2004).
- [10] P. N. Y. Chen, W. E. Garwood and F. G. Dwyer. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. CRC Press, New York (1996).
- [11] M. Villalobos, M. A. Trotz, J. O. Leckie, *Environ. Sci. Technol.* 35 pp.3849–385 (2001).
- [12] B, LU, Y, Oumi, K, Itabashi, T, Sano, Elsevier, *Journal of Microporous and mésopouros Materials* 76 pp.1-7(2004).
- [13] M, Mokhtar Mohamed nT, M, Salama, E, Othman, I, Abd Ellah, , Elsevier, *Microporous and Mésopouros Materials* 84 pp.84-96 (2005).
- [14] Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use* (1974).

- [15] Panaceo. Résumé d'études scientifiques sur le mode d'action de la zéolite.
- [16] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003).
- [17] Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcí'a-Sa'nchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [18] Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.: Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002).
- [19] Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnasuk, K., Thabuot, M., Amal, R.: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001).
- [20] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011).
- [21] Brigitte DONNIER. La pollution chimique en méditerrané. Laboratoire. C. E.R.B.O.M Nice. France.
- [24] Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.: Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87, 243–254 (2006).
- [23] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M. A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [23] Mishra, T., Tiwari, S.K.: Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* B137, 299–303 (2006)
- [24] Ginter D.M., Bell A.T., Radke C.J., The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica, *Zeolites*, 12 (1992), 742-749.

- [25] Bronic J., Subotic B., Smit I., Despotovic L.A., Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37 (1988), 107-114.
- [26] Lechert H., New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 18 (1984), 107-123
- [27] Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A.: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica. Acta*. 5(1), 49–57 (2007).
- [28] Ueda, S., Murata, H., Koizumi, M., Nishimura, H.: Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *Am. Miner.* 65, 1012–1019 (1980).
- [29] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006).
- [30] Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H.: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropor Mesopor Mater* 37, 81–89 (2000).
- [31] Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016.
- [32] Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009).
- [33] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)
- [34] Majchrzak, K.I., Nowak, W.: Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolites. *Thermochim. Acta* 413, 23–29 (2004)
- [35] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)

- [36] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [37] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso> .
- [38] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)
- [39] HAY R.L. (1978) - Geologic occurrence of zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*; L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 135-143.
- [40] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [41] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)
- [42] L. M. Sun, F.Meunier, *Adsorption. Aspects théoriques*, J 2 730 *Techniques de l'Ingénieur*, (2007) 1-20)
- [43] T. Maesen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007, p: 3, 4
- [44] P. Payra and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, 2003.
- [45] J. Weitkamp and M. Hunger, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007, p: 788
- [46] *Matériaux de construction en pierres naturelles*. Sétif (2011)
- [47] BRGM Avergune La pouzzolane. philipo Rocher géologie.
- [48] P. JOYE. *Géologie appliqué au gène civil*. (2005)
- [49] BELKACEMI et KACEL. *Caractérisation et élaboration d'un schéma de traitement de tuf de Remila*. (2014)

- [50] Schumann Walter. Guide des pierres et minéraux. (2007)
- [51] Construction déformant pour limiter les dégâts lors de séismes et éruption volcanique (université de Strasbourg).
- [52] Ginter D.M., Bell A.T., Radke C.J., The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica, *Zeolites*, 12 (1992), 742-749.
- [53] Bronic J., Subotic B., Smit I., Despotovic L.A., Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37 (1988), 107-114.
- [54] Lechert H., New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 18 (1984), 107-123
- [55] Poon C.S., Lam L., Kou S.C., Lin Z.S., A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, *Construction Building Materials*, 13 (8) (1999), 427–32.
- [56] Dokuzuncu K., Plan Tasve T., Dayal S., Ozel I., Komisyonu R., Cimento Sanayi, D.P.T report, 2006.
- [57] Mumpton F.A., editor *Mineralogy and geology of natural zeolites*, New York: Reprint of Mineralogical Society of America's *Reviews in Mineralogy*, 1993.
- [58] Tsitsishvili G.V., *Natural Zeolites*, E. Horwood, New York, 1992.
- [59] Breck D.W., *Zeolite molecular sieves: structure*, New York: Wiley Chemistry and Uses, 1971.
- [60] Ortega E.A., Cheeseman C., Knight J., Loizidou M., Properties of alkali-activated Clinoptilolite, *Cement and Concrete Research*, 30 (10) (2000), 1641-6.
- [61] Caputo D., Liguori B., Colella C., Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: the effect of zeolite structure, *Cement and Concrete Composites*, 30 (5) (2008), 455–62.
- [62] Yilmaz B., Ucar A., Oteyaka B., Uz V., Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement, *Building Environment*, 42 (11) (2007), 3808–3815.

- [63] Feng N., Yang H., Zu L., The strength effect of mineral admixture on cement Concrete, Cement and Concrete Research, 18 (3) (1988), 464–72.
- [64] Drzaj B., Hocevar S., Slokan M., Kinetic and mechanism of reaction in the zeolitic tuff–CaO–H₂O systems at increased temperatures, Cement and Concrete Research, 8 (1978), 711-720
- [65] [NF EN 197-1,2011 Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants].
- [66] [NF P15-301 juin 1994 liant hydraulique-ciment courant-composition, spécification et critère de conformité].
- [67] Rim Ragoug « attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires : impact de différents facteurs âge, composition de liant, présence de chlorures » thèse de doctorat, université ParisEST ,2017.
- [68] M. Venuat, La pratique des ciments, mortiers et bétons, Tome 1 :« Caractéristiques des Liants et des bétons, mise en œuvre des coulis et mortiers », édition2, Collection Moniteur,277p, 1989.
- [69] Amouri Chahinez « Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilité) » thèse de doctorat, université mentouri constantine,2009.
- [70] [/fr.scribd.com/document/157617038/Chimie-Des-Ciment-2].
- [71] Bitar Zeyeb « Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux (calcaire) sur le Comportement mécanique du mortier » mémoire du master, université Mohamed BOUDIAF- M'sila, Algérie, 2015/2016.
- [72] Zeroub Hamid « Valorisation du verre dans l'élaboration d'un béton durable (approche expérimentale) » mémoire du magistère, université M'Hamed bougara Boumerdes,2012.
- [73] [Joudi-Bahri, et al., 2012]
- [74] [Diederich, 2010, Jones, et al., 2003]
- [75] Kerrouzi Ismail, Boualla « l'influence de l'ajout de la pouzzolane sur les caractéristiques physico-chimique des ciments » mémoire de master, université Mohamed Boudiaf d'Oran.

[76] Autres : cours Chelouah, matériaux innovant, université A. Mira Bejaïa 2017/2018

[77] G. Dreux "Nouveau guide du béton " Edition, Eyrolles- Paris- 1998, P 29-41.

[78] Ciments Français, La fabrication des ciments. Eyrolles, 1993.

[79] Badr Eddine Kchakech « Étude De l 'influence de l'échauffement subi par un béton sur le risque d'expansions associées à la Réaction Sulfatique Interne » Thèse de doctorat, Université Paris-Est doctorat, 2016.

[80] Benoît Hilloulin : « Méthodes avancées et analyses multi-échelles pour l'étude de l'auto cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires » thèse de doctorat, Université de Nantes Angers le mans, 2015

[81] Philippines LALAN « Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile » thèse de doctorat, Université de recherche Paris Sciences et Lettres,2016.

[82] Emmanuelle Guillon : « durabilité des matériaux cimentaires-modélisation de l'influence des équilibres physico-chimique sur la microstructure et les propriétés mécanique résiduelles » thèse de doctorat, école normale supérieure de cachan,2004.

[83] Thi Thuy Ha Bach « Évolution physico-chimique des liants bas PH hydratés : influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins » thèse de doctorat, université de Bourgogne,2012.

[84] Dhoury Mélanie « influence des ions lithium et borate sur l'hydratation de ciments sulfoalumineux :application au conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées » thèse de doctorat, Université Montpellier,2016.

[85] Rachida Idir « mécanisme d'action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcalisilice et les réactions pouzzolanique » thèse de doctorat, université de toulouse,10/07/2009.

[86] Ismail Hanafi, AIT AMRANE Djohar « étude de l'influence des ajouts cimentaires sur l'activité pouzzolanique des mortiers » mémoire de master, Université A. Mira de béjaia,2012.

[87] Amari Mohand « Activation chimique de la pouzzolane » mémoire de master, Université A.Mira Bejaïa, 2017-2018.

- [88] Bessenais Mohammed Zakaria « Impact et contribution thermo énergétique des matériaux de construction à base pouzzolanique dans l'habitat » mémoire de magister, université Abou Bakr Belkadi tlemcen,2010
- [89] M. Mouli et al :« pouzzolane de Beni- saf bilan de quelques études » ENSET ORAN,2009.
- [90] Gourara Badreddine, korichi Aymen : « Effet de la pouzzolane naturelle sur la porosité d'un béton » mémoire de master, Université moulay Tahar-Saida, 2017.
- [91] Lorthios P. Mise en évidence de teneurs en nickel élevées dans les sols argilo-calcaires des causses du Quercy. Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME éd., 320p. (1997).
- [92] Farcas F & Touzé P., La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 230, réf. 4350, 77-88. (2001)
- [92] Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I & Mitric M., Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxy apatite. Water Research, 40:pp. 2267 – 2274, (2006).
- [93] Thirion-Merle V. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, (2014).
- [94] Rouessac. F., Rouessac, A & Cruche D., Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod,(2004).
- [95] Deniau, I., Caractérisation Géochimique du Kerogene Associe A L'argile Oligocène De Boom (Mol, Belgique) Et Evolution Sous Divers Stress Thermiques. Thèse Doctorat, Université De Paris VI, France, (2002).
- [96] Rehmanna, L., Ivanova, E., Ferguson, J., Gunaratne, H.Q.N., Seddon K., & Stephens, G., supplementary information measuring the effect of ionic liquids on lactase activity using a simple, parallel method, Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry, (2012).
- [97] Bob, H., Product Group Manager, Sylvania, Joe Howley, Environmental Marketing Manager, GE Lighting February 24, (2003).