

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

### **Mémoire de Master**

Présenté par :

ICHALAL Soraya

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

**Thème :**

Caractérisations physico-chimiques et valorisation du  
tuf du gisement de Tinebdar (Algérie)

**Soutenu le : 23 / 06 / 2014**

**Devant le jury composé de :**

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AIT BRAHAM	Leila	Chimie	Présidente
ATTIL	Souad	Génie civil	Examinatrice
BOUKEROUI	Hamid	Chimie	Examineur
AISSAOUI	Djelloul	Mines et géologie	Invité
BOUZIDI	Nedjma	Mines et géologie	Encadreur
BOUZIDI	M <sup>d</sup> Amin	Génie civil	Co-encadreur

**2013-2014**

## *Remerciements*

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame *N. BOUZIDI*, pour son encadrement, ses précieux conseils, son orientation méthodologique, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Un grand merci pour mes deux co-promoteurs, M. *A. BOUZIDI* et M. *F. MOUSSAOUI*.

Je voudrais remercier aussi les membres de jury qui ont bien voulu juger ce travail :

- Madame *L. AIT BRAHAM*, enseignante à l'université d'A.MIRA de Bejaia qui a accepté de présider le jury.
  
- Monsieur *H. BOUKAROUI* et madame *S. ATTIL* qui ont accepté de juger ce travail.
  
- Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur *AISSAOUI*, enseignant à l'université d'A. MIRA de Bejaia, pour m'avoir soutenue, orientée et aussi pour les précieux conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de ce travail. Et d'avoir accepté notre invitation.

Je suis aussi très reconnaissante à Monsieur *A. AKNOUNE*, Monsieur *IHDENE* et Monsieur *H. BENDIRI*, pour avoir réalisé les analyses de caractérisations au sein de leurs laboratoires respectifs.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études.

## *Dédicaces*

*A mes très chers parents pour m'avoir poussée dans la voie du savoir*

*A mon très cher tonton ABDELLEH qui m'a toujours encouragée*

*et soutenue*

*A mes frères et ma sœur Karima*

*A ma copine LEILA et tous mes ami(es)*

*A toute ma famille*

**Dans la vie  
Rien n'est à craindre  
Tout est à comprendre  
Marie curie**

## Table des matières

Introduction générale .....1

### PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET METHODOLOGIE

#### Chapitre I : Notions générales sur les zéolites et domaines d'utilisations

I.1	Généralités sur les zéolites .....	3
I.2	Propriétés communes aux zéolites.....	3
I.2.1	Formule minéralogique générique .....	3
I.2.2	Structure .....	4
I.3	Les différents types de zéolites.....	4
I.3.1	La Faujasite .....	5
I.3.2	La Chabazite.....	5
I.3.3	La Natrolite .....	5
I.3.4	La Mordénite .....	6
I.4	Propriétés physico-chimiques des zéolites .....	7
I.4.1	L'échange ionique .....	8
I.4.2	L'adsorption .....	8
I.4.3	Catalyse .....	9
I.5	Les applications des zéolites.....	9
I.5.1	Gaz industriels.....	9
I.5.2	Bio-traitements .....	9
I.5.3	Protection nucléaire.....	10
I.5.4	Utilisation dans le domaine de la Construction.....	10
I.6	Conclusion .....	10

#### Chapitre II : Contexte géologique du tuf de Tinebdar

II.1	Situation géographique et administrative .....	11
II.2	Aperçu géologique et géomorphologique.....	11
II.3	Caractéristiques physico-mécaniques de la roche .....	13
II.4	Caractéristiques géochimiques de la roche.....	13
II.5	Conclusion .....	14

Chapitre III : Matériels et méthodes physico-chimiques de caractérisations

III.1	Introduction .....	15
III.2	Techniques analytiques utilisées .....	15
III.2.1	Préparation mécanique du tuf.....	15
III.2.2	Analyse granulométrique dimensionnelle.....	16
III.2.2.1	Par voie sèche .....	16
III.2.3	Composition chimique (FX).....	16
III.2.4	Analyse par Spectrométrie infrarouge (FTIR) .....	16
	.....	17
III.2.5	Analyse par diffraction des rayons X ou DRX.....	17
III.2.6	Analyse thermique.....	18
III.2.6.1	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	18
III.2.6.2	Analyse thermique différentielle (ATD) .....	19
III.2.7	Analyse de la surface spécifique .....	19
III.2.7.1	Analyse par le bleu de méthylène .....	19
III.2.7.1.1	Mode opératoire .....	19
III.2.7.1.2	Calcul et expression des résultats .....	19
III.2.8	Analyse Par Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	20
III.2.9	Microscope électronique à balayage (MEB).....	21
III.2.10	Mesure de la conductivité et pH .....	21
III.2.10.1	Mode opératoire .....	21
III.2.11	La calcination de tuf.....	21
III.3	Conclusion .....	22

PARTIE II : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET APPLICATION DU TUF DANS LES CIMENTS

Chapitre IV : Discussion des résultats de caractérisations physico-chimiques du tuf

IV.1	Préparation mécanique et analyse dimensionnelle .....	23
IV.1.1	Préparation mécanique .....	23
IV.1.2	Analyse dimensionnelle .....	24
IV.2	Composition chimique par fluorescence des rayons X.....	25
IV.3	Spectrométrie infrarouge (FTIR).....	25
IV.4	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	27

## Table des matières

---

IV.5	Analyse thermique .....	29
IV.5.1	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	29
IV.5.2	Analyse thermique différentielle (ATD) .....	29
IV.6	Analyse de la surface spécifique .....	30
IV.6.1	Par bleu de méthylène .....	30
IV.6.2	Surface spécifique déterminée par BET .....	31
	.....	31
IV.7	Microstructure de la mordénite observée par MEB.....	32
IV.8	Comportement thermique du tuf.....	33
IV.9	Mesure de la conductivité et pH des suspensions du tuf .....	36
IV.10	Conclusion .....	37
 Chapitre V : Généralités sur les ciments		
V.1	Historique des ciments.....	39
V.2	Principe de fabrication du ciment Portland .....	40
V.3	Principales catégories de ciments .....	40
V.4	Composition minéralogique .....	41
V.5	L'influence de l'ajout de la pouzzolane sur les ciments.....	41
 Chapitre IV : Les applications expérimentales de la valorisation comme remplacement dans le ciment		
VI.1	Test de chapelle .....	43
VI.2	Détermination de la compression et la flexion .....	44
VI.2.1	Test de résistance à la compression et à la flexion.....	44
VI.3	Détermination de la demande en eau et de temps de début et fin de prise .....	45
VI.4	Analyse par DRX des produits d'hydratations .....	46
VI.5	Conclusion .....	48
	Conclusion générale.....	49

## Liste des figures

Figure I. 1 : tétraèdre $(SiO_4)^{4-}$ [11].	4
Figure I. 2 : Structure d'une zéolite [12].	4
Figure I. 3 : Représentation schématique de la charpente de la Faujasite et la répartition des atomes de <i>Si</i> et <i>Al</i> [13].	5
Figure I. 4 : Structure de la charpente mordénite vue selon l'axe [001] en (a) et ouverture des pores Selon l'axe [001] en (b) [19].	6
Figure I. 5 : Échangeurs cationiques à base de sodium [23].	8
Figure II. 1 : 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.	11
Figure II. 2 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich [26].	12
Figure III. 2 : Spectromètre Infrarouge de marque IRAFFINITY-1.	17
Figure III. 3 : Diffractomètre de type EXPERT PRO-PANALYTICAL.	18
Figure III. 4 : Microscope électronique à balayage (MEB).	21
Figure IV. 1 : Organigramme de préparation mécanique du tuf.	23
Figure IV. 2 : Courbe granulométrique du tuf de gisement de Tinebdar.	24
Figure IV. 3 : Spectre infra rouge (FTIR) de la fraction globale du tuf.	26
Figure IV. 4 : Spectre infra rouge (FTIR) de la fraction fine (fraction <0.125mm) du tuf.	27
Figure IV. 5 : Diffractogramme des rayons X de la fraction globale.	27
Figure IV. 6 : Diffractogramme des rayons X la fraction fine (fraction < 0.125 mm).	28
Figure IV. 7 : Spectres TG et ATD de l'échantillon globale.	30
Figure IV. 8 : Isotherme d'adsorption et de désorption de la fraction globale de tuf.	31
Figure IV. 9 : Isotherme d'adsorption et de désorption de la fraction fine (<0,125mm).	31
Figure IV. 10 : Photos de cristaux de la fraction globale obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (F : Feldspath ; Q : Quartz ; M : Mordénite).	33
Figure IV. 11 : Photos de cristaux de la fraction fine obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (F : Feldspath ; Q : Quartz ; M : Mordénite).	33
Figure IV. 12 : Courbe de la perte en masse en fonction de la variation de température.	34
Figure IV. 13 : Photo du tuf obtenu après calcination à différentes températures.	35
Figure IV. 14 : Diffractogrammes des RX de la fraction globale du tuf après calcination à différentes températures.	35

## Liste des figures

---

Figure IV. 15 : Diffractogrammes des RX de la fraction fine après calcination à différentes températures. ....	36
Figure V. 1 : Etapes de fabrication de ciments [47]. ....	40
Figure VI. 1: Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 2 jours. ....	44
Figure VI. 2 : Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 7 jours. ....	44
Figure VI. 3 : Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 28 jours. ....	45
Figure VI. 4 : Résultats de la demande en eau. ....	45
Figure VI. 5 : Résultats de début et fin de prise. ....	46
Figure VI. 6 : Les diffractogrammes RX des différents remplacements. ....	47



## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des types des zéolites. ....	7
Tableau II. 1 : Résultat des essais physico- mécaniques [27]. ....	13
Tableau II. 2 : Composition chimique de la roche [27]. ....	13
Tableau IV. 1 : Analyse dimensionnelle par vibro-tamis du tuf. ....	24
Tableau IV. 2 : Compositions chimiques du tuf de gisement de Tinebdar. ....	25
Tableau IV. 3 : Composition minéralogique du tuf de gisement de Tinebdar par DRX. ....	28
Tableau IV. 4 : Composition minéralogique de la mordénite. ....	29
Tableau IV. 5 : Adsorption du bleu de méthylène par le tuf. ....	30
Tableau IV. 6 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote des deux fractions du tuf. ....	32
Tableau IV. 7 : Pertes en masse des échantillons du tuf durant la calcination. ....	34
Tableau IV. 8 : Mesure de la conductivité et pH des suspensions du tuf. ....	36
Tableau VI. 1 : La concentration et la quantité de calcium consommé selon le test de chapelle. .....	43

## Liste des abréviations

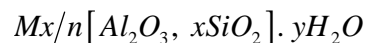
- MOR: mordenite
- Fau : faujasite
- Al : Aluminium
- Si : silicium
- Pouzzolane : Roche volcanique légère et poreuse, composant de bétons légers.
- CEC : capacité d'échange cationique.
- *mi* : masse initiale.
- AFNOR : Association française de normalisation.
- FX : Composition chimique.
- FTIR : Analyse par Spectrométrie infrarouge.
- DRX : Analyse par diffraction des rayons X.
- ICDD: international center of diffraction data.
- ATG : Analyse thermogravimétrique.
- ATD : Analyse thermique différentielle.
- T : température.
- BET : Analyse Par Brunauer-Emmett-Teller.
- MEB : Microscope électronique à balayage.
- *P* : pression.
- $P/P_0$  : pression relative.
- V : volume.
- CPA : ciment Portland artificiel.
- NF : norme française.
- c : concentration.
- E : eau.
- C : ciment.
- Ind. : indéfinie.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

La valorisation des minéraux composant les tufs a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. En particulier, des travaux concernant les tufs d'origine volcanique (aussi appelés « pouzzolane »), qui sont souvent utilisés dans l'industrie du ciment. Parmi les minéraux valorisables contenus dans les tufs volcaniques, il faut citer les zéolites, minéraux hydratés, qui peuvent parfois constituer des gisements exploitables.

Les zéolites sont nombreuses et variées dans leurs structures et leurs propriétés. Mais elles répondent toutes à la formule générale ci-dessous [1,2]:



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.

Les zéolites naturelles sont abondamment utilisées au Canada, dans le nord des Etats-Unis d'Amérique, Japon et en Allemagne depuis plus de 20 années. Nous disposons ainsi à ce jour d'un recul sérieux et largement suffisant pour apprécier les nombreuses propriétés de ce minéral qui est déjà utilisé dans la construction pour améliorer la durabilité des bétons, leurs capacités d'isolation thermique et acoustique et leurs allégements. Il existe de très abondantes ressources de zéolites de par le monde mais il est plus rare de trouver des gisements riches en mordénite, zéolite particulière, recherchée pour ses diverses propriétés physico-chimiques [3].

La mordénite qui appartient à la famille des zéolites naturelles, présente des caractéristiques particulièrement intéressantes pour de nombreux domaines d'activités. Dans la chimie elles sont utilisées pour leurs capacités d'absorption, d'échange et de filtration moléculaire, dans l'industrie pour leurs capacités d'épuration et de séparation des gaz [3,4].

Malheureusement dans de nombreux domaines d'application, (tamis moléculaire, contrôle des réactions avec des métaux spécifiques), l'industrie demande un niveau de pureté supérieur à 75% et ce type de gisement est plutôt rare. Cette exigence d'une grande pureté a poussé l'industrie à fabriquer des zéolites synthétiques en générale, et la mordénite en particulier.

La zéolite étudiée ici est une mordénite locale, dont on cherche à connaître les caractéristiques physico-chimiques en vue d'optimiser ses applications. En particulier, en tant qu'ajout de clinker, voir comment évoluent les résistances mécaniques et les performances de durabilité des ciments et bétons ainsi obtenus.

Ce mémoire comporte ainsi deux grandes parties :

1. Une première partie consacrée à une présentation de la famille des zéolites en général et à la méthodologie employée pour la caractérisation de la mordénite de Tinebdar (identification géologique et physico-chimique),
2. Une deuxième partie consacrée tout d'abord, à la caractérisation physico-chimique du tuf de Tinebdar, puis à la discussion des résultats d'analyses, suivie d'une application comme ajout de ciment.

La première partie nous amènera à traiter successivement :

- D'un bref état des connaissances actuelles des zéolites en général (structure, propriétés physico-chimiques, et applications) et de la place de la mordénite dans cette famille.
- De la présentation du tuf de Tinebdar, (contexte géologique et synthèse des travaux antérieurs sur ce gisement).
- Des outils et des méthodes utilisés dans ce travail, pour les caractérisations physico-chimiques du tuf de Tinebdar.

La deuxième partie, présentera successivement :

- Des résultats d'analyses du tuf de Tinebdar et leurs discussions
- D'un bref aperçu sur les ciments, (les différents types, et leurs processus de fabrication).
- Des applications expérimentales d'ajout du tuf au clinker.
- Des résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **Partie I**

# **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET MÉTHODOLOGIE**

# **Chapitre I**

## **NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ZÉOLITES ET DOMAINES D'UTILISATIONS**

## Chapitre I: Notions générales sur les zéolites et domaines d'utilisations

### I.1 Généralités sur les zéolites

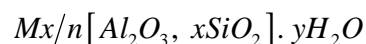
Les zéolites ont été décrites la première fois par le minéralogiste Cronstedt en 1756, après avoir découvert un minéral (Stilbite) qui perdait de l'eau quand il était chauffé sans que sa structure aluminosilicate se désintègre. D'où, l'origine du mot *zéolite*, qui vient du grec *zeo* (bouillir) et *lithos* (pierre). Dès lors, les zéolites sont considérées comme un groupe de minéraux à part, composé d'une grande variété d'espèces, qui peut être subdivisée en zéolites fibreuses, zéolites lamellaires et zéolites cubiques [5]. Les zéolithes naturelles sont de plus en plus substituées par des zéolithes synthétiques et aujourd'hui plus de 150 structures cristallines différentes de la zéolite sont connues [6].

Les études et les applications des zéolithes ont augmenté considérablement ces dernières décennies et une grande quantité de publications et brevets ont été diffusés [7]. Citons parmi d'autres, celui de F.S.O. Ramos et all qui décrit une méthode de synthèse d'une mordénite à partir d'un traitement hydro thermique[8], et celui de F. HOUHOUNE qui décrit différentes méthodes de synthèse des zéolites spécifiques pour récupérer l'uranium dans le domaine de la protection de l'environnement [9].

### I.2 Propriétés communes aux zéolites

#### I.2.1 Formule minéralogique générique

Les zéolithes sont une famille de minéraux (tectosilicates) construits par des aluminosilicates cristallins et des éléments des groupes I et II comme les cations. La formule chimique générale d'une zéolithe est [1,2]:



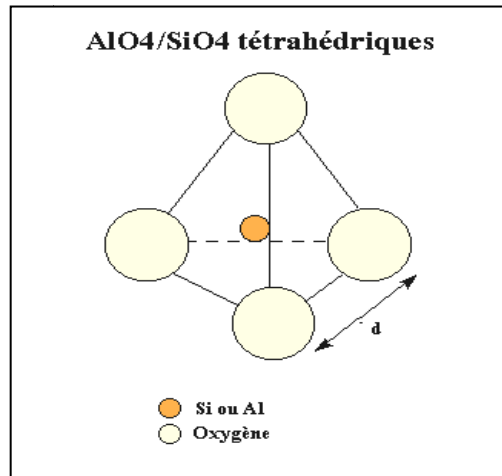
Avec:

- $M$  : Cation alcalin ou alcalinoterreux, ( $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ) ;
- $n$  : Valence du cation ;
- $x$  : Nombre entre 0 et 10 ;
- $y$  : Nombre entre 2 et 8.



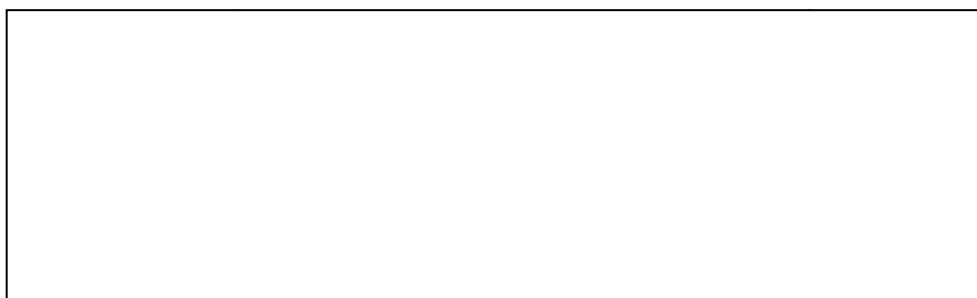
## I.2.2 Structure

Ces minéraux sont constitués par un réseau de tétraèdres de ( $SiO_4$ ) et ( $AlO_4$ ) connectés par des atomes d'oxygène (figure I.1), formant une architecture tridimensionnelle, (fig. I. 1) avec des canaux et cavités de dimensions moléculaires (2 à 12 Å), favorisant les échanges cationiques et la circulation des molécules d'eau entre l'espace inter cristallin et le milieu qui l'entoure. Ces échanges et circulations sont par ailleurs rapides et réversibles [10].



**Figure I. 1 :** tétraèdre ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup> [11].

Ce type de structure en cavités et canaux microscopique est à l'origine de la grande surface interne commune à toutes les zéolites (entre 500 et 1000 m<sup>2</sup>/g) par rapport à la surface externe.



**Figure I. 2 :** Structure d'une zéolite [12].

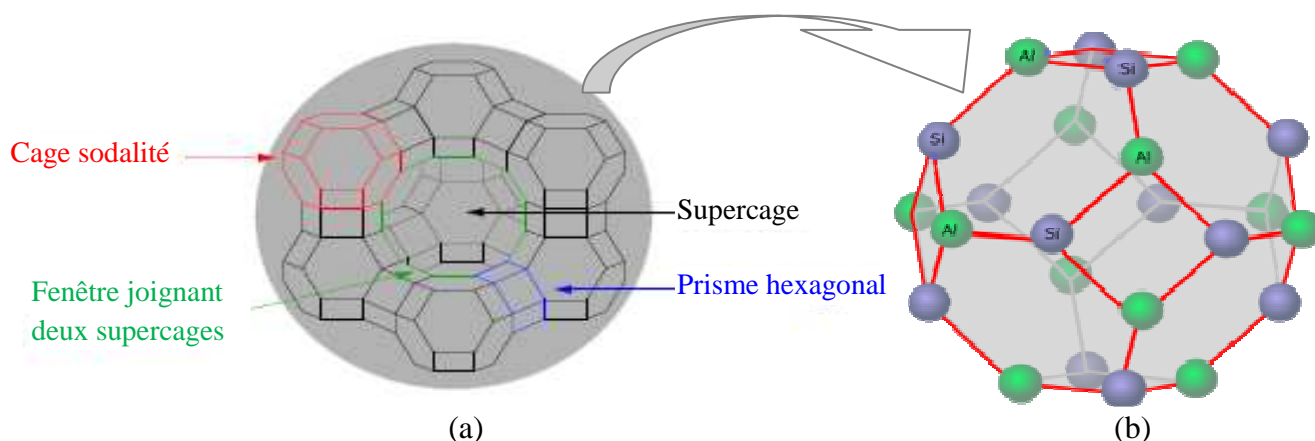
## I.3 Les différents types de zéolites

Selon le taux de substitution du silicium par l'aluminium dans les tétraèdres et la taille des cavités et canaux, on a regroupé les zéolites en plusieurs types : Faujasite, Chabasite, mordenite...etc. Dont certaines sont brièvement ci-dessous :

### I.3.1 La Faujasite

De formule générale  $:(Na_{58})(Al_{58}Si_{134}O_{384}).24H_2O$ , la Faujasite (code international FAU) va nous servir de modèle de structure en canaux et cavité des zéolites.

En effet, sa charpente permet de bien visualiser les cages et supercages (figure I.3(a)), formées par l'assemblage tridimensionnel des tétraèdres de  $(SiO_4)$  et de  $(AlO_4)$  (figure I.3(b)).

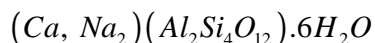


**Figure I. 2 :** Représentation schématique de la charpente de la Faujasite et la répartition des atomes de *Si* et *Al* [13].

La Faujasite appartient au groupe de symétrie  $Fd3m$ . La maille élémentaire est cubique et contient 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalite et 8 supercages. Elle a été synthétisée avec un grand nombre de cations différents comme  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ .

### I.3.2 La Chabazite

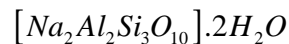
La Chabazite est une zéolite commune. C'est un aluminosilicate hydraté de calcium. Ses cristaux forment des cubes déformés ou des pseudo-rhomboèdres. L'intérêt de la structure cristalline de la Chabazite, est de permettre aux petites particules d'être bloquées, propriété utilisée dans le filtrage des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



### I.3.3 La Natrolite

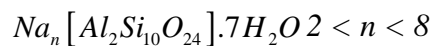
Le nom de la Natrolite fait allusion au sodium qu'elle contient. C'est l'une des zéolites les plus répandues et qui a été le plus tôt étudiée. En plus de cet intérêt historique, elle a été la première zéolite dont on a utilisé les propriétés d'échangeur d'ions, pour les adoucisseurs d'eau [14].

La Natrolite se cristallise dans le système cristallin orthorhombique, sa formule chimique est :



### I.3.4 La Mordénite

La mordénite (MOR) est l'une des rares zéolites minérales caractérisée par une structure très ordonnée et stable, elle a été décrite la première fois par HOW [13] en 1864 et par BARRER en 1948. Sa formule générale est [15]:



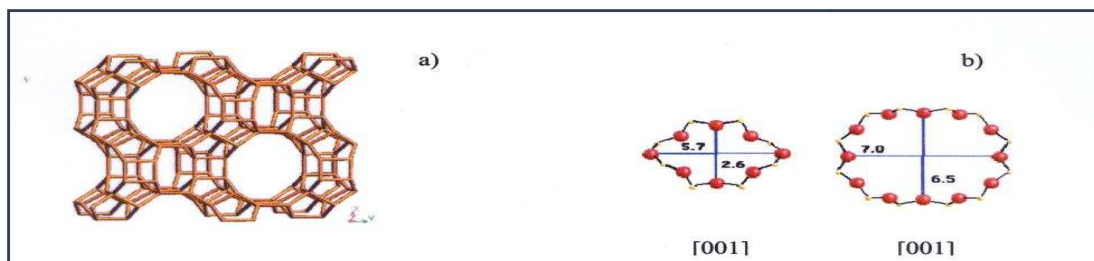
Elle cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Cmc<sub>2</sub>) avec pour paramètres de maille: a = 18,1 Å, b = 20,5 Å, c = 7,5 Å [16].

Elle se présente généralement en cristaux aciculaires fins et soyeux avec une structure fibreuse, mais elle peut être parfois tabulaire sur la face (010) qui est un clivage parfait. La couleur est jaunâtre ou rosâtre.

On rencontre la mordénite dans les amygdales des roches ignées ou comme produit d'hydratation des verres volcaniques [17].

La mordénite (MOR) est une zéolite possédant une gamme de rapports Si/Al Compris entre 4,15 et 5,15 [17].

L'intérêt de cette zéolite est de posséder une structure thermiquement stable jusqu'aux températures supérieures à 800°C, et une bonne résistance mécanique et chimique [16-18]. Sa structure est relativement dense, avec trois systèmes de canaux interconnectés.



**Figure I. 3 :** Structure de la charpente mordénite vue selon l'axe [001] en (a) et ouverture des pores Selon l'axe [001] en (b)[19].

Le premier est délimité par des cycles à 12 tétraèdres selon la direction de l'axe cristallographique c, l'ouverture de pores étant de 6,5 x 7,0 Å.

Le deuxième système est formé de canaux orientés dans la direction de l'axe cristallographique  $b$ , possède une ouverture de pores délimitée par huit éléments T de  $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$ .

Un troisième système de canaux à huit éléments T formant des pores de  $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$  est parallèle aux canaux à 12 tétraèdres (Figure. I.4) [18, 20].

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons principalement aux propriétés de la mordénite. Cette zéolithe a par ailleurs été largement étudiée expérimentalement et théoriquement en raison de ses importantes applications.

**Tableau I.1 :** Tableau récapitulatif des types des zéolites.

Zéolite	Formule chimique	Rapport Si/Al	CEC	Diamètre des pores (Å)	Porosité %
Chabazite	$(Ca, Na_2)(Al_2Si_4O_{12}).6H_2O$	1,4 -2,8	3,81-3,84	3,7x4,2	47
Faujasite	$(Na_{58})(Al_{58}Si_{134}O_{384}).24H_2O$	1 -2,70	3,39	7,4	47
Natrolite	$[Na_2Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$	ind	ind	2,6 -3,9 2,5 -4,1	ind
Mordénite	$Na_n [Al_2Si_{10}O_{24}].7H_2O$	4,15-5,15	2,29	2,6-5,7 3,4-4,8 6,5-7,0	28

#### I.4 Propriétés physico-chimiques des zéolites

Les propriétés physico-chimiques des zéolites dépendent de leurs type structural : (taille des grains, largeur des canaux, surface spécifique, dimensions des pores), ainsi que de leur compositions chimiques : rapport ( $Si/Al$ ) de la charpente et du nombre de cations mobiles (échangeables). Ces propriétés conduisent à un certain nombre d'applications dans les domaines de l'échange ionique, de l'adsorption et la catalyse [21-22].

Par exemple, la présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa surface spécifique et par conséquent sa capacité d'adsorption, la largeur des canaux permet une meilleure diffusivité des molécules à l'intérieur du solide et le nombre important de cations mobiles, un taux d'échange considérable.

Toutes ces propriétés ont été mises en évidence et quantifiées avec des zéolithes synthétiques car elles ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les zéolites naturelles.

### I.4.1 L'échange ionique

La substitution d'un ion  $Si^{+4}$  par un ion  $Al^{+3}$  dans la charpente d'une zéolite crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolite (figure I.5). Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange de cation (C.E.C) : les zéolites qui ont le plus de tétraèdres en charge négative dans leurs réseaux, ont une C.E.C plus élevée.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'échange ionique sur diverses zéolites et par différents cations, afin de comprendre et d'améliorer les propriétés physico-chimiques des zéolites.

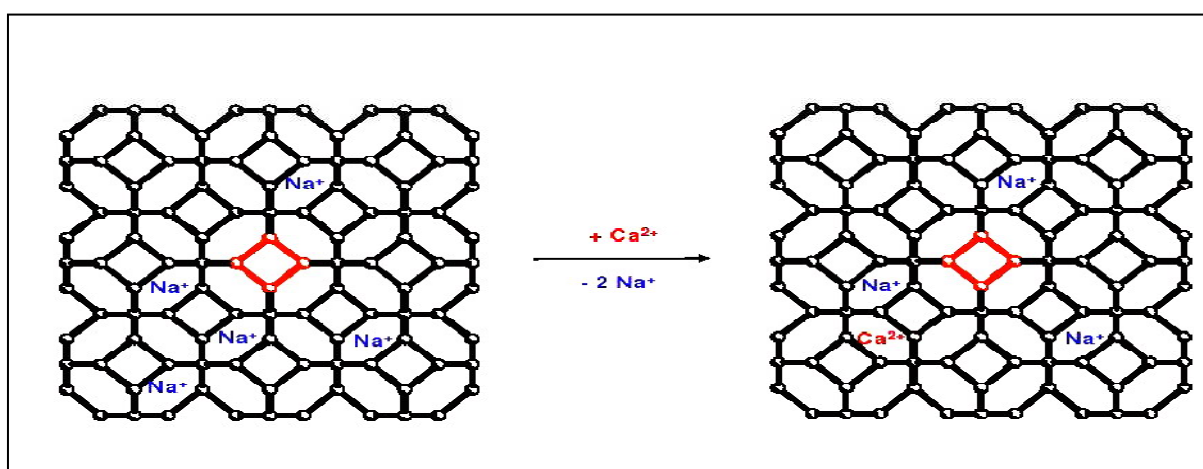


Figure I. 4 : Échangeurs cationiques à base de sodium [23].

### I.4.2 L'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, et par les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Les propriétés d'adsorption des zéolites liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse [24].

### **I.4.3 Catalyse**

Les zéolites peuvent présenter à l'intérieur de leur structure des sites capables de catalyser des réactions chimiques. Cette propriété est largement employée en pétrochimie et permet d'effectuer de nombreuses réactions de réduction, d'oxydation ou acido-basiques. Dans la mesure où les réactions ont lieu à l'intérieur de la matrice zéolithique, seules les molécules qui requièrent un espace inférieur à celui disponible dans les cavités peuvent se former [24].

## **I.5 Les applications des zéolites**

Les applications basées sur les propriétés des zéolithes dépendent fortement de leur composition, de leur type structural (taille et forme des pores) et de diverses autres propriétés spécifiques (hydrophobie, nature des cations de compensation...).

### **I.5.1 Gaz industriels**

La séparation de l'air en azote ( $N_2$ ) et en oxygène ( $O_2$ ) est une des plus importantes applications industrielles des zéolithes. Les zéolithes s'intègrent parfaitement dans les processus de purification des gaz industriels.

### **I.5.2 Bio-traitements**

Les zéolithes sont d'excellents supports biologiques sur lesquels peuvent se développer des micro-organismes capables de dégrader des polluants organiques. Grâce aux zéolithes, l'activité biologique est concentrée et la capacité de dégradation est très fortement accrue.

Les micro-organismes sont prélevés in situ et sélectionnés en fonction du type de polluant. Les zéolithes servent non seulement de support mais aussi de stabilisateur de pH et de séquestrant de certains polluants comme les métaux lourds [25].

### **I.5.3 Protection nucléaire**

Les zéolithes ont une place de premier plan en matière de protection nucléaire. Rappelons que dans les deux cas majeurs d'accidents nucléaires civils (Three Miles Island et Tchernobyl), les zéolithes ont été utilisées avec succès.

Les zéolithes interviennent pour le piégeage de radioéléments tels que le césium et le strontium. Elles sont mises en œuvre dans des filtres pour piéger les éléments radioactifs contenus dans les effluents ou mélangées dans des bétons afin de confiner la pollution radioactive [25].

### **I.5.4 Utilisation dans le domaine de la Construction**

#### **A. Utilisation dans les bétons**

Les zéolithes naturelles sont utilisées dans la préparation des bétons légers pour la construction. Matériaux plus légers que le sable du fait de leur structure poreuse, elles permettent de réduire la densité des bétons et d'augmenter leur vitesse de cicatrisation en maintenant un niveau élevé de résistance.

De par leurs propriétés chimiques, les zéolithes naturelles limitent les attaques alcalines dans les bétons.

#### **B. Utilisation dans les ciments**

Certaines zéolithes sont capables de remplacer avec succès les fumées de silice dans la formulation des ciments. Les produits obtenus présentent des caractéristiques chimiques et mécaniques exceptionnelles.

### **I.6 Conclusion**

En plus, à des propriétés communes à la famille des zéolites (adsorption, échange cationique et catalyse), la mordénite possède des propriétés spécifiques de résistance thermique, mécanique et chimique qu'il nous semble intéressant de tester dans le cadre d'une expérimentation de remplacement de ciment. Et pour cela il est indispensable de caractériser physiquement et chimiquement le tuf mis en œuvre.

Cette caractérisation a été faite selon la méthodologie présentée dans le chapitre suivant, avec tout d'abord le contexte géologique du tuf ensuite méthodes et outils de caractérisation physico-chimiques.

## **Chapitre II**

# **CONTEXTE GÉOLOGIQUE DU TUF DE TINEBDAR**



## Chapitre II : Contexte géologique du tuf de Tinebdar

La mordénite étudiée vient de gisement de tuf de Tinebdar d'origine volcanique, c'est un minéral utilisé dans le domaine industriel et le domaine agricole.

### II.1 Situation géographique et administrative

Le gisement de Tuf est situé 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 à sidi Aich :

Le gisement est mitoyen d'une carrière d'argiles toujours en exploitation.

### II.2 Aperçu géologique et géomorphologique

Le gisement de tufs d'origine volcanique (transformation de cendres volcaniques andésitiques) se trouve inter stratifié dans des marnes et argiles d'âge miocène.

Les tufs reposent d'ailleurs sur des argiles actuellement exploitées par la briqueterie locale.

Les caractéristiques géologiques de ce matériau lui confèrent des propriétés de résistances mécano physiques suffisantes pour constituer le trait morpho géographique structurant du gisement formant falaise.

La structure du gisement est simple, il s'agit d'un monoclin à inclinaison générale vers le Nord-Ouest. Dans le détail, il est affecté par quelques fractures ouvertes favorisant le dépôt d'oxydes de fer qui donnent localement une teinte jaunâtre à rouille à la formation.



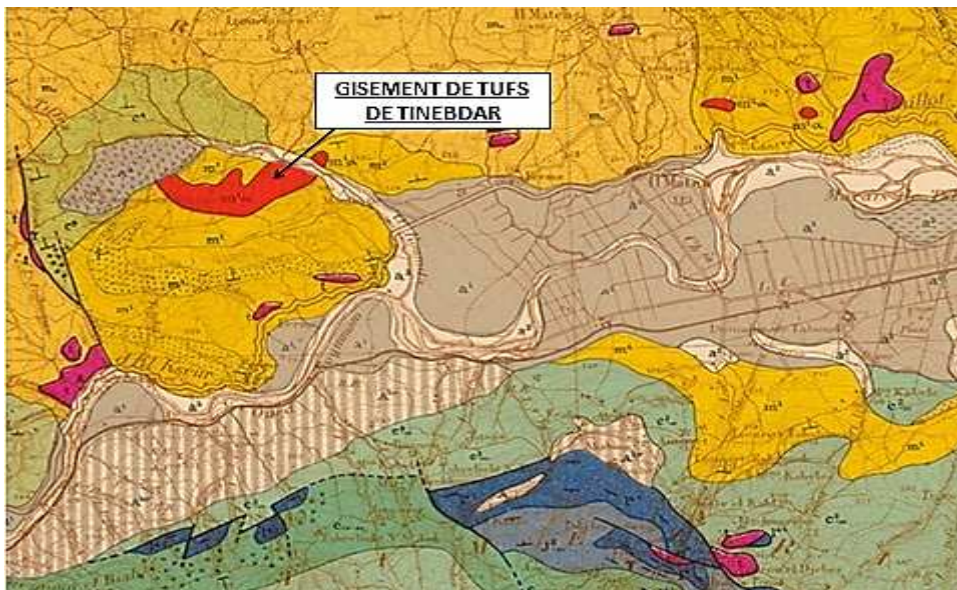
**Figure II. 1 :** Vue du gisement du Nord vers le Sud montrant l'ensemble tuf reposant sur l'argile, sous forme de monoclin d'inclinaison générale vers le Nord-Ouest.

Le tuf de tinebdar, épais de 40 à 50m, sont un matériau riche en mordenite, forme de zéolite naturelle à *Na*, *K*, *Ca*. On parle aussi de pouzzolanes lorsque ce type de matériau est utilisé comme ajout de ciment.

La coupe lithologique du gisement est comme suit :

- De 0 à 0,50 m : Terre végétale et limons ;
- De 0,50 à a 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 a cristalline, pour les niveaux de base. Les micas noirs sont présents en différentes proportions d'un niveau à l'autre de la série.

La formation volcanique est caractérisée par une grande homogénéité latérale et verticale.



**Figure II. 2 :** Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich [26].

Des travaux de laboratoire antérieurs destinés à la faisabilité d'une exploitation minière, ont donnés des résultats sur :

- Certaines caractéristiques physico-mécaniques de la roche ;
- Une composition minéralogique ;
- Certaines caractéristiques géochimiques.

### II.3 Caractéristiques physico-mécaniques de la roche

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau II.1.

**Tableau II. 1 :** Résultat des essais physico- mécaniques [27].

Paramètre	Résistance a la compression (kg.f/cm <sup>2</sup> )	Poids volumique (t/m <sup>3</sup> )	Porosité (%)	Humidité naturel (%)	Absorption d'eau (%)
	79.77	1.76	25.99	2.80	14.85

La conclusion tirée par les résultats obtenus, que les tufs volcaniques sont assez tendres et friables pour être exploités au moyen d'un engin approprié de carrière (Bulldozer assez puissant) [27].

### II.4 Caractéristiques géochimiques de la roche

Les échantillons de carottes au nombre de dix, ont subi des analyses chimiques [27]. Les résultats obtenus sont récapitulés sur le tableau II.2.

**Tableau II. 2 :** Composition chimique de la roche [27].

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PAF
1	65,54	15,12	3,00	3,04	1,19	0,34	2,93	2,43	4,8
2	63,98	15,24	2,66	4,29	0,85	0,1	3,58	2,5	4,85
3	65,74	15,2	2,33	2,75	1,21	0,38	3,11	2,66	4,58
4	63,06	14,85	2,79	4,01	1,43	0,1	2,95	2,7	6,42
5	67,47	15,37	1,81	2,94	1,31	0,14	2,09	2,76	4,9
6	66,21	15,42	2,37	2,68	0,84	0,07	4,31	2,56	5,15
7	66,29	15,52	2,33	2,7	0,79	0,06	3,23	2,73	5,15
8	62,86	15,29	4,69	2,62	1,08	0,08	4,45	2,96	5,57
9	66,45	16,02	2,09	2,12	1,09	0,07	3,42	3,38	4,96
10	65,23	14,74	2,95	3,23	0,93	0,11	4,13	2,21	5,96

Les résultats des analyses géochimiques révèlent un tuf très riche en élément acide (SiO<sub>2</sub>+AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**II.5 Conclusion**

Le tuf de Tinebdar est d'origine volcanique et non calcaire. Sa composition minéralogique révèle essentiellement de quartz, feldspaths (sanidine et plagioclase) et mordénite (zéolite). Et traces de biotite.

Le tuf est assez tendres et friables mécaniquement.

## Chapitre III

# MATERIELS ET MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTÉRISATIONS

## Chapitre III : Matériels et méthodes physico-chimiques de caractérisations

### III.1 Introduction

La complexité de structure et de composition des matériaux microporeux nécessite l'utilisation d'un grand nombre de caractérisations complémentaires permettant de déterminer leurs propriétés physico-chimiques [28,29].

Dans ce chapitre, sont décrites les méthodes expérimentales de caractérisations des matériaux zéolitiques [30].

### III.2 Techniques analytiques utilisées

#### III.2.1 Préparation mécanique du tuf

Le tuf a été reçu au laboratoire sous forme de roches tendres et friables. Après séchage à l'air de celle-ci. À l'aide d'un concasseur type « FRITSCH », On a concassé à 2mm notre échantillon, Afin de prendre l'échantillon représentatif.

On a quarté l'ensemble des échantillons jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif nécessaire pour les différentes analyses.

La loi du quartage obéit à la loi de Richards tel que :  $Q_i > kd^2$  ( $k=0,1$  à  $2\text{mm}$ )

Les quantités initiales d'échantillon  $Q_i$  du coefficient  $k$  de répartition minérale (ou de minéralisation) caractéristique de l'hétérogénéité de gisement ( $0,01 < k < 0,5$ ) de diamètre de plus gros grain de l'échantillon de tuf.

La quantité d'échantillon " $m_i$ " à utiliser doit être toujours inférieure au rapport maximal.

$$\frac{Q_i}{kd^2}$$

De cette relation on peut tirer le nombre de quartage " $n$ " à réaliser pour trouver la quantité minimale à l'analyse dimensionnelle :

$$m_i < \frac{Q_i}{kd^2} \Rightarrow m_i = 2^n \Rightarrow n = \frac{\log m_i}{\log 2}$$

### **III.2.2 Analyse granulométrique dimensionnelle**

#### **III.2.2.1 Par voie sèche**

L'analyse granulométrique désigne la simple opération de division d'un échantillon de granulat en fraction, chaque fraction correspond à l'ouverture des mailles carrées des tamis normalisés [31]. Elle sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau selon leurs dimensions.

La détermination de la distribution granulométrique se fait par un classement dimensionnel à travers une série de tamis d'ouvertures de maille décroissantes sur un échantillon de masse ( $m$ ). La matière passant à travers les mailles est le tamisât, et celle retenue constitue le refus.

Pour effectuer une séparation granulométrique par tamisage, l'échantillon du tuf est séché dans l'étuve à 100 °C après séchage, on verse l'échantillon du tuf dans une série de tamis de norme AFNOR de 2mm, 1mm, 0.71mm, 0.5mm, 0.125mm et fond de tamis, le tamisage est effectué dans une tamiseuse à vibration réglable et automatique. Les pourcentages des proportions pondérales.

#### **III.2.3 Composition chimique (FX)**

La fluorescence des rayons X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon sur un appareil de type « MAGIX Pro-analytical ». L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayons X, soit par un bombardement avec des particules, généralement des électrons.

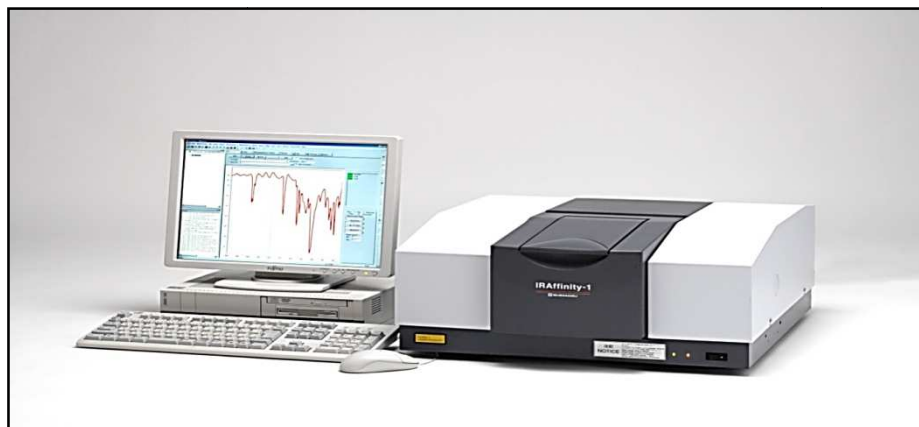
L'échantillon émettra à son tour les raies caractéristiques de chacun des atomes de constituant. Le spectre de fluorescence obtenu, constitué de radiations dont les fréquences (ou longueurs d'ondes) ainsi que l'intensité caractérisent la composition qualitative ou quantitative de l'échantillon.

#### **III.2.4 Analyse par Spectrométrie infrarouge (FTIR)**

L'analyse infra rouge a été effectuée sur un appareil «IRAFFINITY-1 ». Entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de balayage ainsi que la résolution utilisés sont respectivement de 40 et 4  $\text{cm}^{-1}$ . L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infra rouge. La poudre est finement broyée



et tamisée et ensuite mélangée avec *KBr*, le mélange solide sous forme de poudre fine est alors pressé de façon à obtenir une pastille très fine.



**Figure III. 1:** Spectromètre Infrarouge de marque IRAFFINITY-1.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

### III.2.5 Analyse par diffraction des rayons X ou DRX

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre type « X Pertpro-PANalytical », à (30mAx40kV) travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  de cuivre ( $\lambda=1.5406$ ), les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation ( $0.1^\circ/\text{mn}$ ) avec un pas de  $0.1^\circ$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $3$  et  $80^\circ$ .

Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des bases de données du fichier ICDD (international center of diffraction data).

Le principe de l'identification des matériaux sur DRX repose sur la loi de Bragg : lorsqu'un faisceau de rayons x monochromatique tombe sur un cristal, il donne naissance à un faisceau réfléchi, de même longueur d'onde que le rayonnement incident. La direction des rayons réfléchis est donnée par la loi de Bragg [32]:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Avec :

- $d$  : Distance inter réticulaire ente deux plans d'une même famille ;
- $\theta$  : Angle de diffraction ;
- $n$  : Nombre entier appelé ordre de réflexion ;
- $\lambda$  : Longueur d'onde d'incidence.





**Figure III. 2** : Diffractomètre de type EXPERT PRO-PANALYTICAL.

### **III.2.6 Analyse thermique**

Il s'agit d'un ensemble de techniques permettant de déterminer le comportement d'un échantillon en fonction de la température. L'instrument de mesure est un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées [33,34].

#### **III.2.6.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie est une technique bien adaptée à l'étude des systèmes solide. Il s'agit de l'étude de comportement de l'échantillon en fonction de la température. Son utilisation en chimie du solide pour caractériser des transformations de phases. On peut mesurer le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la température. Il faut noter que la variation de masse de certains matériaux est souvent due à la déshydratation, à l'oxydation ou à la décomposition. Ce qui est le cas pour les Modernités, l'instrument de mesure est donc un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées.

Les mesures ont été effectuées sur un thermo analyseur « SETARAM-LABSYS ». Il est équipé d'une unité de gestion d'un système informatique qui fournit la courbe thermogravimétrique, ainsi que sa dérivée. Le logiciel de traitement permet de connaître les températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres est toujours de l'ordre de 40 mg.

La thermo balance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon, les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine.

Le cycle thermique utilisé est le suivant une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 180°C et dans la deuxième expérience avec une vitesse de montée de 10°C/min jusqu'à 800°C puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

### III.2.6.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Les mesures d'analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur le même appareil « SETARAM-LABSYS ». Celui-ci permet de mesurer, en fonction de la température, la différence  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures  $T_{ech}$  et  $T_{ref}$  sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence  $\Delta T$  se traduit par un pic exothermique si  $\Delta T > 0$  et par un pic endothermique si  $\Delta T < 0$ .

La quantité de produit analysée est de l'ordre de 40 mg, les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'argon en procédant à une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 180°C et dans la deuxième expérience avec une vitesse de montée de 10°C/min jusqu'à 800°C.

### III.2.7 Analyse de la surface spécifique

#### III.2.7.1 Analyse par le bleu de méthylène

##### III.2.7.1.1 Mode opératoire

Selon la norme (NF EN 933-9). Dans un bécher de 200ml on a mélangé 30g du tuf avec 100ml d'eau distillée, Après une agitation de 5 min, on a introduit dans le bécher une dose de 2 ml de solution de colorant (bleu méthylène), puis on ajoute à chaque fois des doses de 2 ml de bleu de méthylène et on effectue le test à la tache sur le papier filtre jusqu'à l'obtention d'une auréole d'une couleur claire autour des taches effectuées. Ou le diamètre de la tâche est compris entre 8mm et 12mm.

On a enregistré le volume total de solution de colorant,  $V_I$ , ajouté pour obtenir une auréole qui est restée visible pendant 5 min.

##### III.2.7.1.2 Calcul et expression des résultats

La valeur de bleu méthylène,  $MB$ , exprimée en gramme de colorant par kilogramme de fraction est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$MB = \frac{V_1}{M_1} \times 10$$

Avec :

- $M_I$  : Masse de la prise d'essai, en gramme ;
- $V_I$  : Volume total de solution de colorant injectée, en millilitres.

### III.2.8 Analyse Par Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La méthode la plus connue pour mesurer l'aire de surface des solides est la méthode BET développée par Brunauer-Emmett-Teller. La méthode est basée sur l'adsorption physique des gaz en particulier l'azote. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (78 K).

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil automatique de type « Quantachrome NovaWin2 » par construction de l'isotherme en points. Les échantillons sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite.

Brunauer, Emmet et Teller ont montrés qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du matériau étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même.

Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P}{[v(P_0 - P)]} = \left[ \frac{1}{(v_m C)} \right] + \left[ \frac{(C-1)}{(v_m C)} \right] \frac{P}{P_0}$$

Avec :

- $P$  : Pression d'équilibre ;
- $P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ;
- $v$  : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression  $P$  ;
- $v_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat ;
- $C$  : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un intervalle de pressions relatives  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,35.

### III.2.9 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage type « SDD Apollo 10 ». Le microscope électronique à balayage est utilisé afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux. Les mesures des dimensions sont faites directement sur les images agrandies des différentes particules [35,36].

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire, celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01 micron.

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.



Figure III. 3 : Microscope électronique à balayage (MEB).

### III.2.10 Mesure de la conductivité et pH

#### III.2.10.1 Mode opératoire

Une quantité de 2g de la fraction globale du tuf a été mélangé dans un becher de 200ml avec un volume de 100 ml d'eau distillée ( $H_2O$ ), dans un autre becher la même quantité de tuf a été mélangé avec 100 ml de eau oxygénée ( $H_2O_2$ ). Les deux mélanges ont été mis sous l'agitation pendant une heure. On a suivi le même processus avec la fraction fine ( $<0.125\text{mm}$ ). Afin de mesurer la conductivité et le pH des mélanges [37].

#### III.2.11 La calcination de tuf

La calcination du tuf est réalisée dans un four électrique « type LN », fonctionne jusqu'à la température maximale de  $2000^\circ\text{C}$ . la cuisson d'une quantité de ( $m=10\text{g}$ ) est faite à des températures :  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pour la fraction globale et

la fraction fine ( $<0,125\text{mm}$ ). La montée de température est réalisée à ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) pour un palier de cuisson de 1 heure. Le tuf est mis dans des creusets en porcelaine pour résister aux hautes températures.

### **III.3 Conclusion**

Ces méthodes d'investigations sont utilisées pour les caractérisations physico-chimiques du tuf, ainsi que pour les caractérisations des matériaux élaborés à base de ce tuf (mordénite).

## **Partie II**

# **CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION DU TUF DANS LES CIMENTS**

## **Chapitre IV**

# **DISCUSSION DES RÉSULTATS DE CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU TUF**

## Chapitre IV : Discussion des résultats de caractérisations physico-chimiques du tuf

### IV.1 Préparation mécanique et analyse dimensionnelle

#### IV.1.1 Préparation mécanique

On a concassé 7 Kg de tuf à 2mm, puis on l'a étalé pendant 24h à l'air ambiant afin qu'il soit sec. On a calculé le nombre de quartage à faire afin d'avoir un échantillon représentatif à partir de la loi de Richards :

$$n = \frac{\log mi}{\log 2}$$

Pour  $mi = 6$ , on aura :

$$n = \frac{\log 6}{\log 2} \Rightarrow n = 2,58$$

Les étapes de quartage sont résumées dans la figure IV.1 suivante :

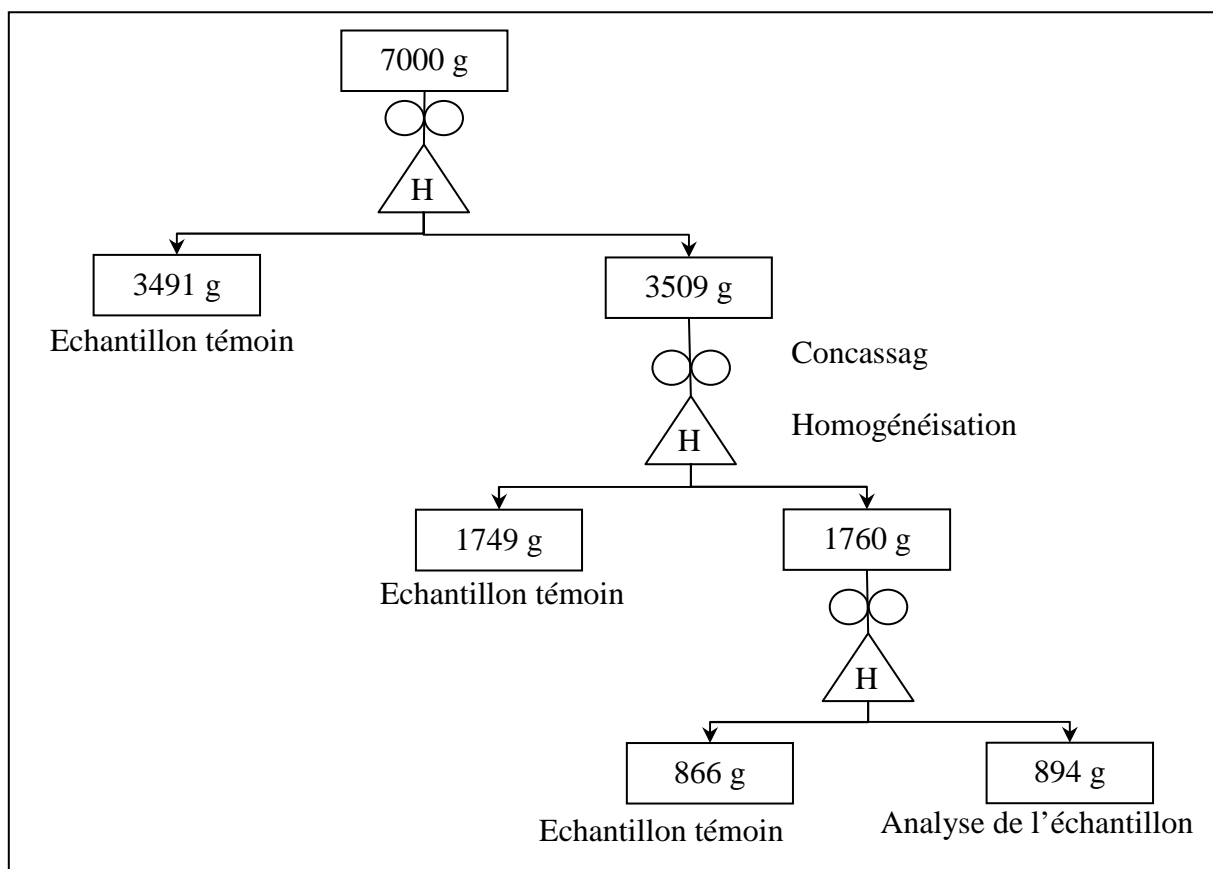


Figure IV. 1: Organigramme de préparation mécanique du tuf.



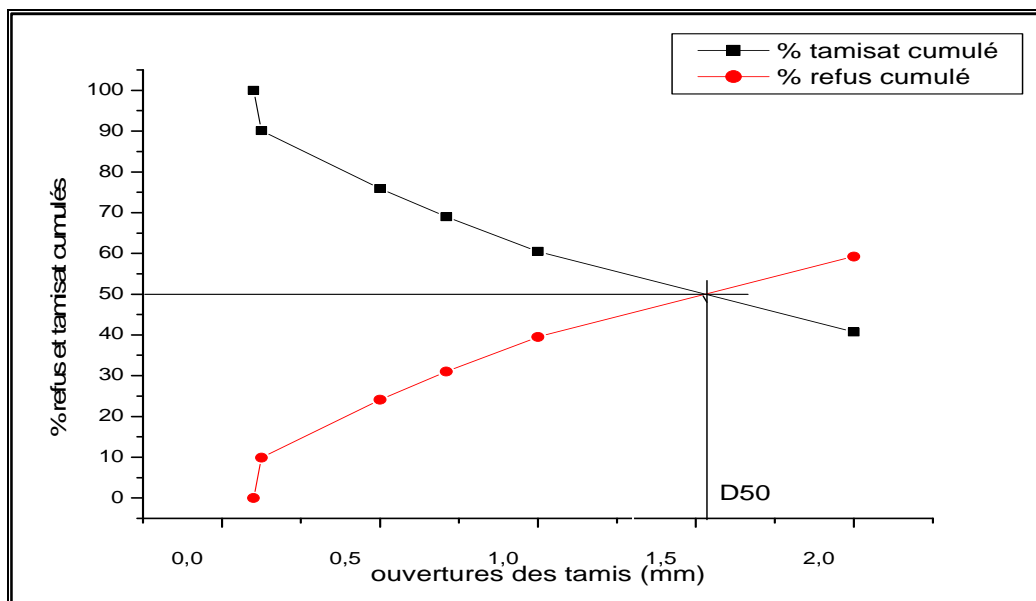
### IV.1.2 Analyse dimensionnelle

Les pourcentages des proportions pondérales, des refus cumulés et des tamisats cumulés du tuf étudié sont représentés dans le tableau (IV.1).

**Tableau IV. 1:** Analyse dimensionnelle par vibro-tamis du tuf.

Ouvertures des tamis (mm)	Les masses des refus (g)	Proportions pondérales (%)	Refus cumulés (%)	Tamisât cumulés (%)
> 2	325,94	40,742	40,742	59,248
-2 +1	157,99	19,750	60,492	39,508
-1 + 0,71	68,07	8,509	69,001	30,999
-0,71 + 0,5	55,17	6,896	75,897	24,103
-0,5 + 0,125	113,69	14,211	90,108	9,892
<0,125	79,14	9,89	100,000	0,000
Total	800,00	100,000	/	/

La représentation graphique des tamisats et refus cumulés en fonction de l'ouverture des tamis sont représentés dans la figure (IV.2) qui suit.



**Figure IV. 2 :** Courbe granulométrique du tuf de gisement de Tinebdar.

Le résultat donné par l'intersection en  $D_{50}$  de la courbe des tamisats cumulés et celle des refus cumulés, a pour valeur 1,54 mm. 50 % de la matière première à un diamètre d'au moins 1,54 mm.

## IV.2 Composition chimique par fluorescence des rayons X

La composition chimique par fluorescence X du tuf étudié est donnée dans le tableau IV.2 suivant :

**Tableau IV. 2:** Compositions chimiques du tuf de gisement de Tinebdar.

composé	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_3$	$K_2O$	PAF
%	64,59	16,99	2,89	2,80	3,17	0,98	0,01	3,65	4,36

L'analyse par fluorescence X donnée par le tableau IV.2 a permis de mettre en évidence les principaux éléments de la charpente zéolitique de la mordénite ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Na_2O$ ), et de confirmer la nature silico-alumineuse de la mordénite étudiée.

Nous remarquons une teneur forte en  $K_2O$  qui est de 3,65 %, dont l'origine doit raisonnablement être attribuée à la fois à la sanidine et la mordénite (minéral).

Une perte au feu de 4,36 % attribuée au départ de l'eau physisorbée et de l'eau structurale.

Le rapport ( $SiO_2 / AlO_3$ ) est de 3,80, proche de la limite inférieure de rapport donné par la littérature qui est entre 4,15 et 5,15.

Dans le reste de ce travail, on va s'intéresser qu'aux deux fractions de ce tuf. La fraction globale (>2mm) et la fraction fine (<0,125mm) pour leurs surfaces spécifiques importantes, d'après le test au bleu méthylène effectué sur plusieurs fractions, et leurs minéralogies d'après les résultats obtenus pour ces deux fractions après la caractérisation par DRX.

## IV.3 Spectrométrie infrarouge (FTIR)

Les vibrations du réseau (des liaisons) observées entre 4000 et 400 ( $1/cm$ ) peuvent être classées en deux catégories: vibrations internes aux tétraèdres  $T-O_4$  ( $T$ :  $Si$  ou  $Al$ ) ou sensibles à la topologie de la charpente: vibration des liaisons externes entre tétraèdres [38].

Les spectres d'absorption infrarouge de la mordénite (Figures IV.3 et IV.4) montrent la présence de :

Vibrations internes :

- Une bande d'absorption à  $435\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation de la vibration de la liaison  $Si-O$ .
- Un épaulement à  $726\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation symétrique  $Al-O$ .
- des bandes d'absorptions entre  $1018$  et  $1087\text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'élongation asymétrique de la vibration de la liaison interne des tétraèdres  $Si-O-Al$ ,  $Si-O-Si$ .

Vibrations externes :

- Un épaulement à  $516\text{ cm}^{-1}$  et un autre à  $546\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la fraction fine correspondant aux vibrations des sommets tétraèdres  $Si$ ,  $Al-O$ .
- Une bande à  $796\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation symétrique  $Si-O-Al$ ,  $Si-O-Si$ .

Ces bandes sont caractéristiques de la mordénite [39,40].

Sur le spectre infrarouge, il existe d'autres bandes entre  $3400$  et  $3750\text{ cm}^{-1}$  qui sont dues aux vibrations des groupements  $Si-OH$  et  $OH$  de la mordénite [41].

Les bandes à  $1638$  et  $1651\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de la liaison  $H-O-H$ .

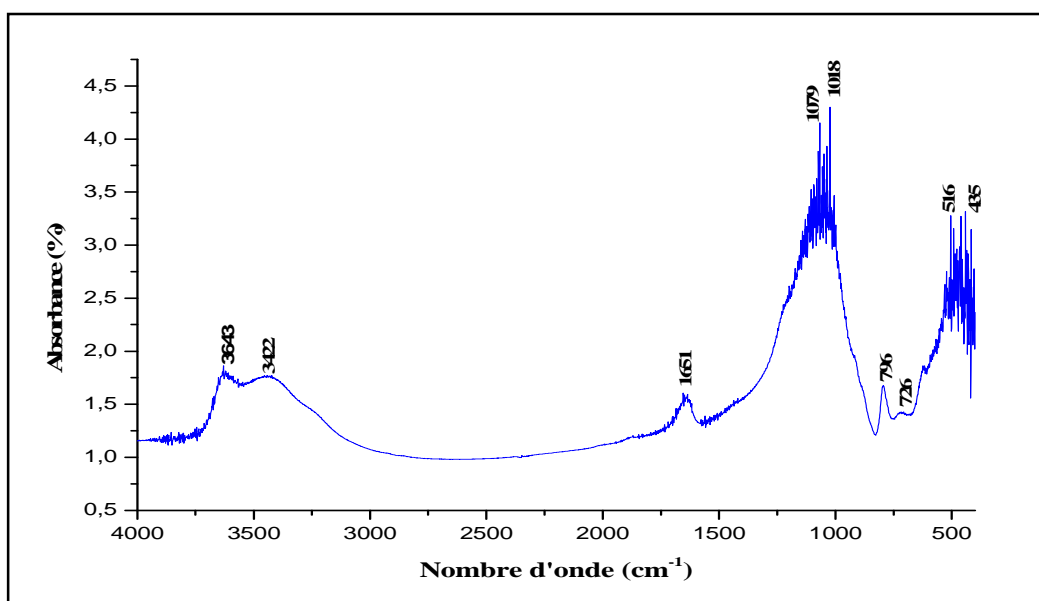


Figure IV. 3 : Spectre infra rouge(FTIR) de la fraction globale du tuf.

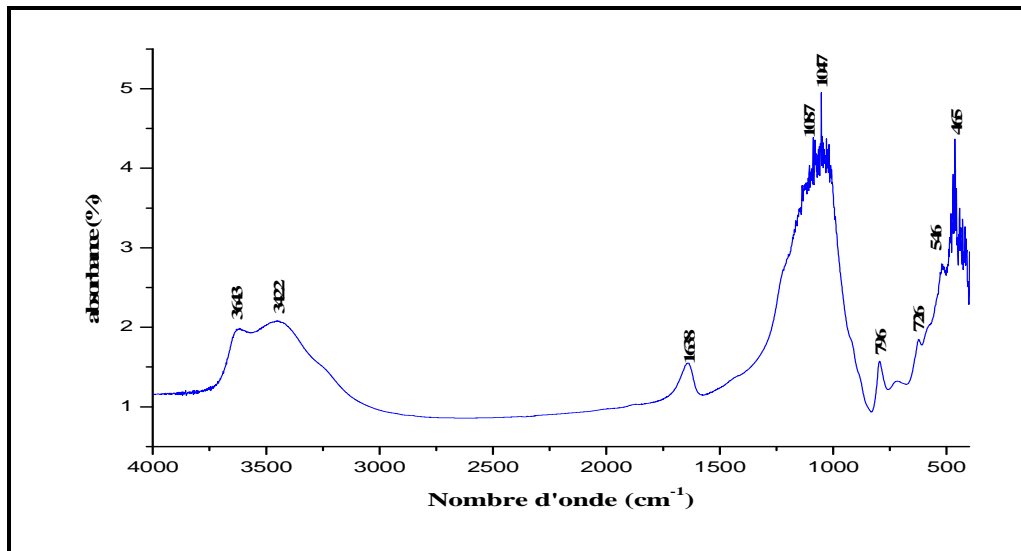


Figure IV. 4: Spectre infra rouge (FTIR) de la fraction fine (fraction <0.125mm) du tuf.

#### IV.4 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur le tuf de Tinebdar, nous donne les diffractogrammes présents dans les figures IV.5 et IV.6, qui montrent les intensités décroissantes suivantes :

- le minéral de mordénite est le plus intense dans les deux fractions ;
- suivi du Quartz dans la fraction fine (<0.125mm) ;
- de la Sanidine et la Muscovite dans la fraction globale ;
- en dernier l'Orthoclase toujours dans la fraction globale ;
- la Muscovite et la Sanidine avec des intensités beaucoup plus faibles dans la fraction fine.

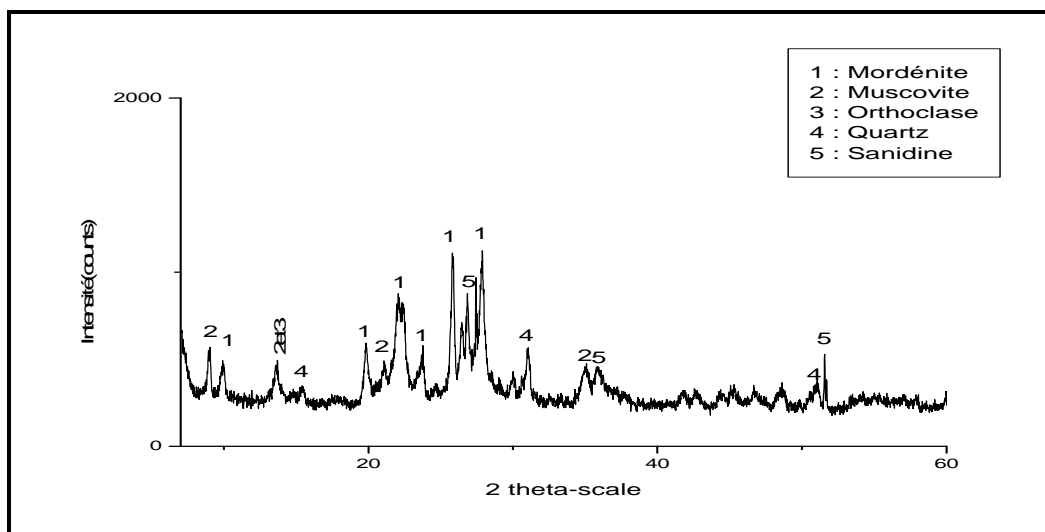
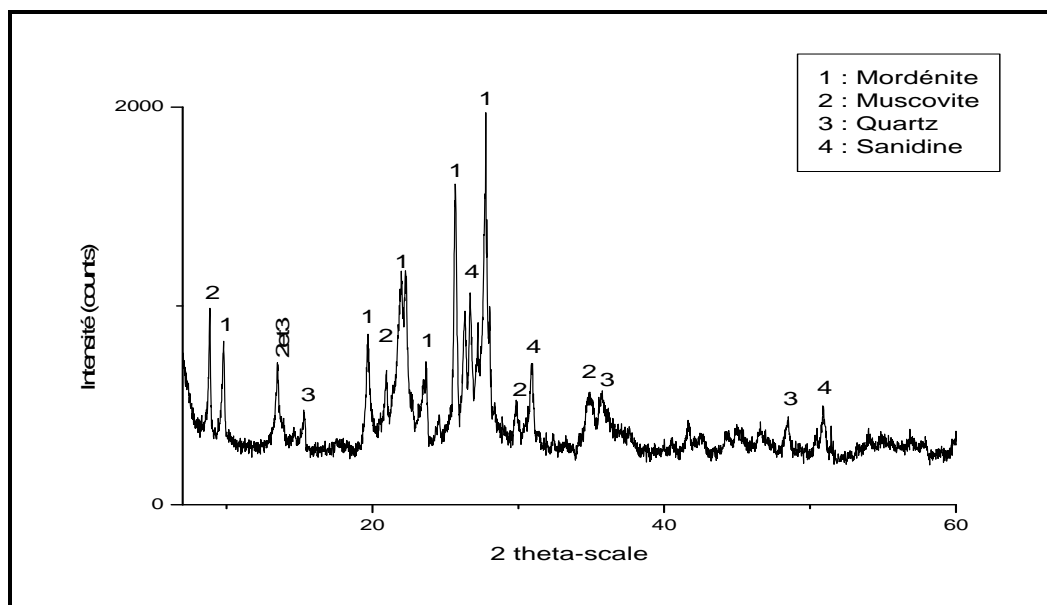


Figure IV. 5: Diffractogramme des rayons X de la fraction globale.



**Figure IV. 6:** Diffractogramme des rayons X la fraction fine (fraction  $< 0.125\text{ mm}$ ).

La composition minéralogique qualitative et quantitative des deux fractions figure sur le tableau IV.3 suivant :

**Tableau IV. 3:**Composition minéralogique du tuf de gisement de Tinebdar par DRX.

Compositions minéralogique	Echantillons			% massique
	Fraction globale	% massique	Fraction $< 0.125\text{ mm}$	
Minéraux essentielles	-Mordénite -Quartz	27.3 26.3	-Mordénite	50
Minéraux secondaires	-Sanidine -Muscovite	19.2 16.2	-Quartz	31
Minéraux accessoires	-Orthoclase	11.1	-Muscovite -Sanidine	13 06

Le résultat le plus significatif de ce tableau est l'augmentation de taux de mordénite dans le tuf dans la fraction fine ( $< 0,125\text{ mm}$ ).

A partir des deux diagrammes en peut également construire le tableau des caractéristiques cristallographiques du composite (Tableau IV.4 suivant) :

**Tableau IV. 4:** Composition minéralogique de la mordénite.

Echantillon	Minéral	2 $\theta$	d (Å)	Hkl
Fraction globale	- Mordénite	25.78	3.453	202
	- Quartz	26.874	3.314	200
	- Sanidine	27.464	3.245	101
	- Muscovite	8.862et26.742	9.970 et 3.331	003,009
	-Orthoclase	26,914	3,310	220
Fraction fine (< 0.125)	-Mordénite	25.78 et 22.382	3.453 et 3.969	202 ,150
	-Quartz	26.874	3.314	200
	-Muscovite	8.862et26.742	9.970 et 3.331	003,009
	- Sanidine	27.464	3.245	101

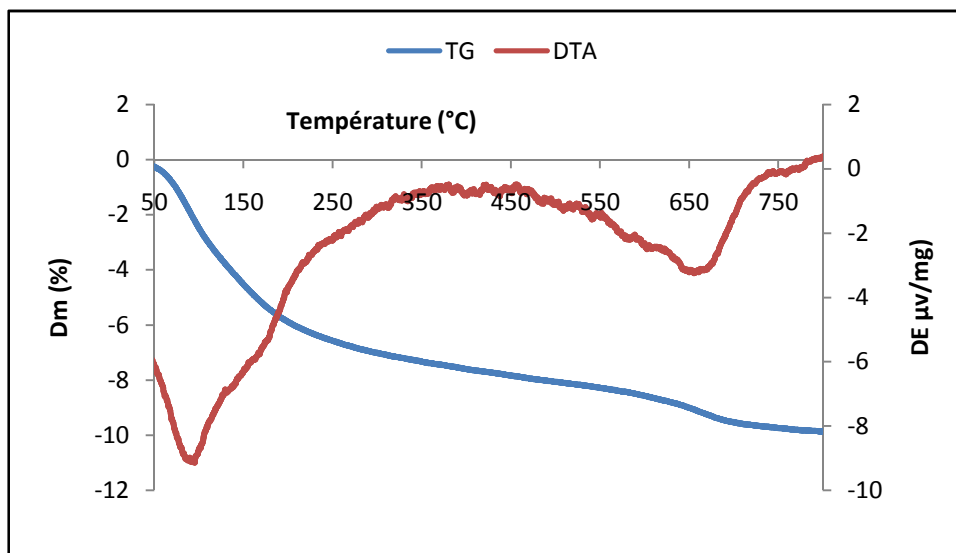
## IV.5 Analyse thermique

### IV.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Sur la courbe ATG (Figure IV.7) la perte de masse est de 2,77%. correspond à l'élimination de molécules d'eau physisorbée (adsorption physique), à une température située entre 50 et 250°C, puis une deuxième perte de masse de 1,57% qui correspond à l'élimination de l'eau occluse dans les cavités et canaux, à partir de 540 se stabilisant vers 750°C, et la destruction du réseau de la mordénite au-delà de 800°C.

### IV.5.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Le diagramme thermique du tuf (Figure IV.7) montre un premier effet endothermiques à 100°C, un pic large exothermique apparait aux environ de 350°C, cela est certainement dû à la combustion des matières organiques détectées aussi par Infrarouge par un épaulement entre 2800- 2500cm<sup>-1</sup>, une deuxième transformation endothermique à 650°C qui correspondant à la décomposition de Calcium présent dans la structure de la mordénite.



**Figure IV. 7:** Spectres TG et ATD de l'échantillon globale.

## IV.6 Analyse de la surface spécifique

### IV.6.1 Par bleu de méthylène

Le tableau VI.5 nous donne les résultats de test au bleu méthylène effectué sur les différentes fractions du tuf étudié.

**Tableau IV. 5:** Adsorption du bleu de méthylène par le tuf.

Fraction (mm)	V1 (ml)	M1 (g)	MB (g)
> 2	56	30	18.66
2 > 1 > 0,71	48	30	16
0,5 > 0,125	48	30	16
< 0,125	100	30	33.33

La quantité de bleu méthylène adsorbée par la fraction >0,125mm varie de 16 à 18,66 g, traduit la porosité inter granulaire (mordénite, quartz et feldspaths)

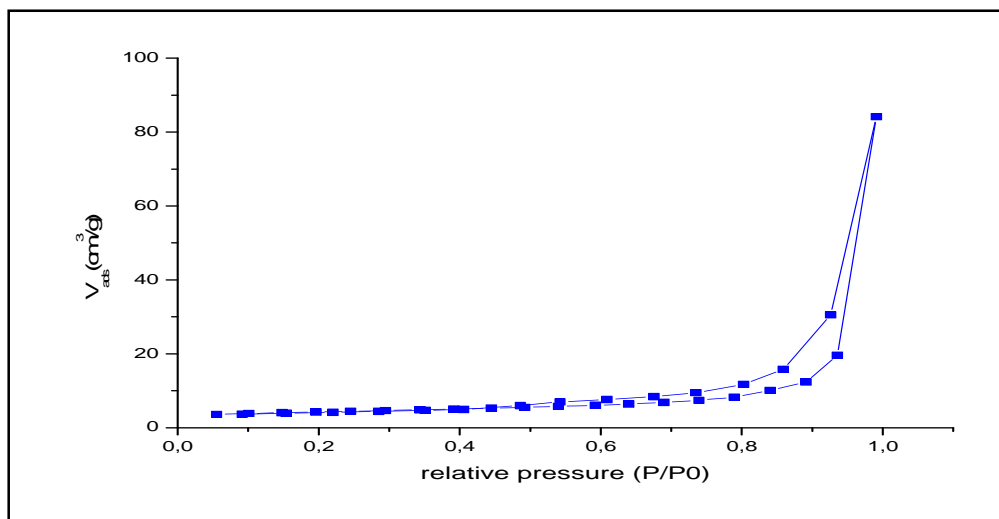
La quantité de bleu méthylène adsorbée par la fraction fine (<0,125 mm) est très importante, elle est de 33,33 g, cela est dû à la quantité plus importante de la mordénite dans cette fraction. En outre, la présence de cavités et pores a permis la pénétration du bleu méthylène au sein du tuf, par conséquent sa surface spécifique est plus importante par rapport aux autres fractions.

### IV.6.2 Surface spécifique déterminée par BET

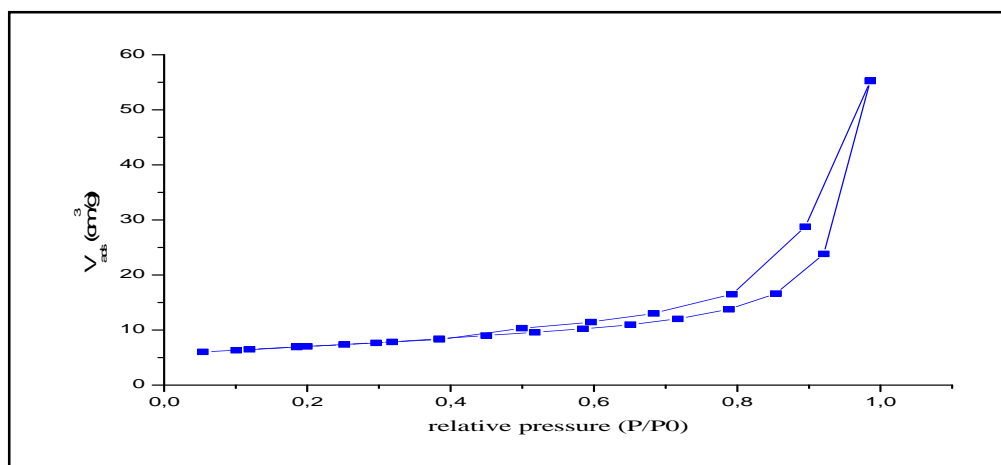
Les résultats obtenus par BET des isothermes d'adsorption-désorption par le gaz d'azote pour les deux fractions sont portés dans les figures IV.8 et IV.9.

Les isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenus pour la fraction globale de tuf et la fraction fine (<0,125mm) sont de **type IV** de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 20 et 500 Å.

De plus, les deux courbes présentent une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le **type H3** selon la classification de l'IUPAC. En effet, la boucle d'hystérésis de **type H3** peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente. Et également dans les particules cubiques (plate or edged) avec une taille et forme non uniforme, ce type d'hystérésis est typiquement de la zéolite [42].



**Figure IV. 8:** Isotherme d'adsorption et de désorption de la fraction globale de tuf.



**Figure IV. 9:** Isotherme d'adsorption et de désorption de la fraction fine (<0,125mm).



La quantité d'azote adsorbé par la fraction globale atteint  $88\text{cm}^3/\text{g}$  à la pression relative de 1, avec un bond d'absorption de 20 à  $88\text{cm}^3/\text{g}$ , entre les pressions relatives de 0,93 et 1.

La quantité d'azote adsorbé par la fraction fine atteint  $55\text{cm}^3/\text{g}$  à la pression relative de 1.

Avec un bond d'absorption de 22 à  $55\text{cm}^3/\text{g}$  entre les pressions relatives 0,93 et 1.

Nous remarquons que la surface spécifique de la fraction globale est plus faible dans les grosses fractions que dans la fraction fine. (Voir Tableau IV.6) ci-dessous.

### Explications

Dans la fraction globale la porosité est essentiellement inter granulaire donc presque totalement ouverte. (Saturation à  $88\text{cm}^3/\text{g}$ )

Dans la fraction fine la porosité inter granulaire est plus faible (réf bleu de méthylène).et la porosité structurelle (semi-ouverte) de la mordénite n'est probablement pas totalement saturée.(Saturation à  $55\text{cm}^3/\text{g}$ ).

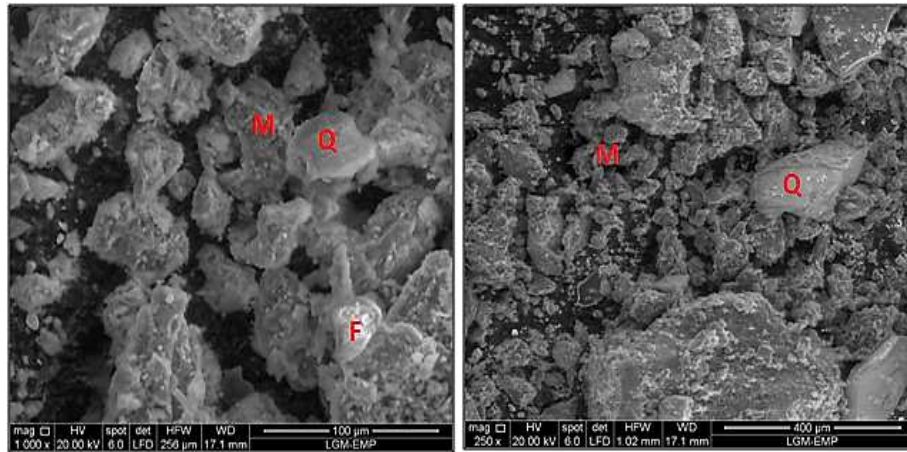
Les résultats de l'analyse par adsorption d'azote des deux fractions sont résumés dans le tableau IV.6:

**Tableau IV. 6:** Résultats de l'analyse par adsorption d'azote des deux fractions du tuf.

	Surface spécifique $S_s (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{totale}}$ des pores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Fraction globale	23,132	0,0485
Fraction fine ( $<0,125\text{ mm}$ )	34,414	0,071

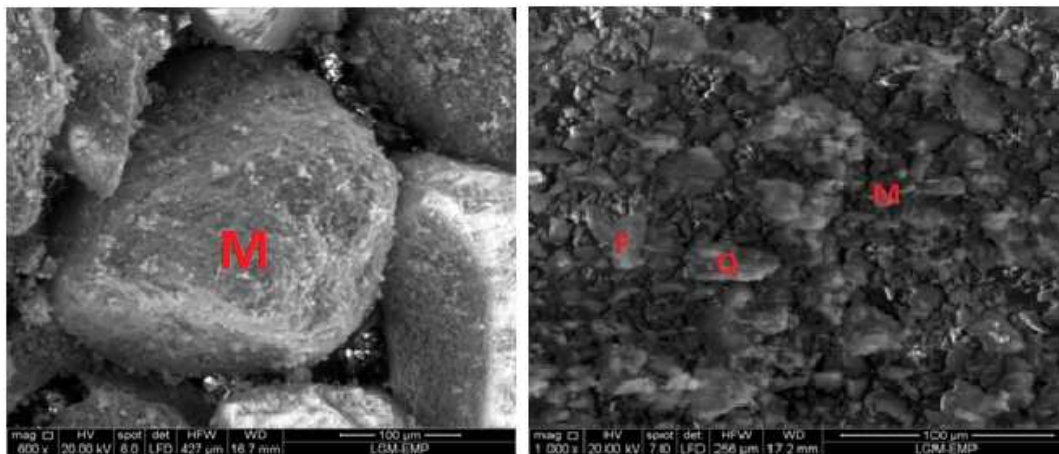
### IV.7 Microstructure de la mordénite observée par MEB

La morphologie des deux fractions du tuf étudié est caractérisée par microscope électronique à balayage (MEB). Les images ont été obtenues sur un microscope fonctionnant sous 20kV.



**Figure IV. 10:** Photos de cristaux de la fraction globale obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (F : Feldspath ; Q : Quartz ; M : Mordénite).

Les images MEB (Figure IV.10) montrent que l'échantillon de la fraction globale est hétérogène. Les cristaux de cette fraction présentent une surface poreuse importante avec des mésopores (20 et 500 Å). Par contre les images des photos MEB (Figure IV.11) montrent que la surface de la fraction fine est homogène par rapport à la fraction globale, et contient une grande quantité de grains qui ont des tailles semblables (<100µm), qui correspondent au minéral de mordénite.



**Figure IV. 11:** Photos de cristaux de la fraction fine obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (F : Feldspath ; Q : Quartz ; M : Mordénite).

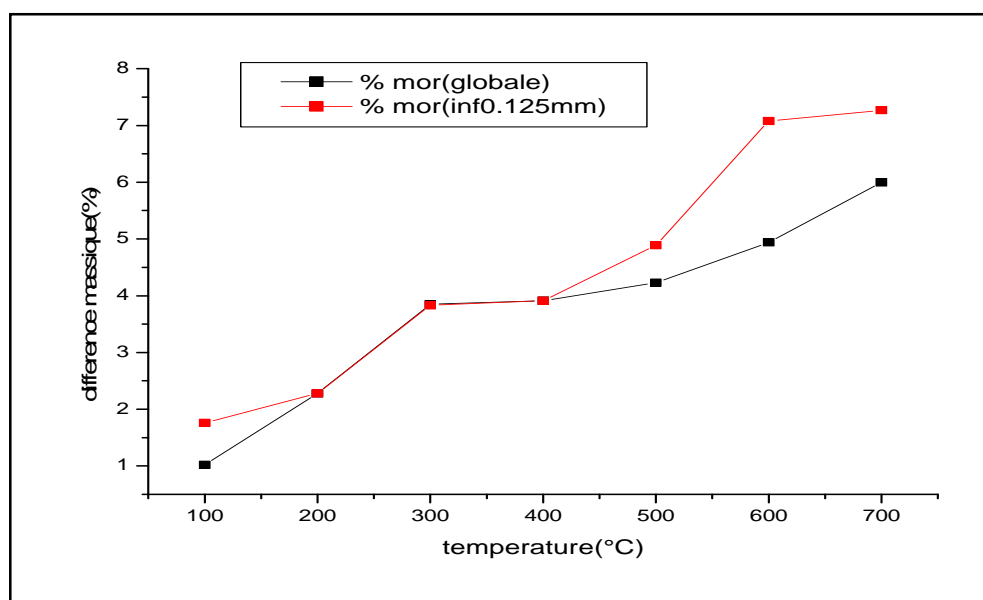
#### IV.8 Comportement thermique du tuf

Afin de voir le comportement thermique du tuf, nous avons fait calciner ce dernier à partir de 100°C jusqu'à 700°C avec des pas de 100°C. Les pertes en masse correspondantes sont dressées dans le tableau IV.7 suivant.

**Tableau IV. 7:** Pertes en masse des échantillons du tuf durant la calcination.

Température (°C)	Masse initiale $m_0$ (g)	$m_{(globale)}$ (g)	$m_{(<0.125mm)}$ (g)	$\Delta m_{(globale)}$ (%)	$\Delta m_{(<0.125mm)}$ (%)
100	10	9,898	9,824	1,02	1,76
200	10	9,876	9,772	2,28	2,28
300	10	9,615	9,617	3,85	3,83
400	10	9,608	9,609	3,91	3,91
500	10	9,577	9,511	4,23	4,89
600	10	9,506	9,292	4,94	7,08
700	10	9,400	9,273	6,00	7,27

La représentation graphique donnant les % des pertes en masses en fonction de la variation de températures est représentée par la figure IV.12 qui suit :

**Figure IV. 12:** Courbe de la perte en masse en fonction de la variation de température.

D'après ce graphe nous remarquons que la perte en masse montre une première phase de 100 à 300°C et une deuxième à partir de 400 °C.

La première phase correspond à la déshydratation du tuf et le départ de l'eau de surface. La deuxième phase de vaporisation qui démarre à 400°C, elle concerne le départ d'eau de structure, et la combustion des matières organiques.

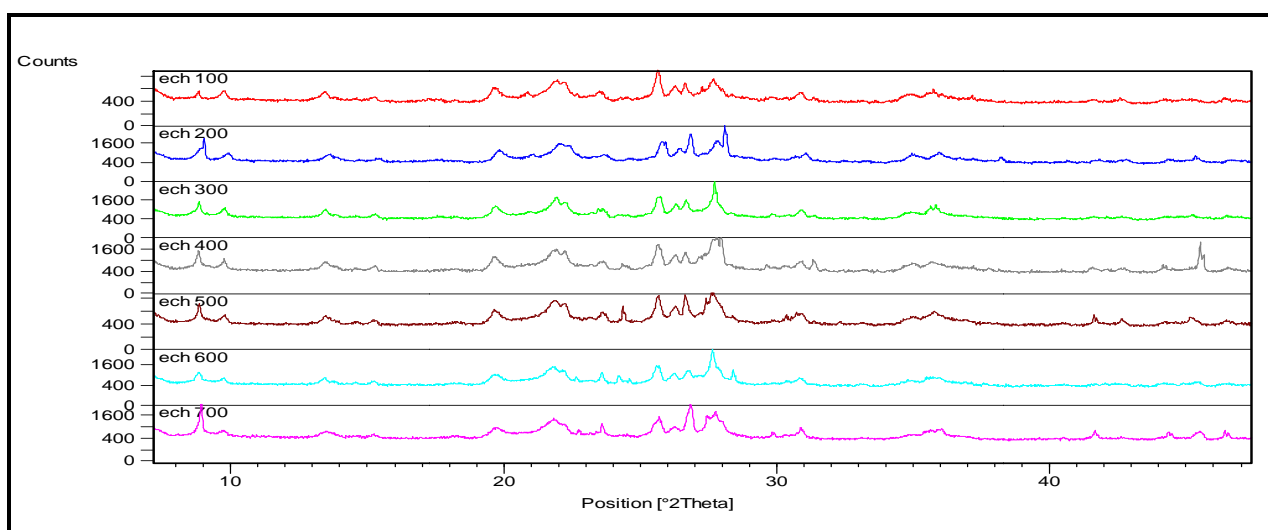
Les plus grandes valeurs de pertes par calcination dans la fraction fine est un résultat attendu, puisque l'eau perdue est surtout contenue dans la structure de la mordénite qui représente environ 50% de la fraction fine.



**Figure IV. 13:** Photo du tuf obtenu après calcination à différentes températures.

La figure IV.13 montre que la couleur du tuf change en fonction de l'augmentation de la température, la couleur des premiers échantillons traités à des températures variées entre 100 et 400°C n'a pas changée, jusqu'à la température 500°C on remarque qu'il y a un changement de couleur. Le tuf traité thermiquement à des températures supérieures à 500°C obtient une couleur beige qui devient plus foncée, ceci est dû certainement à l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ).

Chaque échantillon calciné a été mis sous DRX. Leurs spectres correspondants sont représentés dans les figures IV.14 et IV.15, qui sont relatifs à la fraction global et à la fraction fine respectivement.

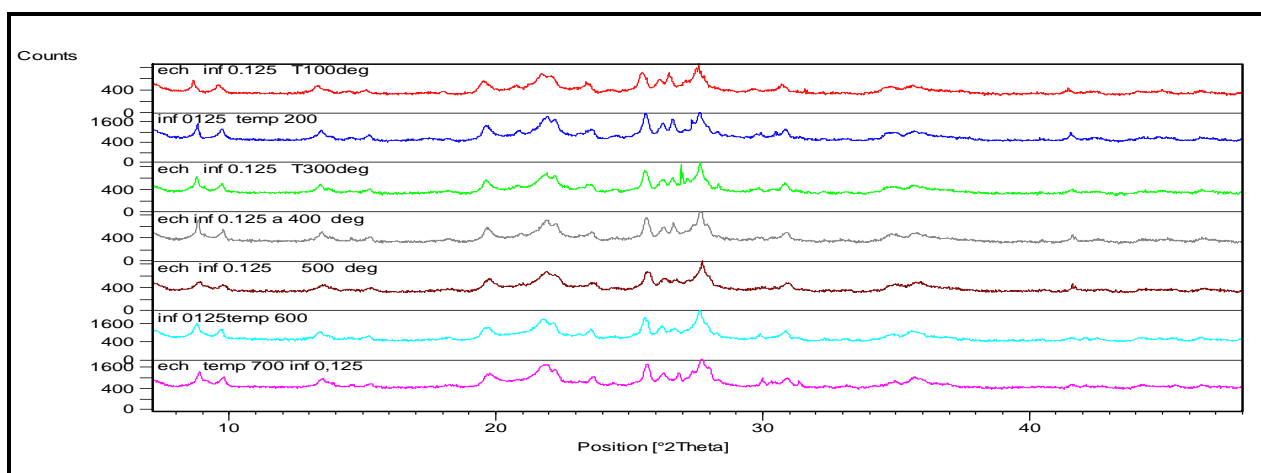


**Figure IV. 14:** Diffractogrammes des RX de la fraction globale du tuf après calcination à différentes températures.

En faisant la comparaison des diffractogrammes à différentes températures, nous remarquons que les deux pics correspondent à la mordenite ( $2\theta=9,75^\circ$  et  $22,20^\circ$ ) et hkl respectivement de (200) et (150) sont toujours présents avec une intensité variable selon les températures.

A la température  $700^\circ\text{C}$  on remarque qu'il y a un changement des intensités des pics de mordenite. A cette température, la structure de la mordenite est transformée.

Le traitement thermique des deux fractions d'après les figures IV.14 et IV.15 montre qu'à  $700^\circ\text{C}$  le pic de mordenite de la raie (200) est plus important dans la fraction fine que dans la fraction globale, ce qui traduit la présence de gros cristallites dans les fractions fines.



**Figure IV. 15 :** Diffractogrammes des RX de la fraction fine après calcination à différentes températures.

#### IV.9 Mesure de la conductivité et pH des suspensions du tuf

Les résultats de pH et de la conductivité mesurés pour les deux fractions du tuf mélangées avec d'eau distillée et l'eau oxygénée sont présentés dans le tableau IV.8 suivant :

**Tableau IV. 8:** Mesure de la conductivité et pH des suspensions du tuf.

Échantillons	Conductivité (us/cm)	pH
H <sub>2</sub> O+Fraction globale	33,1	7,67
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fraction globale	530	1,18
H <sub>2</sub> O+Fraction fine(<0,125mm)	93,5	9,57
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fraction fine(<0,125mm)	436	1,53

L'augmentation de la conductivité de mélange (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- tuf) est due à la solubilité de mélange d'une part et à la mobilité des ions libres d'une autre part. La libération des ions par le mélange eau oxygénée et tuf a créé un milieu acide. Par contre dans le mélange eau distillée

avec les deux fractions du tuf on a moins d'ions libres pour cela la conductivité de mélange est faible dans les deux milieux neutre et alcalin.

#### IV.10 Conclusion

D'après les résultats d'analyses effectuées sur le tuf nous remarquons :

- 50% de la matière première a un diamètre égale à 1,54 mm, de nature silico-alumineuse.
- Les bandes données par l'analyse infrarouge sont situées entre 796 et 516  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons  $Si (Al-O)$  et  $Si-O-Si$ , caractérisent la présence de minéral mordénite.
- Les diffractogrammes RX, de la fraction fine ( $<0,125$  mm) montrent une grande intensité de minéral de la mordénite, ce qui signale la grande quantité de la mordénite dans cette fraction, confirmant ainsi la taille moyenne de la mordénite ( $< 1,54$  mm).
- Les résultats de photos MEB montrent que la fraction globale du tuf présentent une texture hétérogène (Feldspath, Quartz  $> 200 \mu\text{m}$  et mordénite  $< 100 \mu\text{m}$ ). Dans la fraction fine ( $<0,125$  mm) la texture apparait plus homogène, plus de 50% des minéraux sont représentés par la mordénite. Le MEB montre en particulier que la mordénite du tuf de Tinebdar n'est pas fibreuse.
- L'analyse par le bleu de méthylène indique une porosité inter granulaire importante, donc une surface spécifique importante relativement dans les fractions fines.
- L'analyse par BET confirme la porosité inter granulaire importante de la fraction globale ( $>2$  mm), avec une saturation rapide à  $88 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La porosité inter-granulaire de la fraction ( $<0,125$  mm), soit faible, avec une saturation de  $55 \text{ cm}^3/\text{g}$  plus lente. La surface spécifique de la mordénite est plus importante  $34,414 \text{ m}^2/\text{g}$  dans la fraction fine que dans la fraction globale  $23,132 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ce qui traduit l'influence de la mordénite (minéral) qui joue le rôle d'une éponge.

## **Chapitre V**

# **GÉNÉRALITÉS SUR LES CIMENTS**



## Chapitre V : Généralités sur les ciments

### V.1 Historique des ciments

Le ciment est un liant hydraulique et le constituant de base des bétons et mortiers. A la manière d'une « colle », il permet d'agglomérer entre eux les grains de sable et les granulats. Utilisé par les Egyptiens puis les Romains, il est redécouvert au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le ciment a évolué au fil des décennies, pour devenir, un produit technologique.

Le mélange de chaux, d'argile, de sable et d'eau dans les constructions est très ancien : les Egyptiens l'utilisaient déjà vers 2 600 avant notre ère. Vers le 1<sup>er</sup> siècle de notre ère, les Romains perfectionnent ce « liant ». En y ajoutant de la terre volcanique de Pouzzole (une localité près de Naples), ils découvrent qu'on peut faire « prendre » ce mélange sous l'eau. On sait depuis que la terre de Pouzzole, qui donnera son nom à la pouzzolane, contient de 60 à 90 % d'argile et de 10 % à 40 % de chaux selon les endroits. Des vestiges de cette époque, comme des canalisations en ciment, ont été découvertes dans plusieurs villes romaines [43].

En 1756, l'anglais du nom de **SHEATON** mis au point un produit, capable de faire prise sous l'eau. On parla pour la première fois de ciment. Ce ciment fût fabriqué à partir de pierres de l'île de Portland, dans le sud de l'Angleterre. D'où l'origine du nom donné aujourd'hui au ciment (Ciment Portland).

En 1817, le jeune ingénieur **Louis Vicat** mène des travaux autour des phénomènes d'hydraulicité du mélange « chaux-cendres volcaniques ». Louis Vicat est le 1<sup>er</sup> à déterminer de manière précise [44], artificielle et contrôlée, les proportions de calcaire et de silice nécessaires à l'obtention du mélange qui, après cuisson à une température donnée et après broyage, donne naissance à un liant hydraulique industrialisable, le ciment. Mais il publie le résultat de ses recherches sans déposer de brevet.

L'écossais **Joseph Asdin** affine la composition du ciment mis au point par Louis Vicat et dépose en 1824 le brevet d'un ciment à prise plus lente. Il le baptise **Portland**, en raison de sa ressemblance avec une roche de la région de Portland.

En 1908, **Jules Bied**, directeur du Laboratoire de Recherche de Lafarge, découvre le Ciment Fondu®. Fabriqué à partir de calcaire et de bauxite, ce ciment résiste aux agressions et aux hautes températures. Il s'avère un matériau aux multiples propriétés, utilisable comme liant à hautes performances ou comme réactif chimique dans des applications très variées.



## V.2 Principe de fabrication du ciment Portland

La cuisson à 1450°C d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile, donne une roche artificielle appelée CLINKER. C'est le constituant de base du Ciment. Le clinker est ensuite broyé avec environ 5% de gypse pour donner du ciment Portland artificiel (C.P.A.). Il existe 4 procédés de fabrication du ciment suivant l'état de la nature des matières premières et suivant certaines conditions économiques. Parmi les procédés de fabrication on peut citer : Fabrication du ciment par voie humide et semi-humide ou par voie sèche et semi-sèche.

Après extraction en carrière et concassage des pierres, les matériaux calcaires et argileux sont traités avec de l'eau dans les délayeurs. La pâte passe ensuite sur un crible et la partie grossière passe dans un broyeur. Tous les grains ont alors un diamètre inférieur à 200 $\mu$ . Cette pâte passe ensuite dans des silos de dosage puis dans les cuves de stockage [45,46].

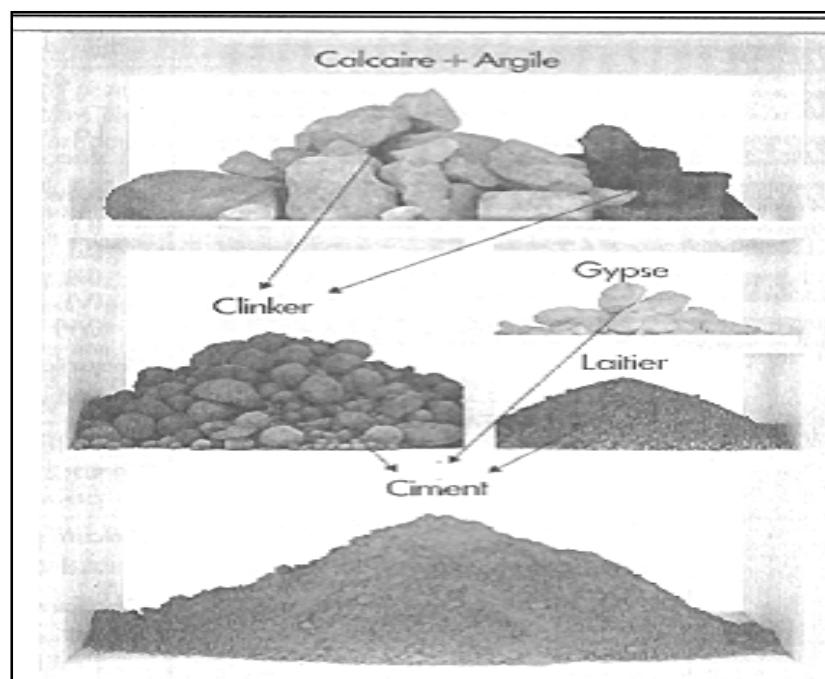


Figure V. 1: Etapes de fabrication de ciments [47].

## V.3 Principales catégories de ciments

D'après la norme ENV 197-1 définit 5 types de ciment dont la composition est donnée ci-dessous : [48]

- Le **CPA** contenant au moins 97% de clinker (et donc moins de 3 % de filler) ;

- Le **CPJ** contenant au moins 65 % de clinker (pour ajout : laitier, cendre, pouzzolane, filler) ;
- Le **CLC** contenant de 25 à 60 % de clinker et de 20 à 45 % de cendres ou de laitier (Ciment au Laitier et aux Cendres) ;
- Le **CHF** contenant de 40 à 75 % de laitier ;
- Le **CLK** contenant plus de 80 % de laitier.

#### V.4 Composition minéralogique

Les compositions minéralogiques des ciments Portlands est fonction du mélange (clinker + 5% de gypse) mais aussi de la température de cuisson du clinker et des conditions de refroidissement (trempe à l'air) [49,50].

Il contient quatre principaux composants :

- Le silicate tricalcique (alite) :  $3CaO, SiO_2 : C_3S$  ;
- Le silicate bicalcique (bélite) :  $2CaO, SiO_2 : C_2S$  ;
- L'aluminate tricalcique (célite) :  $3CaO, Al_2O_3 : C_3A$  ;
- L'alumino-ferrite tétracalcique (célite) :  $4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 : C_4AF$ .

#### V.5 L'influence de l'ajout de la pouzzolane sur les ciments

Les pouzzolanes sont exploitées pour la production des ciments composés. Ceux sont des matériaux naturels ou artificiels 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.

Les avantages du remplacement partiel du ciment par les matériaux pouzzolaniques sont divers. Ils participent au renforcement de la résistance aux attaques chimiques et la durabilité, à la réduction des réactions alcalins agrégats et du retrait au séchage.

Ils permettent la réduction de la quantité de clinker utilisée dans la composition du ciment Les ciments aux pouzzolanes sont obtenus en mélangeant les produits pouzzolaniques finement broyés avec le portland.

La pouzzolane confère aux bétons les propriétés suivantes :

**A. A l'état frais**

Les pouzzolanes améliorent l'ouvrabilité, la plasticité, la rétention d'eau et une bonne homogénéité couplées à une réduction de la tendance au ressuage. Elles réduisent la chaleur d'hydratation, Cet effet se traduit par une réduction sensible de la fissuration.

**B. A l'état durci**

Les pouzzolanes améliorent la cohésion interne ainsi qu'une augmentation de compacité de la pâte de ciment. La réduction de porosité qui en découle pour toute la matrice ciment se traduit par une série d'effets très favorables.

- Accroissement de la résistance finale.
- Légère diminution du retrait et du fluage.
- Réduction de la perméabilité à l'eau jusqu'à des valeurs d'étanchéité.

**Réactions pouzzolanique :**

- $CaO + SiO_2 + H_2O \rightarrow CSH$  (Réaction pouzzolanique) ;
- $SiO_2 + H_2O \rightarrow CSH + Ca(OH)_2$  (Réaction d'hydratation de ciment).

Avec:

- $C:CaO$  ;
- $S:SiO_2$ ;
- $H:H_2O$ .

## **Chapitre VI**

# **LES APPLICATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA VALORISATION COMME REPLACEMENT DANS LE CIMENT**

## Chapitre VI : Les applications expérimentales de la valorisation du tuf comme remplacement dans le ciment

### VI.1 Test de chapelle

D'après la norme **NF P 18-513** [51], qui mesure la réduction de  $Ca(OH)_2$  par combinaison avec les aluminosilicates présents dans les pouzzolanes.

Dans notre cas, une quantité de 3g de  $CaO$  et 1g du tuf (fraction globale et fraction fine), a été mélangé dans un erlenmeyer avec de l'eau distillée décarbonatée, ensuite mis à l'étuve pendant 16 heures à une température de  $90^\circ$ . Dans les mêmes conditions on a préparé un autre mélange de référence, mais seulement avec  $CAO$ .

Un mélange de 60g de sucre avec 250ml d'eau distillée décarbonatée a été ajouté aux deux mélanges dans le but de dissoudre les molécules libres de  $Ca(OH)_2$ . La solution a été filtrée et titrée avec 0,1M de  $HCl$ .

La quantité de calcium consommée a été déterminée par l'équation (1) :

$$mg(CaO) = 2 \times \left[ \left( \frac{V_2 - V_1}{V_2} \right) \right] \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (1)$$

Avec :

- $V_1$ : Volume titré de mélange pouzzolanique ( $CaO$ +pouzzolane) ;
- $V_2$ : Volume titré de mélange de référence.

La concentration de calcium est calculée par l'équation (2) :

$$C = \frac{n}{v} \quad (2)$$

Le tableau IV.1 présente les résultats obtenus par le test de chapelle :

**Tableau VI. 1:**La concentration et la quantité de calcium consommé selon le test de chapelle.

Echantillons	Volume d'échantillons	Volume (ml)	Masse (g)	Concentration (mol/l)
Fraction fine	$V_1$	4,45	1284,8	5,14
Fraction globale	$V_1$	7,7	292,97	0,68
Référence	$V_2$	8,66	/	/

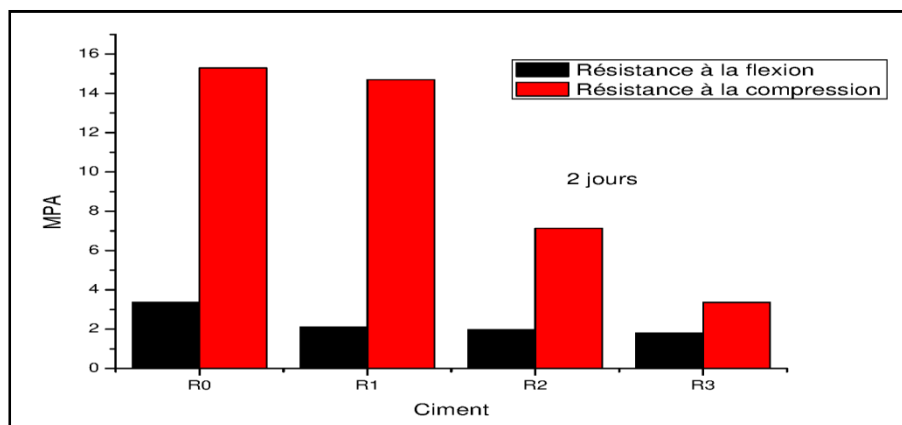
## VI.2 Détermination de la compression et la flexion

### VI.2.1 Test de résistance à la compression et à la flexion

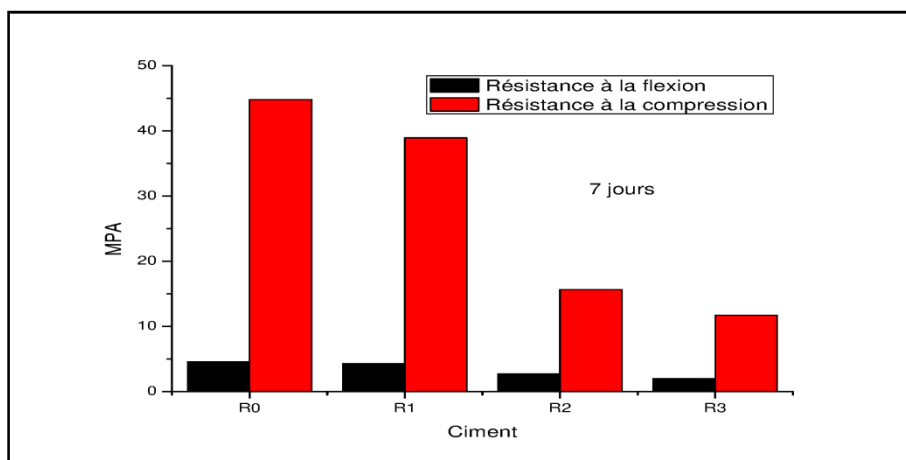
Les essais de la résistance à la compression et à la réflexion pour les différents remplacements de ciment (10%, 20% et 30%), ainsi, que sur l'échantillon témoin en utilisant des éprouvettes 16x4x4cm, avec une proportion d'eau/ciment égale à 0,5. Et une proportion ciment/sable de 1/3, en accord avec la norme EN 196-1(2005).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VI.1, VI.2 et VI.3 :

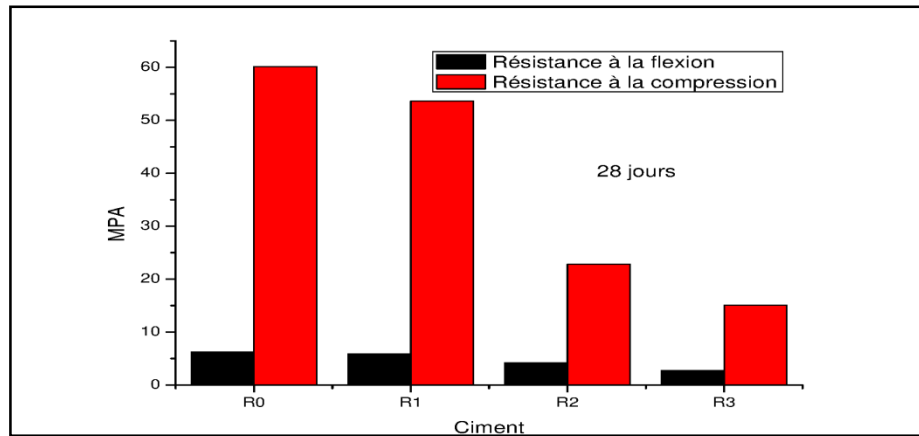
Le remplacement d'une partie de ciment par le tuf a causé une diminution de la résistance à la mécanique des mortiers confectionnés. Cette diminution est observée à tout l'usage que ce soit pour la compression ou la flexion. La perte en résistance mécanique la plus faible est constatée pour le ciment R1 (10% de tuf).



**Figure VI. 1:** Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 2 jours.



**Figure VI. 2:** Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 7 jours.



**Figure VI. 3:** Résistance à la compression des ciments avec différents remplacements du Tuf à 28 jours.

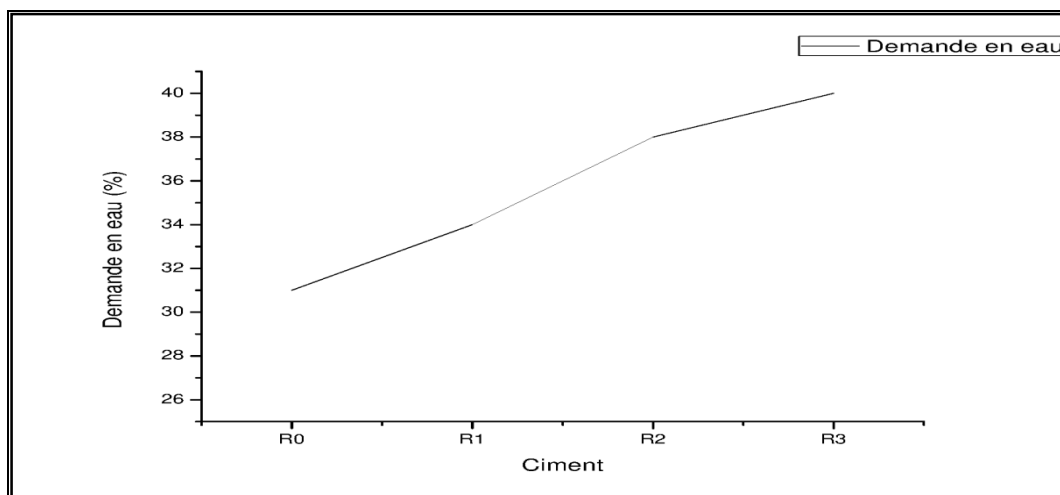
Au-delà de ce taux de remplacement les pertes en termes de résistance à la compression sont supérieures à 50% à 28 jours.

On accord avec ces résultats le remplacement en tuf le plus approprié est celui de 10%, ou delà les performances mécaniques sont trop importante, elles ne répondent plus aux exigences normatives.

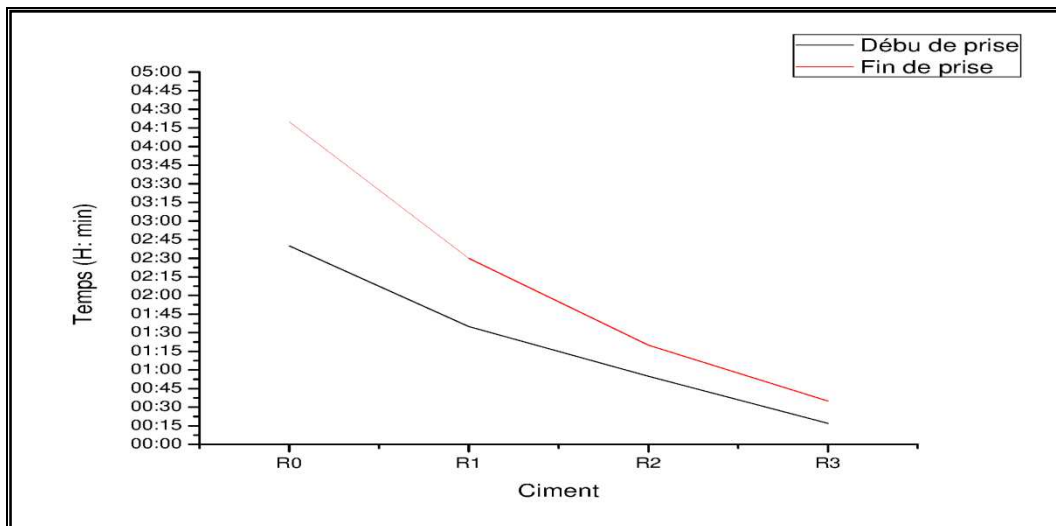
### VI.3 Détermination de la demande en eau et de temps de début et fin de prise

La demande en eau et de temps de début et fin de prise pour les différents remplacements de ciment (10%, 20% et 30%), ainsi, que pour l'échantillon témoin avec une proportion eau/ciment égale à 0,5, suivant la norme EN N96-3.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures VI.4 et VI.5 suivantes :



**Figure VI. 4:** Résultats de la demande en eau.



**Figure VI. 5:** Résultats de début et fin de prise.

Le remplacement d'une partie de ciment par le tuf a causé un raccourcissement important pour des remplacements de 20% et 30% comme le montre la figure VI.4. Les résultats ainsi obtenus pour ces deux remplacements sont trop courts pour répondre à des utilisations courantes de ciment portland, on compare avec les résultats décrits par la norme NFP 15-301.

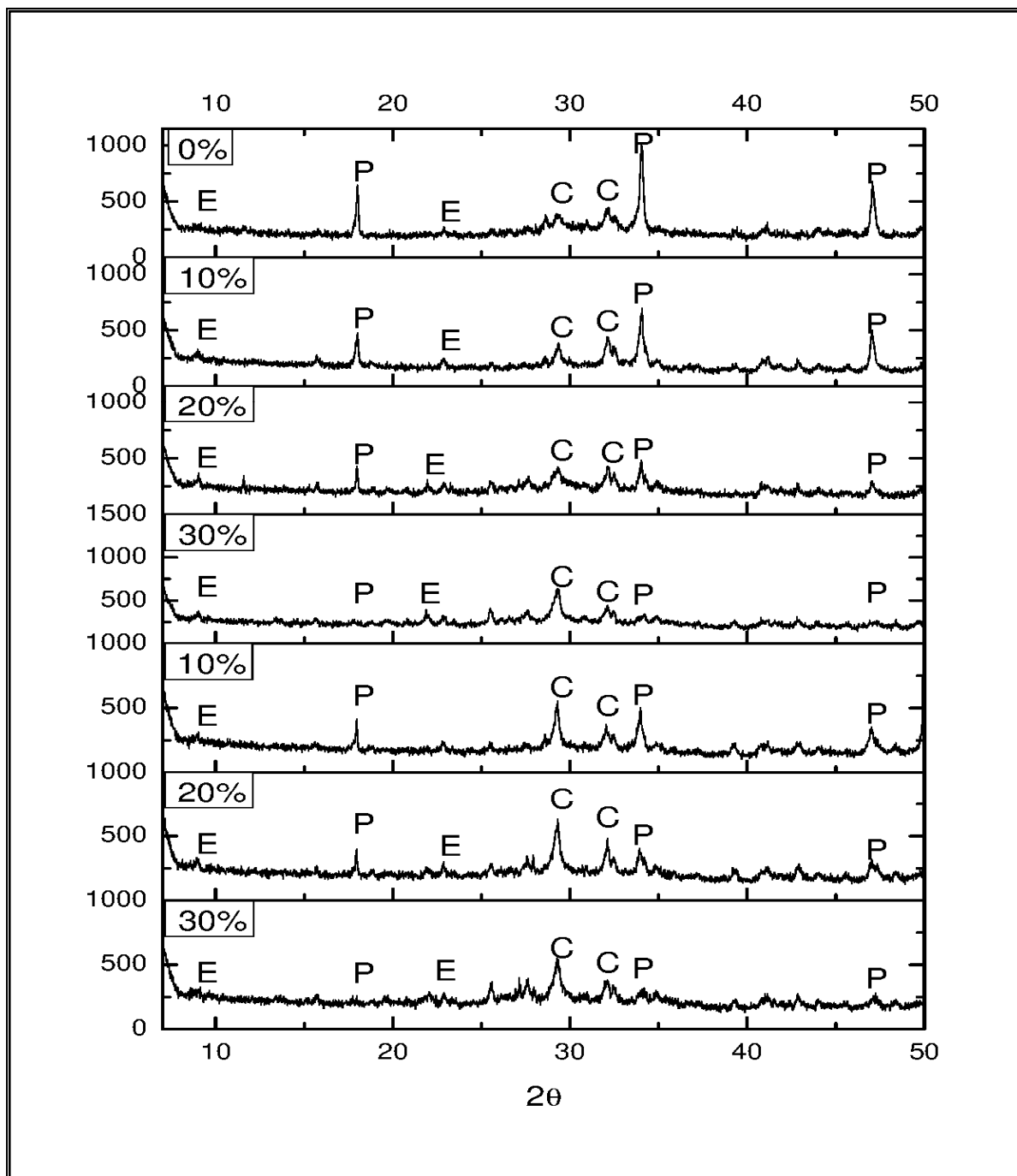
Ce raccourcissement de temps de début et fin de prise est bien moins important pour le remplacement de 10 %, comme le montre la figure VI.4. Dans ce cas les résultats obtenus répondent parfaitement aux exigences normatives.

Les raccourcissements de début et fin de prise sont dus à la forte demande en eau de ciment avec remplacement, cette demande qui s'accroît avec l'augmentation du remplacement comme le montre la figure VI.5.

#### **VI.4 Analyse par DRX des produits d'hydratations**

Les produits d'hydratations des ciments avec différents taux de remplacement ainsi qu'un ciment témoin ont été analysés par DRX, après 28 jours de cure, un rapport E/C de 0,5 a été utilisé pour la confection des mortiers, ces derniers ont été conservés dans des récipients fermés à une température de 20°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.6 suivante :





**Figure VI. 6:** Les diffractogrammes RX des différents remplacements.

Les résultats obtenus montrent que les produits d'hydratations principaux pour toutes les pâtes analysées sont : Portlandite, ettringite et sulfate de calcium hydraté. Une diminution progressive de l'intensité des pics de Portlandite proportionnellement à la quantité d'ajout de tuf est observée, cette diminution est d'autant plus marquée dans le cas de remplacement par la fraction fine (<0,125 mm) du tuf.

Cette observation est une indication de la réactivité du tuf utilisé, cette réactivité est plus importante pour la fraction fine ( $<0,125$  mm) par rapport à la fraction globale. Cette caractéristique est susceptible d'améliorer la durabilité de ces ciments.

### **VI.5 Conclusion**

Le tuf testé présente une bonne réactivité pouzzolanique, cette réactivité est plus importante pour la fraction fine ( $<0,125$  mm) par rapport à la fraction globale.

Le taux de remplacement idéal pour le tuf testé est de 10%, ou delà des caractéristiques mécaniques et la demande en eau ne sont plus conformes aux exigences de la norme NFP 15-301.

L'ajout de tuf a permis la diminution de taux de portlandite dans le cas de ciment, cette caractéristique est susceptible de jouer un rôle positif en termes de durabilité.

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET  
PERSPECTIVES**

## Conclusion générale

Notre étude est portée sur la caractérisation physico-chimique du tuf de gisement de Tinebdar. L'objectif visé est de trouver le taux de remplacement de ciment par le tuf le plus adéquat et qui respecte les normes internationales.

Le tuf de Tinebdar est d'origine volcanique et non calcaire. Sa composition minéralogique révèle essentiellement de quartz, feldspaths (sanidine et plagioclase), mordénite (zéolite), et de muscovite.

Le tuf de gisement de Tinebdar a été caractérisé par différentes techniques d'analyses physico-chimiques, les résultats de ces caractérisations, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse dimensionnelle et la composition chimique par FX ont montré que :
  - 50% de la matière première a un diamètre d'au moins 1,54 mm, de nature silico-alumineuse.
  - Les fortes teneurs en  $K_2O$  et  $Na_2O$  sont à la présence de feldspaths et micas dans le tuf.
  - La perte au feu est attribuée au départ de l'eau physisorbée et l'eau structurelle.
- L'analyse par FTIR a montré que :
  - L'intensité des bandes caractéristiques de la mordénite se distingue clairement, les raies correspondant à cette dernière sont situées entre 796 et 516  $cm^{-1}$ .
- L'analyse par DRX a montré que :
  - Le minéral de la mordénite est le plus intense dans la fraction fine, ce qui signale l'abondance de ce minéral dans cette fraction, confirment ainsi la taille moyenne de la mordénite.
  - La présence des autres minéraux (muscovite, quartz, orthoclase et sanidine), mais avec des intensités plus faibles.
- L'analyse par ATG/ATD a montré que :
  - L'élimination de l'eau physisorbée s'effectue à des basses températures (entre 50 et 250°C), l'élimination de l'eau occluse dans les cavités et canaux commence à partir de 540°C.
  - La combustion des matières organiques à 350°C est suivie d'un dégagement d'énergie.
  - Le calcium présent dans la structure de la mordénite se décompose à 650°C.

- Le réseau de la mordénite se transforme aux températures supérieures à 800°C.
- L'analyse par le bleu de méthylène et par BET ont montré que :
  - La porosité est importante, donc une surface spécifique importante relativement dans la fraction fine.
  - La surface spécifique de mordénite est plus importante (34,414 m<sup>2</sup>/g) dans la fraction fine que dans la fraction globale (23,132 m<sup>2</sup>/g).Ce qui traduit l'influence de la mordénite qui joue le rôle d'une éponge.
- L'analyse par MEB a montré que :
  - La fraction globale du tuf présentent une texture hétérogène (Feldspath, Quartz > 200 µm et mordénite < 100 µm).
  - Dans la fraction fine (<0,125 mm) la texture apparait plus homogène, plus de 50% des minéraux sont représentés par la mordénite.
  - Le MEB montre en particulier que la mordénite de Tinebdar n'est pas fibreuse.
- La plus grande valeur de pertes en masse par calcination est dans la fraction fine, puisque l'eau perdue est surtout dans la structure de la mordénite qui représente 50% de la fraction fine.
- La solubilité de mélange (tuf et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a augmenté sa conductivité d'une part et la mobilité des ions libres d'une autre part, ce qui a créé un milieu acide.
  - La conductivité et les ions libres dans le mélange (tuf et H<sub>2</sub>O) sont faibles dans les deux milieux neutre et alcalin.
- Le remplacement d'une partie de ciment par le tuf étudié se justifie par la réactivité pouzzolanique de ce tuf, à condition de ne pas dépasser un remplacement de 10%. Ce remplacement conduit à une diminution de taux de portlandite, ce qui pourrait jouer un rôle favorable en termes de durabilité.
- L'étude de la durabilité du ciment avec un remplacement de 10% du tuf présente une perspective intéressante pour justifier son utilisation dans le domaine industriel.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques

- [1] KUHN Philippe, « zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes », Thèse de doctorat université de Strasbourg. Juin 2011.
- [2] The Atlas of Zéolites (2008).
- [3] S, G, Hindin, J, C, Dettling, US Patent, 1970, 3,510,258.
- [4] D, W, Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [5] Dyer (1988), Fleisher et al, (1991).
- [6] Bekkum et al, (1991), Rabo et al, (2001).
- [7] C, S, Cundy et P, A, Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, *Chemical Reviews* 103 (2003) 663-01,
- [8] F.S.O. Ramos, E.C.O. Munsignatti, H.O. Pastore, 2D–3D structures: The hydrothermal transformation of a layered sodium silicate, Na-RUB-18, into mordenite zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 177 (2013) 143–150.
- [9] HOUHOUNE Fatima, Traitement des effluents uranifères par procédé d'échange sur des zéolithes synthétisées, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2009.
- [10] Y, BOUIZI « Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe Etude des processus de formation » Thèse de doctorat Université de Haute Alsace 2005.
- [11] Jiri Cejka, Herman Van Bekkum, Introduction to zéolithe Science and practice, Elsevier, 2007.
- [12] T, Deschamps, M, Benzaazoua, B, Bussière, Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, Université du Québec, La revue en sciences de l'environnement 7 (2006) 1-10.
- [13] sR, F, Parton, 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 (1994) 813-820.

- [14] Ronald L. Bonewitz, *roches et minéraux du monde*, Paris, 2005.
- [15] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S. L. Suib, Synthesis of Mordenite nanocrystals, Elsevier, *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 19-26.
- [16] M. Mokhtar Mohamed, M. Salama, E. Othman, I. Abd Ellah, synthesis of high silicomordenite nanocrystals using *O*-phenylene diamine template, Elsevier, *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005) 84-96.
- [17] *Les minéraux leurs gisements leurs associations*, P. BARIAND, F. CESBRON, J. GEFFROY, 1977.
- [18] B. LU, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, Elsevier, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 76 (2004) 1-7.
- [19] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [20] M. L. Mignoni, D. I. Petkowicz, N. R. C. Fernandez Machado, S. B. C. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Elsevier, *Applied Clay Science* (article in press) (2007).
- [21] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie et W. H. J. Stork, *Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications*, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin, 1999, p. 564,
- [22] R. Juan, S. Hernandez, X. Querol, J. M. Andrés, N. Moreno, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 299-304,
- [23] Document Internet,
- [24] Généralités sur les matériaux poreux, internet, mise en œuvre et applications, B. LEBEAU, Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) UMR CNRS 7016 Mulhouse,
- [25] possibilités d'utilisation des zéolites dans le domaine de l'environnement, A. LALLEMAND-BARRES, octobre 1992 .
- [26] Carte géologique détaillée de la région de Sidi Aich, Louis. DUPLAN, 1948.



- [27] Rapport d'essai N° :795/03, CETIM, 2003.
- [28] Nibou Djamel, élaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides, Thèse de Doctorat, 1999.
- [29] B. Abbad « Etude de matériaux microporeux du type aluminophosphate : application aureformage catalytique sec du méthane ». Thèse de Magister, USTHB (1999).
- [30] A.M.NEVILLE. « propriétés des bétons ».Eyrolles, paris. (2000).
- [31] Analyse chimique, F. Roessal, A. Rpoessal, éditions Masson, 1997.
- [32] M. Dupeux , Aide Mémoire Science Des Matériaux , Ed Dunod , France 2004.
- [33] L'analyse thermique, tome 1, Les changements de phase. A.P. Rollet et R. Boazziz, Editions Gautier Villars, 1972.
- [34] L'analyse thermique, tome 2, L'examen des processus chimiques, A.P. Rollet et R. Boazziz, Editions Gautier Villars, 1972.
- [35] A. Garcia Sanchez, A. Alastuey, X.Querol, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, Journal of The Science of the Total Environnement 242 (1999) 179-188.
- [36] Elaboration de catalyseurs Faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion Uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes, Thèse de Magister, USTHB, 1990.
- [37] BOUZIDI Nedjma « Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson ». Thèse de doctorat université de Bejaia et université de Saint-Etienne. Septembre 2012.
- [38] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [39] A.A. Shaihk, P.N. Joshi, Direct hydrothermal crystallisation of high silica large – portMordénite, zéolites journal of India 13 (1993) 511-517.
- [40] S. Samanta, N. Kishor, Hydrothermally synthesized high silica mordénite as an efficientcatalyst in alkylolation reaction under liquid phase conditions, journal of molecular catalysis A:Chemical 215 (2004) 169-175.

## Références bibliographiques

---

- [41] K. Kaneko, J. Membr. Sci. 96 (1994) 59–89.
- [42] Annalisa Martussi, Iliusa Pasti, M.Nassi et al., microporous and mesoporous materials 151(2012)358-367.
- [43] Histoire du béton, Naissance et développement (1818-1970),
- [44] MASSAZZA F, Chimie des additions pouzzolaniques et des ciments mélangés, II Cemento, 1976, vol 1, p3-38,
- [45] SOROKA I, Concrete in hot environment, Ed, E and FN SPON, London, 1993
- [46] COURS DE TECHNOLOGIE de Construction, tome III, *Les matériaux de construction*. M.A.J. M. CALLAUD juillet 2003
- [47] GEORGES DREUX, JEAN FESTA, Nouveau guide du béton et de ses constituants, Huitième Édition Eyrolles 2002, p32-38,
- [48] BARRON J, SAUTEREY R, Le béton hydraulique, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées Paris, p559,
- [49] PLISKIN L,P, La fabrication du ciment, éditions Eyrolles 1993.
- [50] AFNOR, NF P 18-513 – Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons - Définitions, spécifications, critères de conformité, Paris, 2010.
- [51] CEN, EN 196-5: 2005 – Methods of testing cement - Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement, Brussels, 2005.

## **Résumé**

L'objectif de ce travail est de caractériser par les différentes méthodes d'investigations (FX, MEB, ATG/ATD, BET....) le tuf de Tinebdar d'origine volcanique. Ces résultats de caractérisations nous montrent la présence de zeolite, quartz, feldspaths, et muscovite. L'analyse chimique nous montre que la zeolite est une mordénite de type *Na*. Les surfaces spécifiques du tuf augmentent au fur et à mesure que la fraction globale est fine.

La valorisation du tuf de Tinebdar dans le domaine des ciments est possible à condition de ne pas dépasser un remplacement de 10%.

## **Abstract**

The objective of this study is to characterize by different methods of investigation (FX, SEM, TGA / DTA, BET ....) tuff volcanic of Tinebdar. These results of characterizations show us the existence of zeolithe, quartz, feldsparths and muscovite. Chemical analysis shows that this mordénite is *Na* type. The specific surface areas increase as fine aggregate fraction is.

Enhancement of tuff Tinebdar in the field of cement is possible provided they do not exceed a 10% replacement.