

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	I
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	II
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	III
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	IV
.....	- 1 -
<b>INTRODUCTION</b> .....	- 1 -
<b>PARTIE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	- 3 -
<b>CHAPITRE I: ETUDE DU GYPSE</b> .....	- 3 -
<b>I-1- LES GISEMENTS DE GYPSE</b> .....	- 3 -
<b>I-2- FORMATION DU GYPSE :</b> .....	- 7 -
<b>I-3-LES ASPECTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA ROCHE :</b> .....	- 9 -
<b>I-4- LES DIFFERENTES PHASES DU SYSTEME <math>\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	- 12 -
<b>CHAPITRE II- PROCEDE DE PRODUCTION DE LA POUDRE A PLATRE</b> .....	- 17 -
<b>II-1-EXTRACTION DU GYPSE :</b> .....	- 18 -
<b>II-2- CONCASSAGE PRIMAIRE</b> .....	- 20 -
<b>II-3-MODE DE CUISSON</b> .....	- 20 -
<b>II-4- BROYAGE :</b> .....	- 21 -
<b>II-5- COMPOSITION DU PLATRE</b> .....	- 21 -
<b>CHAPITRE III : ANALYSE EN FLUORESCENCE X</b> .....	- 24 -
<b>III-1/ LES RAYONS X :</b> .....	- 24 -
<b>PARTIE II : TRAVAUX PERSONNELS</b> .....	- 28 -
<b>CHAPITRE I : ANALYSE CHIMIQUE DU GYPSE</b> .....	- 28 -
<b>Chapitre II-COMPOSITION DE LA POUDRE A PLATRE</b> .....	- 33 -
<b>I-CUISSON DU GYPSE</b> .....	- 33 -
<b>II- BROYAGE DES PRODUITS OBTENUS</b> .....	- 37 -
<b>III-PREPARATION DES MELANGES</b> .....	- 37 -
<b>DISCUSSION</b> .....	- 63 -
<b>CONCLUSION</b> .....	- 64 -
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	- 1 -

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Carte de gisements de gypse de Madagascar .....	- 5 -
Figure 2 : Formation du gypse .....	- 8 -
Figure 3 : L'albâtre .....	- 9 -
Figure 4 : Le sélénite.....	- 9 -
Figure 5 : Le gypse saccharoïde .....	- 10 -
Figure 6 : Le gypse fibreux.....	- 10 -
Figure 7 : Les roses des sables .....	- 10 -
Figure 8 : L'anhydrite.....	- 11 -
Figure 9 : Le système monoclinique .....	- 12 -
Figure 10: Les différentes phases du gypse en fonction de la température .....	- 13 -
Figure 11: Diagramme d'équilibre de la température en fonction de la pression des différentes phases du système.....	- 15 -
Figure 12 : Processus de fabrication de la poudre à plâtre .....	- 17 -
Figure 13:Exploitation du gypse souterrain .....	- 19 -
Figure 14:Exploitation du gypse à ciel ouvert .....	- 19 -
Figure 15Ondes électromagnétiques .....	- 24 -
Figure 16: Ionisation par effet photoélectrique .....	- 25 -
Figure 17: Désexcitation par émission .....	- 25 -
Figure 18: Première étape de la fluorescence x .....	- 26 -
Figure 19: Seconde étape de la fluorescence x .....	- 26 -
Figure 20: Schéma d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueur d'onde .....	- 27 -
Figure 21: Déshydratation du gypse en fonction de la température .....	- 36 -

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Production de gypse dans le monde .....	- 7 -
Tableau 2 : Caractéristiques chimiques des différentes phases du système $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ .....	- 16 -
Tableau 3 : Eléments contenus dans le gypse 1 avec leur masse respective .....	- 29 -
Tableau 4 : Masse respective d'oxydes et leur pourcentage massique dans le gypse 1 .....	- 29 -
Tableau 5 : Nombre de moles des éléments constitutifs du gypse 1 .....	- 30 -
Tableau 6 : Eléments contenus dans le gypse 2 avec leur masse respective .....	- 30 -
Tableau 7 : Masse respective d'oxydes et leur pourcentage massique dans le gypse 2 .....	- 31 -
Tableau 8 : Nombre de moles des éléments constitutifs du gypse 2 .....	- 31 -
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des résultats .....	- 32 -
Tableau 10 : Comparaison des résultats avec la norme NF B.12.300 .....	- 32 -
Tableau 11 : Masse des échantillons de gypse avant et après cuisson .....	- 34 -
Tableau 12 : Eau de gâchage normal du plâtre.....	- 37 -
Tableau 13 : Temps de prise du plâtre A.....	- 39 -
Tableau 14 : Résistances mécanique du plâtre A .....	- 42 -
Tableau 15 : Temps de prise du plâtre B.....	- 43 -
Tableau 16 : Résistance mécanique du plâtre B .....	- 44 -
Tableau 17 : Poids spécifique du plâtre B .....	- 45 -
Tableau 18 : TABLEAU BLAINE.....	- 48 -
Tableau 19 : Temps de prise du plâtre C.....	- 51 -
Tableau 20 : Résistance mécanique du plâtre C .....	- 52 -
Tableau 21 : Poids spécifique du plâtre C .....	- 52 -
Tableau 22 : Temps de prise pour l'enduit 1.....	- 54 -
Tableau 23 : Temps de séchage de l'enduit 1 .....	- 55 -
Tableau 24 : Poids spécifique de l'enduit 1 .....	- 56 -
Tableau 25 : Temps de prise de l'enduit 2 .....	- 57 -
Tableau 26 : Temps de séchage de l'enduit 2 .....	- 58 -
Tableau 27 : Poids spécifique de l'enduit 2 .....	- 58 -
Tableau 28 : Temps de prise du plâtre local.....	- 60 -
Tableau 29 : Résistance mécanique du plâtre local.....	- 60 -
Tableau 30 : Poids spécifique du plâtre local.....	- 61 -
Tableau 31 : Tableau récapitulatif des résultats .....	- 62 -

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

USGS : United States Geological Survey

NF : Norme Française

Ma : Millions d'années

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES



## INTRODUCTION

Déjà connue et utilisée depuis des siècles durant, la poudre à plâtre n'a pas encore perdu sa place dans notre quotidien. Jusqu'à présent elle conserve encore son titre de matériau moderne, innovant et créateur de confort. C'est un matériau très isolant ou bien ignifuge, il nous apporte aussi de la sécurité en plus du bien-être.

Le plâtre est utilisé depuis des milliers d'années, ses premières utilisations datent de la lointaine Antiquité en Anatolie (Turquie). Il était déjà utilisé comme mortier lors de la construction des pyramides en Egypte. On a retrouvé des traces de plâtre dans l'Egypte ancienne où les joints de la grande pyramide de Kheops, à Gizeh, (2800 avant Jésus-Christ) ont été réalisés avec un mélange de plâtre de chaux et de poudre en marbre.(1)

A l'époque **gallo-romaine** il était utilisé par les habitants du Parisis. Ils s'en servent pour leurs habitations (les enduits, les sculptures, colonnes, carreaux, ainsi que des sarcophages). Les conquêtes Romaines ont diffusé le plâtre dans toute l'Europe, mais avec la chute de l'empire Romaine, son expansion s'est arrêtée pendant quelques années et ne fait sa réapparition qu'au moyen âge en tant qu'enduit sur les poutres pour se protéger du feu. La profession de plâtrier est recensée dans le livre des métiers (commandé par Louis IX) et servira de base pour fonder leur corporation au 13<sup>ème</sup> siècle.

Au **XIX siècle**, la production du plâtre cherche des procédés plus industriels et on a créé le *plasterboard* qui est l'ancêtre de la plaque de plâtre aux Etats-Unis. Après **la crise de 1929**, puis **la Seconde guerre mondiale**, les industries de nombreux pays occidentaux se trouvent dans une situation difficile. Ces pays doivent répondre à des besoins considérables en construction et devaient donc disposer de moyens et techniques. Des experts partent aux Etats-Unis pour étudier des nouvelles techniques de construction rapide et productive. Alors, le choix du *plasterboard* s'impose. (2)

Actuellement les usines plâtrières n'ont cessé de progresser d'où l'intérêt de plusieurs chercheurs sur ce domaine. Pour apporter aux gens toujours plus de confort et de sécurité ils innovent et améliorent sans cesse leurs produits. Le plâtre est alors devenu un des piliers économiques dans différents pays.

Cependant, bien que notre pays Madagascar possède plusieurs gisements de gypse qui est la matière première pour la fabrication de ce matériau, aucune usine de fabrication n'est encore établie chez nous. Nous avons des petites industries artisanales mais aucune d'entre elles n'a effectué des études approfondies sur le sujet. C'est dans ce but que nous avons décidé d'effectuer la présente étude, puisqu'il existe des gisements de très grandes importances, d'envisager de les valoriser ainsi que de fabriquer des poudres à plâtres suivant la norme internationale, et d'améliorer les produits locaux afin de répondre aux exigences de chacun des clients. Des produits qui sont à la portée de tous et de bonne qualité.

Pour cela, le mémoire ici présent est divisé en deux grandes parties. La première partie constitue les études bibliographiques faites sur le sujet, on y trouvera l'étude du gypse et la généralité sur le processus de fabrication de la poudre à plâtre, la deuxième partie contient les analyses chimiques et physico-chimiques effectuées ainsi que les résultats des expériences, on apportera à la fin de ce manuel les directives nécessaires pour fabriquer une poudre à plâtre de bonne qualité suivant les spécifications industrielles.

## **PARTIE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I: ETUDE DU GYPSE**

#### **I-1- LES GISEMENTS DE GYPSE**

##### ***I-1-1-PRINCIPAUX GISEMENTS DE GYPSE DE MADAGASCAR***

Le gypse de Madagascar s'est formé lors de l'évolution des roches sédimentaires du Jurassique, surtout dans les plateaux de l'Ankara (Mahazoma) et de la région de Mampikony au Nord –Ouest et dans le Crétacé au Sud-Ouest. (3)

La plupart des gypses se trouvant à Madagascar sont des gypses saccharoïdes et lamellaires, les gisements sont classés en deux catégories :

- Les gîtes primaires : ils constituent le meilleur gisement sous forme de couches massives
- Les gîtes secondaires : Ils constituent rarement des gisements économiques sous forme de mince inter-lits ou de réseau de fil circulation des eaux souterraines.

##### **Condition d'exploitation**

La taille minimale d'un gisement exploitable est de l'ordre de 50.000 tonnes pour un gisement à ciel ouvert, l'épaisseur de la couche doit être au minimum 1 m, pour un gisement souterrain la taille doit être de plusieurs centaines de milliers de tonnes, et l'épaisseur minimale est de 2 à 3 m selon la nature du toit.

##### **Description des gîtes malagasy (figure 1)**

Les gisements de gypse malagasy sont constitués de 3 couches qui sont séparées par les couches de calcaire d'argile et de marnes.

Première couche : la couche supérieure est formée de gypse de paillettes de cristaux en fer de lance.

Deuxième couche : elle apparaît au niveau de la base marno-calcaire et de cet étage on y trouve des bancs massifs de gypse saccharoïde, blanc ou rose, formant des dépôts d'allure très

lenticulaires pouvant atteindre 3 à 4 m de puissance (2,7 m de puissance moyenne estimée à vue sur quelques affleurements), le toit et le mur étant constitués d'argiles noires légèrement gypseuses.

Troisième couche : elle est aussi constituée de banc de gypse massif de 4 à 5 m de puissance.

### **Carte de gîtes de gypse malagasy**

- ✓ L'Antery : c'est le plus intéressant à l'échelle industrielle.

Il se situe à 15 km au nord de l'agglomération de Mahazoma, et est relié par une piste à Maevatanana. Il s'étend sur une longueur de 7 km

- ✓ Bory : se trouve à 6 km au sud de l'Antery

Pour ces deux sites et aux environs existent des bancs massifs de gypse dont on pourrait certainement en extraire des tonnes de gypse, mais la plus grande partie est en exploitation souterraine. Il y a aussi l'absence de données précises sur la qualité des minerais et de tous travaux systématiques d'évaluation des réserves. Ce potentiel demeure encore hypothétique.

- ✓ Région de Mampikony : de faible quantité, pas intéressant à l'échelle industrielle.
- ✓ région de Belo-sur-mer : à 60 km au sud de Morondava, 50 cm d'épaisseur et s'étend sur environ 30 km<sup>2</sup> dans toute la plaine. Gisement très intéressant, mais on doit d'abord procéder par lavage des argiles avant la récupération.
- ✓ Ankilizato : Malaimbandy à Morondava peu attrayant.
- ✓ Tuléar : - Tongobory

- Mahaboka

Ces deux sites font encore partie des gîtes primaires mais ils sont trop dispersés dans la masse, et ne sont pas intéressants sur le plan économique.



Figure 1 : Carte de gisements de gypse de Madagascar

## *I-1-2 GISEMENTS DE GYPSE DANS LE MONDE*

Les gisements de gypse sont très nombreux dans le monde, les pays qui disposent dans leur sous-sol de vastes gisements sont : les États-Unis (New-York, Michigan, Kentucky, Dakota, Kansas, Utah...), le Canada, l'Australie, l'Espagne, la France, l'Italie notamment en Toscane et en Sicile, la Grande-Bretagne notamment en Angleterre par exemple dans le Nottinghamshire, l'Allemagne, le Chili, le Mexique, la Pologne, la Russie. Mais les gisements de gypse sont absents dans les régions volcaniques.

Les plus grands gisements sont particulièrement observés dans (4):

- Le Cambrien de la plateforme Sibérienne et du Pakistan (âge -570 Millions d'années)
- L'Ordovicien du Canada (Colombie Britannique, âge -500 Ma),
- Le Silurien des Etats-Unis et du Canada (Ontario, âge -435 Ma)
- Le Dévonien des USA (Montana, Wyoming, âge – 395 Ma),
- Le Carbonifère du Canada (Nouvelle Ecosse, âge -345 Ma),
- Le Permien de Russie, Pologne, d'Allemagne et des USA (Texas, Nouveau Mexique, où il constitue les plus gros gisements du Pays, âge -280 Ma)
- Le Trias à faciès de « germanique » de l'Europe de l'Ouest (Allemagne, France, GB, âge -225 Ma),
- Le Jurassique du Canada, de l'Est de l'Afrique, d'Europe de l'Ouest, âge -190 Ma),
- Le Crétacé des USA (âge -140 Ma),
- Le Cénozoïque de France, Espagne, Italie, Inde (âge -45 à -35 Ma)'
- Le Quaternaire d'Ethiopie, d'Australie (âge < 2 Ma, 6000 ans seulement en Australie).

Les réserves mondiales sont considérables, avec en particulier 700 millions de tonnes aux États-Unis, 450 millions de tonnes au Canada, 290 millions de tonnes au Brésil.(5)

Voici quelques statistiques venant de l'USGS concernant les productions de gypse dans le monde (tableau 1) :

**PRODUCTIONS** : gypse en 2015, en millions de tonne.

Tableau 1 : Production de gypse dans le monde

Chine	132	Espagne	6,4	Australie	3,5
Iran	22	Mexique	4,3	Inde	3,5
Thaïlande	12,5	Japon	5	Oman	3,5
États-Unis	11,5	Russie	4,5	Brésil	3,3
Turquie	10	Italie	4,1	France	3,3

**Commerce international :**

Moins de 20 % de la production mondiale seulement sont sur le marché international. Les principaux pays exportateurs sont le Canada, Mexique, Espagne, Thaïlande. En 2013, le Mexique a exporté 1,41 millions de tonnes, soit 28 % de sa production vers les Etats Unis. Pour le Canada, 1,08 millions de tonnes, soit 41 % de sa production sont exportés vers les Etats Unis. En 2015, les Etats Unis ont importé 3,9 millions de tonnes de gypse naturel, en 2013, à 76 % du Mexique et du Canada.

**I-2- FORMATION DU GYPSE :**

Le gypse est une roche sédimentaire d`origine chimique qui provient de l` évaporation des eaux de mer il y a 40 millions d`années. Les bancs puissants de gypse font donc partie des roches sédimentaires salines évaporites. Leur préformation lagunaire ou en *playas* ou plages est très simple :

- lorsque le niveau des océans augmente, des lagunes se remplissent ;
- lorsque le niveau baisse, ces lagunes sont coupées de la mer, son eau s`évapore et le gypse se dépose. (4)

L`évaporation de l`eau de mer entraîne une précipitation directe des saumures concentrées, les carbonates de calcium précipitent d`abord en premier et se déposent au fond

sous forme de couches de cristaux de  $\text{CaCO}_3$ . L'augmentation de la salinité entraîne ensuite la précipitation des sulfates de calcium sous forme anhydre (anhydrite) qui sont fréquemment réhydratés lentement pour donner du gypse, avec la continuation de l'évaporation. Le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  précipite ensuite et la dernière couche avant l'évaporation totale est la couche de chlorure de potassium  $\text{KCl}$  qui précipite en dernier. Le **gypse** est constitué en couches épaisses et se trouve aujourd'hui enterré sous terre. Ces couches de **gypse** sont séparées entre elles par d'autres masses rocheuses car les vases (boues qui se déposent au fond des eaux) filtrantes, les fluctuations diurnes ou saisonnières de température ainsi que les éventuels rares lavages par inondation jouent aussi un rôle. Les dépôts salins ou d'évaporites complexes sont recouverts ensuite par d'autres sédiments, notamment des vases argileuses ou des argiles ou soumis à d'autres multiples influences géologiques. C'est pourquoi de gros blocs en concrétions de gypse se forment par diagenèse dans les argiles et marnes.

Le gypse formé en couches épaisses d'évaporites (marines ou lacustres) ou inséré très fréquemment dans les roches sédimentaires se rencontre en présence de minéraux comme l'anhydrite, l'aragonite, la calcite, la célestine, la dolomite, la halite et les sulfures.

Le gypse est aussi un dépôt de précipitation assez commun à partir de sources thermales. Il apparaît autour des dépôts par sublimation directe de fumerolles, phénomènes associés en profondeur aux batholites. Il peut avoir aussi avoir une origine volcanique, notamment de sources chaudes. Ils peuvent être aussi des produits de l'oxydation des sulfures mais en plus faibles quantités que dans les dépôts sédimentaires cités précédemment (figure 2). (4)(6)

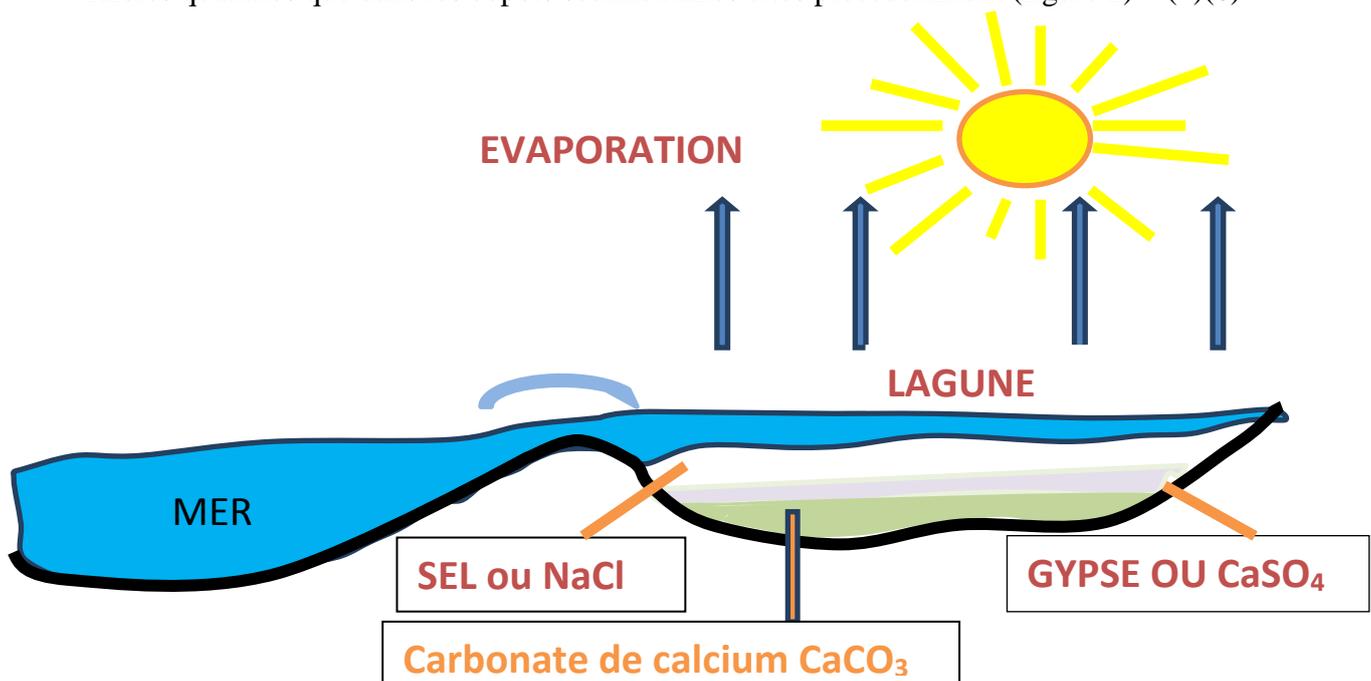


Figure 2 : Formation du gypse

### I-3-LES ASPECTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA ROCHE :

#### a/ CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE LA ROCHE

Le gypse est une roche généralement **blanche**, mais il peut être de couleur beige, rose, grise, rouge ou jaune selon les impuretés. Il est d'aspect mat, finement cristallin. Il est tendre et rayable à l'ongle. Des traces jaunes peuvent apparaître dues à la présence de soufre. Il est constitué en majeure partie de **sulfate de calcium dihydraté** ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ). (4)

Lorsqu'il est anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc.

La forme dihydratée (dihydrate),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M=172,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), est connue sous le nom de **gypse**.

Il est classé selon les variétés morphologiques de ses cristaux. (7) Il est ainsi qualifié de :

- **albâtre** : variété de gypse pur très finement cristallisée, blanc et translucide, plus dur que les autres variétés, il est utilisé pour la sculpture d'objets décoratifs ou pour la conception des vitrages dans les monuments anciens (figure 3).



Figure 3 : L'albâtre

- **Sélénite** (du grec sélène qui signifie lune) il désigne un gypse en cristaux transparents, vitreux bien formés pouvant atteindre plusieurs mètres de développement, sous forme lamellaire ou spathique, ou prismatique on peut en citer le fer de lance, pied d'alouette (figure 4).



Figure 4 : Le sélénite

- ***gypse saccharoïde*** (du grec saccharos qui signifie sucre) se présente souvent en masse granulaire pulvérulente en variété compacte (figure 5).



Figure 5 : Le gypse saccharoïde

- ***gypse fibreux*** : en couches à fibres parallèles, ou en concrétions à fibres courbées on peut en citer les gypses fibreux, terreux, grenus (figure 6).



Figure 6 : Le gypse fibreux

- ***roses des sables***, ce sont des gypses en cristaux lenticulaires à inclusions sableuses disposés en macles de forme radiée comme les micas, spath satiné, pailleté de soleil...



Figure 7 : Les roses des sables

- Les couches les plus profondes de gypse peuvent perdre leur eau de cristallisation. On obtient alors le sulfate de calcium non hydraté ( $\text{CaSO}_4$ ) ou bien ***l'Anhydrite*** (figure 8), qui se retransforme lentement en gypse si elle entre à nouveau en contact avec l'eau ou si la température ou la pression baissent. L'anhydrite peut constituer un mode de

stockage, puis le gisement parvenu en surface se transforme en couche de gypse par hydratation aérienne ou par lente imprégnation humide.



Figure 8 : L'anhydrite

#### ***b/ PROPRIETES CHIMIQUES DE LA ROCHE :***

D'un point de vue chimique il est classé parmi les sels. Il est soluble dans l'eau.

##### Formules:

- $\text{CaSO}_4$  (anhydre) (CaO = 41,2 %,  $\text{SO}_3$  = 58,8 % ) (4) (8)  
Masse molaire =  $136,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Densité : 2,9  
Dureté : 3,5 sur l'échelle de Mohs
- Gypse  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : (CaO = 32,6 %,  $\text{SO}_3$  = 54,65 % ,  $\text{H}_2\text{O}$  = 20,9 % )  
Masse molaire =  $172,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Densité : 2,3  
pH neutre : Solubilité 1,75 g/L à 0 °C ; 2,1 g/L à 38 °C et 1,69 g/L à 100°C (9)  
Dureté : entre 1,5 à 2 sur l'échelle de Mohs

##### Types de liaisons :

Il existe deux types de liaisons chimiques dans la structure du gypse. (10) (4) (1)

- Des liaisons ioniques fortes se trouvant dans les feuillets  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  dues aux différences de charges électriques
- Des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ions sulfates.
- L'atome d'oxygène de la molécule d'eau étant relié à un ion de calcium par des liaisons fortes mais ces liaisons sont beaucoup moins fortes que les liaisons ioniques  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ .

## Cristallographie

Il cristallise dans le système monoclinique (figure 9). (1) (2) (10)

Avec les paramètres de mailles suivantes :

$$a = 5,670 \text{ \AA}$$

$$b = 15,201 \text{ \AA}$$

$$c = 6,533 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 118^\circ$$

$$\text{Volume de la cellule : } 494,37 \text{ \AA}^3$$

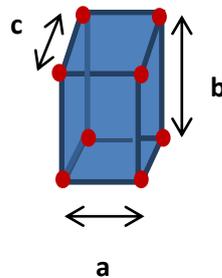


Figure 9 : Le système monoclinique

### **I-4- LES DIFFERENTES PHASES DU SYSTEME $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$**

Le gypse se présente sous différentes formes sous l'influence de la température, il peut donc être sous forme de sulfate de calcium dihydraté, d'hémihydrate  $\alpha$ , d'hémihydrate  $\beta$ , d'anhydrite soluble ou insoluble selon la température du milieu. Le diagramme suivant explique ce changement (figure 10). (1) (6)

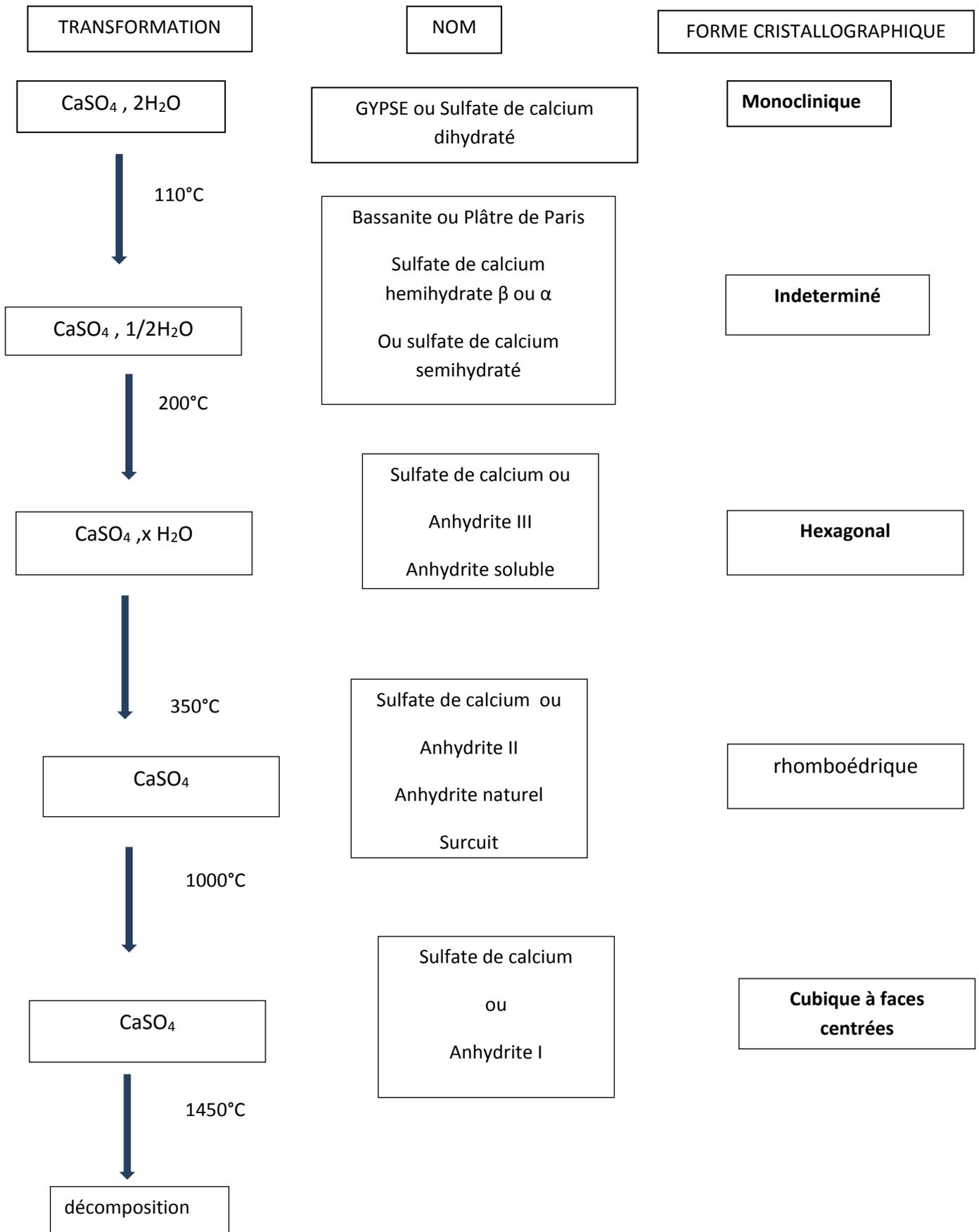


Figure 10: Les différentes phases du gypse en fonction de la température

### a- L'hémihydrate

C'est un produit qui n'existe pas à l'état naturel. Il est le constituant principal du plâtre. Préparé par déshydratation du gypse le produit obtenu a pour formule brute  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$ , la valeur de  $\epsilon$  est fixée par la température et la pression de vapeur d'eau se trouvant dans le milieu où l'on effectue la cuisson. La phase reste identique si  $\epsilon$  varie entre 0,1 et 0,66.(1)(2)(11)

Elle est désignée par hémihydrate car dans les conditions normales de la température d'hygrométrie,  $\epsilon = 0,5$  c'est pour cela qu'on a pris la notation  $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$

La forme hémihydratée (monohydrate)  $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$  a une masse molaire  $M = 145,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'hémihydrate existe sous deux variétés :

- Variété  $\alpha$  : obtenue par chauffage du gypse à l'eau liquide ou par voie humide ; pendant la cuisson dans une solution saline concentrée à la vapeur d'eau saturante et au-dessus de  $91^\circ\text{C}$  et la pression est entre 2 à 12 atm. Le produit obtenu est non poreux et il présente une résistance mécanique plus élevée que l'autre variété mais le coût de production est très élevé. L'hémihydrate  $\alpha$  demande peu d'eau pour former le dihydrate (variétés destinées aux plâtres dentaires).
- Variété  $\beta$  : obtenue par chauffage du gypse sous faible pression de vapeur d'eau ou par voie sèche.

Elle est obtenue sous une pression à vapeur d'eau inférieure à 1 bar. Cette variété est très poreuse et a une résistance mécanique moins bonne que l'autre due aux pores laissés par le départ de molécule d'eau pendant la cuisson

L'hémihydrate  $\beta$  est le composant principal du plâtre, le sujet de cette étude. Il nécessite un taux de gâchage très élevé. (Rapport eau /plâtre  $> 0,8$ )

Les différences entre les propriétés de ces deux hémihydrates sont dues à la différence dans la structure et la forme de leurs cristaux.

Leurs structures restent indéterminées, puisque plusieurs structures ont été observées ; il y en a des symétries rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique, et hexagonale. Ces différences rendent la détermination de la structure très délicate. (1)

## **b- Les sulfates de calcium anhydres**

Les sulfates de calcium anhydres existent sous trois formes, dites anhydrite I, II, III. (1) (6) (4)

L'anhydrite III est obtenu par cuisson au-delà de 200 °C, il rentre dans la composition du plâtre, pour en activer la prise car il est très avide d'eau. Il existe aussi sous deux variétés  $\alpha$  ou  $\beta$  selon qu'il dérive de l'hémihydrate  $\beta$  ou hémihydrate  $\alpha$ . L'anhydrite III est décrit par la formule brute  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  où la valeur de  $x$  est comprise entre 0,06 et 0,11. (2) (10)

L'anhydrite II obtenu par cuisson au-delà de 400 °C ; il existe aussi sous forme naturelle, c'est le dernier composant du plâtre. Il se dissout difficilement dans l'eau, c'est pour cette raison qu'il entre dans la composition, pour jouer le rôle de retardateur de prise.

L'anhydrite I il est obtenu par cuisson au de-là de 1000°C on l'appelle aussi plâtre cuit à mort, il n'est plus hydratable.

Le diagramme suivant (figure 11) représente les différentes phases du système  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température et de la pression. (10)

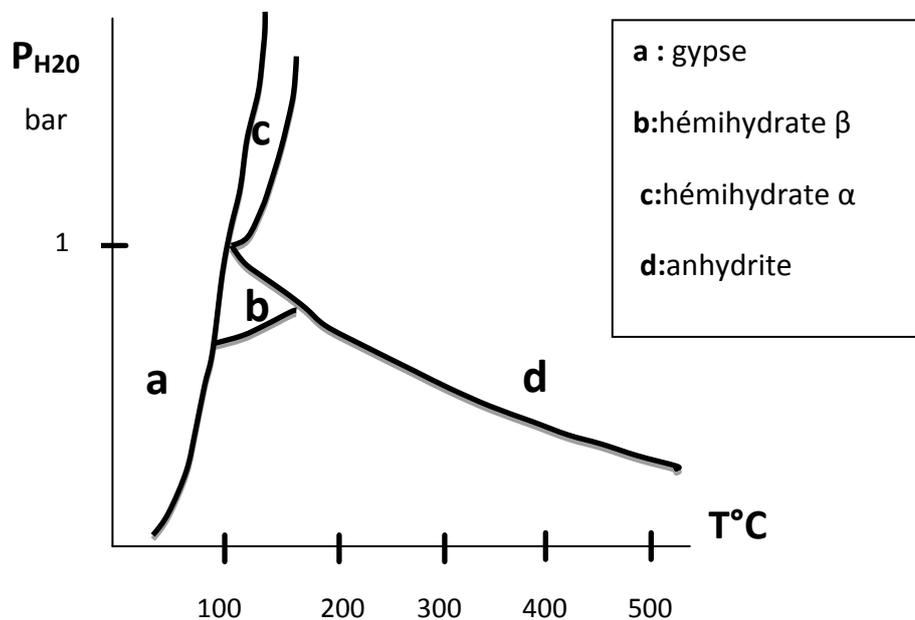


Figure 11: Diagramme d'équilibre de la température en fonction de la pression des différentes phases du système

Les caractéristiques physico-chimiques de ces différentes phases sont résumées dans le tableau suivant : (4)

Tableau 2 : Caractéristiques chimiques des différentes phases du système  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

PHASE	$\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ Forme $\alpha$	$\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ Forme $\beta$	$\text{CaSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4$
DESIGNATION	Sulfate de calcium dihydraté, gypse « pierre à plâtre »	Sulfate de calcium Semi-hydrate « Plâtre »	Sulfate de calcium Semi-hydrate « Plâtre »	Sulfate de calcium Anhydrite soluble	Sulfate de calcium Anhydrite naturel
Teneur en eau (%)	20,92	6,2	6,2	0,062 à 1,15	0
Masse volumique	2,31	2,76	2,62 à 2,64	2,58	2,93 à 2,97
Volume moléculaire	74,5	52,4	55,2	52,8	46,4 à 45,8
Système cristallin	monoclinique	indéterminé	indéterminé	hexagonal	rhomboédrique
Indice de réfraction	1,521-1,530	1,559-1,584	1,559-1,584	1,501 - 1,556	1,570 - 1,614
Stabilité	stable	métastable	métastable	métastable	Stable
Préparation		Voie humide	Voie sèche		

## CHAPITRE II- PROCEDE DE PRODUCTION DE LA POUDRE A PLATRE

La chimie du plâtre fut étudiée afin d'élaborer un processus de fabrication industrielle et non basé sur l'empirisme. Les étapes sont plus nombreuses que la méthode traditionnelle et les paramètres de cuisson sont contrôlés précisément. On distingue 6 étapes (5)(6)(7)(8)(9):

- Extraction du gypse.
- Un concassage des blocs de gypse afin de réduire la dimension de ses grains.
- Un tamisage, afin de ne conserver que les particules d'un diamètre inférieur à 40mm un mélange par une machine à marteaux afin d'homogénéiser le gypse.
- Une cuisson dans des fours.
- Un mélange avec d'autres produits permettant d'améliorer certaines propriétés (de l'amidon pour améliorer son adhésion, des retardateurs pour modifier le temps de prise...).

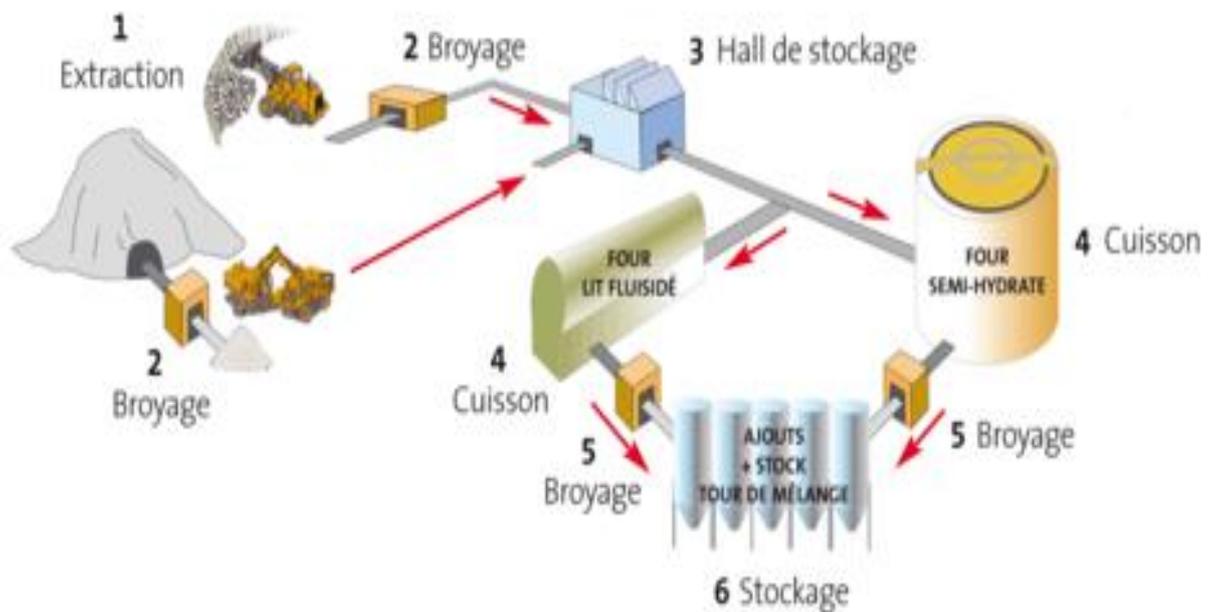


Figure 12 : Processus de fabrication de la poudre à plâtre

## **II-1-EXTRACTION DU GYPSE :**

L'extraction du gypse se fait généralement par gradins des carrières à ciel ouvert après décapage des terrains de recouvrement plus rarement en galeries quand les contraintes géologiques ne permettent pas l'ouverture des carrières. L'anhydrite est exploitée en galeries, car on ne la trouve qu'à partir d'une certaine profondeur.(4)(7)

On le réalise de manière à ne pas épuiser les gisements, tout en respectant l'environnement. Pour cela, il faut réaliser des études socio-économique et environnementale au préalable afin de mesurer les conséquences engendrées par l'exploitation de gypse sur la nature et sur la vie économique et sociale des villes situées aux alentours.

### **TECHNIQUES D'EXPLOITATION DU GYPSE**

Comme on l'a déjà énoncé précédemment, il existe deux méthodes pour extraire le **gypse** selon sa profondeur d'enfouissement :

#### **a- Exploitation du gypse souterrain aussi appelée exploitation à piliers :**

On l'utilise lorsque la première couche de gypse est trop profonde. Pour extraire les couches inférieures, dans cette mode d'exploitation, la couche à exploiter doit être assez continue.

- On met en place une méthode de creusement des galeries orthogonales et symétriques, de manière à obtenir des piliers en forme de trapèzes dans les gypses. La forme trapézoïdale permet d'avoir une meilleure portance du ciel de la carrière au niveau de laquelle les piliers sont distants de 2 m, alors qu'à la base ils sont distants de 6 m par exemple.
- Les galeries sont creusées à l'aide d'explosifs afin d'extraire le **gypse** sans toucher aux couches inférieures.
- l'épaisseur du ciel dépend du niveau d'enfouissement du gypse et l'épaisseur du plancher est environ 80 cm.
- Le ciel de la carrière est renforcé avec des poutres en bois appelées **brindilles**.
- Le gisement est exploité par panneaux successifs dans lesquels on dépèle en plusieurs étapes de rangées ou l'on recoupe les piliers primaires en piliers de petite section qui sont minés et tirés à l'explosif. Ceci permet de foudroyer la rangée enlevée par surface inférieure à l'hectare.

- Provoquer ensuite à un instant choisi et dans des limites définies, un affaissement simultané des terrains de surface pour combler les galeries, cette méthode est appelée défilage ou méthode de l'affaissement contrôlé.

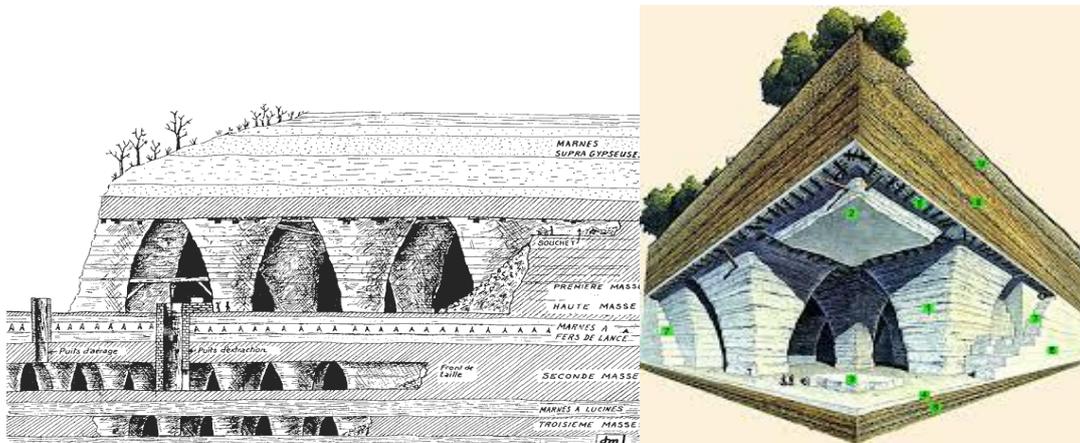


Figure 13:Exploitation du gypse souterrain

#### b- Exploitation du gypse à ciel ouvert :

On extrait dans un premier temps les couches de terre en surface à l'aide d'explosifs ou de machines. C'est la méthode la plus adéquate pour avoir moins de perte mais on l'utilise seulement si la première couche n'est pas assez profonde.

Cette méthode d'extraction se déroule comme suit :

- Décapage des terrains de couverture ; ils sont parfois valorisables dans le cas des marnes, sable ou argile.
- Le gypse tendre est abattu au boteur et le gypse dur à l'explosif.
- On réaménage les zones exploitées avec des stériles et des gravats, et on effectue une remise en culture ou un reboisement après remodelage définitif du terrain.

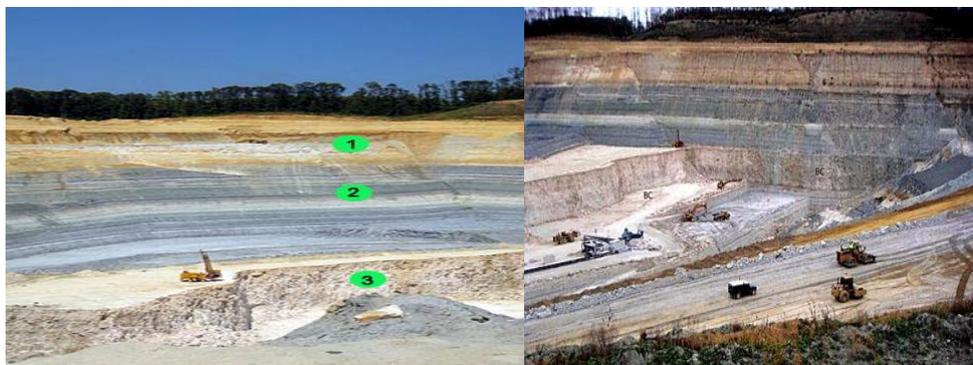


Figure 14:Exploitation du gypse à ciel ouvert

## II-2- CONCASSAGE PRIMAIRE

Le broyage effectué ici, juste après l'extraction n'est qu'un concassage primaire afin de réduire la taille des pierres. Pour faciliter leurs transportations et aussi pour faciliter la cuisson. Le gypse est concassé avec une taille de 40 mm en moyenne avant de le mettre dans les fours.

## II-3-MODE DE CUISSON

Comme on l'a déjà remarqué dans le chapitre I concernant les différentes phases du système  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , il existe deux modes de cuisson (4)(8)(9)(10)(11) :

### a- Procédé par voie sèche : à la pression atmosphérique

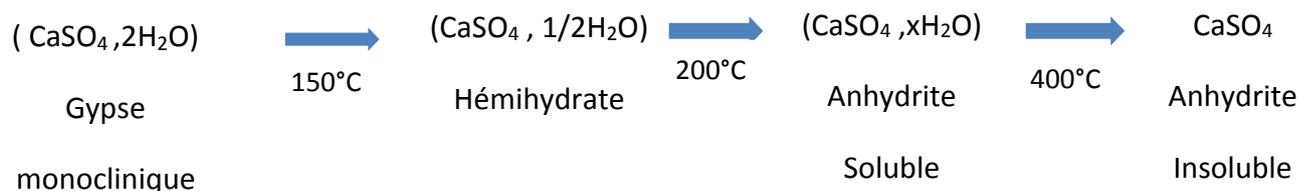
Par chauffage de 110 à 163 °C on obtient de l'hémihydrate bêta. En poursuivant le chauffage à 200 °C, on obtient du surcuit (sulfate de calcium anhydre qui est soluble ; il est différent de l'anhydrite qui est naturellement insoluble) et en poursuivant le chauffage de 400 °C à 600 °C on obtient de l'anhydrite qui est insoluble  $\text{CaSO}_4$ . Ces trois composants forment le plâtre sujet de notre étude.

Le chauffage est effectué dans divers types de fours. On utilise des fours rotatifs de 1 à 2,5 m de diamètre et 10 à 30 m de longueur.

Les fours doivent être munis de pales permettant le brassage de la charge. Ils doivent fonctionner à température constante pour que l'on puisse choisir la température de chauffage. Ces fours fonctionnent à température constante pour donner soit de l'hémihydrate bêta, du surcuit ou l'anhydrite insoluble  $\text{CaSO}_4$  et on effectue ensuite le mélange.

Sinon, il existe aussi des fours, qui donnent une cuisson flash (type broyeur cuiseur, cuisson directe instantanée), pour lesquels la température de cuisson avoisine les 160 °C.

**Remarque :** La présence de l'incuit ou gypse dans la composition accélère la réaction au début de prise tandis que la présence de l'anhydrite soluble accélère la réaction en fin de prise.



Quand on chauffe le gypse, il perd les 3/4 de l'eau qu'il possède à partir de 110 °C et donne du plâtre. La réaction est exothermique.

La chaleur théorique nécessaire pour effectuer la cuisson est de 164 kcal par kilogramme de gypse.

Si on chauffe vers 400 °C, il perd ce qui lui reste de molécule d'eau et forme de l'anhydrite, dans une réaction exothermique

Après chauffage on procède au broyage de produit avec divers additifs qui sont des accélérateurs de prise ou des retardateurs de prise. Ces ajouts jouent un rôle sur la plasticité dureté.

#### **b- Procédé par voie humide**

Ce procédé est utilisé dans la fabrication des plâtres spéciaux et des moulages dentaires. On obtient ainsi l'hémihydrate  $\alpha$

#### **II-4- BROYAGE :**

On parle ici du broyage des produits obtenus après cuisson. La taille des grains doit être à 80  $\mu\text{m}$  au minimum. C'est au cours de cette opération que l'on fait intervenir les additifs.

#### **II-5- COMPOSITION DU PLATRE**

Les corps chimiques ioniques qui constituent ordinairement la poudre sèche de plâtre sont en réalité des diverses formes complexes produites par la déshydratation thermique du gypse, à base d'hémihydrate de sulfate de calcium de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , et d'anhydrite soluble  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et le sulfate de calcium anhydre. On peut aussi ajouter des additifs si nécessaire puisque le processus de cristallisation du gypse est très influencé par les additifs et les impuretés.

#### **Définitions**

**Inhibiteurs** : ce sont des corps chimiques qui ont pour action d'inhiber c'est-à-dire de ralentir ou d'arrêter une réaction chimique. Ils agissent de manière plus ou moins importante sur la vitesse de la réaction.

**Additifs** : ce sont des constituants secondaires, ajoutés à faible dose dans un matériau ou un produit pour modifier l'une de ses propriétés.

**Adjuvants :** ce sont des substances mélangées physiquement à un matériau pour améliorer ou modifier ses propriétés.

**Pigments :** ce sont des substances chimiques colorantes solubles dans le milieu qu'elle colore, ils se présentent sous forme de poudres, ils sont incorporés dans la masse du matériau pour le colorer.

**Colloïdes :** ce sont des macromolécules organiques ou minérales qui, placées dans l'eau, ne forment pas une solution mais une suspension colloïdale. En général, ils ont pour rôle d'absorber les charges électriques négatives ou positives qui entraînent des mouvements de répulsion entre les micelles.

Ces ajouts ou impuretés provoquent des actions spécifiques sur la surface du cristal, la cinétique de cristallisation mais aussi la croissance et la forme du cristal de gypse ainsi que ses propriétés peuvent être modifiées. Des types spéciaux d'additifs sont généralement assumés comme préférentiellement adsorbés aux points actifs de croissance sur la surface du cristal (phosphates).

Le mécanisme de croissance du gypse dépend aussi de la germination alors une taille critique est nécessaire. Ainsi, le rôle principal des inhibiteurs est de bloquer le développement des embryons au-dessous de la taille critique, gênant la germination et retardant ainsi l'apparition des germes qui deviendront des cristaux. Ils peuvent aussi ralentir la croissance en s'adsorbant sur divers sites des surfaces cristallines. Du fait du grand nombre de leurs liaisons non compensées, les crans sont considérés comme les sites de croissance les plus actifs sur la surface des cristaux. La croissance peut alors être empêchée par l'adsorption des ions des inhibiteurs. (6)

Quelques additifs les plus courants utilisés en applications commerciales sont (10):

- Dérivés des acides carboxylique et phosphorique (*ex*: l'acide citrique et l'acide tartrique).

Ces additifs sont utilisés comme retardateurs de croissance du gypse dans les matériaux de construction.

- Certains additifs comme les acides tartrique et borique sont efficaces pour atténuer l'altération des propriétés mécaniques du plâtre pris en milieu humide. Il a été montré que pour le plâtre pris avec ajout, la quantité d'eau absorbée aux fortes humidités

relatives est moins importante. Les premiers pourcentages d'eau absorbée génèrent une diminution quasi-totale des propriétés mécaniques

- Les acides organiques et leurs sels neutres (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl) ont un effet accélérateur, même plus efficace que celui du gypse comme accélérateur, qui consiste en une augmentation de la vitesse de dissolution de l'hémihydrate.
- Autres accélérateurs sont les cations comme le Cu<sup>2+</sup> et le Zn<sup>2+</sup> qui ont une densité de charge plus élevée que le Ca<sup>2+</sup>.
- les acides organiques faibles et leurs sels avec les bases fortes jouent le rôle de retardateurs.
- Les colloïdes organiques qui sont des produits de la décomposition et de l'hydrolyse des bio-polymères comme les protéines ou les sels d'acide phosphorique ou borique, jouent aussi le rôle de retardateurs de l'hydratation de l'hémihydrate.
- Les inhibiteurs ont la propriété de retarder la cristallisation et souvent modifient la forme des cristaux.

### CHAPITRE III : ANALYSE EN FLUORESCENCE X

Cette méthode permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons DRX permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques, ou bien pour déterminer les teneurs de ses composés à l'état de traces comme à l'état de composés majeurs.(12)(13)(14)

#### III-1/ LES RAYONS X :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. La différence entre les ondes électromagnétiques c'est leur gamme de fréquence ou de longueur d'onde. Les domaines des différentes ondes électromagnétiques sont représentés sur le schéma suivant :

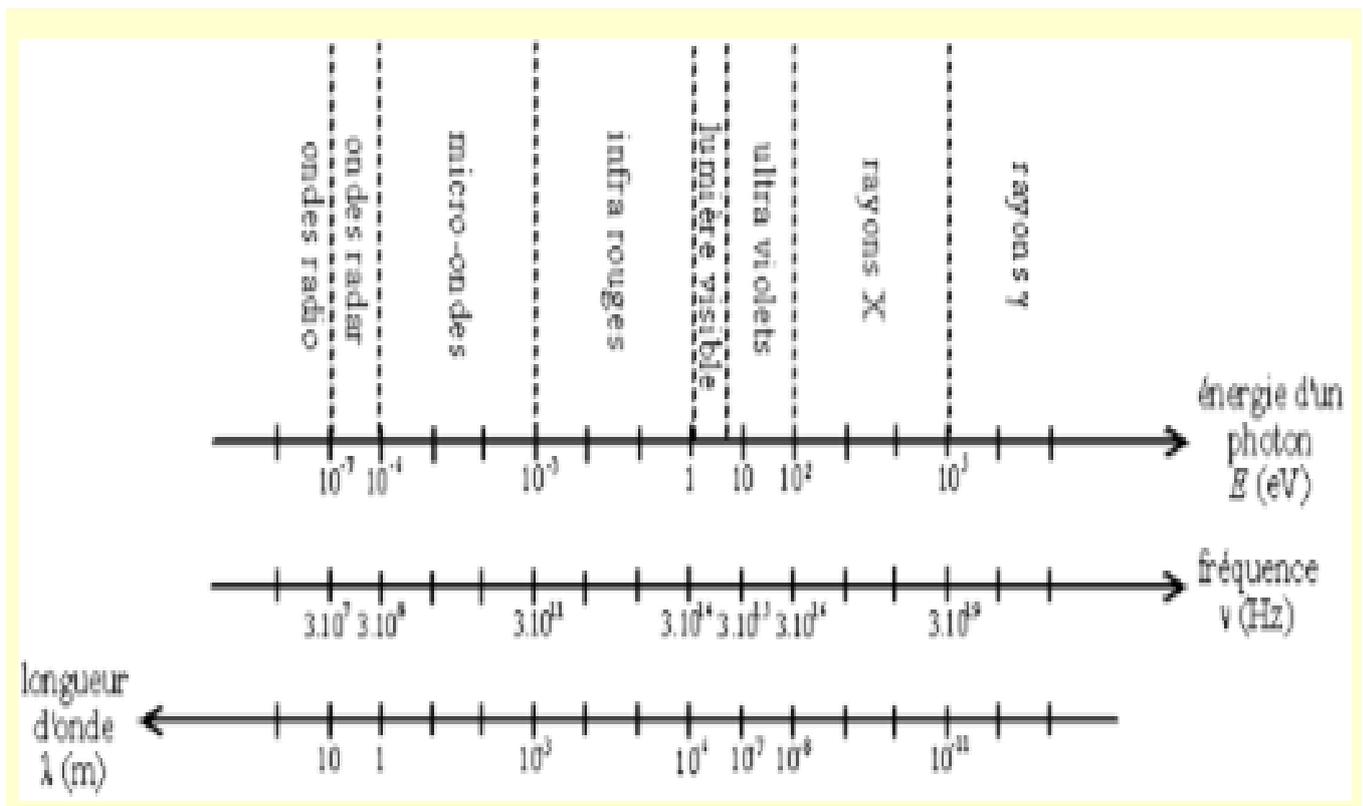


Figure 15 Ondes électromagnétiques

## ***PRINCIPE***

Quand les atomes d'un échantillon sont mis en contact avec un rayonnement X primaire de haute énergie, les électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. Il apparaît alors un déficit électronique au niveau d'une ou plusieurs couches électroniques.

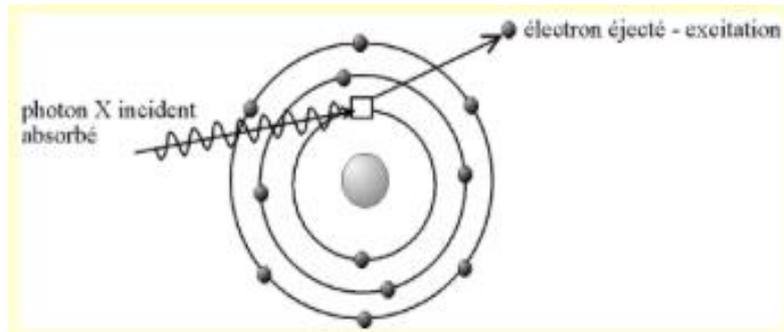


Figure 16: Ionisation par effet photoélectrique

L'atome devient un ion instable, et un électron provenant d'une couche électronique plus externe va combler le vide pour obtenir une bonne stabilité. Ces transitions sont accompagnées d'une émission d'énergie sous forme de rayonnement X secondaire c'est ce qu'on appelle fluorescence. Le rayonnement de fluorescence X colmate un faisceau de rayons parallèles et tombe sur le cristal analyseur. Celui-ci diffracte ces rayons selon des angles liés à la longueur d'onde de chaque raie par la loi de BRAGG :  $2d \sin \Theta = n\lambda$ , avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu, l'angle de diffraction  $\lambda$  la longueur d'onde de chaque raie. L'électronique de mesure permet de séparer les raies du premier ordre avec celles du second ordre.

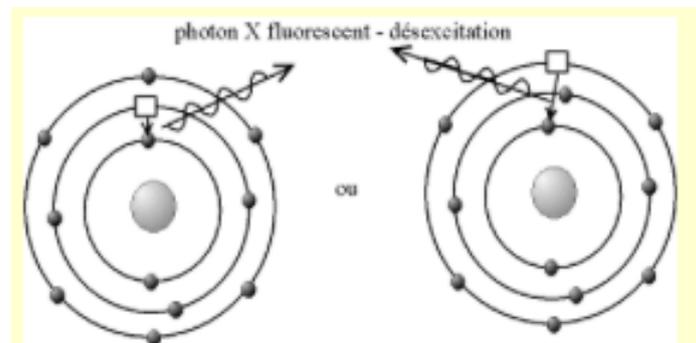


Figure 17: Désexcitation par émission

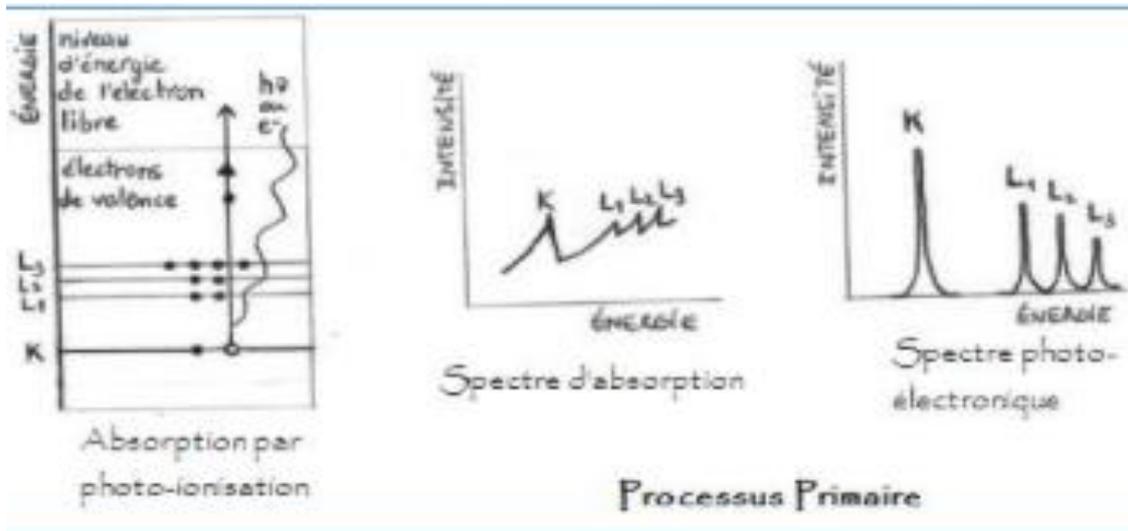


Figure 18: Première étape de la fluorescence x

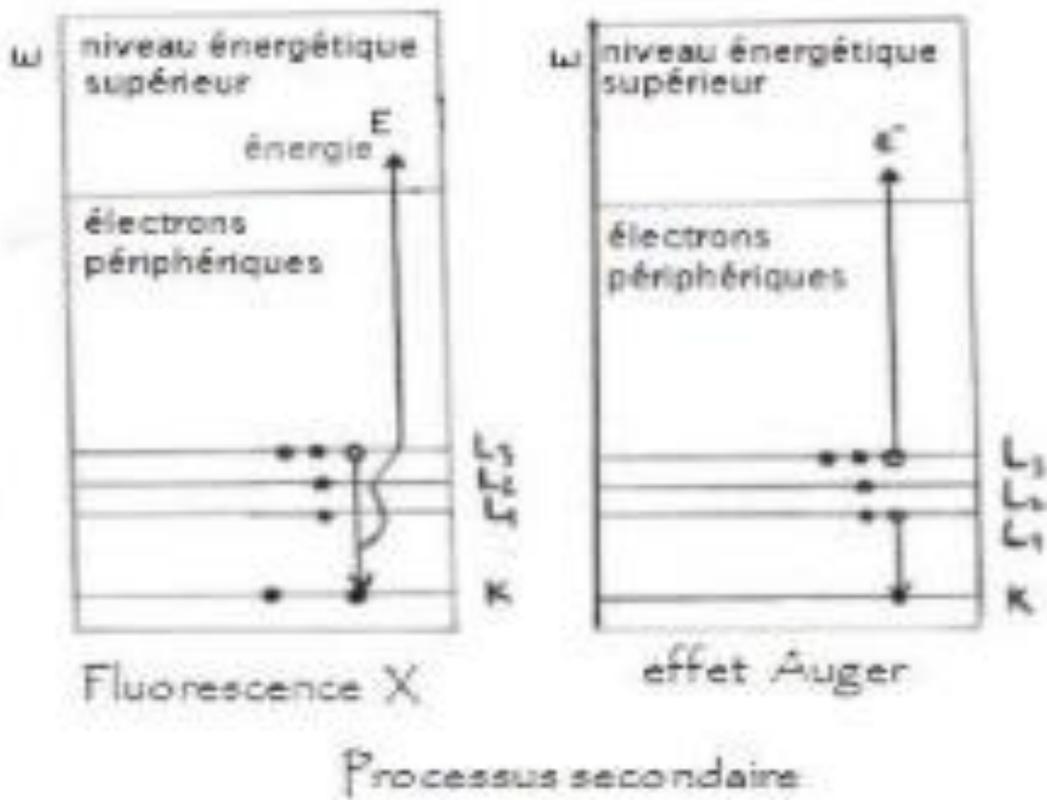


Figure 19: Seconde étape de la fluorescence x

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres, c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents on voit des pics caractéristiques des éléments présents. On sait donc quels éléments on a et la hauteur des pics permet de déterminer leurs quantités.

La technique d'analyse comprend deux parties :

- Une source d'excitation qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet.
- Un détecteur et un analyseur de rayonnement qui identifient les raies composant le spectre.

En pratique, on utilise deux sources de rayons x en spectrométrie de fluorescence X :

- Les tubes à rayons X qui utilisent le bombardement électronique.
- Les éléments radioactifs utilisant le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments.

Un dispositif d'analyse fluorescence X est schématisé comme suit

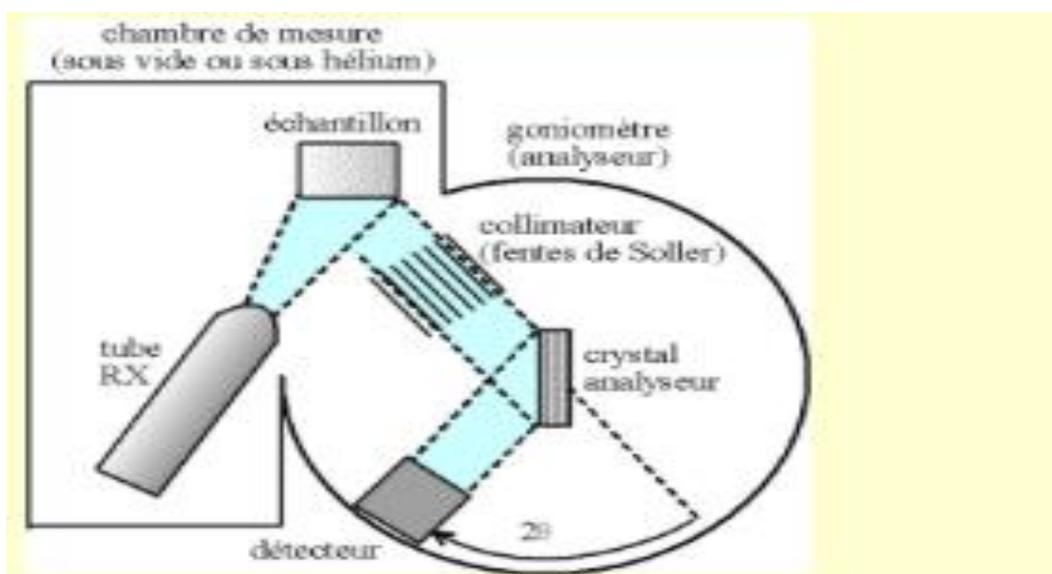


Figure 20: Schéma d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueur d'onde

## PARTIE II : TRAVAUX PERSONNELS

### CHAPITRE I : ANALYSE CHIMIQUE DU GYPSE

Afin d'évaluer si le gypse de Madagascar suit les normes et spécifications industrielles, on a recours à une analyse chimique des compositions. On a utilisé la spectroscopie de fluorescence X pour effectuer cette analyse.

Le gypse devrait alors avoir les caractéristiques suivantes.

#### **1/ NORMES ET SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES DU GYPSE :**

Selon la norme NF B.12.300 le degré de pureté est caractérisé par la teneur en  $\text{CaSO}_4$ , il doit correspondre à :

- une teneur en  $\text{SO}_3$  supérieure à 40 %.
- Le gypse doit être pur à plus de 85 %.
- Les impuretés doivent être :
  - MgO < 2 %
  - $\text{K}_2\text{O}$  < 0,1 %
  - $\text{Na}_2\text{O}$  < 0,1 %.
- Pour la fabrication de carreaux et d'autres produits, il doit être pur à 90 %.

**But :** le but est d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs du gypse afin de déterminer la pureté du produit.

#### ***Mode opératoire :***

- Les échantillons prises ont été choisis tels que l'un est représentatif du gypse du Sud Ouest : gypse d'ANKILIZATO et l'autre un échantillon représentatif du Nord Ouest : gypse d'AMBONDROMAMY (cf p. 5), notés respectivement gypse 1 et 2
- Les échantillons de gypse sont broyés,
- La poudre est directement introduite dans le porte échantillon sur un film plastique de quelques microns d'épaisseur, transparent aux rayons X.

## 2/ RESULTATS :

### *Analyse de deux échantillons de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) en Fluorescence X*

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants :

Pour l'échantillon de gypse d'Ankilizato (échantillon représentatif du Sud Ouest), noté Gypse 1 (GY 1):

Tableau 3 : Eléments contenus dans le gypse1 avec leur masse respective

Eléments	Masse molaire (M)	Masse (m)	Eléments	Masse molaire (M)	Masse (m)
Na	22,989	0	K	39,098	0
Mg	24,305	0,166	Ca	40,078	27,480
Al	26,981	1,459	Ti	47,867	0,035
Si	28,085	1,085	Mn	54,938	0
P	30,973	0	Fe	55,845	0,144
S	32,065	22,126			

Tableau 4 : Masse respective d'oxydes et leur pourcentage massique dans le gypse 1

	Masse molaire oxyde (M)	M <sub>oxyde</sub> /(M élément X)	% en masse
Na <sub>2</sub> O	61,979	1,348	0
MgO	40,304	1,658	0,277
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,961	1,889	2,776
SiO <sub>2</sub>	60,084	2,139	2,337
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,945	2,291	0
SO <sub>3</sub>	80,063	2,497	55,628
K <sub>2</sub> O	94,196	1,205	0
CaO	56,077	1,399	38,716
TiO <sub>2</sub>	79,866	1,668	0,059
MnO	70,937	1,291	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,688	1,430	0,207

GY 1 : traces (< 0,2%) : K, Sr

Tableau 5 : Nombre de moles des éléments constitutifs du gypse 1

Elément	Nombre de mole	% pour 1 mole de gypse
Mg	0,007	0,47
Al	0,054	3,70
Si	0,039	2,65
<b>S</b>	<b>0,695</b>	<b>47,25</b>
<b>Ca</b>	<b>0,690</b>	<b>46,95</b>
Ti	0,001	0,05
Fe	0,003	0,18

D'après les tableaux 3,4 et 5, on constate que le calcium (38,716%) et le soufre (55,628 %) sont les produits majoritaires dans le gypse. Les autres produits minoritaires sont l'aluminium (2,776 %) et le silicium (2,337 %), ils sont suivis par le magnésium (0,277 %) et le fer (0,207 %).

Le titane se trouve à l'état de trace.

Voici les résultats pour l'échantillon de gypse d'Ambondromamy.

Tableau 6 : Eléments contenus dans le gypse 2 avec leur masse respective

Eléments	Masse molaire	Masse (m)	Eléments	Masse molaire	Masse (m)
Na	22,990	0	K	39,098	0
Mg	24,305	0,041	Ca	40,078	28,246
Al	26,981	0	Ti	47,867	0
Si	28,085	0,355	Mn	54,938	0
P	30,973	0	Fe	55,845	0,048
S	32,065	22,541			

Tableau 7: Masse respective d'oxyde et leur pourcentage massique dans le gypse 2

	Masse molaire d'oxyde	M <sub>oxyde</sub> /(M élément X)	% en masse
Na <sub>2</sub> O	61,979	1,348	0
MgO	40,304	1,658	0,070
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,961	1,889	0
SiO <sub>2</sub>	60,084	2,139	0,785
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,944	2,291	0
SO <sub>3</sub>	80,063	2,497	58,203
K <sub>2</sub> O	94,196	1,205	0
CaO	56,077	1,399	40,870
TiO <sub>2</sub>	79,866	1,668	0
MnO	70,937	1,291	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	159,688	1,430	0,071

GY 2 ; traces (< 0,2 %) : Al, Sr.

Tableau 8: Nombre de moles des éléments constitutifs du gypse 2

Elément	Nombre de mole	% pour 1 mole de gypse
Mg	0,002	0,12
Si	0,013	0,89
<b>S</b>	<b>0,727</b>	<b>49,43</b>
<b>Ca</b>	<b>0,729</b>	<b>49,56</b>

Dans cette seconde variété, les tableaux 4,5, 6 nous indiquent que le soufre (58,203) et le calcium (40,870) sont aussi les produits majoritaires dans le gypse 2. Seul le silicium (0,785) est le produit minoritaire ; le fer (0,070) et le magnésium (0,071) se trouvent à l'état de trace.

Tableau 9: Tableau récapitulatif des résultats

Echantillon	Provenance	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gypse 1	Ankilizato	0,3	2,8	2,3	55,6	38,7	0,1	0,2
Gypse 2	Ambondromamy	0,1	0,0	0,8	58,2	40,9	0	0,1

Unité : % d'oxydes normalisés.

*Traces (<0,1 %) :*

Gypse 1 : K et Sr

Gypse 2 : Al et Sr

K, Sr et Al sont les noyaux utilisés pour le rayonnement  $\gamma$ .

Tableau 10: Comparaison des résultats avec la norme NF B.12.300

	NF B.12.300	Gypse 1	Gypse 2
SO <sub>3</sub>	> 40 %	55,6	58,2
MgO	< 2 %	0,3	0,1
K <sub>2</sub> O	< 0,1 %	0	0
Na <sub>2</sub> O	< 0,1 %	0	0

On constate que le gypse d'Ambondromamy est pur à 99,1 % et le gypse d'Ankilizato est pur à 94,3 %. Rappelons que selon la norme NF B.12.300, le gypse doit être pur à plus de 85 % pour pouvoir être exploité. Avec un taux de soufre (55,6 pour le gypse 1 et 58,2 pour le gypse 2) bien au-dessus de la norme (40 %) cités précédemment, ils comportent peu d'impuretés.

## I-CUISSON DU GYPSE

**But :** cette étape consiste à déshydrater le gypse à 150 °C puis à 220 °C et enfin à 400 °C pour obtenir les mélanges nécessaires à la composition du plâtre

### **Principe :**

Le mode de cuisson utilisé est le **procédé par voie sèche** :

Comme on l'a déjà énoncé précédemment on doit chauffer le gypse de 128 à 163 °C pour obtenir l'hémihydrate béta, et à une température de 200 °C on obtient du surcuit (sulfate de calcium anhydre qui est soluble). Vers 400 à 600 °C on obtient de l'anhydrite qui est insoluble  $\text{CaSO}_4$ . C'est à partir de ces trois dérivés que l'on va former le plâtre.

Il s'agit en fait d'une simple réaction de déshydratation, à mesure que la température augmente on perd peu à peu de quantité en eau jusqu'à ce que le gypse devienne anhydre.

### **Matériels utilisés**

- Balance à 1g près
- Four électrique pour la cuisson à 400 °C
- Etuve pour la déshydratation à 150 et à 220 °C
- Porte échantillon

### **Mode opératoire**

- ❖ Chauffer pendant 5 h de temps dans une étuve à 150 °C des échantillons de masse de  $m = 5$  kg de gypse et numéroter ensuite le produit obtenu, échantillon n° 1.
- ❖ Peser l'échantillon après la cuisson.
- ❖ Chauffer pendant 2 h de temps dans un four à 200 °C un échantillon de gypse de masse  $m = 3$  kg et procéder comme précédemment, échantillon n° 2.
- ❖ Peser l'échantillon après la cuisson.
- ❖ On refait la même opération mais cette fois-ci dans un four à 400 °C, on obtient l'échantillon n°3.

### Résultats obtenus

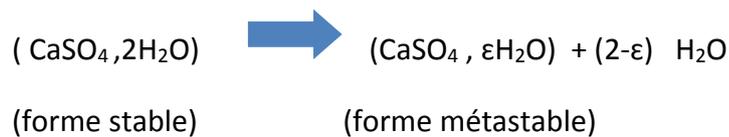
Tableau 11 : Masse des échantillons de gypse avant et après cuisson

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2	Echantillon n° 3
Température de cuisson	150 °C	220 °C	400 °C
Masse avant cuisson (kg)	5	3	3
Masse après cuisson (kg)	4,209	2,395	2,372

### Calculs et interprétations

#### a/ Pour l'échantillon n°1

A 150 °C



$$m_1 = 5 \text{ kg}$$

$$m'_1 = 4,209 \text{ kg}$$

#### Calcul de $\varepsilon$

On a

$$n_1 = n'_1$$

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m'_1}{M'_1}$$

$$\frac{5}{172,17} = \frac{4,209}{136,14 + 18\varepsilon}$$

$$\frac{5(136,14 + 18\varepsilon)}{172,17} = 4,209$$

$$5(136,14 + 18\varepsilon) = 4,209 \times 172,17$$

$$90\varepsilon = 43,963$$

$$\boxed{\varepsilon = 0,49}$$

On obtient bien l'hémihydrate  $\beta$  ou  $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$

La réaction est donc globalement :

A 150 °C



**b/ Pour l'échantillon n°2**

A 220 °C



**Calcul de x**

On a

$$\frac{m_2}{M_2} = \frac{m'_2}{M'_2}$$

$$\frac{3}{172,17} = \frac{2,395}{136,14 + 18x}$$

$$\frac{3(136,14 + 18x)}{172,17} = 2,395$$

$$3(136,14 + 18x) = 2,395 \times 172,17$$

$$54x = 3,93$$

$$\boxed{x = 0,073}$$

Pour l'anhydrite soluble :  $0,06 < x < 0,11$ , la réaction est aussi vérifiée.

**c/ Pour l'échantillon n°3**

A 400 °C



### Calcul de n

$$\frac{m_3}{M_3} = \frac{m'_3}{M'_3}$$

$$\frac{3}{172,17} = \frac{2,372}{136,14 + 18x}$$

$$\frac{3(136,14 + 18n)}{172,17} = 2,372$$

$$3(136,14 + 18n) = 2,372 \times 172,17$$

$$54n = -0,032$$

$$\boxed{n = -0,032}$$

Le produit ne contient plus d'eau, on obtient alors l'anhydrite insoluble.

A 150 °C



**Gypse**

**anhydrite insoluble**

**eau**

Le diagramme suivant résume les pertes de molécules d'eau en fonction de la température.

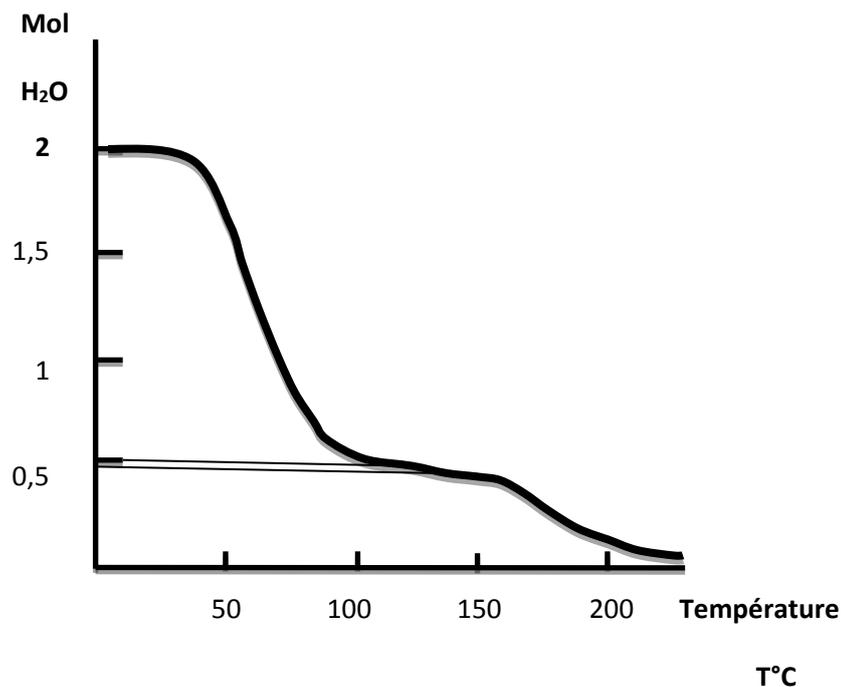


Figure 21: Déshydratation du gypse en fonction de la température

## **II- BROYAGE DES PRODUITS OBTENUS**

Le broyage des produits obtenus après la cuisson s'est fait séparément. On a broyé l'hémihydrate et on l'a passé au tamis à 80 µm, on a effectué les mêmes opérations pour l'anhydrite I et l'anhydrite II.

On n'a mélangé aucun refus et on a seulement gardé les échantillons passant à 80 µm.

## **III-PREPARATION DES MELANGES**

### ***A/COMPOSITION DU PLATRE***

#### **EAU DE GACHAGE**

Quelle que soit l'utilisation du plâtre la quantité d'eaux de gâchage suit le tableau suivant.

Tableau 12: Eau de gâchage normal du plâtre

Quantité d'eau en litre	Masse de plâtre en kilo
0,85	0,77
1,7	1,54
2,55	2,31
3,4	3
4,25	3,85

### **A-1/PLATRES DESTINES A LA REALISATION DES DECORATIONS INTERIEURES**

On divise la partie en deux : la première partie consiste à utiliser des constituants à l'état naturel, pour réduire les frais de fabrication; dans la seconde partie on va utiliser des additifs qui sont des produits commerciaux pour avoir une bonne qualité.

#### ***A-1-1/ ECHANTILLON COMPOSE DE CONSTITUANTS A L'ETAT NATUREL***

Comme on l'a déjà précédemment les plâtres décoratifs sont composés d'hémihydrate β d'anhydrite soluble et d'anhydrite insoluble.

## PREMIER ESSAI DE PROPORTION

### a/Préparation de l'échantillon

#### ESSAI n°1 : PLATRE A

Pour préparer 500 g de plâtre décoratif selon ces pourcentages, noté plâtre A, on mélange :

- $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$  : 70 % = 350g d'hémihydrate  $\beta$
- $\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  : 15 % = 75 g d'anhydrite soluble
- $\text{CaSO}_4$  : 15 % = 75 g d'anhydrite

### b/Essais physiques

#### *1-Evaluation du temps de prise*

**But :** L'essai consiste à déterminer le temps de début de prise et de fin de prise du plâtre

**Principe :** On note  $t_0$  le temps d'ajout de la dernière masse de plâtre dans l'eau, on note le début de prise lorsque le mélange devient visqueux soit  $t_1$  et le temps de prise est déterminé par l'observation de l'aiguille lorsque celle-là ne pénètre plus dans la pâte.

#### **Matériels utilisés**

- ✓ Appareil de Vicat
- ✓ Moule de Vicat
- ✓ Cuvette de mélange
- ✓ Règle métallique plate
- ✓ Plaque de verre
- ✓ Balance à 0,001g près
- ✓ Eprouvette graduée
- ✓ Spatule
- ✓ Chronomètre 0,2s près

#### **Mode opératoire**

- Détermination du début de prise

Confection de la pâte de plâtre :

- 200 g de plâtre A + 220 g d'eau.
- Ajouter petit à petit le plâtre dans l'eau que l'on a versé dans la cuvette.
- Noter  $t_0$  le temps d'ajout de la dernière masse de plâtre.
- Remplir le moule Vicat de pâte de consistance normalisée.
- Noter  $t_1$  le temps où la pâte commence à devenir visqueuse.
- Quand la pâte devient dure, placer le moule au-dessous de l'aiguille de l'appareil de Vicat.
- Abaisser l'aiguille avec précaution jusqu'à ce qu'elle arrive au contact de la pâte.
- Lâcher rapidement les parties mobiles et laisser l'aiguille pénétrer dans la pâte.

**NB :** Bien nettoyer l'aiguille après chaque pénétration

- Détermination de la fin de prise

- Retourner le moule rempli, utilisé pour le début de prise sur sa plaque de base, les essais de fin de prise sont faits sur cette face.
- Noter le temps  $t_2$  lorsque l'aiguille ne pénètre plus dans la pâte.
- Enregistrer les valeurs obtenues.
- Le temps  $t_0$  jusqu'à  $t_1$  est le temps de début de prise du plâtre.
- Le temps  $t_1$  jusqu'à  $t_2$  est le temps de prise du plâtre.

On a obtenu les résultats suivants (tableau 13).

Tableau 13: Temps de prise du plâtre A

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Heure du début de la confection de la pâte normale	14h27mn température = 22 °C	15h36mn
Heure du début de prise	14h27mn30s	15h36mn32s
Heure de la fin de prise	14h32mn température = 23 °C	15h42mn
Durée début de prise en minutes	0,50	0,53
Durée fin de prise en minutes	5	6

5 mn s'avèrent être très rapides ce qui implique que la proportion : 70 % d'hémihydrate  $\beta$  15 % d'anhydrite soluble 15 % d'anhydrite devrait être reconsidérer. Une augmentation de température est remarquée on a donc une réaction exothermique lors du gâchage du plâtre.

### c/ essais mécaniques

**But :** l'essai consiste à déterminer les résistances à la compression et à la flexion d'un plâtre normal.

**Principe :** le principe est simple, il suffit de mettre l'échantillon dans un moule dont l'on connaît l'arête et la largeur, on calcule ensuite les résistances à partir des forces obtenues à la flexion et à la compression.

#### **Matériels utilisés :**

- Balance à 0,01g près
- Cuvette de mélange
- Eprouvette graduée
- Moules (4 cm x 4 cm x 16 cm)
- Appareil à chocs
- Deux spatules
- Règle métallique plate
- Appareil pour l'essai de résistance à la flexion
- Appareil pour l'essai de la résistance à la compression

#### **Mode opératoire :**

- Peser 385 g de plâtre A et 425 g d'eau.
- Ajouter petit à petit le plâtre dans l'eau en malaxant au fur et à mesure avec la main.
- Verser dans le moule 4 cm x 4 cm x 16 cm pendant que le mélange ne fait pas encore prise de manière à ce qu'il n'y ait pas de vide.
- Etaler la couche uniformément en utilisant la plus grande spatule qui doit être tenue verticalement.
- Fixer le moule et sa hausse fermement à la table à chocs.
- Serrer la couche de plâtre par 60 chocs.
- Retirer le moule de la table à chocs et ôter la hausse.

- Enlever l'excès sur l'échantillon avec la règle métallique plate, animé de lents mouvements transversaux de scie, une fois dans chaque direction.
- Lisser la surface de l'échantillon avec la règle tenue presque à plat.
- Effectuer le démoulage après 30 mn.
- Faire sécher l'échantillon pendant 7 jours.
- Effectuer les essais de résistance après le séchage.

#### Résistance à la flexion

- Placer l'échantillon sur l'appareil pour l'essai de résistance à la flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci.
- Appliquer la charge verticalement sur la face opposée du prisme.
- Augmenter progressivement la charge jusqu'à la rupture de 50N/S +10 N/S.
- Soit  $F_r$  la charge maximale à la rupture.

#### Résistance à la compression

- Placer le demi-prisme sur l'appareil pour l'essai de résistance.
- Centrer chaque demi-prisme latéralement par rapport aux plaques auxiliaires de la machine à 0,5 mm près et longitudinalement et de façon à ce que le bout du prisme soit en porte à faux par rapport aux plaques auxiliaires d'environ 1 cm.
- Appliquer la charge et augmenter progressivement à raison de 2400N/S  $\pm$ 200 N/S jusqu'à la rupture.
- Soit  $F_c$  la charge maximale à la rupture

#### Calcul de la résistance à la flexion $R_f$ en MPa

Pour obtenir cette résistance on utilise la formule suivante

$$R_f = \frac{3l}{2a^3} \times F_r$$

Avec  $R_f$  : résistance à la flexion en MPa

$F_r$  : charge maximale à la rupture en Newton

$l$  : largeur de l'échantillon en cm

$a$  : arête de l'échantillon en cm

Calcul de la résistance à la compression

Elle est donnée par la formule :

$$R_c = \frac{F_c}{\text{section}}$$

La section étant égale à  $a \times a = 1600 \text{ mm}^2$

Avec  $R_c$  : Résistance à la compression

$F_c$  : Charge maximale à la compression

Les résultats de l'essai sont donnés dans le tableau 14 suivant :

**Composition** : plâtre = 385 g      eau = 425 g

Tableau 14 : Résistance mécanique du plâtre A

Essais à réaliser	7 jours	
	charge	Résistance (MPa)
Résistance à la traction par flexion (N)	300	1,125
Résistance à la compression Simple (N)	7000	4,375

La résistance à la flexion (1,125) et à la compression pourrait encore être améliorée. Le temps de prise 5 mn était très rapide, et ne permet pas au matériau de se cristalliser et cela a diminué ces propriétés mécaniques. Ce n'est pas suffisant pour pouvoir le manipuler, on doit donc vérifier les proportions.

Il faut tenir compte que plus le gypse perd de quantité d'eau plus son pouvoir d'accélérateur de prise diminue, la proportion prise contient donc une forte quantité d'accélérateur de prise, on doit alors diminuer la quantité d'hémihydrate  $\beta$  dans le mélange.

## NOUVEL ESSAI DE PROPORTION :

### a/ Préparation de l'échantillon

#### ESSAI n°2 PLATRE DECORATIF

Plâtre décoratif B avec 50 % d'hémihydrate

Comme pour le premier échantillon on prépare 500 g de plâtre décoratif selon les nouvelles proportions, noté plâtre B, on a donc :

- $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$  : 50 %  $\rightarrow$  250g d'hémihydrate  $\beta$
- $\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  : 25 %  $\rightarrow$  125g d'anhydrite soluble
- $\text{CaSO}_4$  : 25 %  $\rightarrow$  125 g d'anhydrite

On refait les mêmes essais que pour l'échantillon n° 1.

### b/ Essais physiques

- Détermination du temps de prise

Le tableau 15 donne les mesures effectuées.

Tableau 15 : temps de prise du plâtre B

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Heure du début de la confection de la pâte normale	9h05mn température = 22 °C	9h55mn
Heure du début de prise	9h06mn20s	9h55mn15s
Heure de la Fin de prise	9h24mn température = 23 °C	10h08mn
Durée début de prise	1mn20	1mn15
Durée fin de prise en mn	19	18

On remarque le même dégagement de chaleur au cours du gâchage du plâtre, on constate que l'on a affaire à une réaction exothermique.

### c/ essais mécaniques

- Détermination de la résistance à la compression et à la flexion

**Composition :** plâtre = 380 g      eau = 425 g

Le tableau 16 donne les résultats obtenus.

Tableau 16: Résistance mécanique du plâtre B

Essais à réaliser	7 jours	
	charge	Résistance (MPa)
Résistance à la traction par flexion (N)	480	1,80
Résistance à la compression Simple (N)	8000	5

Le temps de prise (18,5 mn) est déjà supérieur à la norme (18 mn), c'est largement suffisant pour les cristaux de se recristalliser. Les résistances obtenues ( $R_f = 1,80$  et  $R_c = 5$ ) sont déjà grandes. On garde donc cette proportion pour le reste des essais. La même réaction exothermique est observée au cours de l'hydratation

La proportion utilisée pour le reste du travail en tenant compte des ajouts est donc :

**CaSO<sub>4</sub>,1/2H<sub>2</sub>O : 50 %**

**CaSO<sub>4</sub>,xH<sub>2</sub>O : 20 %**

**CaSO<sub>4</sub> : 25 %**

**Additif : 5 %**

### d/Analyses physiques du plâtre

#### 1/Détermination du poids spécifique :

**But :** le but de cette opération est de déterminer le poids spécifique du plâtre obtenu.

**Principe :** pour la détermination de ce poids spécifique, on mélange une quantité connue de plâtre avec un liquide de volume connu. Les solutions étant non miscibles entre elles, on peut obtenir le volume de l'échantillon et ainsi calculer le poids spécifique.

**Appareils utilisés :**

- Densimètre de CANDELLOT

- Bassin prévu pour le bain pétrole à 20°C afin d'homogénéiser le volume,
- Balance à 1g près
- chronomètre

### Mode opératoire :

- Ajouter du pétrole dans le densimètre de CANDELOT et ajuster le niveau du pétrole à 0.
- Mettre celui-ci dans un bain à 20 °C pour stabiliser le volume pendant 30 mn.
- Peser 60 g de l'échantillon à analyser.
- Ajouter la quantité entière de l'échantillon peser précédemment dans le densimètre après les 30 mn.
- Mettre ensuite la solution dans un bain à 20 °C.
- Enlever la solution du bain après 30 mn et noter le volume lu sur le densimètre : soit  $V_e$  le volume obtenu qui n'est autre que le volume de l'échantillon.

Le poids spécifique est donné par la formule :

$$\rho = \frac{m_e}{V_e}$$

Avec  $\rho$  : poids spécifique du plâtre

$m_e$  : masse de l'échantillon

$V_e$  : volume de l'échantillon

### Résultats

Tableau 17 : Poids spécifique du plâtre B

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Poids de l'échantillon (g)	60	60
Volume de l'échantillon (cm <sup>3</sup> )	22,2	22,3
Poids spécifique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,72	2,69
Moyenne $\rho$ en g/cm <sup>3</sup>	2,7	

## 2/ détermination de la surface spécifique Blaine (S)

**But :** le but de cette expérience est de déterminer la finesse de l'échantillon

**Principe :** la méthode consiste à mesurer le temps mis par un volume d'air donné pour traverser un échantillon ,en calculant la durée que met un gaz sous pression à traverser un volume donné de granules ,et on peut déduire la surface des granules . Plus la durée est longue, plus la surface calculée est importante.

### **Matériels utilisés**

- Appareil que l'on appelle « perméabilimètre de Blaine » ;
- Balance à 0,01g près ;
- Une cellule dans laquelle est placée l'échantillon à tester ;
- Un manomètre constitué d'un tube en verre en forme de U rempli jusqu'à son repère inférieur d'une huile légère ;
- La cellule est équipée d'une grille à sa partie inférieure ;
- Un piston servant à tasser l'échantillon dans la cellule sous un volume V défini ;
- Un chronomètre précis à 0,2 s près ;
- Des rondelles de papier filtre adaptées au diamètre de la cellule ;
- Un thermomètre précis à 0,1 °C près pour mesurer la température de l'air ;
- Un entonnoir.

### **Mode opératoire**

L'échantillon de plâtre dont on désire mesurer la surface spécifique a une porosité constante (égale à 0,5)

- Peser la quantité de plâtre selon la masse que l'on va calculer en bas de la consigne, en tenant compte de son volume V après tassement dans la cellule et sa porosité.
- Placer la grille au fond de la cellule, appliquer sur la grille, au moyen d'une tige à la face inférieure plane, un disque neuf de papier filtre.
- Verser l'échantillon dans la cellule en utilisant un entonnoir.

- Donner quelques légères secousses à la cellule pour niveler la couche supérieure de l'échantillon puis placer sur celui-ci un autre disque neuf de papier filtre.
- Tasser avec précaution au moyen du piston en évitant la remontée de la poudre au-dessus du papier filtre jusqu'à ce que le collier vienne buter contre le haut de la cellule.
- Vérifier le niveau du liquide du manomètre qui doit affleurer au trait inférieur, soit sur le niveau noté M<sub>3</sub> du manomètre.
- Aspirer lentement au moyen de la poire, l'air du tube jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le trait en M<sub>0</sub> du manomètre.
- noter avec un chronomètre le temps que l'huile met pour descendre du niveau M<sub>1</sub> jusqu'en M<sub>2</sub> soit « t », ainsi que la température de la pièce, soit Θ.
- Relever la viscosité de l'air correspondant à cette température sur l'abaque.
- Faire trois mesures et prendre la moyenne des trois temps.

#### Détermination de la masse (m)

La masse m utilisée est obtenue à partir des données reçues précédemment et de la formule suivante :

$$m = \rho \times V(1 - e)$$

avec

- m : masse du plâtre en gramme
- ρ : poids spécifique du plâtre
- V : volume de la cellule 1,8069
- e = 0,5 porosité

La surface spécifique Blaine est donnée par la formule :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec

K : constante de l'appareil 22,9

e : porosité du plâtre

t : temps de perméabilité du plâtre considéré en secondes

n : viscosité de l'air à la température d'essai (poises)

Θ : température de la salle d'essai en °C.

Tableau 18 : Tableau BLAINE

TEMPERATURE (°C)	$\sqrt{n}$	TEMPERATURE (°C)	$\sqrt{n}$
16	0,01337	26	0,01355
17	0,01339	27	0,01357
18	0,01341	28	0,01359
19	0,013425	29	0,013605
20	0,01344	30	0,01362
21	0,01346	31	0,01364
22	0,01348	32	0,01366
23	0,01350	33	0,013675
24	0,01352	34	0,01369
25	0,013535		

**Résultats :**

Calcul de la masse à prendre :

$$m = \rho \times V(1 - e)$$

$$m = \rho \times 1,8069 \times (1 - 0,5)$$

$$m = \rho \times 0,9035$$

avec

$$\rho = 2,7$$

$$m = 2,44 \text{ g}$$

Calcul de la surface spécifique Blaine :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec

$$t = 59\text{s}$$

$$\sqrt{n} = 0,01348 \text{ à } T = 22^\circ\text{C}$$

$$S = 22,19 \times \frac{\sqrt{0,354} \times \sqrt{59}}{\rho(0,5) \times 0,01348}$$

$$S = 5572,64 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Plus la valeur de S est grande plus l'échantillon est fin. D'après ces résultats on peut dire que l'échantillon pris est très fin, cela vérifie bien que le tamisage durant la préparation comporte peu d'erreur et que le produit obtenu suit bien la norme.

Les résultats obtenus se résument comme suit :

### Référence de l'échantillon : Plâtre décoratif B

*Composition:*

CaSO<sub>4</sub>,1/2H<sub>2</sub>O : 50 %

CaSO<sub>4</sub>,εH<sub>2</sub>O : 25 %

CaSO<sub>4</sub> : 25 %

Aucun Additif

Aucune charge

*Poids spécifique : 2,7 g/cm<sup>3</sup>*

*Durée de prise à 22 °C :*

DEBUT : 1mn17`5

FIN : 18`5

*Eau de gâchage de la pâte normale : Plâtre/Eau = 0,906*

*Finesse : ≤ 80 μm*

*Surface spécifique Blaine : 5572, 64 cm<sup>2</sup>/g*

*Temps de séchage : 2 jours*

*Compression simple 7 jours : 5 MPa*

*Traction par flexion 7 jours : 1,80 MPa*

Les résultats obtenus sont déjà supérieurs à la norme mais il reste encore à améliorer l'aspect, la couleur obtenue n'est pas totalement blanche, on pourrait encore ajouter des charges inactifs pour la coloration.

#### **A-1-2-PLATRE DECORATIF AVEC DES ADDITIFS COMMERCIAUX**

##### **ESSAI n°1 PLATRE DECORATIF C**

On utilise la même composition puisque l'additif utilisé ne joue pas le rôle d'accélérateur de prise, il ne ralentit ni n'accélère la réaction mais on l'utilise pour améliorer la dureté. Donc on prend la composition avec 50 % d'hémihydrate et on mélange avec de la silice commerciale comme additif.

##### **a/Préparation de l'échantillon**

On prépare 500 g de plâtre décoratif selon ces proportions, noté plâtre décoratif C.

Les proportions à utiliser sont donc :

- CaSO<sub>4</sub>,1/2H<sub>2</sub>O : 50 % → 250 g d'hémihydrate β
- CaSO<sub>4</sub>,εH<sub>2</sub>O : 20 % → 100 g d'anhydrite soluble
- CaSO<sub>4</sub> : 25 % → 125 g d'anhydrite
- additif : 5 % → 25 g de silice

Les essais à faire restent les mêmes.

### **b/ESSAIS PHYSIQUES**

#### *Détermination du temps de prise*

Tableau 19 : Temps de prise du plâtre C

Grandeur à mesurer	1er essai	2e essai
Heure de début de confection de la pâte normale	14h10mn température =22°C	15h03mn
Heure du début de prise	14h11mn50s	15h05mn
Heure de la Fin de prise	14h30mn Température = 23°C	15h23mn
Durée début de prise	1mn50	2
Durée fin de prise	18	18

Le temps de prise a diminué de 30 secondes par rapport au premier mais il suit quand même la norme.

### **c/ essais mécaniques**

#### *Détermination de la résistance à la compression*

$$R_f = \frac{3l}{2a^3} \times F_r$$

avec  $l = 16 \text{ cm}$

$a = 4 \text{ cm}$

#### *Détermination de la résistance à la flexion*

$$R_C = \frac{F_C}{1600}$$

**Composition :** plâtre = 385 g      eau = 425 g

Tableau 20 : Résistance mécanique du plâtre C

Essais à réaliser	7 jours	
	charge	Résistance (MPa)
Résistance à la traction par flexion (N)	450	1,68
Résistance à la compression simple (N)	10000	6,25

La résistance à la compression a augmenté considérablement (6,25 au lieu de 5 dans le premier) cela prouve bien que la silice a amélioré la résistance à la compression du matériau. Quant à la résistance à la flexion elle a diminué de 0,2 mais cet écart est très petit. On pense qu'il est dû aux erreurs lors de la conception de la pâte.

#### **d/Analyses physiques du plâtre**

##### *1/Détermination du poids spécifique :*

Comme tout auparavant on prend 60 g de l'échantillon pour calculer le poids spécifique.

On a obtenu les résultats suivants :

Tableau 21: poids spécifique du plâtre C

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Poids de l'échantillon(g)	60	60
Volume de l'échantillon (cm <sup>3</sup> )	22,5	22,6
Poids spécifique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,66	2,65
Moyenne $\rho$ g/cm <sup>3</sup>	2,66	

##### *2/ Détermination de la surface spécifique Blaine (S)*

Calcul de la masse à prendre :

$$m = 2,66 \times 0,9035$$

m = 2,35 g
------------

Calcul de la surface spécifique Blaine :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec K : 22,9

e : 0,5

t : 66 s

$\sqrt{n} = 0,01348$  à la température  $\Theta = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

$$S = 22,19 \times \frac{\sqrt{0,354} \times \sqrt{66}}{2,35(0,5) \times 0,01348}$$

$S = 6771,78 \text{ cm}^2/\text{g}$
-------------------------------------

On remarque une différence : c'est à cause de la présence de la poudre de silice puisque normalement les valeurs doivent être très proches, mais la dimension des grains des silices est plus fine que la dimension du plâtre.

On a obtenu un produit plus dur et plus fin que le premier avec un temps de prise inférieur à l'autre mais qui suit quand même la norme. L'aspect est la même c'est-à-dire, doit encore être amélioré .

## **A-2 / PLATRES DESTINES A LA REALISATION D'ENDUITS INTERIEURS**

Le plâtre pour enduit est composé d'hémihydrate  $\beta$  d'anhydrite I et d'anhydrite II, et aussi de poudre de calcaire, l'additif utilisé est le même que pour le plâtre décoratif, seulement de la silice pour améliorer la dureté.

Le choix de la proportion est basé sur le fait que le plâtre pour enduit doit contenir plus de retardateurs de prise et donc on réduit la proportion de l'hémihydrate  $\beta$ , et de l'anhydrite soluble, c'est pour la même raison que la chaux entre dans la composition.

Dans un premier temps on compose le mélange avec des composants à l'état naturel, et dans la seconde étape on réalise la composition avec des produits commerciaux, comme pour le cas du plâtre décoratif précédent.

## **A-2-1/ PLATRE POUR ENDUIT COMPOSE DE PRODUITS A L'ETAT BRUT**

### **PREMIER ESSAI DE PROPORTION**

#### **a/ Préparation de l'échantillon**

Préparation d'un échantillon de 500 g

**CaSO<sub>4</sub>, 1/2H<sub>2</sub>O : 40 % = 200 g**

**CaSO<sub>4</sub>, ½H<sub>2</sub>O : 20 % = 75 g**

**CaSO<sub>4</sub> : 20 % = 100 g**

**CaCO<sub>3</sub> : 20 % = 100 g**

**Aucun Additif**

**Aucune charge**

#### **b/ Essais physiques**

On utilise 250 g de l'échantillon avec 275,5 g d'eau pour l'essai, le mode opératoire est la même.

##### *1/Détermination du temps de prise*

Tableau 22 : Temps de prise pour l'enduit 1

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Heure de début de confection de la pâte normale	10h40mn température = 22 °C	13h15mn
Heure du début de prise	10h43mn	13h18mn
Heure de la Fin de prise	11h55mn température = 23 °C	14h32mn
Durée début de prise	3 mn	3 mn
Durée fin de prise	72 mn	74 mn

Le temps de prise est largement suffisant pour que l'on puisse travailler avec le mélange.

## 2/ Détermination du temps de séchage :

**But :** Cette opération a pour but de déterminer le temps de séchage de l'enduit lorsqu'il recouvre un mortier.

**Principe :** il s'agit d'appliquer l'enduit préparé sur un échantillon ayant 4 faces, tout en changeant l'épaisseur de l'enduit placé sur chaque face, et on enduit 3 faces pour faciliter la manipulation.

### **Matériels utilisés :**

- Un mortier en béton ayant 4 faces (forme de brique)
- Une spatule plate
- Une cuvette de mélange
- Une balance à 0,01 g près

### **Mode opératoire :**

- Peser 350 g de l'échantillon et 386 g d'eau
- Comme avec le plâtre décoratif on ajoute peu à peu l'échantillon prise dans l'eau et jamais l'inverse.
- On enduit la première face du mortier avec le mélange obtenu au moyen d'une spatule avec une épaisseur de 2,5 mm.
- On enduit la seconde face avec une épaisseur de 1,5 mm.
- La troisième face avec une épaisseur de 1 mm.
- Laisser l'échantillon sécher dans la salle et non à l'extérieur.

### **Résultats :**

Tableau 23 : temps de séchage de l'enduit 1

Epaisseur de l'enduit	Temps de séchage
0,5 cm	7 h
1 cm	11 h
1,5 cm	15 h

Le temps de séchage augmente avec l'épaisseur de l'enduit mais cette variation n'est pas linéaire

**c/ Analyses physiques**

*1/ Détermination du poids spécifique :*

Les résultats obtenus sont :

Tableau 24 : poids spécifique de l'enduit 1

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Poids de l'échantillon (g)	60	60
Volume de l'échantillon (cm <sup>3</sup> )	23,2	23,3
Poids spécifique ρ (g/cm <sup>3</sup> )	2,58	2,69
Moyenne ρ (g/cm <sup>3</sup> )	2,63	

*2/ détermination de la surface spécifique Blaine (S)*

Calcul de la masse à prendre :

$$m = 2,63 \times 0,9035$$

m = 2,37g
-----------

Calcul de la surface spécifique Blaine :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec t : 81 s

$$\sqrt{n} = 0,01348 \text{ à la température } \Theta : 22^\circ\text{C}$$

$$S = 22,19 \times \frac{\sqrt{0,354} \times \sqrt{81}}{\rho(0,5)0,01348}$$

S = 6703,25 cm <sup>2</sup> /g
--------------------------------

Le temps de prise est plus grande cela nous fait dire qu'on peut bien utiliser ce produit en tant qu'enduit intérieur puisqu'il sèche vite lorsqu'il est appliqué sur le mur mais on a largement le temps de travailler avec, c'est-à-dire que l'on peut manipuler la pâte dans la cuvette pendant plusieurs heures

### **A-2-1/ PLATRE POUR ENDUIT COMPOSE DE PRODUITS COMMERCIAUX**

Puisque la proportion utilisée précédemment donne les résultats attendus on n'a rien changé mais on a juste remplacé le calcaire par la chaux et on a ajouté de la silice

#### **a/ Préparation de l'échantillon**

Echantillon de 500 g :

**CaSO<sub>4</sub>,1/2H<sub>2</sub>O : 40 % → 200 g ; CaSO<sub>4</sub>,xH<sub>2</sub>O :15 % → 75 g**

**CaSO<sub>4</sub> : 20 % →100 g ; Ca(OH)<sub>2</sub>: 20 % → 100 g**

**Additif : 5 % silice 25 g**

**Aucune charge**

#### **b/ Essais physiques**

On utilise 250 g de l'échantillon avec 275,5 g d'eau pour l'essai.

##### 1/ Détermination du temps de prise

Tableau 25 : temps de prise de l'enduit 2

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Heure de début de confection de la pâte normale	9h06mn température = 22 °C	10h05mn
Heure du début de prise	9h11mn	10h10mn
Heure de la Fin de prise	Après 72 h température = 23 °C	Après 72 h
Durée début de prise	5 mn	5 mn
Durée fin de prise	72 h	72 h

2/ Détermination du temps de séchage :

Pour la conception de la pâte on aura besoin de peser 350 g de l'échantillon et 386 g d'eau.

**Résultats :**

Tableau 26 : Temps de séchage de l'enduit 2

Epaisseur de l'enduit	Temps de séchage
0,5 cm	5 h
1 cm	8 h
1,5 cm	12 h

Le temps de prise est très grand (72 h) par contre sur la surface du mortier, le temps de séchage est de 12 h pour 1,5 cm d'épaisseur. Les résultats ici sont donc meilleurs que dans le premier essai : (72 mn de prise et 15h de séchage pour 1,5 cm d'enduit).

**c/ Analyses physiques**

1/Détermination du poids spécifique :

Tableau 27 : poids spécifique de l'enduit 2

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Poids de l'échantillon (g)	60	60
Volume de l'échantillon (cm <sup>3</sup> )	24,7	24,6
Poids spécifique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,43 g	2,44
Moyenne $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,43	

2/ détermination de la surface spécifique Blaine (S)

Calcul de la masse à prendre :

$$m = \rho \times 0,9035$$

avec  $\rho = 2,43$

$$m = 2,43 \text{ g/cm}^3$$

Calcul de la surface spécifique Blaine :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec  $t : 58\text{s}$

$$\sqrt{n} = 0,01348 \text{ à la température } \Theta = 22 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$S = 22,19 \times \frac{\sqrt{0,354} \times \sqrt{58}}{\rho(0,5) \times 0,01348}$$

$$S = 6139,12 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Le temps de prise est meilleur que celui obtenu avec le calcaire, le mélange préparé peut rester pendant plusieurs heures sans que la pâte ne durcisse. Mais elle se sèche facilement quand on l'applique sur le mur. La surface spécifique Blaine aussi a augmenté, cela veut dire que l'aspect cette variété est supérieure à l'autre.

### **Amélioration de l'aspect**

On a rajouté l'oxyde de Titane aux mélanges de chacun des plâtres B, C, enduit 1 et 2 et on a obtenu la coloration blanche avec les mêmes variables. Seul l'enduit 2 n'a pas eu besoin de cette charge de coloration puisque la chaux commerciale en contient déjà.

### **B/ETUDE COMPARATIVE**

Dans cette partie, on compare les propriétés physiques et mécaniques d'un plâtre fabriqué localement. On a fait les mêmes tests sur un échantillon que l'on a acheté au marché.

Pour tout test on aura besoin d'un kg de plâtre pour tous les essais

#### **a/ Essais physiques**

##### *Détermination du temps de prise*

Pour cela on aura besoin de 250 g de plâtre et de 275,5 g d'eau.

Tableau 28 : Temps de prise du plâtre local

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Heure de début de la confection de la pâte	8h10mn	8h45mn
Heure du début de prise	8h12mn	8h47mn30s
Heure de la Fin de prise	8h23mn	9h00
Durée début de prise	2mn	2mn30s
Durée fin de prise	11mn	12mn 30s

### **b/ Essais mécaniques**

Pour la confection de la pâte on a besoin de 35 0g de plâtre et 386 g d'eau confectionnée dans un moule 4 cm x 4 cm x 16 cm.

**Composition :** plâtre = 380 g      eau = 425 g

Tableau 29 : Résistance mécanique du plâtre local

	<b>7 jours</b>	
Essais à réaliser	charge	résistance
Résistance à la traction par flexion (N)	550	206,25
Résistance à la compression Simple (N)	9000	5,625

### **c/ Analyses physiques du plâtre**

#### 1/Détermination du poids spécifique :

On prend 60 g de l'échantillon pour calculer le poids spécifique.

On a obtenu les résultats suivants :

Tableau 30 : Poids spécifique du plâtre local

Grandeur à mesurer	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>e</sup> essai
Poids de l'échantillon (g)	60	60
Volume de l'échantillon (cm <sup>3</sup> )	22,6	22,5
Poids spécifique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,65	2,66
Moyenne $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,66	

*2/ détermination de la surface spécifique Blaine (S)*

Calcul de la masse à prendre :

$$m = 2,66 \times 0,9035$$

m = 2,40 g
------------

Calcul de la surface spécifique Blaine :

$$S = K \times \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-e)\sqrt{n}}$$

avec

$$t : 140 \text{ s}$$

$$\sqrt{n} = 0,01348 \text{ à la température } \Theta = 22 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$S = 22,19 \times \frac{\sqrt{0,354} \times \sqrt{140}}{\rho(0,5) \times 0,01348}$$

S = 8713,27 cm <sup>2</sup> /g
--------------------------------

Tableau 31 : Tableau récapitulatif des résultats

	<b>Plâtre B</b>	<b>Plâtre C</b>	<b>Plâtre local</b>	<b>Norme NFB 300</b>	<b>Enduit 1</b>	<b>Enduit 2</b>
composition	CaSO <sub>4</sub> ,1/2 H <sub>2</sub> O : 50 % CaSO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O : 25 % CaSO <sub>4</sub> : 25 %	CaSO <sub>4</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O : 50 % CaSO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O : 20 % CaSO <sub>4</sub> : 25 % Silice: 5 %	-	-	CaSO <sub>4</sub> ,1/2H <sub>2</sub> O : 40% CaSO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O :15% CaSO <sub>4</sub> : 20% CaCO <sub>3</sub> : 20% Additif : 5 %	CaSO <sub>4</sub> ,1/2H <sub>2</sub> O : 40 % CaSO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O :15 % CaSO <sub>4</sub> : 20 % Ca(OH) <sub>2</sub> : 20 % Additif : 5 %
Temps de prise (mn)	18mn5	18	11	> 18 mn	73 mn	72 h
Temps de séchage (jours)	2	2	2	-	15h	12 h
Résistance à la compression(MPa)	5	6,25	5,2	≥ 4,0	-	-
Résistance à la flexion(MPa)	1,80	1,62	2,06	≥ 2 ,0	-	-
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	5572,64	6771,78	8713,27	-	6703,25	6139,12
Poids spécifique(g/cm <sup>3</sup> )	2,7	2,35	2,66	-	2,63	2,43

couleurs	blanche	blanche	beige	-	blanche	blanche
Finesse	100 % 80 µm	100 % 80 µm	-	86% < 200 µm	100 % 80 µm	100 % 80 µm
Réaction au cours de l'hydratation	Réaction exothermique					

## DISCUSSION

Pour l'analyse chimique, le gypse 1 comporte plus d'impuretés que le gypse 2, cela est peut-être due à la formation des roches. Mais les deux variétés remplissent les conditions nécessaires pour être exploitées vu que le gypse 1 est pur à 95 % et le gypse 2 pur à 99 %.

Pour le plâtre B et C, le plâtre a largement le temps nécessaire pour se recristalliser (18 mn), mais les résistances à la compression sont encore très faibles (< 2 MPa ) alors que la résistance à la flexion donne déjà une valeur acceptable (> 5 MPa ). L'ajout de la silice a augmenté la résistance à la compression mais il a diminué la surface spécifique Blaine. On remarque que, plus la surface spécifique Blaine est élevée plus le temps de prise est élevé pour le plâtre B (5572,64 cm<sup>2</sup>/g) et C (6771,78 cm<sup>2</sup>/g). La surface spécifique Blaine augmente selon la taille des grains et le poids spécifique. Plus la taille des grains est petite plus la surface spécifique augmente et plus les cristaux mettent du temps pour se recristalliser. Ce qui n'est pas valable pour l'échantillon local, malgré sa grande densité (2,66), et sa finesse (8713,27 cm<sup>2</sup>/g) ses compositions provoque une cristallisation rapide des cristaux ou bien peut-être est-ce à cause des impuretés contenues dans le gypse du départ.

## CONCLUSION

Pour terminer, cette présente étude était effectuée afin d'améliorer la qualité de poudres à plâtre produites à Madagascar afin qu'elle suive la norme.

Premièrement, l'analyse chimique que l'on a effectué sur le gypse nous a permis de savoir que les gypses de Madagascar sont purs à 99 % dans la partie Nord et purs à 94 % dans la partie Sud. Ils remplissent bien les conditions nécessaires en proportion massique pour être utilisés dans la fabrication de la poudre à plâtre.

Le deuxième point est la cuisson du gypse. C'est la partie la plus primordiale au cours de la fabrication. Avec des cuissons non contrôlées il se peut que l'on n'obtienne pas l'hémihydrate  $\beta$ , l'anhydrite soluble et l'anhydrite insoluble. On a travaillé à des températures précises de 150°C, 220°C, 400°C pour optimiser notre rendement.

Notre étude nous a permis de conclure que les compositions de la poudre à plâtre sont obtenues à partir d'une cuisson à 150 °C, 220 °C et de 400 °C. Et on a obtenu les proportions suivantes : pour le plâtre décoratif :  $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$  : 50 % ,  $\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  : 20 % ,  $\text{CaSO}_4$  : 25 % et 5 % d'additif. Pour l'enduit  $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$  : 40 % ,  $\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  : 20 % ,  $\text{CaSO}_4$  : 20 % et 20 % de chaux ou de calcaire. La silice comme additif nous a permis de constater une amélioration de la dureté du matériau. Et a diminué un peu ses caractéristiques physiques, (temps de prise, densité et surface spécifique Blaine).

On a pu alors constater que l'erreur fondamentale des industries artisanales de Madagascar se trouve surtout au niveau de la cuisson qui n'est pas bien contrôlée (fours artisanaux). Et aussi sur la composition du produit fini. Ces points sont maintenant à améliorer.

Ultérieurement on pourrait envisager des études plus approfondies afin d'améliorer la dureté du plâtre en cherchant des additifs plus adéquats et on pourrait alors fabriquer des carreaux de plâtre et des porcelaines.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Michel TRIOLLIER** Hydratation du sulfate de calcium hémihydrate. - université de Grenoble : [s.n.], Janvier 1979.
- 2 Bernard Guilhot** Etude des formes hydratées du sulfate de calcium. - Université de Grenoble : [s.n.], Mai 1970.
- 3** Les gypses de Madagascar. - Ampandrianomby Antananarivo : Archives bibliothèques, 1993.
- 4 P. MARTEAU** Méméto roches et minéraux , Gypse et anhydrite . - Orléans Cedex France : BRGM Service Geologique National, Juin 1993.
- 5** Le Gypse . - Bruxelles - Belgique : Eurogypsum, 2003. - Rue de la presse.
- 6 J. VIGNES** Une vie de plâtre . - [s.l.] : Centre de ressources pédagogique en chimie, janvier 1997.
- 7 Grégoire NOBLE** Du gypse au plâtre, une histoire d'eau . - [s.l.] : Newsletter, Juin 2013.
- 8 Fabien BETENE EBANDA** Etude des propriétés mécaniques et thermiques du plâtre renforcé de fibres végétales tropicales. - Université de Pascal-Clermont : [s.n.], Novembre 2012.
- 9 André LE ROUX et Stéphane ORSETTI** Les réactions sulfatiques. - Laboratoire des ponts et Chassées : [s.n.], Mars 2000.
- 10 Edgar Aléjandro PACHON RODRIGUEZ** Etude de l'influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides . - Université de Lyon : Université Claude Bernard, Mars 1992.
- 11 Equipement Platrière** Information générales sur le plâtre . - Chemin des Trois Villes France : GYPSOTONNE, 2000.
- 12 N DRAGOE** Chim 401 RX Instrumentation et application. - Université Paris Sud : UFR d'Orsay, 1997.
- 13 Pierre GRAVEREAU**, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X sur les poudres . - Université de Bordeaux : [s.n.], 1989.
- 14** Université de Strasbourg [En ligne] // Cours de chimie. - 2002.