

Caractérisation physico-chimique de calcaire, dolomie et de sable siliceux de Madagascar en vue de leur valorisation en élaboration de verre silico-sodocalcique

**J. Y. RAKOTOMALALA^{1*}, Bruno RAZANAMPARANY¹, Laurence RAHARIMALALA¹,
Mihalina RABESIAKA² et Eliharinivo RAJAONARITININA²**

¹ *Université d'Antananarivo, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Minérale,
BP 906 Antananarivo, Madagascar*

² *Université d'Antananarivo, Faculté des Sciences, Laboratoire de Biotechnologie et amélioration des plantes,
BP 906 Antananarivo, Madagascar*

* Correspondance, courriel : rakotomalalajeanyves@mail.com

Résumé

Le but de cette étude est de caractériser les paramètres physico-chimiques de calcaire, de dolomie et de sable siliceux de Madagascar en vue de leur utilisation pour l'élaboration de verre silico-sodocalcique. Des prélèvements des échantillons ont été effectués dans six régions de Madagascar, le premier et le deuxième dans la région de Vakinankaratra, le troisième de Port -Bergé, le quatrième et le cinquième dans des régions d'Ihosa et de Sakaraha et le dernier à Diégo-Suarez. Tous ces échantillons ont été analysés par les méthodes suivantes : pH - métrie, conductimétrie, gravimétrie, colorimétrie, spectrométrie de fluorescence X. Des essais d'élaboration de verre ont été effectués. Les résultats des analyses chimiques montrent que la concentration en CaO est élevée pour les cinq premiers échantillons et les deux premiers échantillons présentent aussi de concentration importante en MgO. Ces valeurs de concentration en CaO et MgO correspondent bien aux proportions nécessaires pour l'élaboration de verre silico-sodocalcique. Les essais d'élaboration de verre en laboratoire ont confirmé le test positif pour les deux premiers échantillons. Le programme de température de cuisson de verre et la composition du mélange vitrifiable sont également déterminés dans cette étude.

Mots-clés : *calcaire, dolomie, Madagascar, caractérisation, verre.*

Abstract

Physical - chemical characterization of calcary, dolomy and siliceous sand of Madagascar with a view to their valorisation in the elaboration of soda-lime glass

The purpose of this study is to characterize the physical-chemical parameters of limestone, dolomite and siliceous sand from Madagascar with a view to their use for the manufacturing of soda-lime glass. Samples were taken from six regions of Madagascar, the first and the second from the Vakinankaratra region, the third from Port -Bergé, the fourth and fifth from Ihosa and Sakaraha regions, and the last from Diégo-Suarez. All these samples were analyzed using the following methods: pH - metry, conductimetry, gravimetry, and colorimetry and X-ray fluorescence spectrometry. Glass development tests were carried out. Results of the chemical analyze show that the concentration of CaO is high for the first five samples and that the first two

samples have a high concentration of MgO as well. These concentration values of CaO and MgO correspond well to the necessary proportions for the manufacturing of soda-lime glass. Tests of glass production made in laboratory confirmed the positive test for the first two samples. The glass firing temperature program and batch composition are also determined in this study.

Keywords : *limestone, dolomite, Madagascar, characterization, glass.*

1. Introduction

Madagascar importe des énormes quantités de produit verrier (emballage, vitre, etc.) chaque année car notre pays n'a plus d'industrie verrière [5]. Alors que les matières premières de fabrication de verre existent dans notre pays. Le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu [1]. Il existe différents types de verres tels que le verre silico-sodocalcique, le verre borosilicate [2], etc. Actuellement, de nombreuses recherches ont été effectuées sur le verre dans le cadre de confinement de déchet nucléaire [3, 9, 21]. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'élaboration de verre silico-sodocalcique. Il est constitué principalement de sable de haute pureté, de soude, de calcaire et la dolomie [4] : le calcaire est essentiellement formé de CaCO_3 avec un taux supérieur à 50 % [4] et le sable est constitué de la silice SiO_2 avec une teneur supérieure à 98 % [17]. Le calcaire et la dolomie jouent les rôles de stabilisant pour l'élaboration de verre silico-sodo-calcique [13, 14]. Le calcaire stabilise la structure de verre afin d'éviter sa dévitrification à l'issue de refroidissement. L'ajout d'oxyde de magnésium dans le verre permet d'améliorer sa durabilité chimique et notamment sa résistance aux agents atmosphériques [15]. La silice est un oxyde formateur de la matrice vitreuse. Selon H. J. SUNG, T. HIROTANI, A. HONYA, R. NODA and M. HORIO, le mélange vitrifiable de verre silico - sodocalcique est constitué de 13,5 % de Na_2O ; 12,1 % de CaO ; 72,1 % SiO_2 ; 0,91 % de K_2O et de 1,38 % de Al_2O_3 [18]. La dolomie, le calcaire et le sable siliceux sont aussi utilisés dans de nombreuses industries et notre pays dispose d'importantes réserves de ces minerais. D'où la nécessité de leur valorisation. L'étude économique (marché, cours mondial, réserves, etc.) et étude technique (composition chimique, composition minéralogique.) sont deux grandes étapes nécessaires pour la valorisation d'un minerai [12]. Cette étude a pour but de déterminer quelques paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité électrique et la composition chimique des échantillons de calcaire, de dolomie et de sable siliceux de Madagascar en vue de contribuer à l'élaboration de verre silico-sodo-calcique. Ce type de verre est les plus utilisés dans le monde car il représente le 90 % des ventes de verres [16].

2. Matériel et méthodes

2-1. Localisation et description des échantillons

Tous les échantillons de roche ont été prélevés à Madagascar. Les deux premiers sont des dolomies d'Ibity Antsirabe Antananarivo ($19^{\circ}52' \text{ S } 47^{\circ}02' \text{ E}$). Le troisième est un calcaire de Port- Bergé ($15^{\circ}34' \text{ S } 47^{\circ}37' \text{ E}$). Le quatrième et le cinquième échantillon provenaient d'Ihoso ($22^{\circ}24'13'' \text{ S } 46^{\circ}28'01'' \text{ E}$) et Sakaraha ($22^{\circ}54'46'' \text{ S } 44^{\circ}32'09'' \text{ E}$). Le dernier échantillon est un sable siliceux de Diégo- Suarez ($12^{\circ}28'01'' \text{ S } 49^{\circ}28'01'' \text{ E}$). Le premier échantillon a été prélevé de la carrière de la société UPRDOM (Usine de Production de Dolomie Malagasy) et le deuxième échantillon a été obtenu d'une société à Madagascar. Les quatre derniers échantillons ont été prélevés de la carrière de chaque localisation. Les photos de ces échantillons sont présentées dans la *Figure 1*.



Echantillon N°1



Echantillon N°2



Echantillon N°3



Echantillon N°4



Echantillon N°5



Echantillon N°6

Figure 1 : *Photos de nos échantillons de calcaire et dolomie*

La **Figure 2** présente la carte de la localisation du calcaire, des dolomies et de sable siliceux de Madagascar [11].

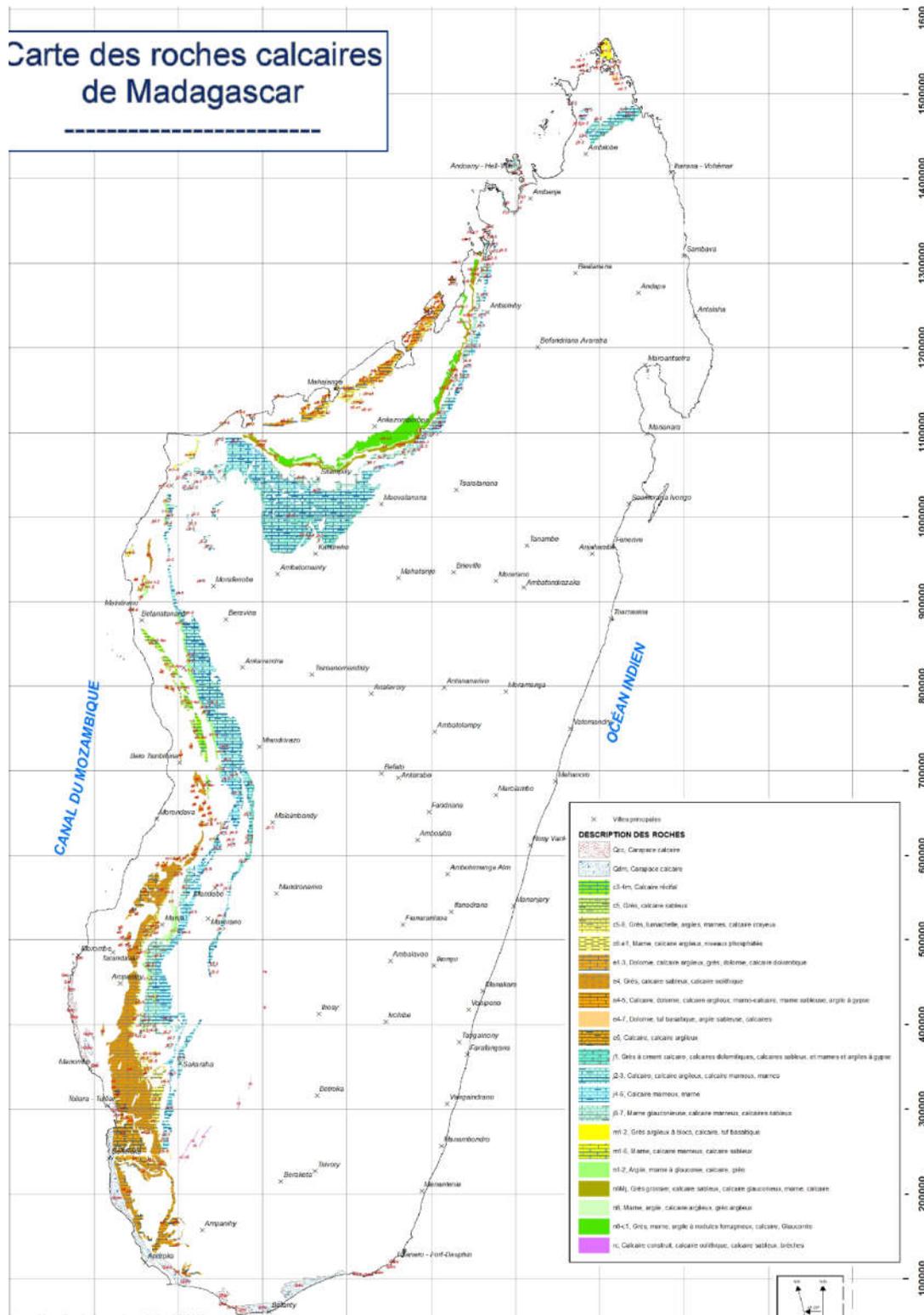


Figure 2 : Carte de roches calcaires et dolomitique et de sable siliceux de Madagascar

2-2. Mesure de pH et conductivité électrique

Les mesures de pH et de conductivité électrique ont été faites dans le laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, Madagascar. Avant toutes mesures, les échantillons ont été broyés et mis en solution [9].

2-3. Composition chimique

Les éléments majeurs tels que l'oxyde de magnésium (MgO), oxyde de calcium (CaO), oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et oxyde de fer (Fe₂O₃) ont été dosés par méthode complexométrique, le dioxyde de silice (SiO₂) par analyse gravimétrique et le dioxyde de titane (TiO₂) par colorimétrie. Tous les dosages ont été précédés de la mise en solution de l'échantillon par fusion alcaline. 5 g d'échantillon broyé et 8g de carbonate double de potassium et de sodium (NaKCO₃) ont été mis dans un creuset de platine, puis porté à 1000 °C dans un four pendant 30 minutes jusqu'à la cessation de dégagement de CO₂. Après refroidissement, le creuset a été plongé dans un bécher de 250 mL contenant 50 mL d'acide chlorhydrique 50 %. La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse expérimentale qui permet de qualifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment [19]. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

2-4. Essais d'élaboration de verre

2-4-1. Préparation de mélange vitrifiable

Les préparations des matières premières nécessaires aux mélanges vitrifiables et la mise en four sont réalisées dans notre laboratoire de chimie minérale. Le mélange vitrifiable est constitué de sable blanc de la région nord de Madagascar, de produit merck de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et de nos échantillons de minerais de calcaire et dolomie. Le four utilisé pour la cuisson a pour caractéristique : température maximale : 1500 °C, capacité : 120L, puissance : 8,8 KW, marque : ISUNI. La concentration en SiO₂ du sable utilisé est de 91,49 %.

2-4-2. Protocole des essais

Le **Tableau** suivant montre les compositions des mélanges vitrifiables des essais.

Tableau 1 : Composition des mélanges vitrifiables

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Composition du mélange vitrifiable	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°1	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°2	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°3	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°4	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°5	- 9g de sable - 2g de Na ₂ O - 1,5g de l'échantillon N°6

Les mélanges vitrifiables sont cuites dans un four. Les températures de cuisson sont programmées selon la courbe suivante.

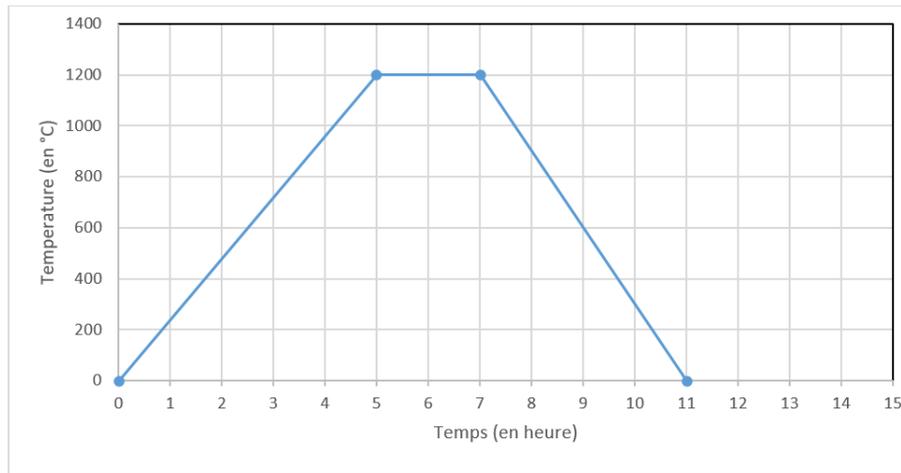


Figure 3 : *Courbe de cuisson de verre*

3. Résultats et discussion

3-1. pH et conductivité électrique

Les mesures du pH et de conductivités électriques des échantillons sont présentées à l'aide du **Tableau 2**.

Tableau 2 : *pH et conductivité électrique des échantillons*

	Echantillon N°1	Echantillon N°2	Echantillon N°3	Echantillon N°4	Echantillon N°5	Echantillon N°6
CE(en μ S)	138	129	1805	1780	1829	27
pH	10.18	9.05	7.59	7.54	7.65	5.14

Les pH de nos échantillons varient de 5,14 à 10,18. Les valeurs de pH des échantillons N°1, N°2, N°3, N°4 et N°5 montrent qu'ils sont basiques. L'échantillon N°6 est acide (pH = 5,14). Les conductivités électriques sont comprises entre 27 μ S et 1829 μ S. La plus grande valeur de la conductivité de l'échantillon N°1 pourrait traduire qu'il est très soluble dans l'eau.

3-2. Composition chimique

3-2-1. Caractérisation par méthodes colorimétrique, gravimétrique et complexométrique :

Le **Tableau 3** suivant présente les compositions chimiques de nos échantillons par méthodes gravimétrique, complexométrique et colorimétrique.

Tableau 3 : *Composition chimique des éléments majeurs en %*

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO
Echantillon N°1	1,35	0,25	0,15	0,08	10,35	39,86
Echantillon N°2	1,27	0,20	0,10	0,07	10,50	42,3
Echantillon N°3	1,12	0,15	0,10	0,06	0,40	37,58
Echantillon N°4	1,70	0,20	0,15	0,07	0,55	37,92
Echantillon N°5	1,60	0,10	0,10	0,10	0,70	38,02
Echantillon N°6	66,70	0,20	3,15	0,20	0,15	0,75

Ces résultats mettent en évidence la présence des éléments chimiques silicium, aluminium, fer, titane, magnésium et calcium dans nos échantillons. Les éléments Si, Al, Fe et Ti sont à l'état de traces. Les échantillons N°1, N°2, N°3, N°4 et N°5 présentent des teneurs en CaO supérieures à 37 %. Ces valeurs sont toutes inférieures à celles des calcaires de Rõngu, Estonia [6] Kolari, Finland [8]. La teneur en CaO de l'échantillon N°6 est très faible. Les concentrations en MgO de l'échantillon N°1 et N°2 sont voisines de 10 % et celles des autres varient de 0,15 à 0,40 %. L'échantillon N°6 est plus riche en SiO₂ par rapport aux autres échantillons. Les échantillons N°1 et N°2 provenant d'Ibity Antsirabe contiennent des taux intéressants en CaO et MgO. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme stabilisant pour l'élaboration de verre silico - sodocalcique.

3-2-2. Caractérisation par spectrométrie de fluorescence X

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X a été effectuée au laboratoire en partenariat avec le laboratoire de chimie minérale. Le spectromètre de fluorescence utilisé est de marque PHILIPS. La source de rayonnement X est un générateur de rayonnement X. Les résultats des analyses par spectrométrie de fluorescence X sont rassemblés dans le **Tableau 4**. Cette technique confirme les résultats trouvés par les méthodes précédentes c'est-à-dire la présence des éléments calcium, magnésium, silice et fer dans nos échantillons. Tous ces éléments sont en accord avec les résultats trouvés par [20]. Elle permet aussi de détecter l'élément radioactif thorium avec une concentration relativement faible. Les éléments phosphore et Hafnium sont détectés dans cette méthode.

Tableau 4 : Compositions chimiques de nos échantillons par spectrométrie de Fluorescence X

	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	Th	U	PAF	TOTAL
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%
Echantillon N°1	0	0	38,787	10,3	0,001	1,46	16,58	1,93	0,004	36	67	41,1	99,87
Echantillon N°2	0	0	44,06	10,111	0,001	7,19	14,79	1,76	0,064	22	42	21,28	99,26
Echantillon N°3	0	0	38,637	0,104	0,001	1,35	16,62	1,93	0,001	38	70	41,2	99,85
Echantillon N°4	0	0	38,872	0,169	0,001	1,29	16,59	1,93	0,001	39	72	19,2	99,69
Echantillon N°5	0	0	38,787	0,001	0,001	1,46	16,58	1,93	0,004	36	67	41,03	99,80
Echantillon N°6	1,3	14,1	0,183	0,338	0,001	51,64	9,96	1,2	3,295	46	84	3	87,8

3-2-3. Essai d'élaboration de verre

Après 6 heures de cuisson, on obtient de verre de couleur jaune dans l'essai 1. L'essai 2 donne le même résultat que le premier. Les essais 3, 4,5 et 6 ne donnent pas de verre. Les **Figures** suivantes présentent les photos des mélanges vitrifiables après cuisson.



Figure 4 : Photos de mélange vitrifiable (sable ; échantillon N°1 ; Na_2CO_3)



Figure 5 : Photo de mélange vitrifiable
(Sable ; échantillon N°2 ; Na_2CO_3)

Figure 6 : Photo de mélange vitrifiable
(Sable ; échantillon N°3 ; Na_2CO_3)



Figure 7 : Photo de mélange vitrifiable
(Sable ; échantillon N°4 ; Na_2CO_3)

Figure 8 : Photo de mélange vitrifiable
(Sable ; échantillon N°5 ; Na_2CO_3)



Figure 9 : Photo de mélange vitrifiable (sable ; échantillon N°6 ; Na_2CO_3)

Les essais avec les échantillons d'Ibity Antsirabe ont donné de verre de couleur brune. La présence de l'élément titane dans le mélange vitrifiable a donné sa couleur.

4. Conclusion

Cette étude a pour objectif de contribuer à la caractérisation physico-chimique de deux minerais carbonatés (calcaire et dolomie) et de sable siliceux de six régions de Madagascar en vue de l'élaboration de verre silico-sodocalcique. Ce travail montre que les deux échantillons de calcaire dolomitique d'Antsirabe ont des taux en CaO (38,78 % pour l'échantillon N°1 et 44,06 % pour l'échantillon N°2) et en MgO (10,3 % pour l'échantillon N°1 et 10,11 % pour l'échantillon N°2) intéressants pour l'élaboration de verre silico-sodocalcique de bonne qualité. Ces résultats constituent des bases de donnée utilisable à la communauté scientifique et aux investisseurs nationaux et internationaux pour le choix précis sur leur prochaine recherche et leur investissement sur les deux minerais carbonatés (le calcaire, le calcaire dolomitique) et le sable siliceux de Madagascar.

Références

- [1] - <http://chimiedrsahar.blogspot.com/2014/08/generalites-sur-les-verres.html>, (juillet 2019)
- [2] - www.verreonline.fr/encyclopedie/doc/fabri1-Pajean.pdf, (juillet 2019)
- [3] - ELISABETH HUSSON, LAURENCE RAHARIMALALA et PAX RAJAONERA, *Afrique science*, 06 (1) (2010) 47 - 57, <http://afriquescience.info>
- [4] - www.geolales.net/posters/calcaire-1.pdf, (janvier 2019)
- [5] - <https://www.trademap.org/Index.aspx> (05/08/2019)
- [6] - CATALDO DE BLASIOA, CLAUDIO CARLETTI, KURT LUNDQVISTB, LOAY SAEEDA, TAPIO WESTERLUNDB and CARL JOHAN FOGELHOLMA, *Computer Aided Chemical Engineering*, 31 (2012) 465 - 469
- [7] - ANA MARIA CORMOS, CALIN CRISTIAN CORMOS, PAUL Ş. AGACHI, *Computer Aided Chemical Engineering*, 24 (2007) 551 - 556
- [8] - CATALDO DE BLASIO, CLAUDIO CARLETTI, LAURI JÄRVINEN, *Computer Aided Chemical Engineering, Tapio Westerlund*, 31 (2012) 465 - 469
- [9] - LUC NOYNAERT, *Revue des Questions Scientifiques*, 184 (2013) 61 - 74
- [10] - GILLES OLIVE, "Chimie des Matériaux", (2008)
- [11] - Direction des Etudes et de la promotion géologiques et minière de Madagascar
- [12] - CLEMENT MIANDRINANDRASANA, "Contribution au développement de l'industrie minérale extractive par la caractérisation physico-chimique approfondie des minerais sablés d'ilménite de Sud-Est de Madagascar (Fort —Dauphin)", Thèse doctorat en Chimie minérale, Université d'Antananarivo, Madagascar, (2010)
- [13] - SOUAD MAHMOUDI and KELTOUMA SAADA LARBI, Etude des propriétés physico - Chimiques d'un verre, type sodocalciques fabriqué par AFRICAVER - Tahir Jijel, mémoire de Master en Mines, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie, (2017)
- [14] - OMAR BENTOUILA, "Etude des verres dopés par des terres rares pour les applications lasers et amplification optique", Thèse de doctorat en ès- Sciences, spécialité : Physique, option : Sciences des matériaux, Université Kasdi- Merbah - Ouargla, Algérie, (2016)
- [15] - M. BOUREZG, Etude géologique et minière de quelques roches industrielles, cas d'application dans le Nord est Algérie", Thèse de doctorat en sciences Géologiques, option géologie minière, Algérie, (2000) 204 p.
- [16] - GILLES OLIVE, "Chimie des Matériaux", (2008)
- [17] - P. MARTEAU, Mémento silice industrielle, BRGM/RP-66167-FR, (mars 2016)
- [18] - H. -J. SUNG, T. HIROTANI, A. HONYA, R. NODA and M. HORIO, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159 (2006) 397 - 400

- [19] - ELISA BORFECCHIA, LORENZO MINO, ELENA GROPPPO, SILVIA BORDIGA and CARLO LABERTI, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 177 (2017) 221 - 284
- [20] - HENRI BAISERIE, "Gites minéraux de Madagascar, Annale géologique de Madagascar", Ed. Imprimerie Nationale, Antananarivo, (1966)
- [21] - JULIEN HIET, "Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides", Thèse de doctorat, spécialité : chimie de Matériaux, Université d'Orléans, France, (2009)