



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière
Filière de chimie
Chimie des matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

Djeghbala Amina et Zerari Romaïssa

Le : samedi 26 juin 2021

*Caractérisation physico-chimique et
valorisation du gypse de la région de M'rara*

Jury :

Mlle Harkati Dalila	M.C. « A »	Université Med Khider-Biskra	Président
Mr Djani Faiçal	M.C. « A »	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mlle Sriti Fatima	M.C. « A »	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Je remercie **Dieu**, le tout-puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

Mes remerciements les plus sincères à **Mr Djani Faiçal** qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Sans ses orientations et ses suggestions ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour.

Je remercie très chaleureusement **Mlle Harkati Dalila** Président du jury et **Mlle Sriti Fatima** pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes professeurs de Département des Sciences de la Matière spécialité **Chimie**.

Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation

Merci.

Dédicace

A mon cher **Père**...

Ma **Mère** et Mes chers **Frères** et **soeurs**...

A mes amis intimes ...

A toute la promotion de **Chimie des Matériaux**...

Je dédie ce modeste travail...



Amina & romaissa

Tables des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations

Introduction générale.....1

CHABITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Historique.....4

I.2 Le gypse.....4

I.2.1 Caractéristique de gypse.....7

 I.2.1.1 Caractéristique minéralogique.....7

 I.2.1.2 Caractéristique chimique7

I.2.2 Formation et condition de sédimentation.....8

I.2.3 Différente variétés de gypse.....10

I.3 Plâtre.....12

I.3.1 Généralité.....12

I.3.2 Les semi- hydratés14

 I.3.2.1 Les propriétés chimique et physique de plâtre semi-hydrate15

I.3.3 Les anhydrites16

I.3.4 Les types du plâtre.....19

I.4 Spécification industrielles.....20

I.4.1 Plâtres.....20

I.4.2 Cimentes.....21

I.4.3 Chimie et produits pour charge.....21

I.4.4 Agriculture et engrais.....22

I.4.5 Alimentation et pharmacie.....22

I.4.6 Autres utilisations	22
I.5 Zone d'étude.....	23
Références bibliographiques.....	24

CHAPITRE II

METHODE ET MATERIELS

Introduction.....	27
II.1 Echantillonnage.....	27
II.1.2 Préparation des échantillons.....	28
II.2 Calcination de gypse.....	28
II.3 Analyse minéralogique.....	28
II.3.1 La diffraction des rayons X.....	28
II.3.2 Analyse par la fluorescence X (XRF).....	29
II.3.3 Analyse chimique et morphologique (MEB).....	30
II.3.4 Le spectroscopie infrarouge.....	30
II.3.5 Analyse granulométrique.....	31
II.4 Analyse chimique	32
II.4.1 Détermination de l'eau de constitution (H_2O^+)	32
II.4.2 Dosage des résidus insolubles.....	32
II.4.3 Dosage des sulfates SO_3	33
II.5 Analyse physique.....	35
II.5.1 Porosité.....	35
II.5.2 L'humidité.....	36

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction.....	39
Partie I : Gypse	39
1. Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X.....	39

2. Les résultats d'analyse par Fluorescence X.....	40
3. Les résultats d'analyses spectroscopie infrarouge IR	41
4. Les résultats d'analyse Electronique à Balayage (MEB)	42
5. Les résultats d'analyse granulométrie.....	42
6. Les résultats d'analyse physico- chimique.....	43
Partie II : plâtre.....	43
1. Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X.....	43
2. Les résultats d'analyse Spectroscopie Infrarouge (IR)	45
3. Les résultats d'analyse Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	47
4. Les résultats d'analyse granulométrie.....	48
5. Les résultats d'analyse physico- chimique.....	50
Partie III : valorisation	51
Conclusion.....	52
Conclusion générale.....	53
Résumé	

Liste des figures

CHAPITER I

- Figure I.1** : Sarcophage mérovingien.
- Figure I.2** : Variation de la solubilité de gypse en fonction de la température.
- Figure I.3**: schéma explicatif de la formation des dépôts évaporitiques.
- Figure I.4** : les principaux minéraux de la séquence évaporitique.
- Figure I.5** : Différentes formes de cristaux de gypse.
- Figure I.6** : les deux formes de semi hydraté au MEB.
- Figure I.7** : carte de situation de la région de M'rara.

CHAPITER II

- Figure II.1** : Pierres de gypse de la région M'rara
- Figure II.2** : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).
- Figure II.3** : Appareil ATD-ATG de marque LINSEIS STA 2400.
- Figure II.4** : Appareil MEB de type TESCAN VEGA3.
- Figure II.5**: Tamiseuse en électro-vibrante
- Figure II.6** : la solution à $t= 48^{\circ}\text{C}$
- Figure II.7** : les solutions du dosage.

CHAPITER III

- Figure III.1** : Diffractogramme de gypse de la région de M'rara.
- Figure III.2** : spectres infrarouges de gypse de la région de M'rara
- Figure III.3** : Micrographies de gypse de la région de M'rara
- Figure III. 4** : Courbe granulométrique des passants et des refus en fonction du diamètre des tamis du gypse.
- Figure III.5** : Diffractogramme de gypse calcine à 150°C
- Figure III.6** : Diffractogramme de gypse calcine à 200°C
- Figure III.7** : Diffractogramme de gypse calcine à 500°C
- Figure III.8** : Diffractogramme de gypse calcine à 800°C
- Figure III.9** : spectres infrarouges de de gypse calcine à 150°C .
- Figure III.10** : spectres infrarouges de de gypse calcine à 200°C
- Figure III.11** : spectres infrarouges de de gypse calcine à 500°C
- Figure III.12** : spectres infrarouges de de gypse calcine à 800°C
- Figure III.13** : Micrographies des échantillons synthétisés gypse calcine à $T=150^{\circ}\text{C}$, $T=200^{\circ}\text{C}$, $T=500^{\circ}\text{C}$, et $T=800^{\circ}\text{C}$.
- Figure III.14**: courbe granulométrique du Gypse calcine à différentes températures

Liste des tableaux

CHAPITER I

Tableau I.1 : les différents corps que l'on rencontre dans le système $\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$

Tableau I.2 : Propriétés des hem hydratés α et β

CHAPITER II

Tableau III.1 : les minéraux contient dans le gypse da la région de M'rara.

Tableau III.2 : Composition chimique (%massique) de gypse de la région de M'rara.

Tableau III. 3 : Résultat d'analyse granulométrique

Tableau III. 4 : résultats d'analyse chimiques et physiques.

Tableau III.5 : la classification des échantillons selon leurs modules de finesse.

Tableau III.6 : résultats d'analyse chimiques et physiques.

Abréviations

DRX	Diffraction des rayons X
d(hkl)	Distance entre les plans réticulaires
IR	Spectroscopie Infra Rouge
KBr	Bromure de potassium
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
BaCl₂	Chlorure de baryum
CaO	Oxyde de calcium "chaux vive"
CaSO₄·2H₂O	Gypse
CaSO₄	Anhydrite
cm	Centimètre
CO₂	Dioxyde de carbone, gaz carbonique ou anhydride carbonique
g	Gramme
h	Heure
HCl	Acide chlorhydrique
K	Degré Kelvin
Kg	Kilogramme
K₂O	Oxyde de potassium
L	Litre
m	Masse
MgO	Oxyde de magnésium
T	Température
TV	Tout venant

Introduction générale

Le gypse et sa variété anhydre (anhydrite) se rencontrent communément dans la nature et fréquemment ensemble, sous de multiples aspects de texture et de couleur selon les conditions de genèse et les impuretés associées. La principale application de ce matériau est la préparation du plâtre, que l'on considère souvent comme un hémihydrate du sulfate de calcium. Etant donné l'intérêt industriel de ce produit un grand nombre de travaux ont été effectués tant sur les conditions de déshydratation du gypse que sur la nature des produits obtenus. C'est une rare ressource à usage industriel, multi-filière et recyclable à l'infini [8 ; 9].

Le plâtre est une poudre blanche produite par calcination du gypse, suivie d'un broyage c'est aussi le même matériau gâché avec l'eau et durci. Il est employé pour le moulage des formes ainsi que dans le bâtiment pour la confection d'éléments préfabriqués comme les carreaux, les panneaux, etc. La pureté, qualité et la finesse des plâtres de moulage ouvrent de larges applications dans les domaines liés aux soins du corps, on le désigne par son appareil de contention et d'immobilisation moulé directement sur le patient (sur un membre, un sagement de membre ou une articulation en cas de fracture osseuse ou de lésion ostéoarticulaire). Et selon des compositions très variées, les plâtres interviennent dans toutes les étapes en chirurgie dentaire. C'est donc un matériau solide. C'est la réhydratation de l'hémihydrate en gypse (après mélange de la poudre avec de l'eau) qui permet la constitution d'un matériau solide. Il est aussi la poudre (semi hydraté) qui permet après le gâchage d'obtenir le matériau [1 ; 32].

Notre étude port sur la reconnaissance générale de gypse de la région de M'rara et l'identification de ces impuretés afin de savoir s'il est valable à être utilisé dans quel domaine.

Le manuscrite est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la étude bibliographique sur les généralités sur gypse et le plâtre , à ce titre une description bien détaillée sur la géologie a été donnée.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'appareillage que nous avons utilisé, pour identifier et analyser la matière première (gypse de M'rara). Les nombres des

techniques relativement importants que nous avons mises en œuvre, s'explique par la nécessité de vérifier certains résultats et d'obtenir le maximum d'informations complémentaires les unes des autres.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédent. Ces résultats nous permettent d'identifier les principaux éléments composant ce gypse et ses impuretés.

***ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I.1 Historique:

De récentes découvertes archéologiques ont montré que l'emploi du plâtre remontait au 8^e millénaire avant J.C (fouilles en Syrie et en Turquie). Des enduits en plâtre et chaux servirent de support à des fresques décoratives, à réaliser des sols et même à fabriquer des récipients. Les fouilles de Jéricho (6^e millénaire avant J.C) ont révélé des traces d'emploi de plâtre en moulage et en modelage dans la réalisation de la grande pyramide, élevée par Chéops roi d'Egypte de la 4^e dynastie vers l'an 2800 avant notre ère. Cette pyramide continue à porter l'un des témoignages de l'usage du plâtre dans le domaine de la construction [1].

Les applications du plâtre ont également existé depuis fort longtemps dans les différentes autres contrées du globe. Ainsi, en Afrique, c'est avec un plâtre très résistant que les Berbères ont construit les barrages et les canaux grâce auxquels ils assurent depuis des siècles l'irrigation des palmeraies du Mزاب, comme c'est grâce au plâtre qu'ils assemblent les blocs de terre damées avec lesquels ils montent leurs habitations [2].

Cependant, à ces époques le plâtre fut couramment employé en région parisienne pour fabriquer des sarcophages figure I.1 décorés dont de nombreux exemplaires ont été retrouvés presque intacts de nos jours [3].



Figure I.1 : Sarcophage mérovingien. [3]

A partir du XII siècle la construction en maçonnerie et les enduits utilisant le plâtre connaissent un regain de faveur. Le plâtre à stuc est déjà connu ainsi que le plâtre à plancher.

Au XIV siècle Louis promulgué impose l'utilisation d'un enduit de plâtre dans les maisons à ossature de bois, cet édite faisait suite à l'incendie de Londres, le plâtre étant déjà connu pour sa résistance au feu [3].

Au XVIII siècle, l'utilisation du plâtre dans la construction est généralisée au temps du Roi soleil de France. A cette époque, les trois quarts des hôtels et la totalité des bâtiments sont réalisés en pans de bois hourdés et enduits au plâtre, ceci touche également près des 95% des constructions neuves et des reconstructions [4].

Le plâtre est utilisé soit directement en enduit, ou bien en élément préfabriqué, carreaux ou plaque (couche de plâtre entre deux cartons). C'est un matériau particulièrement adaptée une utilisation en intérieur, grâce à ses propriétés d'isolation thermique, acoustique et sa résistance au feu [4].

I.2 Le Gypse:

Le gypse ou « pierre à plâtre » appelé aussi d'hydrate est un sulfate de calcium hydraté appartenant à la famille des évaporites roche blanche, d'aspect mat, finement cristallin, tendre (rayable à l'ongle) il désigne l'espace minérale naturel de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cette même formule s'applique en outre à la phase artificielle que constitue le gypse cuit et réhydrate, obtenu à partir des produits de cuisson mis en présence d'eau, ainsi qu'aux gypses synthétiques. Ces derniers, appelés également gypses chimiques ou résiduaux, sont des sous-produits résultant de la fabrication de l'acide phosphorique (phosphogypse), de l'acide fluorhydrique (fluorogypse) de l'acide borique (borogypses) ou d'autres produits (organogypses, titanogypses, sulfogypses, sodogypses, gypse salin, etc.) [5].

Le sulfate de calcium se rencontre dans la nature principalement sous les deux formes suivantes :

--hydraté avec deux molécules d'eau par molécule de sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : c'est le gypse.

-anhydre (CaSO_4) : c'est l'anhydrite.

On peut également le rencontrer, dans certaines situations géologiques particulières, hydraté avec une fraction de molécule d'eau par molécule de sulfate de calcium : c'est la basanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) métastable dans les conditions normales et qu'on ne trouve qu'en faible quantité (moins de 1 % en masse) dans le gypse.

Le gypse et l'anhydrite existent également comme sous-produits de certaines industries chimiques ou comme produits de désulfuration des fumées qui peuvent être utilisés, au même titre que les sulfates de calcium naturels, pour la fabrication des plâtres et produits en plâtre.

Le gypse cristallise dans le système monoclinique. À l'échelle moléculaire, il présente une structure feuilletée dans laquelle alternent une couche d'eau et deux couches de sulfate de calcium.

Les principales variétés que l'on rencontre dans la nature sont :

-Sous forme macro cristallisée : le gypse lamellaire, le fer de lance, le gypse lenticulaire, la rose des sables.

-Sous forme micro cristallisée : l'albâtre, le gypse fibreux, le gypse saccharoïde, le gypse éolien.

Le gypse exploité dans l'industrie plâtrière est une roche micro cristallisée à grains généralement fins (gypse saccharoïde). Il est rarement pur et se trouve mélangé à des impuretés en nombre et proportion variables d'une carrière à l'autre : argile, calcaire, silice, dolomie, anhydrite, etc. D'autres impuretés syncristallisées, présentes en quantités très faibles, colorent généralement les gypses naturels en rose, beige, gris, etc. [7].

Le gypse issu de la réhydratation du plâtre se présente sous forme de cristaux, en général bien définis, en aiguilles plus ou moins allongées, il est caractérisé par une porosité importante due au séchage de l'eau utilisée nécessairement lors du gâchage [8].

I.2.1 Caractéristique de gypse:

I.2.1.1 Caractéristique minéralogique:

➤ Le cristal de gypse présente un clivage parfait (010) où les fractures obtenues sont lisses, et deux autres clivages secondaires (100) et (011), où les fractures sont respectivement fibreuses et conchoïdales.

➤ couleur est très variable, blanc, beige, gris, jaune, rouge etc. selon les impuretés [8].

➤ Le gypse est un minéral tendre dans l'échelle de Mohs, qui compte 10 degrés (dureté 1,5 à 2 selon la face cristalline).

➤ Casseur : irrégulière, micacée, esquilleuse, parfois conchoïdale ou fibreuse.

➤ Habitus : cristaux bien développés, tubulaire ou plats, allongés parfois au de là du mètre, lenticulaires, prismatique, souvent maclés, associés en rosettes ou rose ; mais le plus souvent en forme massive, lamellaires ou fibreux, en amas cristallin plus ou moins grossier et plus ou moins fins [9].

➤ Trais : blanc.

➤ Densité 2,31-2,33 [10].

I.2.1.2 Caractéristiques chimique:

Elles sont les suivantes :

➤ formule chimique : $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

➤ masse volumique : $2,31 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

➤ système cristallin : monoclinique.

➤ solubilité (en grammes de sulfate de calcium par kilogramme d'eau) :

•à 3 °C : 1,81.

•à 20 °C : 2,04.

•à 38 °C : 2,10 (solubilité maximale).

•à 100 °C : 1,69 .

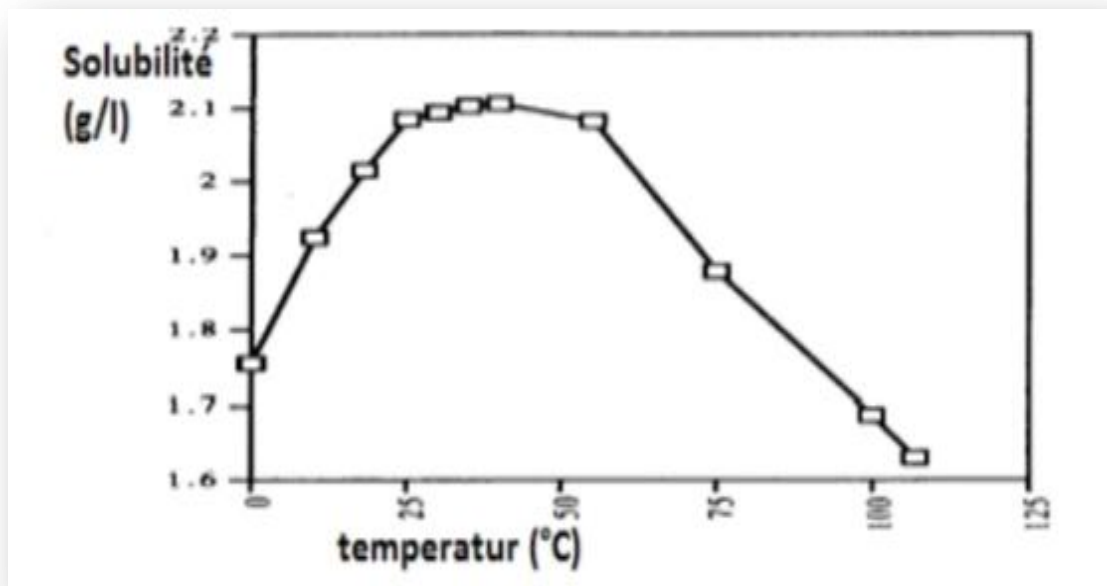


Figure I.2 : Variation de la solubilité de gypse en fonction de la température [11].

I.2.2 Formation et conditions de sédimentation:

Le mécanisme de formation par cristallisation des minéraux gypseux est chimique. Ce processus se produit en environnement marin sous des climats où l'évaporation est importante. Il peut exister en milieu continental mais une connexion épisodique avec la mer est nécessaire. La réaction de précipitation a lieu dans des bassins étendus et peu profonds plus ou moins bien connectés avec la mer (Figure I.4).

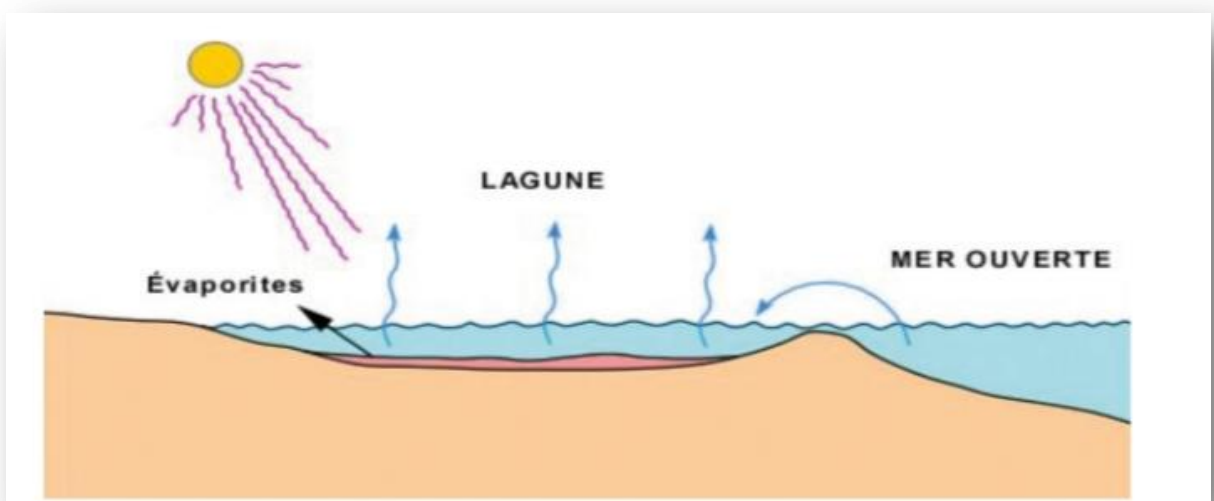


Figure I.3: schéma explicatif de la formation des dépôts évaporitiques [12].

La forte évaporation de l'eau dans ce type de milieu engendre la précipitation des ions présents en solution dans l'eau. Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apparaît en deuxième (après les carbonates) puis lorsque le volume de l'eau de mer n'est plus que de 35 % (Boulvain, 2011) à 20 % (Charola, 2007) du volume initial, l'anhydrite (CaSO_4) précipite. Elle est suivie du sel (NaCl) lorsque le volume de l'eau n'atteint plus que 10 % du volume de départ (Boulvain, 2011). La séquence de sédimentation par évaporation type avec une faible « tranche d'eau » (si les conditions climatiques restent constantes suffisamment longtemps) est donc, en théorie, formée d'un niveau de calcaire, puis de gypse surmonté d'un niveau d'anhydrite puis éventuellement de sel (Figure I.5). Ceci implique également que, durant toute cette séquence de sédimentation, aucun nouvel apport d'eau n'a eu lieu en provenance de la mer ou du continent.

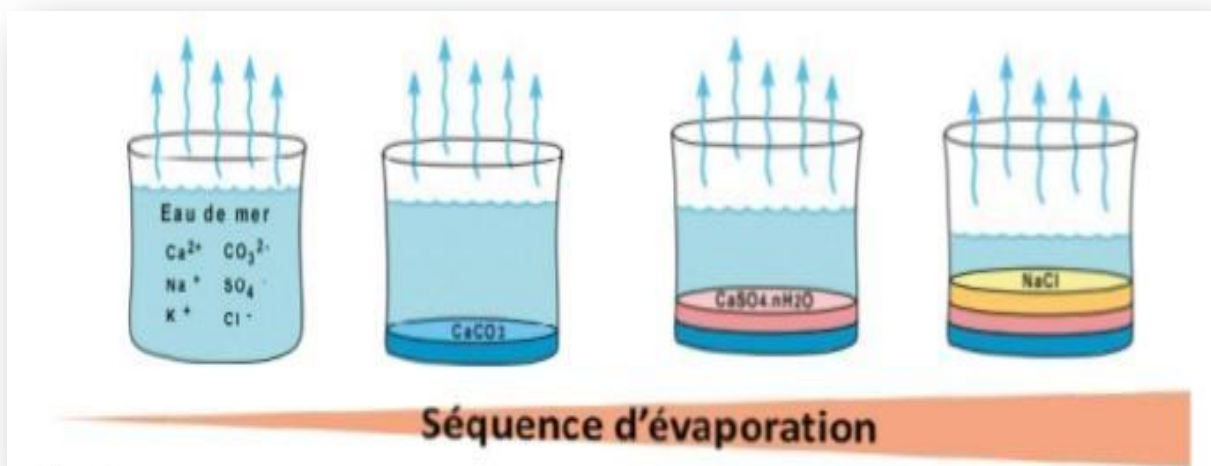


Figure I.4 : les principaux minéraux de la séquence évaporitique [12].

On constate souvent que cette séquence complète est rarement réalisée et qu'il est fréquent d'en trouver des répétitions ou des cycles tronqués ou inversés par le jeu de la tectonique. Des couches sédimentaires de gypse plus ou moins épaisses peuvent ainsi se former, contenant souvent des intercalaires de niveaux de marnes ou de calcaires caractéristiques des variations des conditions de dépôt au cours du temps et d'apports marins ou continentaux.

I.2.3 Différents variétés de gypse :

- **Le gypse cristallin :**

Le gypse cristallin est caractérisé par l'association de deux cristaux de grande taille ou en fer de lance. Ce sont des plaques souvent transparentes et incolores présentant la propriété de se laisser cliver parallèlement à la surface en minces lamelles qui ont l'éclat du verre.

- **Le gypse fibreux :**

Ce sont de longues fibres cristallines. Ils forment généralement le remplissage des fractures et des diaclases. Ce gypse se développe dans les principales discontinuités sédimentaires (plan de stratification, fractures.....etc.).

- **Le gypse saccharoïde :**

Ce gypse est caractérisé généralement par une structure moyennement cristallisé. Il est de couleur blanche.

- **Le gypse microcristalline ou alabastrite :**

Il s'agit habituellement de gypse blanc, microcristallin, à grain très fin, d'aspect nodulaire. On observe généralement des nodules isolés dans un matériel non évaporitiques (Argileux ou carbonaté), parfois le gypse nodulaire microcristallin se forme par transformation d'une masse gypseuse composée de grands cristaux.

Il existe des gypses microcristallins massifs, souvent parfaitement homogènes et présentant l'aspect d'une pâte, ce gypse est dit alabastrite, il est également appelé aussi albâtre.

- **Le gypse lamellaire :**

Gros cristaux incohérents, souvent enchevêtrés qui se divisent dans le sens du clivage en de petites exfoliations.

- **Le gypse "fer de lance" :**

Plaques souvent transparentes et incolores présentant la propriété de se laisser cliver parallèlement à la surface en minces lamelles qui ont l'éclat du verre ou le brillant de la nacre.

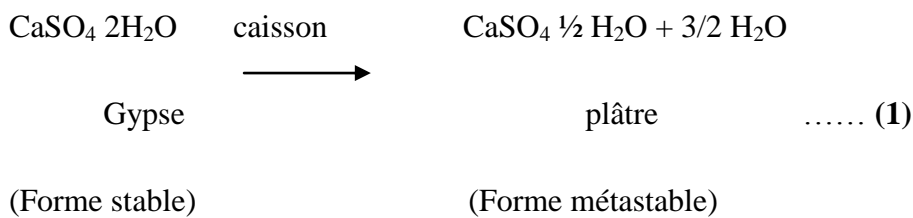


Figure I.5 : Différentes formes de cristaux de gypse. [6]

I.3 Plâtre :

I.3.1 Généralité :

Le plâtre est un liant hydraulique connu depuis l'antiquité. Il est fabriqué à partir d'une roche blanche et tendre à l'aspect de sucre (le gypse), un sulfate de calcium hydraté. L'eau représente 21 % de cette pierre et c'est par sa déshydratation partielle lors d'une cuisson qu'on obtient le plâtre. Le gâchage consiste à réhydrater la poudre de plâtre, ce qui entraîne une prise rapide (quelques minutes). La réaction de déshydratation du gypse s'écrit : [13]



Le plâtre est un bon isolant thermique ; poreux, il absorbe et restitue très rapidement l'humidité de l'air mais se dégrade dans les endroits humides, il oxyde les métaux ferreux ce qui oblige de galvaniser (recouvrir d'une couche de zinc) les armatures d'acier, qui sont en contact avec lui. C'est un bon matériau de protection contre le feu du fait qu'il est capable d'absorber une grande quantité d'énergie calorifique pour opérer des transformations chimiques internes accompagnées de dégagement de vapeur d'eau, le tableau I.1 ci-dessous montre les différents Corps que l'on rencontre dans le système $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que les différents modes de formation de ces corps. Entre ces deux états stables, les sulfates de calcium industriels, résultant de la cuisson du gypse, existent sous des formes hydratées variables. Celles-ci se distinguent par leur structure cristalline et leur réactivité. Elles sont obtenues dans des conditions de cuisson (température, pression de vapeur d'eau) bien spécifiques [14;15].

Il faut signaler l'existence présumée de pseudo hydrates ou hydrate primaires ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x > 2)$), décrits comme étant une phase transitoire instable, apparaissant dans les premiers instants de l'hydratation du plâtre [15].

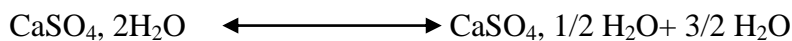
Tableau I.1 : les différents corps que l'on rencontre dans le système $\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$. [16]

Phase	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Form α	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Form β	CaSO_4III			CaSO_4II
Désignation	Sulfate de chaux di hydraté gypse	Sulfate de chaux demi hydraté plâtre α	Sulfate de chaux demi hydraté plâtre β	Sulfate de chaux anhydres			
				Anhydrites soluble Anhydrites III	Anhydrite naturel Anhydrite II	Anhydrite I	
Teneur en eau %	20,92	6,2	6,2	0	0	0	
Masse volumique (Kg/l)	2,31	2,76	2,62 à 2,64	2,58	2,93 à 2,97	2,97	
Volume moléculaire (cm^3)	74,5	52,4	55,2	52,8	46,4 – 45,8	47,8	
Masse moléculaire (g)	172,17	145,15	145,15	136,1	136,1	136,1	
Système cristallin Métastable	Monoclinique	Rhomboédrique		Hexagonal	Rhomboédrique	Cubique	
Stabilité	Stable	Métastable		Métastable	Stable	Instable	

I.3.2 Les semi-hydrates :

Ils sont également appelés hémi hydraté ou semi-hydrate. De formule $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ils cristallisent dans le système pseudo-hexagonal. Les semi-hydrates sont assimilables à des solutions solides d'insertion de l'eau dans le sulfate de calcium anhydre. Le semi hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ne serait qu'une forme particulière de solution solide Ils constituent la première étape dans l'opération de déshydratation du gypse, les semi-hydrates résulte de la cuisson de gypse dans des fours industriels. A une température variante, Selon les conditions de pression et de vapeur d'eau imposées [16].

- Aux environs de 100°C , on obtient les semi-hydrates α ou β (selon que l'on opère respectivement sous pression de vapeur d'eau ou à l'air libre) suivant la réaction :



Si la pression de vapeur d'eau est inférieure à 0,1 MP cuisson par voie sèche cette dernière est pratiquée pour obtenir la plus grande partie du plâtre. Grâce à des températures variant entre 110°C à 180°C dans des fours discontinus à chauffage indirect. Il est composé de 94% de CaSO_4 et 6% de H_2O de cristallisation. Le semi-hydrate β est floconneux à fissures écailleuses, est plus soluble dans l'eau avec laquelle il forme des mélanges épais mais peu résistants. Il demande une quantité d'eau de gâchage importante (70%, au lieu de 35% pour la variété α , à finesse égale) par conséquent son temps de prise est plus long que le plâtre α . montre le cas de la cuisson dans un four rotatif [17].

Le semi hydrate α se présente sous forme de cristaux bien formés. Si le chauffage a lieu à l'air sec sans eau, on parle dans ce cas de préparation par voie sèche, on obtient la forme β du semi hydrate. Le départ d'eau du gypse est violent et le semi hydrate β cristallise mal (la figure I.6) permet de comparer les deux formes de semi hydrate ainsi obtenues [18].

Semi hydrate β se présente sous forme de particules floconneuses d'où un taux de porosité assez élevé, des propriétés mécaniques plus faibles et une plus grande surface spécifique que la forme α ce qui entraîne une vitesse d'hydratation plus rapide pour le semi hydrate β . Une étude menée par Lewry et Williamson [18] pour un rapport eau/plâtre de

0,6 montre effectivement que la forme α présente une vitesse d'hydratation plus faible et un temps d'induction plus court que la forme β . C'est pour cette dernière raison que la forme β du plâtre est souvent préférée dans le milieu industriel [18].

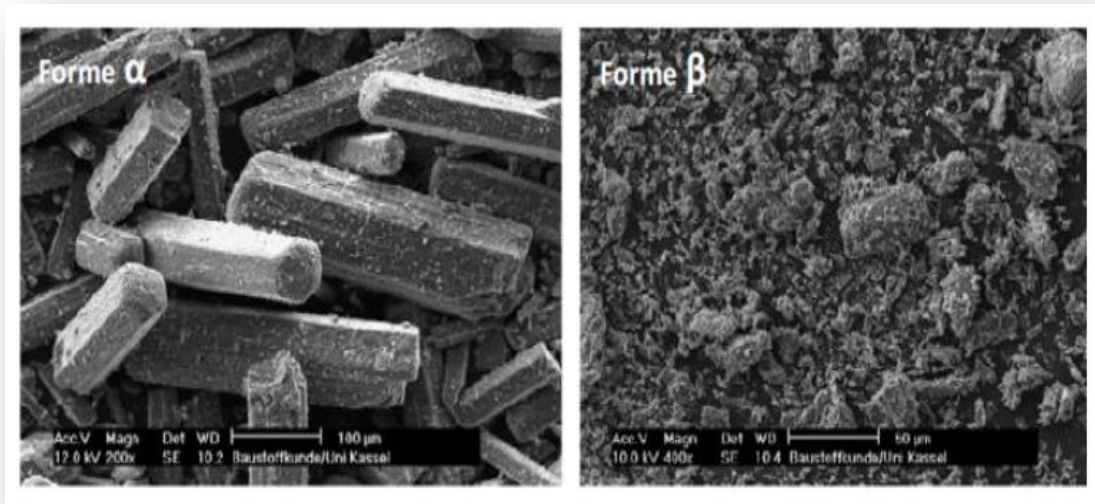


Figure I.6 : les deux formes de semi hydraté au MEB [18].

I.3.2.1-Les propriétés chimiques et physiques de plâtre semi hydrate :

➤ Les semi-hydrates α :

- Les semi-hydrates α sont compacts et cristallins.
- Leurs solubilités dans l'eau sont inférieures à celle du composé β
- Le contact avec l'eau donne un mélange fluide.
- Ce sont des constituants de très hautes qualités, utilisés particulièrement, comme plâtre dentaire.
- Ils possèdent une grande résistance mécanique.
- Leur temps de prise est inférieur à celle des semi-hydrates β [19 ; 20].

➤ **Les semi-hydrates β :**

- Ils sont floconneux et ils présentent des fissures écailleuses
- Leurs solubilités dans l'eau sont supérieures à celle de composé α
- La combinaison avec de l'eau donne un mélange plus épais.
- Ils nécessitent une grande quantité d'eau pour le gâchage.
- Leur temps de prise est plus long.
- Ils possèdent une faible résistance mécanique (10 fois moins que les semi-hydrates α)
- Ils sont considérés comme un constituant essentiel de plâtre préfabriqué [20].

Tableau .I.2 : Propriétés des hem hydrates α et β

PROPRIETES DES HEMIHYDRATES	A	B
Solubilités dans l'eau à 20 oc, exprimée en grammes de sulfate de calcium par litre	6,7	8,8
Pourcentage d'eau pour obtenir une consistance normale de la pate	35 p.100	90 p.100
Une résistance à la traction à l'état sec	66 bar	13 bar
Une résistance à la compression à l'état sec	560 bar	56 bar

I.3.3 Les anhydrites :

L'anhydrite naturelle de formule chimique CaSO_4 se rencontre dans les formations gypseuses et salifères, ou dans certains gîtes métallifères.

On considère qu'elle s'est formée, comme le gypse, par évaporation de l'eau de mer, mais elle peut également résulter d'une déshydratation lente du gypse sous l'effet d'une pression importante lors de plissements géologiques.

En France, l'anhydrite naturelle, exploitée essentiellement en Lorraine, est destinée soit à la fabrication du ciment, soit à la fabrication d'un liant employé pour la confection de murs de sécurité dans les anciennes galeries de mines.

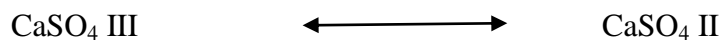
Des liants d'anhydrite naturelle ou chimique sont également fabriqués en Allemagne, en Grande-Bretagne, aux Pays-Bas et en France pour la réalisation de chapes de revêtements de sols.

L'anhydrite chimique est un sous-produit de la fabrication de l'acide fluorhydrique principalement et de l'acide phosphorique accessoirement.

- ✓ Vers 200 °C on obtient l'anhydrite III ou anhydrite soluble (instable) qui se réhydrate très rapidement en semi-hydrate au contact de l'eau en phase vapeur :



- ✓ Vers 200 °C pour le semi-hydrate α , et 350 °C pour le β , l'anhydrite III se transforme en anhydrite II stable (surcuit) :



- ✓ L'anhydrite II se réhydrate lentement au contact de l'eau liquide vers 1230 °C, se produit à nouveau une réaction de transformation :



- ✓ L'anhydrite I ne se réhydrate que difficilement. Au-delà 1250 °C, on obtient la décomposition de l'anhydrite I :



○ **L'anhydrite III ou anhydrite soluble :**

L'anhydrite III constitue l'étape intermédiaire entre les semi-hydrates et l'anhydrite II. Sa formule, $\text{CaSO}_4, \varepsilon \text{H}_2\text{O}$, indique qu'elle contient une proportion faible et variable d'eau liée ($0,06 < \varepsilon < 0,11$) [21].

La déshydratation des différents semi-hydrates en anhydrite III n'est pas sensiblement affectée par l'état de cristallisation, et l'existence des formes α et β de l'anhydrite III n'est pas clairement démontrée, bien que les chaleurs d'hydratation de ces deux produits soient différentes [21].

L'étude de cette phase est rendue complexe par la difficulté de l'obtenir sous sa forme pure. L'anhydrite III est instable et très avide d'eau, sa transformation en semi-hydrate au cours d'une réaction appelée réversion [22].

Si l'anhydrite soluble peut être obtenue en laboratoire à température assez faible (100°C) sous vide, il faut atteindre industriellement des températures de matière de l'ordre de 180 °C et plus, pour avoir dans le mélange des proportions importantes de cette phase (les conditions industrielles sont variables selon la préparation granulométrique de la poudre et la tension de vapeur ambiante) [23]

○ **L'anhydrite II, dite insoluble :**

L'anhydrite II (CaSO₄) est une phase définie dans le système cristallin orthorhombique.

Elle s'obtient industriellement par cuisson du gypse à des températures allant de 300°C à 700°C, et prend le nom de surcuit. Selon la température de cuisson, le produit obtenu sera plus ou moins réactif vis-à-vis de l'eau. La cinétique d'hydratation étant très lente pour un surcuit obtenu au-delà de 700°C (cuit à mort).

Cette phase existe dans la nature sous la même forme cristalline (anhydrite naturelle) mais sous l'aspect d'une roche très compacte et plus dure que le gypse. Vis-à-vis de l'eau, l'anhydrite II est obtenue par cuisson et l'anhydrite naturelle ont un comportement identique, ces deux substances ne diffèrent que par leur vitesse d'hydratation, en raison de leur état de surface et de leur porosité différente [23 ; 24].

○ **L'anhydrite I :**

L'anhydrite I ou anhydrite haut température (ou encore anhydrite α) s'obtient par cuisson aux environs de 1200 °C, cette variété existerait réellement comme phase définie mais non comme phase pure. Elle est toujours contaminée par de l'oxyde de calcium conséquence d'un début de dissociation thermique de CaSO₄. En effet l'anhydrite se décompose à température élevée pour conduire à CaO+ SO₂/SO₃. Cette réaction est très sensible à la présence de substances étrangères (silice, alumine, oxydes de fer, argiles, Carbone, etc.), lesquelles abaissent la température de dissociation [25].

L'anhydrite I n'a jamais pu être observée à température ordinaire, car le refroidissement en dessous de 1200 °C conduit à la transformation en anhydrite II [26].

I.3.4 Les types du plâtre :

Suivant les applications, différents types de plâtres vont être utilisés

- **Plâtre de construction :**

Connu depuis l'Antiquité, le plâtre est considéré comme parmi les plus anciens matériaux de construction produits par l'homme. S'il est encore employé sous sa forme traditionnelle de poudre gâchée avec de l'eau pour réaliser des enduits, c'est sous la forme d'éléments préfabriqués en usine (carreaux, dalles, plaques) que son utilisation se développe aujourd'hui pour répondre aux besoins de la construction.

Le plâtre a également des usages dans d'autres secteurs d'activité : brasserie, fabrication de moules pour vaisselle et sanitaires. Le plâtre s'obtient par déshydratation du gypse – roche naturelle ou sous produit de certaines industries – qui est un sulfate de calcium hydraté de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [27].

- **Plâtre d'isolation :**

Le plâtre est un bon isolant thermique. Poreux il absorbe et restitue très rapidement

L'humidité de l'air mais se dégrade dans les endroits humides. Il oxyde les métaux ferreux ce qui oblige de galvaniser (recouvrir d'une couche de zinc) les armateurs d'acier qui sont en contact avec lui. C'est un bon matériau de protection contre le feu du fait qu'il est capable d'absorber une grande quantité d'énergie calorifique pour opérer des transformations chimiques internes accompagnées de dégagement de vapeur d'eau [28].

- **Le plâtre de Paris :**

Sûrement le produit le plus utilisé par les professionnels de la construction car il est très fin et sert aussi bien dans la réparation, la couverture et le moulage décoratif.

- **Le plâtre à projeter :**

C'est un plâtre résistant (mélange de sable, plâtre et ciment), très dur qui est utilisé pour des zones exposées, notamment des pièces humides.

- **Le plâtre de surfaçage :**

Très fin, c'est un matériau de finition à appliquer en couches très minces sur un enduit de plâtre. Idéal pour les petites fissures.

- **Le plâtre à modeler :**

Plâtre utilisé dans le cadre de travaux de décoration, de précision comme les moulures.

Il se manipule en petites quantités et reste idéal pour reboucher les fissures et craquelures.

- **Divers :**

Il existe un type de plâtre, appelé *plâtre surcuit*, qui présente des propriétés particulières, dont une résistance très élevée ($30\text{MPa}=300\text{kg/cm}^2$ à l'état sec) et un poids volumique plus élevé (1600 à 1750kg/m^3) que les plâtre habituels.

I.4-SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES

I.4.1 -Plâtres :

La teneur en $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ est fondamentale. D'après la norme NF.B.12.300, le degré de pureté caractérisé par la teneur en sulfate de calcium doit correspondre à une teneur en SO, supérieure 40 %, c'est à dire à un gypse pur à plus de 85 %. La granularité du gypse concassé marchand pour plâtre est de 018 mm, et doit être aussi précise que possible pour permettre une cuisson régulière des grains dans le four.

Parmi les impuretés, les plus nuisibles sont

- MgO, qui doit être $< 2\%$
- $\text{K}_2\text{O} < 0,1\%$
- $\text{Na}_2\text{O} < 0,1 \%$

Les normes NE3.F. 12.300 et NE3.F. 12.301 classent les plâtres en fonction de quatre critères :

- la granularité, grosse (G) ou fine (F) ;
- le mode d'application, manuel (MJ) ou mécanique (P) ;
- le temps d'emploi, court (n^01), allongé (n^02) ou très long (n^03) ;
- la dureté, normale (N), ou très haute (THD).

Le temps de prise varie de 3 à 15 mn pour le début, jusqu'à 10 à 45 mn pour la fin de prise.

La couleur est également importante pour les plâtres à enduire, qui doivent être suffisamment blancs.

Les plâtres pour céramiques, servant à la fabrication de moules, font appel à des gypses de qualité exceptionnelle, d'une pureté > 90 %. Le gypse, matière première du plâtre utilisé pour la fabrication des carreaux, doit aussi avoir une bonne pureté et être de qualité constante.

Les caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques des carreaux de plus de 5 cm d'épaisseur sont précisées par la norme NF.P.72.301, et celles des plaques de plâtre par la norme NF.P. 72.302.

Des normes européennes sont en cours de préparation pour tous ces produits.

I.4.2- Ciments :

La norme W.P.15.301 sur les liants hydrauliques impose que les ajouts de sulfate de calcium sous forme de gypse ou d'anhydrite, effectués lors des opérations de broyage du clinker, doivent être tels que :

- SO_3 total < 5 % pour le ciment de laitier au clinker ;
- SO_3 total < 4 % pour les autres ciments.

La pureté chimique des gypses ou anhydrites utilisés peut être de 75 % seulement pour le gypse, de 60 % pour l'anhydrite, et la présence d'impuretés comme argiles ou marnes n'est pas gênante, de même que la couleur. La granulométrie de l'ajout est en général de 8/50 mm, avec moins de 20 % < 8 mm.

I.4.3-Chimie et produits pour charge :

Le gypse doit être pur à plus de 90 %. Pour se Mr comme charge, il est micronisé à moins de 100 Pm, jusqu'à 1,4 Fm, et il doit avoir un indice de blancheur élevé (96-97 %), un indice de réfraction de 1,52-1,58, et un indice d'absorption de 25-26 cc/100 g.

I.4.4- Agriculture et engrais :

Les spécifications sont peu contraignantes car cet usage ne demande pas de produits de pureté élevée: 50 % minimum de $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ pour le gypse, et une granularité de 0.12 mm pour avoir un effet plus rapide.

I.4.5-Alimentation et pharmacie :

Dans ce secteur d'activité les spécifications de pureté sont les plus strictes

- gypse de pureté $> 96,75\%$ $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

- teneurs en As < 3 ppm

Se < 30 ppm

F < 30 ppm

Fe < 100 ppm

Pb < 10 ppm

En métaux lourds < 10 ppm.

I.4.6- Autres utilisations :

En verrerie, il faut du gypse ou de l'anhydrite de bonne pureté, avec une granularité de 012 mm et moins de 3 % de refus à 2 mm.

I.5 Zone d'étude :

La commune de M'rara est située dans la région d'EL Oued (Nord-est du Sahara algérien), dans la zone de L'Oued R'tém, à environ 140 km à l'Ouest de la ville d'El Oued, 55 km au Nord de Touggourt et 32 km à l'Ouest de Djamaa (Figure I.7). C'est une agglomération rurale entourée de terres agricoles fertiles.

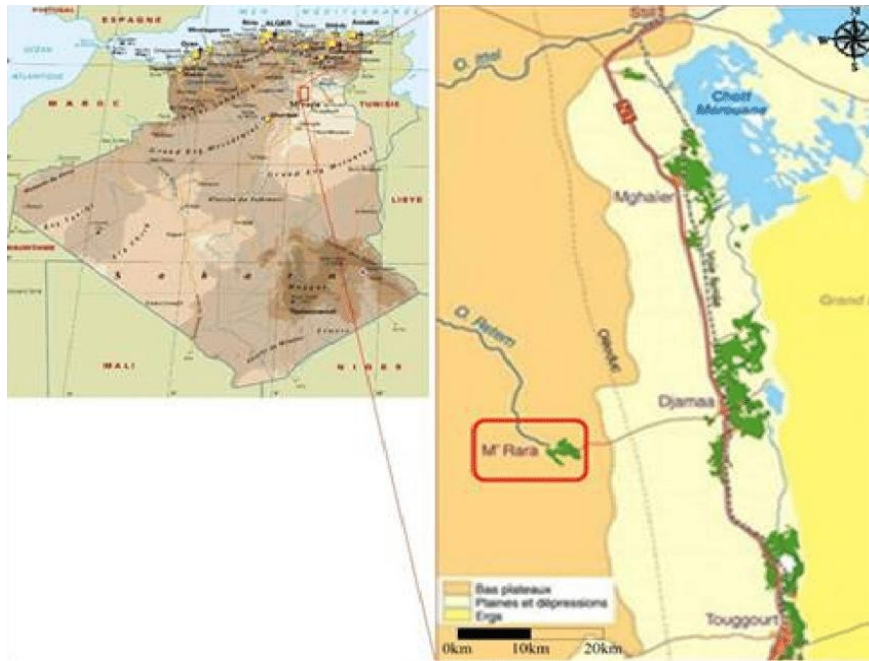


Figure I.7 : carte de situation de la région de M'rara.

La commune de M'rara se trouve à une altitude d'environ 100 m, dans une cuvette à remplissage Plio-Quaternaire, d'environ 15 km² de superficie, entourée par des collines mio-pliocènes. Ces dernières développent dans l'ensemble une pente à regard Est. M'rara est située dans un bassin versant ayant des faciès calcaires et gypses alternés.

Références bibliographiques:

- [1] :HALITIM, A. et ROBERT, M. Interactions du gypse avec les autres constituants du sol. Analyse microscopique de sols gypseux en zone aride (algerie) et etudes expérimentales. In : *Micromorphologie des sols. Réunion internationale de micromorphologie des sols.* 7. 1987. p. 179-186.
- [2] :BOUDCHICHA, Mohamed Réda. *Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite.* 2010. Thèse de doctorat. UB1.
- [3] :L'Institut de Céramique Française : Philippe Orlice, Jean Pierre Mary ,Vincent Tison, Thierry Poirier et Jean-Marie Gaillard. Le CFA Céramique Bourgogne : Philippe Dubois. LP
- [4] :BOUNOUA, F (2015).*Technologie De Fabrication Et Contrôle De La Qualité Du Plâtre (Cas De SPDG – Noumeirates, W. Ghardaïa).* Mémoire de master. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [5] :Fränkel, H., Gerstl, Z., & van de Veen, J. R. (1986). *Determination of gypsum and cation exchange capacity in arid soils by a resin method. Geoderma, 39(1), 67-77.*
- [6] :WIRSCHING . juin 1965. *Étude faite dans le cadre de l'Eurogypsum sur les phases du $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$*
- [7] : Notice techniques : du 10 janvier 2003 *Travaux d'injection des anomalies liées à la dissolution du gypse antéludien*
- [8] :Les méthodes de reconnaissance ; journée thecnique CFGI-SIM- ECOLE DES MINES DE PARIS 23 octobre 2014 (gypse, anydrite : geologie, exploitation, risques natureles)
- [9] :communes de Saint-Jean-de-Maurienne et de saint-pancrace, département de la Savoie Rubriques 25-10 et25-15 de la nomenclateur des installation classées pour la protection de l'environnement janvier 2011
- [10] :VANT HOFF J.H, WELGERT F., ARMSTRONG E.F, HIGRIGHSEN W.,JUST-Z. physikal-chem, 45,237,1903 .traitement de gypse.
- [11] :EYRAUD Ch., MURAT M., BARRIAC P. Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 4640-4642,1999.*caractérisation physico-chimique du plâtre département de la Savoie rubrique 96-180 de la fabrication des carreaux 2009.*
- [12] :www.ggl.ulaval.ca.

- [13] :EYRAUD Ch., MURAT M., BARRIAC P. Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 4640-4642, 1903.
- [14] :BARRIAC P., ERYAUD Ch. Rev. Mat. Constr., 606,115-122, 1997. BENSTED J.-Cement Technology, mars- avril 1972.
- [15] :BENSTED J. - Zement- Kalk Gips, 1975, 9, 401-402. SBORGI U., BIANCHI C. – Gazz. Chim. Ital., 70, 823-835, 1999.
- [16] :CaSO₄.2H₂O. Acta Crystallographica, 1974. B30: p. 921-929
- [17] :POWER W.H., FABUSS B., -J Chem. Eng. Data, 9, 437-442, 2002
- [18] :CHASSEVENT L. –Ann. Chim., 6, 244-294, 1926.
- [19] :WEISER H.B, et MORELAND F.B., J. Phys. Chem., 36, 1, 2004
- [20] :Au vray C., 2003 *Vieillessement et comportement rhéologique du gypse. Thèse de doctorat de l'I.N.P.L., Spécialité : Génie civil – Hydro systèmes Géotechnique, 279 p.u gypse .Ed. Spécial – fontaine, Paris.*
- [21] :Singh N.B and. Middendorf, B "*Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization,*" *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials,*
- [22] :Daligand, D "Plâtre," *Techniques de l'ingénieur, vol. C910, pp. 1-16.* A.Lewry and J.Williamson, "*The setting of gypsum plaster,*" *Journal of materials science, vol. 29, 1994.*
- [23] :Bensted, J.and. Prakash, S "*Infrared Spectra of Calcium Sulphate Hemihydrate,*" *nature physical science, vol. 232, 1990,*
- [24] :A. L la voisier, Extrait de deux mémoire sur le gypse lus à l'académie royale des sciences, mémoire de la voriser VOL 3.1 1756 .PP106-125
- [25] :Ce document est réalisé dans le cadre de la convention de coopération conclue entre le ministère de l'éducation nationale et la CICF. Vol222,2011,pp 120-122 2014
- [26] :Biet, N (p.2) / Plâtre médical interview *technique Le plâtre et les soins à la personne géologie L'Association des Géologues du Bassin de Paris a 50 ans (p.6) / actualité du plâtre VOL C 547*
- [27] :Les mutations de l'exploitation agricole et l'essor de l'activité patrière (1836-1882), édition Musée du Plâtre, 2008.
- [28] :Nolhier, M Construire en plâtre, L'Harmattan, 1986.

Méthodes et matériels

Introduction :

Au cours de la réalisation de notre mémoire, nous avons cherché à valoriser le gypse de la région de M'rara.

Ce chapitre a pour objet de récapituler la caractérisation approfondie de ce minéral. Avant de présenter les résultats obtenus pour avoir notre plâtre préparé, nous décrirons par la suite les différentes procédures et le matériel utilisées pour la caractérisation

- Chimique : dosage de CaO, SO₃, Dosage des résidus insolubles, Détermination l'eau de constitution (H₂O⁺)
- Physique par la détermination de (porosité, humidité)
- Minéralogique qui détermine différent espace minérale.
- Granulométrie



Figure II.1 : Pierres de gypse de la région M'rara

II.1 Echantillonnage:

L'échantillonnage est une étape très importante dans le processus de caractérisation du minerai, ce qui nécessite de disposer d'une information la plus fiable possible sur le minerai à étudier. Le but visé est d'obtenir un éventail d'échantillons représentatifs qui reflètent toutes les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques de l'ensemble du site étudié.

Le but de l'échantillonnage est de permettre l'estimation la plus fiable de la valeur inconnue et inaccessible d'une propriété d'un lot à partir d'un essai effectué sur un échantillon représentatif.

II.1.2 Préparation des échantillons:

L'échantillon a subi la première fois un séchage dans une étuve pour éviter le colmatage, Après cela un concassage a été effectué, jusqu'à moins de 4 mm, le concassage a été suivi par un broyage qui réduit la taille de l'échantillon jusqu'à moins de 1 mm.

II.2 Calcination de gypse :

La calcination du gypse (sulfate de calcium hydraté) pour obtenir du plâtre (sulfate de calcium semi-hydraté), ne casse pas les liaisons covalentes de sa molécule de sulfate de calcium, mais une partie des liaisons "hydrogène" de son radical "hydraté" ; ainsi changement de la composition chimique. [1]

➤ Mode opératoire

On prend quatre échantillons de gypse et chaque échantillon subit une calcination à différentes températures 150 °C ,200 °C ,500 °C et 800 °C dans un four systématique ,5°C/min pendant 2h dans chaque échantillon.

II.3 Analyse minéralogique :

II.3.1 Diffraction des rayons X (méthode des poudres)

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [2].

II.3.1.1. Principe de fonctionnement :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F. Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le

rayonnement incident et l'échantillon (Figure II.4). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG [13] :

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

Avec :

- $d(hkl)$: distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.
- θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- n : ordre de la diffraction.
- λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

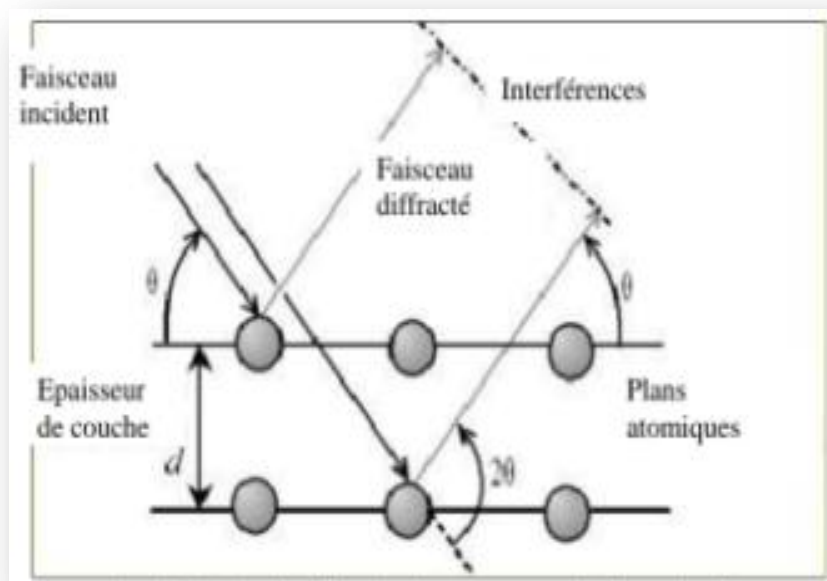


Figure II.4 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

II.3.2 Analyse par la fluorescence X (XRF)

➤ Principe

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre,

on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. [3]

Nous avons déterminé les teneurs Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 et MnO .

II.3.3 Microscopie Electronique à Balayage :

Le microscope électronique à balayage (ou SEM : Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en science des matériaux [4]. Le microscope électronique à balayage au laboratoire de physique (des couches minces) de l'université de Biskra est de type TESCAN VEGA3.

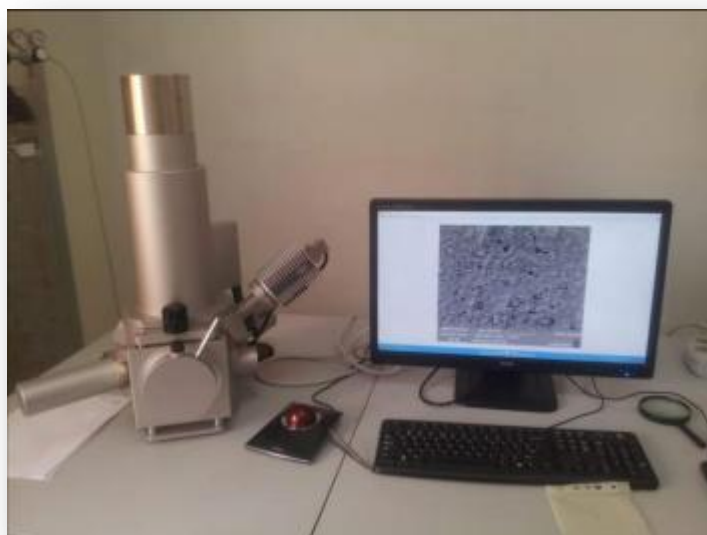


Figure II.8 : Appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

II.3.4 L'analyse de spectre infrarouge :

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001g de l'échantillon à étudier avec 0,2g de bromure de potassium (KBr), le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge [5]. La comparaison de bandes observées d'un spectre infrarouge par les tables de référence permet l'identification des composés étudiés [6,4].

II.3.5 Analyse granulométrique :

Pour la composition granulométrique du minerai, après les différents stades de fragmentations, on procède à l'analyse de tamisage. L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains appelées fractions granulométriques constituant les échantillons. Ces fractions sont constituées de particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre. Il existe plusieurs méthodes d'analyse granulométrique. Parmi ces méthodes, la méthode de tamisage éventuellement utilisée dans notre présente étude, couvrent la presque totalité des gammes de grosseurs de particules visées. De plus, elles permettent la récupération d'échantillons séparés en fonction de la taille des particules.

➤ Principe

Le principe d'analyse consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtés les un sur les autres (figure II.7), dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. Le minerai étudié est placé en partie supérieure des tamis et les classements des grains s'obtiennent par le mouvement vibratoire horizontal, ainsi que des secousses verticales, de la colonne de tamis à l'aide d'une tamiseuse. [7]

• Mode opératoire :

Peser la masse de l'échantillon au balance électronique de laboratoire dans chaque échantillon.

Former la colonne de tamis sur le vibreur : 5 tamis de 500 μm , 212 μm , 106 μm , 75 μm et 63 μm de diamètre.

Soulever le couvercle et placer l'échantillon dans le tamis supérieur de la colonne.

Remettre en place le couvercle et faire fonctionner le vibreur pendant 5 minutes. Récupérer la matière dans les bacs et nettoyer chaque face des tamis (supérieure et inférieure) à l'aide des brosses et/ou des pinceaux, et incorporer les résidus dans chaque classe granulométrique correspondante.

Peser ensuite sur la balance les quantités d'échantillons retenues dans chaque tamis et la quantité recueillie dans le fond.



Figure II.7: Tamiseuse en électro-vibrante

II.4 Analyse chimique

II.4.1 Détermination de l'eau de constitution (H_2O^+):

On détermine l'eau de constitution, par la calcination de l'échantillon de gypse dans un four à une température d'environ 400 °C pendant 2 heures, après ce temps retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur jusqu'à refroidissement, en suite peser le creuset et déterminer l'eau de constitution (H_2O^+).

H_2O^+ observée est calculée par la formule suivante [8] :

$$\% H_2O^+ = \frac{p1-p2}{p} \times 100$$

P 1 : la tare + 2 g avant calcination

P 2 : la tare + 2 g après calcination

P : prise d'essai (2 g)

II.4.2 Dosage des résidus insolubles :

Cet essai permet de déterminer la teneur en matières minérales insolubles dans l'acide chlorhydrique dans le gypse.

➤ **Principe :**

L'échantillon est incinéré, le gypse est traité par l'acide chlorhydrique bouillant et le résidu insoluble est filtré et pesé.

➤ **Mode opératoire**

- Transvaser 1 g de gypse dans un bécher, ajouter 20 ml HCl et 40 ml de H₂O (solution1).
- Porter le liquide à ébullition et maintenir celle-ci pendant quinze minutes.
- Filtrer la solution chaude sur un papier filtre sans gypse et laver le résidu avec 100 ml d'eau et garder la solution 1 dans une fiole.
- Sécher le filtre (environ 30 min à 100 c°) contenant le résidu
- Refroidir au dessiccateur et peser.

Le poids de résidus insoluble observés est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{résidus insolubles} = \frac{P2-P1}{PE} \times 100$$

P 1 : poids du creuset (g)

P 2 : poids du creuset et des résidus (g)

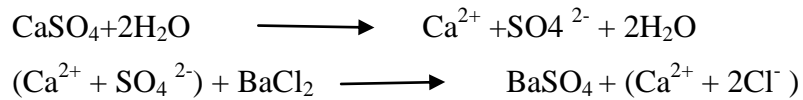
P E : prise d'essai (1 g)



Figure II.8 : la solution1 à t= 48°C

II.4.3 Dosage des sulfates SO₃ :

Le dosage du taux de sulfate dans le plâtre se fait par la méthode gravimétrique, on fait précipiter les ions SO₄²⁻ de plâtre avec les ions Ba²⁺ du chlorure de baryum puis on pèse le précipité de sulfate de baryum BaSO₄ formé. [9]



➤ **Mode opératoire**

-Prendre 100 ml de solution (1) déjà obtenu dans l'essai de dosage des résidus insolubles.

- Introduire 10 ml de solution de chlorure de baryum BaCl_2 dans le bécher contenant solution (1).

- Filtrer la nouvelle solution sur un papier filtre plissé. Rincer bien le papier filtre et le bécher.

- Récupère le filtre et le mettre dans un creuset à une température de 1000 °C pendant 15 min.

Le pourcentage de SO_3 est calculé par la formule suivante [9] :

$$\text{SO}_3 \% = \frac{0.343(P2-P1)}{P}$$

P1 : poids du creuset vide

P2 : poids du creuset avec le filtre après la calcination

P : prise d'essai (1 g)



Figure II.9 : les solutions du dosage.

II.5 Analyse physique

II.5.1. La porosité :

La porosité est l'ensemble des volumes de petite taille, pouvant être occupés par des fluides à l'intérieur d'une roche. Le terme "pore" employé au sens large désigne l'espace poreux sans distinction de forme. Les pores au sens strict sont des vides de forme plutôt convexe, tandis qu'on désigne par fissures les vides à très faible coefficient de forme et d'épaisseur négligeable. [10]

➤ Principe :

L'essai consiste à saturer en eau la porosité ouverte des grains constituant le matériau granulaire. L'immersion du matériau dans une solution aqueuse, permet sa saturation. A froid, l'essai nécessite du temps. Pour accélérer le phénomène on augmente progressivement la température de l'eau. Le gradient thermique provoque dans le temps la dilatation de l'air présent dans les pores. Ce gaz quitte plus facilement les pores pour y être substitué par l'eau liquide. Ainsi l'eau sature plus rapidement la totalité des vides. [11]

➤ Mode opératoire

- Préparer un échantillon du gypse sec, soit M0,
- Placer l'échantillon dans l'eau froide et porter à ébullition
- Pendant 2 heures, en vue de chasser l'air des pores et les saturer par de l'eau,
- Retirer l'échantillon de l'eau et essuyer à l'aide d'un chiffon chaque grain, peser la nouvelle masse, soit M1,

La porosité est calculée par la formule suivante [11] :

$$P\% = \frac{M1-M0}{V} \times 100$$

$$\text{Avec : } V = \frac{M0}{M_{va}}$$

$$\text{Donc: } P\% = \frac{M1-M0}{M0} \times M_{va} \times 100$$

M0 : la masse sèche

M1 : la masse saturée

M_{va} : la masse volumique apparente 2.7 g/cm³.

II.5.2. L'humidité :

L'humidité d'une matière englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de poids de l'échantillon. Le taux d'humidité influence les propriétés physiques d'une substance, telles que le poids, la masse volumique, la viscosité, l'indice de réfraction, la conductivité électrique et bien d'autres encore. Au fil des ans, diverses méthodes furent développées pour mesurer ces grandeurs physiques et les convertir en taux d'humidité.

➤ Principe

Les méthodes thermogravimétriques sont des méthodes de pesage séchage, où les échantillons sont séchés à 105 °C jusqu'à ce qu'ils atteignent un poids stable. La perte de masse est interprétée comme humidité libérée. Le séchage se termine lorsque le poids atteint un équilibre, c'est-à-dire lorsque la pression de vapeur de la substance humide équivaut à la pression de vapeur ambiante. Plus basse est cette pression de vapeur ambiante, moins il restera d'humidité dans la substance à l'équilibre. En réduisant la pression, on abaisse la pression de vapeur ambiante et on renforce ainsi le séchage.

L'humidité est calculée par la formule suivante :

$$\% \text{ humidité} = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100$$

M1 : masse avant séchage

M2 : masse après séchage

Références bibliographiques

- [1] :Lechler, P. J et. Desilets, M. O « *A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis* », Chemical Geology, vol. 63, 1987 ,p. 341-344.
- [2] :Rida,K, Synthèse, *caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $Lal-xMxCrO_3$ (M=Sr et Ce)*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2008).
- [3] :Arch J. &Maltman A., 1990, Anisotropic Permeability and Tortuosity in Deformed Wet Sediments, J. Geoph. Res, 98 (B6), p. 9035-9045.
- [4] :Socrates, G., (1980). *Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts*. John Wiley, New York.
- [5] :Bouchel W ,*Synthèse et caractérisation et propriétés photocatalytiques des oxydes $BaFe_2O_4$ et CeO_2* , Mémoire de master, université de Biskra, (2018).
- [6] :Bellamy, L. J .*The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley, New York, (1960).
- [7] :Torsten Detloff, 2007, *Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems)* », sciencedirect.com, 2010, *Transparent, colorless infrared radiation absorbing compositions comprising nanoparticles* ,
- [8] :Ministère de l'Enseignement Supérieur,de la Recherche Scientifique et de la Technologie Université Virtuelle de Tunis(2001) vol1254.
- [9] :Codex Alimentarius (1989)Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires. CAC/GL 36-1989.
- [10] :Bruker AXS Microanalysis GmbH, Stosnach, H, (2006) S2 PICOFOX, Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy – Working Principles. Disponible
- [11] :NF EN 1097-7 : 1999 norme de la détermination le taux de porosité

Résultats et discussions

Introduction

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux caractéristiques mesurées pour chacun des échantillons étudiés. Le présent chapitre a pour objet la représentation des résultats obtenus par les techniques citées précédemment et de déterminer le périmètre d'utilisation du plâtre.

Partie I: Gypse

1- Les résultats d'analyse par diffraction des rayons x:

Les résultats des caractérisations par diffraction de rayon X de gypse de M'rara sont présentés dans le tableau III. 1

Tableau III.1 : les minéraux contenus dans le gypse de la région de M'rara.

Simple Nom	Pourcentage
R-WP	13.7%
Gypsum	89.24%
Hématite-Hydrate	3.75%
Anhydrite	0.48%
Calcite	3.3%
Dolomite	3.21%
Quartz	0%
Illite	0.1%
Chlorite	0.1%
SO ₃ _XRD	43.85%

A partir de ces résultats on conclure que le gypse de M'rara contient un pourcentage de 89.24% de gypse pur et des minéraux.

Le diffractogramme de l'échantillon de gypse de la région de M'rara obtenu par le DRX est représentée sur la figure III.1.

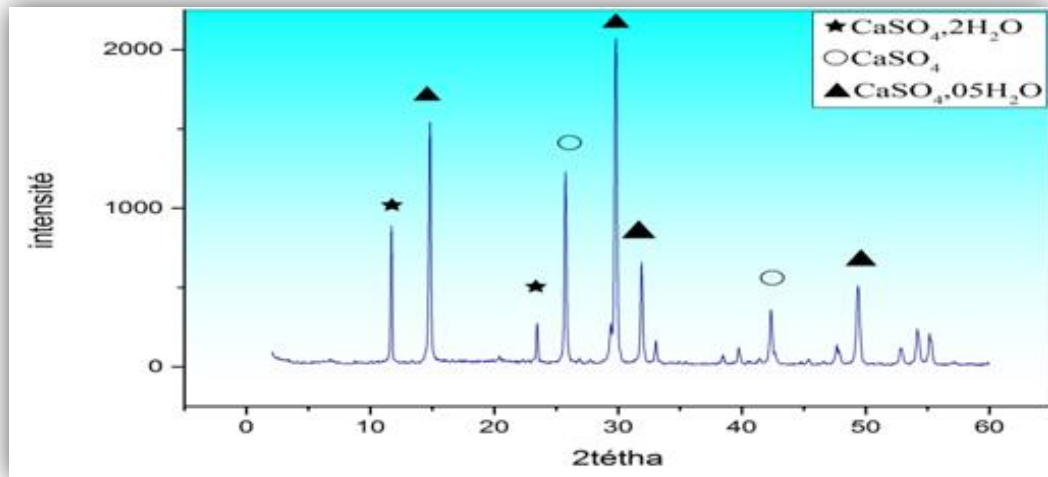


Figure III.1 : Diffractogramme de gypse de la région de M'ra.

L'analyse de diffraction des rayons X de paramètre $2\theta : 2 \longrightarrow 60^\circ$ (\star $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et \blacktriangle $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ et \circ CaSO_4). Donc le gypse de la région de M'ra contient 3 type de gypse : déshydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et semi-hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 .

2- Les résultats d'analyses par fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Nous avons fait cette expérience dans le laboratoire d'usine de ciment à Msila

On a déterminé les teneurs Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 et MnO .

Tableau III.2 : Composition chimique (%massique) de gypse de la région de M'ra.

Les composés	Pourcentage	Les composés	Pourcentage
Si	0.00%	Si M	22.09%
Al_2O_3	0.00%	AW	-1.924%
Fe_2O_3	0.00%	C_3S	9.637%
CaO	33.36%	C_2S	-9.12
MgO	0.16%	C_3A	-0.06656
SO_3	46.03%	C_4AF	-0.01968
K_2O	0.13%	C_4AF et $2\text{C}_3\text{A}$	-0.1528
AM	0.0000	LSF	-0.6153
SM	18.09		

A partir du dosage effectué pour le gypse (les résultats le tableau III.2) nous avons trouvées à partir du dosage effectué pour le gypse que le pourcentage de CaO et de SO₃ est d'ordre important atteignant les 79.39% dans l'échantillon de tout venant indique la présence d'une quantité essentielle de sulfate de calcium.

3- Les résultats d'analyses spectroscopie infrarouge IR :

Les spectres infrarouges en transmission relatives à plâtre ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier (FT-IR 8400s Shimatzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400-4000 cm^{-1} pour l'infrarouge moyen.

Le spectre infrarouges de gypse de la région de M'rara est représentés sur la figure suivante :

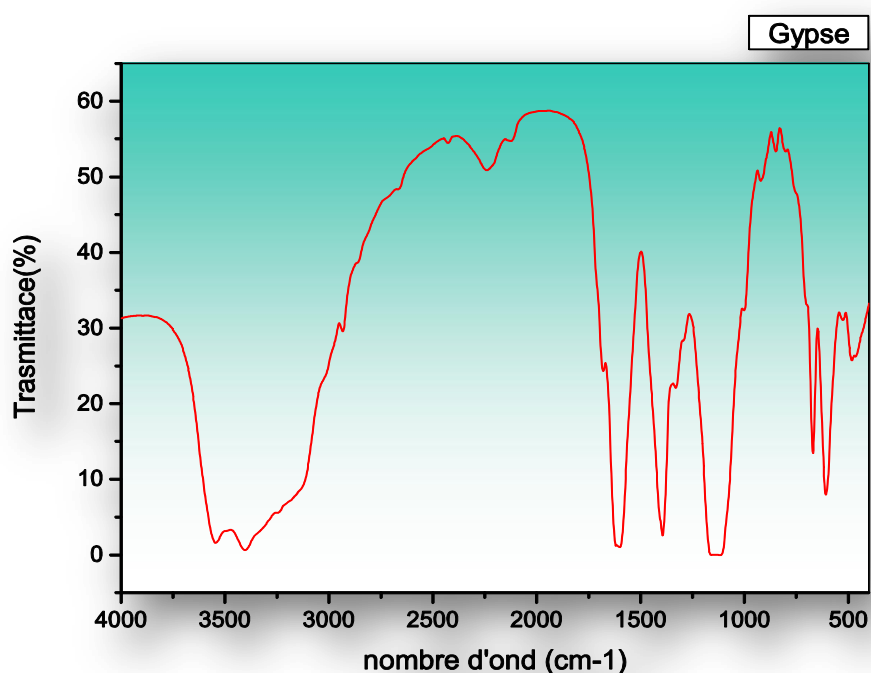


Figure III.2 : le spectre infrarouges de la région de M'rara

On peut le voir sur le spectre IRTF représenté sur la figure III.2 , le gypse peut être identifié :

On a d'une part, deux doublets à 1144 cm^{-1} _ 1116 cm^{-1} et 660 cm^{-1} _600 cm^{-1} qui correspondent aux élongations de la liaison S-O du sulfate de calcium (CaSO₄), caractéristiques de la présence du gypse.

Et d'autre part, les bandes caractéristiques de l'eau constitutive qui apparaissent au-dessus de 3000 cm^{-1} et d'une bande (doublet) vers 1637 cm^{-1} correspondant à des modes de vibrations d'élongation de la liaison O-H.

4-Les résultats d'analyse Electronique à Balayage (MEB) :

L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Figure III.4) à été effectués par un appareil MEB de type Quanta 250 au centre de recherche CRAPC. La poudre de gypse de la région de M' rara.

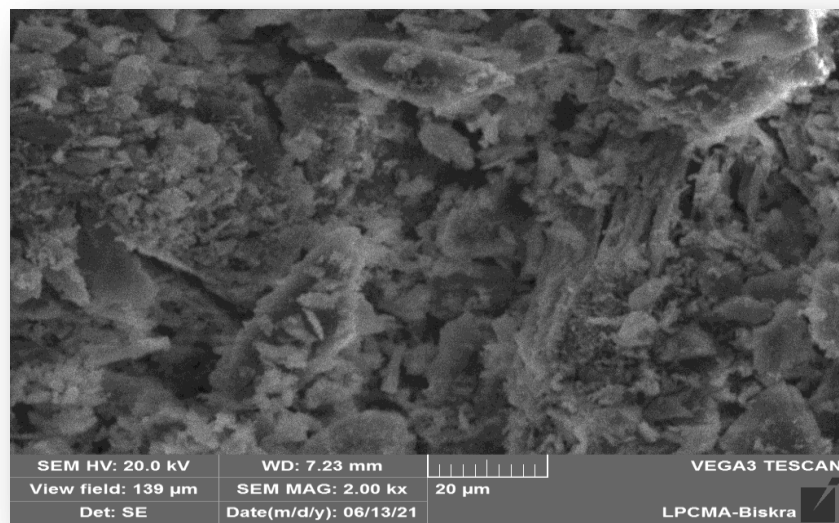


Figure III.3 : Micrographies de gypse de la région de M' rara

5-Les résultats d'analyse granulométrie :

Tableau III. 3 : Résultat d'analyse granulométrique

Diamètres des tamis	Poids (g)	Rendement (%)	Refus cumulés	Passant cumulés
0.5	0.75	1.83	1.83	98.17
0.212	20.84	50.85	52.68	47.32
0.106	10.04	24.49	77.17	22.83
0.075	3.7	9.03	86.2	13.8
0.063	1.92	4.69	90.89	9.11
Pan	3.75	9.11	100	0

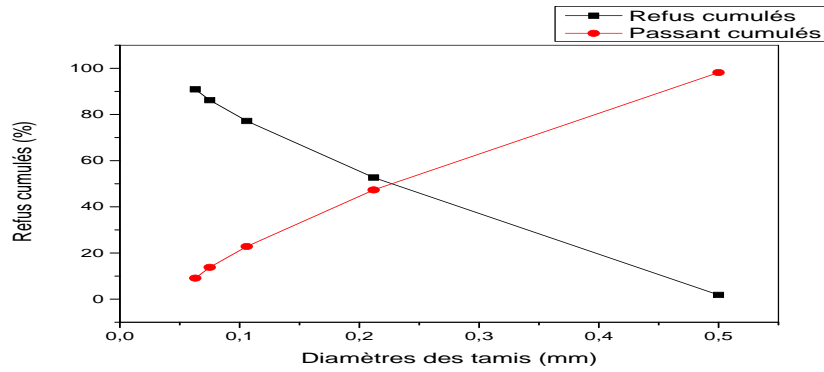


Figure III. 4 : Courbe granulométrique des passants et des refus en fonction du diamètre des tamis du gypse.

-Le module de finesse est égal au 1/100 e de la somme des refus cumulés exprimée en pourcentages sur les tamis de la série suivante : 0,063- 0,075 - 0,106–0,212–0,5 mm. Suivant la norme **NFP 18-5403**

$$MF = \sum Rc / 100$$

MF (gypse) = 1.912 donc cette gypse est fine.

6-Les résultats d’analyses physico-chimiques :

Tableau III. 4 : résultats d'analyse chimiques et physiques.

Échantillons	H ₂ O ⁺	Résidu insoluble	SO ₃	Porosité	Humidité
Tv	19,84%	1,4%	0,0209%	-1,87%	18,59%

D’après les résultats de tableau III.4 on observe que la teneur en eau de constitution qui recristallise dans le minerai est de 19.84% ; et le pourcentage de résidu insoluble de notre minerai il attient 1.4% ; le pourcentage de SO₃ égale 0.0209% à 1g de gypse et on remarque ce type de gypse n’est pas poreux dans l’eau et cette résultat -1.87% revient les grains de gypse soluble dans l’eau et l’humidité égal 18.59% donc ce type de gypse bien humide.

Partie II : Plâtre

Pour la caractérisation du plâtre on a utilisé les méthodes d’analyse suivantes :

1- Les résultats d’analyse par diffraction des rayons X :

Les diffractogramme des échantillons obtenus par le DRX sont représentés sur les figures suivant :

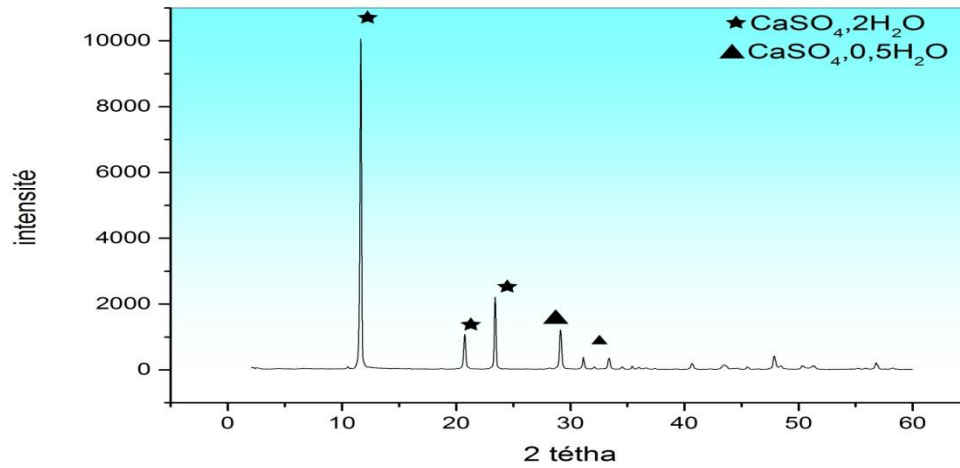


Figure III.5 : diffractogramme de gypse calcine à 150°C

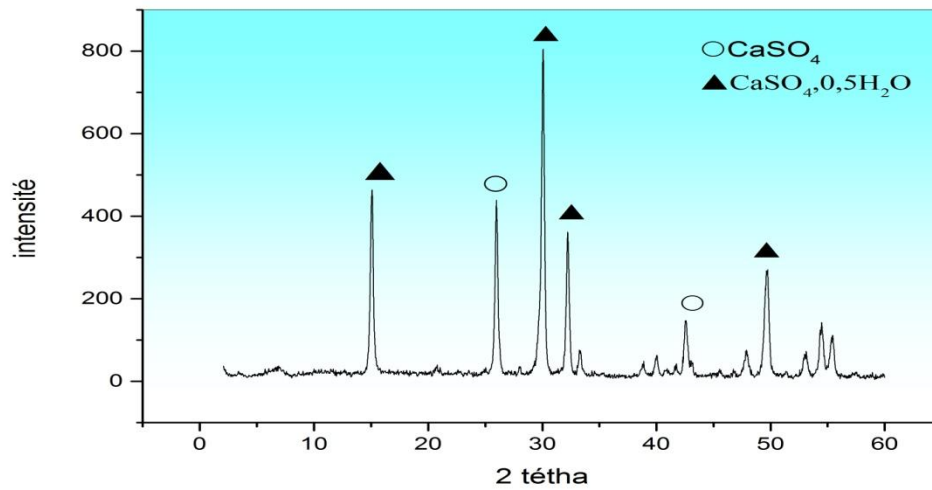


Figure III.6 : diffractogramme de gypse calcine à 200°C

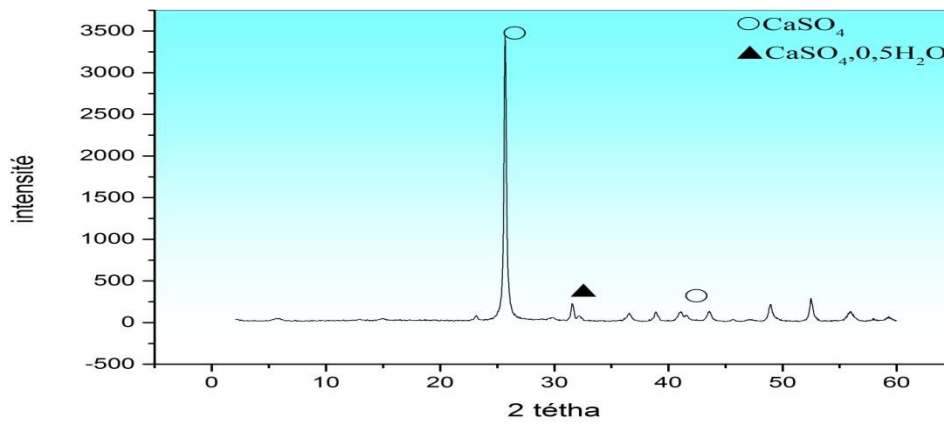


Figure III.7 : diffractogramme de gypse calcine à 500°C

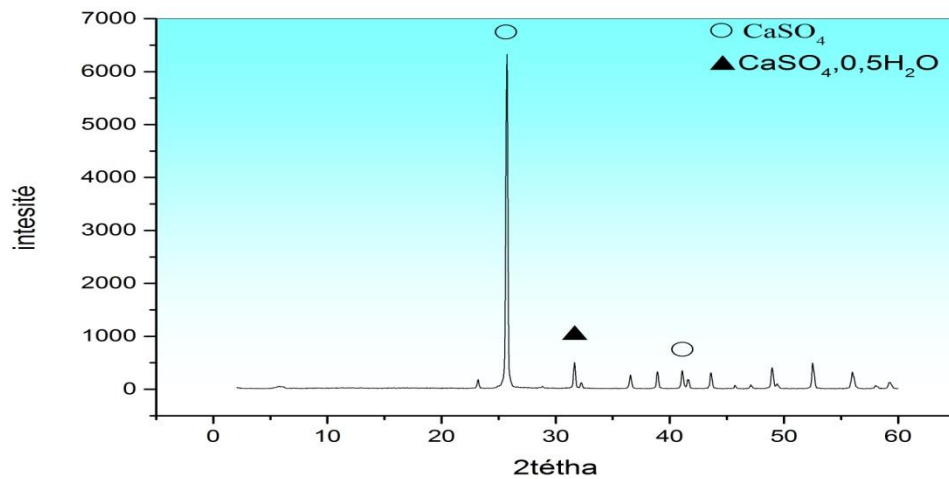


Figure III.8 : Diffractogramme de gypse calcine à 800°C

Les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayon X des échantillons calcinés à différentes températures $T=150^{\circ}\text{C}$ et $T=200^{\circ}\text{C}$, $T=500^{\circ}\text{C}$, $T=800^{\circ}\text{C}$ (★ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ▲ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, ○ CaSO_4).

2- Les résultats d'analyse Spectroscopie Infrarouge (IR) :

Les spectres infrarouges en transmission relatives à plâtre ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourier (FT-IR 8400s Shimadzu). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen.

Les spectres infrarouges des composés sont représentés sur les figures suivantes :

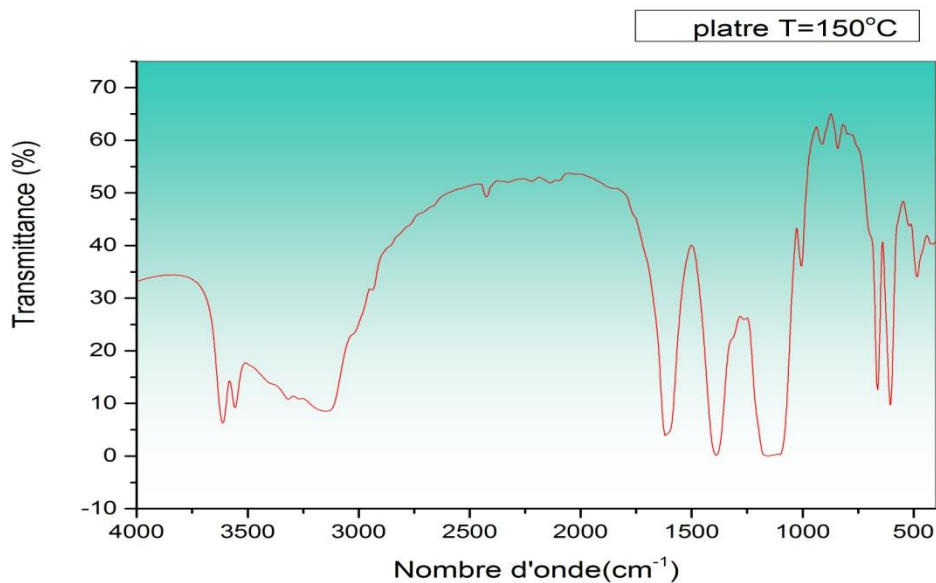


Figure III.9 : spectre infrarouge de gypse calcine à 150°C

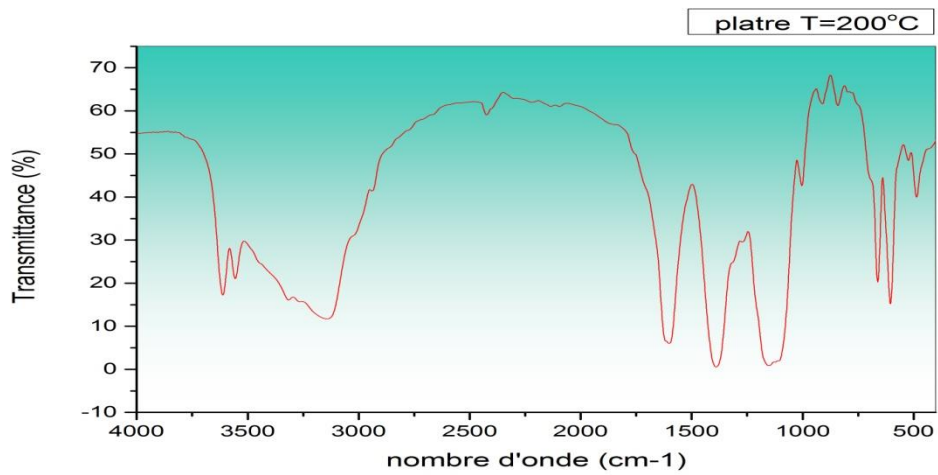


Figure III.10 : spectre infrarouge de gypse calcine à 200°C

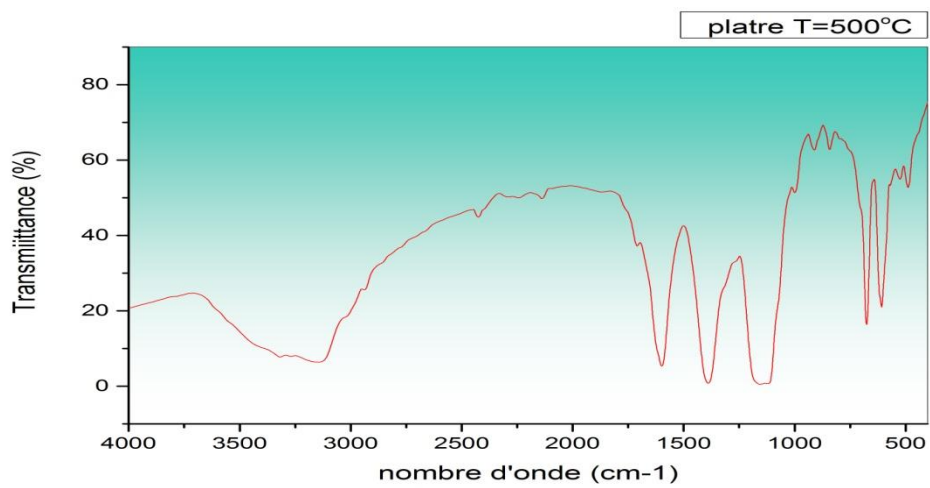


Figure III.11 : spectre infrarouge de gypse calcine à 500°C

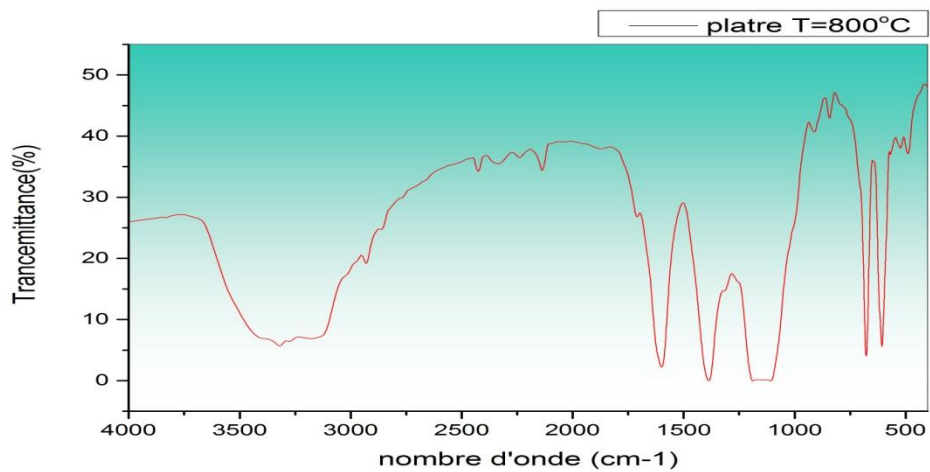


Figure III.12 : spectres infrarouges de gypse calcine à 800°C.

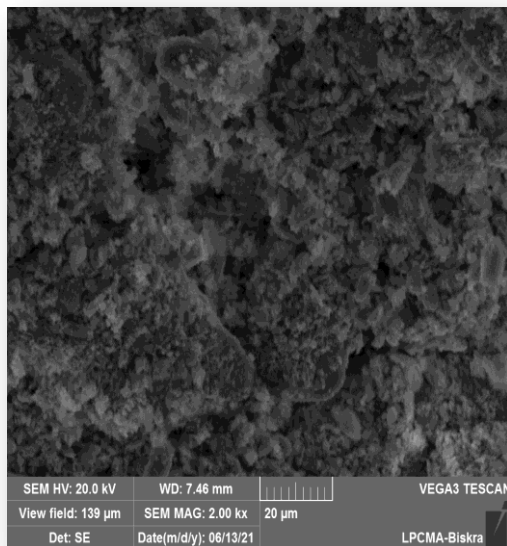
Les spectres infrarouges de plâtre présentent deux doublets à 1140 cm^{-1} - 1126 cm^{-1} et 660 cm^{-1} - 603 cm^{-1} qui correspondent aux élongations de la liaison **S-O** des sulfates (SO_4^{2-}),

Et d'autre part, les bandes caractéristiques de l'eau constitutive qui apparaissent au-dessus de 3000 cm^{-1} (vers **O-H**) et d'une bande (doublet) vers 3420 cm^{-1} vers $1624,90\text{ cm}^{-1}$ (**O-H**) qui correspondent à δ (des modes de vibrations d'élongation et de déformation de la liaison O-H) .

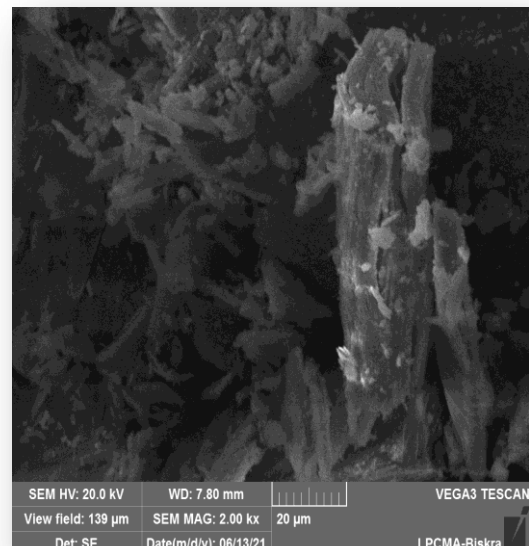
La bande caractéristique des modes de vibrations d'élongation des liaisons **C-O**, qui révèle la présence de carbonate de calcium (CaCO_3) due certainement à une légère carbonatation du clinker, peut être déplacée vers les basses fréquences près de $1420 - 1429\text{ cm}^{-1}$.

3- Les résultats d'analyse Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

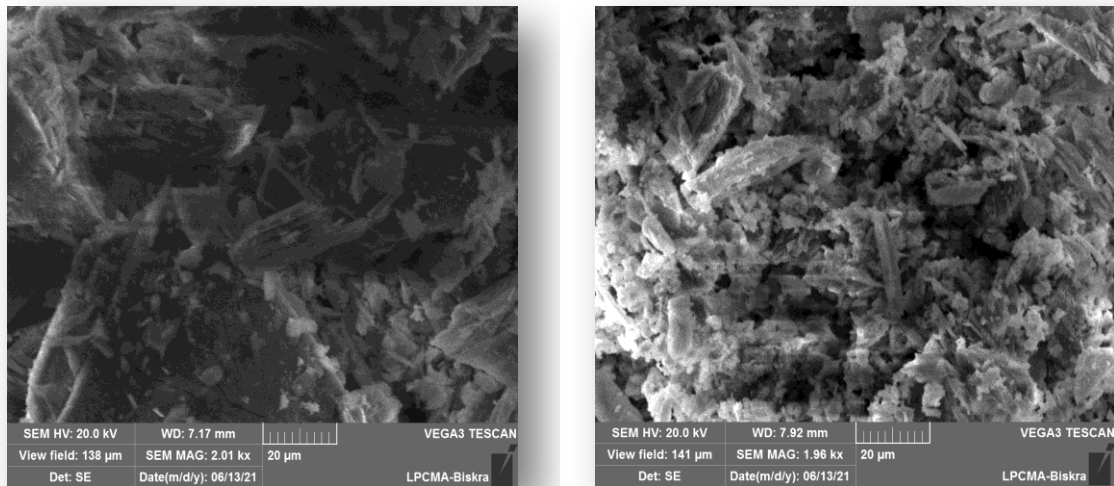
L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Figure III.4) à été effectués par un appareil MEB de type Quanta 250 au centre de recherche CRAPC. Les poudres des plâtres, obtenues par calcination de gypse .



Gypse calcine à 150°C



Gypse calcine à 200°C



Gypse calcine à 500°C

Gypse calcine à 800°C

Figure III.13 : Micrographies des échantillons synthétisés du Gypse calcine à différent températures

La **figure III.13** représente la morphologie des échantillons de plâtre, On observe les grains de plâtre T=150°C presque sphériques donc cette poudre est semi-hydrate β et les gains de plâtre T=200°C presque bien formés donc cette poudre est semi- hydrate α .

4- Les résultats d'analyse granulométrique:

A l'aide de l'analyse granulométrique on peut identifier la taille des grains du plâtre ;

Nous avons fait cette expérience au laboratoire de génie civil de l'université de Biskra, on a utilisé les tamis de tailles 0.063 ; 0.075 ; 0.106 ; 0.212 ; 0.500 mm.

Nous résumons les résultats de cette expérimentation dans les courbes suivantes, en calculant le refus cumulé et passant cumulé de ce type de plâtre.

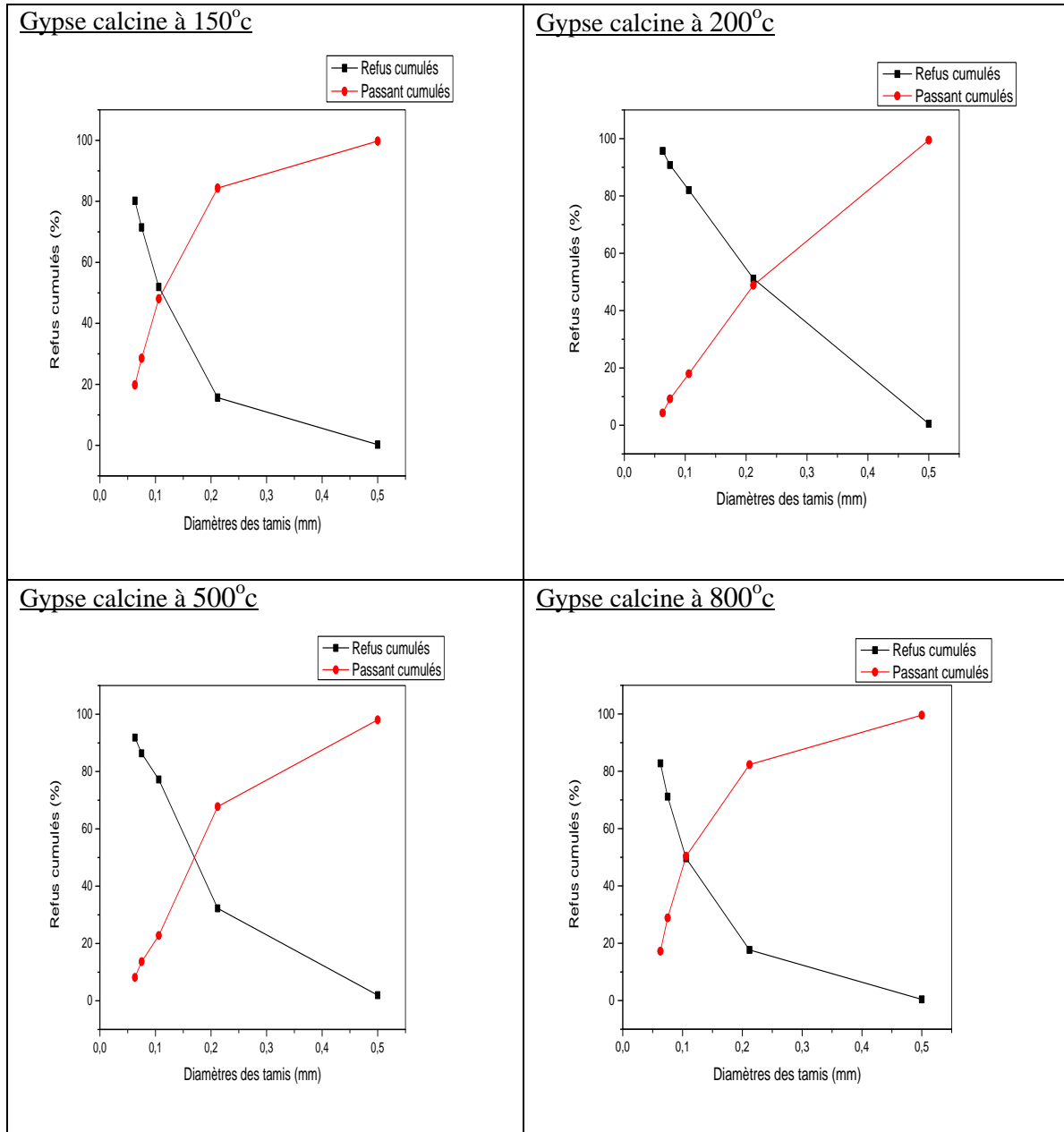


Figure III.14 : courbe granulométrique du Gypse calciné à différentes températures

-Le module de finesse est égal au 1/100 e de la somme des refus cumulés exprimée en pourcentages sur les tamis de la série suivante : 0,063 - 0,073 - 0,106 – 0 ,212 – 0,500 mm. Suivant la norme NFP 18-5403

$$Mf = \sum Rc / 100$$

Le tableau III.5 présente la classification des échantillons selon leurs modules de finesse.

Tableau III.5 : la classification des échantillons selon leurs modules de finesse.

Echantillon	Module de finesse %	Classe d'échantillon
Gypse calcine à 150°C	2.8053	Fine
Gypse calcine à 200°C	1.7982	Fine
Gypse calcine à 500°C	2.1037	Fine
Gypse calcine à 800°C	2.784	Fine

5- Les résultats d'analyse physico-chimique :

On utilisé les analyses physico-chimique pour identifier les caractères chimiques et physiques du Gypse calcine à 150°C ; Gypse calcine à 200°C ; Gypse calcine à 500°C ; Gypse calcine à 800°C.

Nous avons résumé les résultats des analyses chimiques (pourcentage des résidus insolubles ; pourcentage de SO₃) et les analyses physiques (pourcentage du humidité) dans le tableaux suivant :

Tableau III.6 : résultats d'analyse chimiques et physiques.

Echantillons	Résidus insolubles%	SO ₃ %	Humidité %
Gypse calcine à 150°C	0%	0.02112%	6.72 %
Gypse calcine à 200°C	0.3%	0.02205%	2 %
Gypse calcine à 500°C	2.28%	0.00967%	0.37 %
Gypse calcine à 800°C	7.35%	0.02119%	0.09 %

Les résultats de cette analyse qui représente dans le tableau, on observe que le pourcentage des résidus insolubles augment avec l'augmentation de température de calcination, on peut conclure qu'en augmentant la température, des composés insolubles apparaissent dans l'acide, et on observe le pourcentage de SO₃ assez stable avec l'augmentation la température de calcination, Quant au taux d'humidité du plâtre il diminue que l'on augmente la température de calcination.

Partie III : valorisation

Pour évaluer l'intervalle de l'utilisation de gypse de la région de M'rara, nous avons résumé les spécifications industrielles de : gypse de M'rara, plâtrerie, cimenterie, agriculture et engrais, usage divers, Chimie et produits pour charge, alimentation et pharmacie.

Usage divers	<ul style="list-style-type: none"> Gypse ou L'anhydrite bonne pureté Granularité 0 /2mm et moins de 3% de refus à 2mm
chimie et produit pour charg	<ul style="list-style-type: none"> gypse pur > 90% micromisé à moins de 100mm jusqu'à 1.4µm
Alimentation et pharmacie	<ul style="list-style-type: none"> gypse de pureté > 96.75% teneur en AS < 3ppm Se < 30ppm F < 30ppm Fe < 100ppm Pb < 10ppm en métaux lourds < 10ppm
Plâtrerie	<ul style="list-style-type: none"> CaSO₄, 2H₂O > 85% SO₃ > 40% MgO ≤ 2% K₂O ≤ 0.1% Na₂O ≤ 0.1% Granularité 0/8mm
Cimenterie	<ul style="list-style-type: none"> CaSO₄, 2H₂O > 75% CaSO₄ > 60% SO₃ < 5% pour le ciment de laitier au clinker SO₄ < 4% Pour les autres ciments Granularité 8/5mm Avec ou moins de 20% < 8mm
Agriculture Et engrais	<ul style="list-style-type: none"> CaSO₄, 2H₂O > 50% Granularité 0 / 2 mm

Propriété de gypse de la région de M'rara ; les tailles grains du cette gypse est fine.

- $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O} = 89.24\%$
- $\text{SO}_3 = 43.85\%$
- $\text{MgO} = 0.16\%$
- $\text{K}_2\text{O} = 0.13\%$

On comparant le gypse de M'rara avec le gypse utilisé dans ces domaines, nous concluons que le gypse de M'rara peut être utilisé dans les domaines suivants : plâtrerie ; cimenterie ; agriculture et engrais.

Il est à noter que le pourcentage de gypse pur trouvé dans le gypse dans la région de M'rara est de 89,24%, et ce pourcentage peut être augmenté en traitant le gypse pour étendre son utilisation par exemple utilisé comme matière première pour la fabrication de nombreux produits chimique($\text{CaS}, \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$) et comme produit de charge dans les secteurs industriels suivants (plastique ; peintures et colles ,pates à modeler ;papier, tissus ; verrerie ; insecticides en poudre ; pharmacie) ou utilisé dans le domaine d'alimentation animale ou utilisé pour purification des eaux ...

Conclusion :

Les différentes techniques d'analyse (DRX, IR, ATG-ATD, MEP,...) utilisées dans ce travail de caractérisation permettent de conclure que ce type de gypse de la région de M'rara, est presque pur avec pourcentage 89,24% de $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Il est de qualité supérieure.

Conclusion générale

Il a été question, dans ce travail de mémoire, de caractériser les comportements mécaniques, thermiques et physico-chimique et hygrométriques de gypse de la région de M'rara et gypse calciné du différent température à $T=150^{\circ}\text{C}$, $T=200^{\circ}\text{C}$, $T= 500^{\circ}\text{C}$, $T=800^{\circ}\text{C}$.

On caractérise cette matière par : DRX et IR et MEB ; Granulométrie par Tamiseuse...

Les principaux résultats obtenus sont :

- L'étude par diffraction des rayons X, montre la formation de plâtre semi-hydrate $\text{CaSO}_4,0.5\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 et di hydraté gypse $\text{CaSO}_4,2\text{H}_2\text{O}$.
- Les spectres infrarouges correspondent des bande peut être interprétée par la vibration d'élongation de la liaison S-O , C-O et peut confirmer la formation de la structure du sulfate de calcium CaSO_4 .
- La morphologie d'oxyde est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB), et montre que les espaces intermoléculaires sont plus significatifs.

À travers les caractérisations de gypse et plâtre on conclue les domaines d'application de gypse de la région de M'rara :

- plâtrerie
- cimenterie
- agriculture et engrais

Il est à noter que le pourcentage de gypse pur trouvé dans le gypse dans la région de M'rara est de 89,24%, et ce pourcentage peut être augmenté en traitant le gypse pour étendre son utilisation par exemple utilisé comme matière première pour la fabrication de nombreux produits chimique($\text{CaS},\text{H}_2\text{SO}_4\dots$) et comme produit de charge dans les secteurs industriels suivants (plastique ; peintures et colles ,pates à modeler ;papier, tissus ; verrerie ; insecticides en poudre ; pharmacie) ou utilisé dans le domaine d'alimentation animale ou utilisé pour purification des eaux ...

Résumé

L'intérêt de ce travail 'inscrit dans un cadre général de caractériser le gypse de la région de M'rara son but est d'apprécier la qualité de gypse en terme d'absence des impuretés tels que les métaux lourds lors qu'il est utilisé dans les différents domaines.

Les éléments clés dans le processus de traitement du gypse qui ont été effectués avec des différentes analyses physiques, chimiques et minéralogique, ces derniers sont nécessaires a fin de produire un matériau répondant aux normes européenne et britannique.

Mots clés : Gypse, anhydrite, semi-hydrate α , semi-hydrate β , plâtre, Déshydratation, calcination. Caractérisations.

ملخص:

يهتم هذا العمل بتوصيف الجبس في منطقة مرارة الهدف منه هو تقييم جودة الجبس من حيث عدم وجود شوائب مثل المعادن الثقيلة لأجل استغلاله في مختلف المجالات.

قمنا بمعالجة الجبس والتي من خلال تحليلات فيزيائية وكيميائية ومعنوية مختلفة ضرورية لإنتاج مادة تتوافق مع المعايير الأوروبية والمملكة المتحدة.

الكلمات المفتاحية: جبس ، أنهيدريت ، ألفا هيدرات ، نصف هيدرات ، جص ، جفاف ، تكليس. التوصيفات