

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

Université Abderrahmane Mira – BEJAIA



FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
Spécialité : Physique des matériaux – Filière : Physique

MEMOIRE DE MASTER

Thème :

*Synthèse et caractérisation des nanoparticules de
carbonate de calcium*

Présenté par :

Mlle BENANI Koukou

Soutenue le : 6 juillet 2022 devant le jury composé de :

NOM et prénom	Etablissement d'affiliation	Qualité
Mr. BENMERAD Belkacem	Professeur (UAMB)	Président
Mr. SOUICI Abdelhafid	Professeur (UAMB)	Examineur
Mr. OUHENIA Salim	Professeur (UAMB)	Rapporteur

Année universitaire 2021 – 2022

REMERCIEMENTS.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX.....	V
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : Généralités.....	2
1.1 BIOMINERALISATION.....	2
1.1.1 Définition.....	2
1.1.2 biominéralisation induite ou contrôlée.....	2
1.1.2.1 Biominéralisation induite.....	2
1.1.2.2 Biominéralisation contrôlée.....	3
1.1.3 Diversité des types de biominéraux.....	4
1.1.4 Processus de formation de biominéraux	5
1.1.4.1 La saturation.....	5
1.1.4.2 Nucléation.....	5
1.1.4.2.1 Nucléation homogène	6
1.1.4.2.2 Nucléation hétérogène	7
1.1.4.3 La croissance du germe	8
1.1.4.4 Cessation de croissance.....	8
1.2 CARBONATE DE CALCIUM	8
1.2.1 Définition.	8
1.2.2 Composition du Carbonate de Calcium	9
1.2.3 polymorphismes de CaCO ₃	9
1.2.2.1 La calcite.....	10
1.2.2.2 L'aragonite.....	11
1.2.2.3 La vatérite.....	12
1.2.4 Le carbonate de calcium amorphe (CCA)	13
1.2.5 Procédé de synthèse.....	13
1.2.6 Utilisation du carbonate de calcium.....	14
1.2.6.1 Biomédical.....	14
1.2.6.2 Construction et bâtiment.....	14
1.2.6.3 Environnement	15

1.2.6.4	Agriculture.....	15
	BIBLIOGRAPHIE.....	16
	CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTERISATION.....	17
2.1	INTRODUCTION.....	17
2.2	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	17
2.2.2	Historique.....	17
2.2.3	NATURE DES RAYONS X.....	17
2.2.4	Production des rayons X.....	18
2.2.5	Principe et condition de diffraction des rayons X.....	20
2.2.6	Diffraction des rayons X sur poudres.....	21
2.2.6.1	Description du montage.....	22
2.2.6.2	Origine des profils de raies.....	23
2.2.6.3	Origine de la fonction $g(x)$	23
2.2.6.4	Origine de la fonction $f(x)$	24
2.2.7	Méthode d'affinement de Rietveld.	24
2.2.8	Modélisation des paramètres.....	25
2.2.8.1	Modélisation de la forme des raies.....	25
2.2.8.2	Fond continu.....	25
2.2.8.3	Fonction PSF.....	25
2.2.8.4	Facteur de structure.....	26
2.2.8.5	Facteurs d'accord utilisés dans les méthodes d'affinements.....	27
2.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMATION DE FOURNIER (IR-TF)	28
2.3.1	Rayonnement infrarouge.....	28
2.3.2	Principe et instrumentation.....	29
2.3.3	Étude des vibrations des molécules.....	29
2.3.3.1	Modèle diatomique A-B.....	30
2.3.3.1.1	Modèle classique.....	30
2.3.3.1.2	Modèle quantique.....	30
2.3.3.2	Molécule polyatomique	30
	BIBLIOGRAPHIE.....	32
	CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	33
3.1	INTRODUCTION.....	33

3.2	L'ACIDE OLEIQUE.....	33
3.3	MATERIELS ET METHODES UTILISEES POUR LA SYNTHESE.....	34
3.4	PREPARATIONS DES PRECURSEURS.....	34
3.4.1	Sans additif.....	34
3.4.2	Avec additif.....	35
3.4.2.1	Première concentration(100 ml).....	35
3.4.2.2	Deuxième concentration(200 ml)	35
3.5	CARACTERISATIONS.....	35
3.5.1	Diffractions des rayons X (DRX)	35
3.5.2	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR)	36
3.5.3	Résultats.....	37
	EFFET A 80 °C DU PROCEDE SUR LA CROISSANCES DES POLYMORPHES DE CAO3.....	38
3.6	RESULTATS DIFFRACTION DES RAYONS X.....	38
3.6.1	Sans additif.....	38
3.6.2	Avec additif.....	39
3.6.2.1	Première concentration (100ul)	39
3.6.2.2	Deuxième concentration (200ul)	40
3.7	SPECTROSCOPIE FT-IR.....	42
	EFFET A 50 °C DE SYNTHESE DES POLYMORPHES DE CARBONATE DE CALCIUM.....	46
3.8	RESULTATS DIFFRACTION DES RAYONS X.....	47
3.8.1	Sans additif.....	47
3.8.2	Avec additif.....	47
3.8.2.1	Première concentration (100 ul).....	47
3.8.2.2	Deuxième concentration (200 ul)	48
3.9	SPECTROSCOPIE FT-IR.....	51
	EFFET A 30 °C DU PROCEDE DE SYNTHESE DES POLYMORPHES DE CACO3.....	54
3.10	RESULTATS DIFFRACTION DES RAYONS X.....	55
3.10.1	Sans additif.....	55
3.10.2	Avec additif.....	55
3.10.2.1	Première concentration (100ul).....	55
3.10.2.2	Deuxième concentration (200ul)	56
3.11	SPECTROSCOPIE FT-IR.....	59

3.12	DISCUSSIONS.....	62
3.12.1	Effets à 80 °C.....	62
3.12.2	Effets à 50°C.....	63
3.12.3	Effets à 30 °C.....	63
3.13	CONCLUSION.....	64
	BIBLIOGRAPHIES.....	65
	Conclusion générale.....	66

À la mémoire de mon père

Remerciement

*Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à Mr **ouhnia Salim** pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je le remercie son implication son soutiens et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Merci à Mr **Benmerad Belkacem** et Mr **Souici Abdelhafidh** d'avoir accepté d'évaluer mon travail au sein du jury de soutenance.*

Je remercie ma famille spécialement ma mère pour son soutien, mes frères et sœurs pour leurs encouragement et à mes amies en particulier Lynda et Kahina et à mon cousin Toufik de m'avoir soutenue dans ce travail et tout le long de mon cursus universitaire.

Je tiens également à remercier aussi mes tous mes collègues et camarades de promotion pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Liste des figures

I.1	Exemples de biominéralisations induites	3
I.2	Exemples de biominéralisations contrôlées.....	4
I.3	Énergie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe.....	6
I.4	Illustration de naissance d'un germe sur un substrat.....	7
I.5	Illustration d'un cristal de carbonate de calcium : phase calcite.....	8
I.6	Représentations molécule et ionique du Carbonate de Calcium.....	9
I.7	Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base et Image MET de grains de calcite.....	10
I.8	Projection de la structure cristallographie de l'aragonite sur le plan de base.....	11
I.9	Images MEB de particules lentilles de vaterite.....	12
I.10	Projection de la structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base.....	12
II.1	Situation des rayons X par rapport aux autres ondes électromagnétiques.....	17
II.2	Schématisation et illustration du tube à cathode chaude.....	18
II.3	Schéma simplifié du rayonnement synchrotron.....	19
II.4	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.....	19
II.5	Schéma diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.....	20
II.6	Schéma représentatif des deux montages de la technique de Bragg-Brentano.....	21
II.7	Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	27
II.8	Une molécule diatomique représente l'oscillateur.....	28
III.1	Structure de la molécule de l'acide oléique.....	31
III.2	Solution (CaCl ₂) à 0.1M.....	32
III.3	Solution (Na ₂ CO ₃) à 0.1M.....	32
III.4	Centrifugeuse Nuve NF 1200.....	33
III.5	Diffractomètre Miniflex Rigaku.....	34
III.6	Spectromètre L160000A de la marque Perkin Elmer.....	35

III.7	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 80°C.....	37
III.8	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de L'échantillon avec 100 µl d'acide oléique à 80°C	38
III.9	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 µl d'acide oléique à 80°C.....	39
III.10	Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase aragonite et calcite à 80°C.....	40
III.11	Variation de la taille moyenne de la phases aragonite dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique à 80°C.....	41
III.12	Spectre FT-IF de l'acide oléique.....	42
III.13	Spectre FT-IR de l'échantillon sans additif à 80°C.....	42
III.14	Spectre FT-IR de l'échantillon avec 100 µl d'additif (a) et avec 200 µl d'additif (b) à 80°C.....	43
III.15	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 50°C.....	44
III.16	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 100 µl d'acide oléique à 50°C.....	47
III.17	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 µl d'acide oléique à 50°C.....	48
III.18	Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase aragonite et calcite à 50°C.....	49
III.19	Variation de la taille moyenne des phases coéxistantes dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique a 50°.....	50
III.20	Spectre FT-IR de l'échantillon sans additif à 50°C.....	50
III.21	Spectre FT-IR de l'échantillon avec 100 ml d'additif (a) et a 200 ml d'additif (b) à 50°C.....	51
III.22	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 30°C.....	54
III.23	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 100 µl d'acide oléique à 30°C.....	55
III.24	Diffractionogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 µl d'acide oléique à 30°C.....	56
III.25	Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase aragonite et calcite a 30°C.....	57

III.26	Variation de la taille moyenne des phases coéxistantes dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique à 30°C.....	57
III.27	Spectre FT-IR de l'échantillon sans additif à 30°C.....	58
III.28	Spectre FT-IR de l'échantillon avec 100 ml d'additif (a) et a 200 ml d'additif (b) à 30°C.....	59

Liste des tableaux

I.1	Caractéristiques des polymorphes de $CaCO_3$	9
II.1	Fonctions utilisées pour la méthode de Rietveld	24
III.1	Tableau récapitulatif des résultats à 80 °C.....	40
III.2	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique.....	43
III.3	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes	44
III.4	Tableau récapitulatif des résultats à 50°C.....	49
III.5	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique.....	51
III.6	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon avec acide oléique.....	52
III.7	Tableau récapitulatif des résultats 30°C.....	57
III.8	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique.....	59
III.9	Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon avec acide oléique.....	60

Introduction générale

Depuis l'ère géologique, un grand nombre de matériaux performants ont été synthétisés dans la nature. En effet, certains organismes ont acquis la capacité d'imiter la structure minérale en transformant les ions minéraux présents dans leur environnement en présence d'une matrice organique. Ce mécanisme, appelé biominéralisation, est à l'origine de la formation de la plupart des minéraux, plus précisément des biominéraux. Ce processus a attiré l'attention des chercheurs qui cherchent à mieux comprendre les processus et les voies spécifiques utilisés par les organismes, les propriétés physiques supérieures et la complexité les amenant à améliorer le développement de nouveaux matériaux aux propriétés similaires. Le biominéral clé pour cette recherche est le carbonate de calcium, de formule chimique CaCO_3 . Ce matériau remplit notre croûte et il cristallise en trois formes : calcite, aragonite et vaterite.

Les trois phases ont des structures cristallines différentes, ce qui signifie évidemment que leurs propriétés chimiques sont différentes. Le carbonate de calcium, également appelé calcaire, est le principal constituant des coquilles d'œufs et des mollusques. Ces organismes vivants utilisent des molécules organiques et parviennent à produire du carbonate de calcium : c'est ce qu'on appelle la biominéralisation.

La technologie ayant évolué depuis le XXe siècle, de nombreux procédés de synthèse ont été utilisés pour former ce matériau, permettant de synthétiser des particules sous forme cristalline.

Le but de ce travail est de comprendre l'effet de l'acide oléique sur la précipitation des carbonates calcium.

Le premier chapitre présentera principalement la composition, les phases de cristallisation du carbonate de calcium et ses domaines d'application. Puis, au chapitre deux, nous allons décrire les techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation des échantillons, notamment la diffraction des rayons X (DRX) dotée de l'analyse quantitative de Rietveld implémenté du programme MAUD, ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

Nous passons ensuite à la partie expérimentale où nous présentons la méthode utilisée et les résultats obtenus lors de la synthèse du carbonate de calcium en présence et en l'absence d'additifs qui est l'acide oléique.

Nous quantifierons les diagrammes de diffraction des rayons X en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel MAUD pour comprendre l'influence des molécules organiques.

Enfin, nous tirons des conclusions générales sur les effets observés et faisons quelques remarques pour approfondir les recherches menées dans ce travail.

Chapitre 1 : Généralités

1.1 Biominéralisation

1.1.1 Définitions

La biominéralisation désigne l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pour la production des minéraux ; tel que les dents ou les os dans le corps humain, par des organismes vivants qu'ils soient procaryotes¹ ou eucaryote². Ce processus se fait par un organisme vivant en utilisant des molécules organiques produites conformément à son code génétique.

On peut distinguer deux types de processus de minéralisation par les organismes vivants : la biominéralisation induite et la biominéralisation contrôlée.

1.1.2 Biominéralisation induite ou contrôlée

La distinction entre la biominéralisation induite et la biominéralisation contrôlée a été introduite afin de remplacer celle qui opposait les biominéralisations dites « squelettiques » aux biominéralisations « non squelettiques » [1]. Ce nouveau regard a permis à la biominéralisation d'être abordée sous l'angle des processus physiologiques et moléculaires se produisant au sein de l'organisme, et non plus en termes de structures minéralisées.

1.1.2.1 Biominéralisation induite

La biominéralisation biologiquement induite est « la précipitation fortuite d'un minéral inorganique résultant de l'interaction entre le métabolisme d'un organisme et son environnement » [2].

Ce procédé de minéralisation est issu de l'interaction entre l'activité biologique et son environnement. Autrement dit, ces biominéraux se forment dans un espace ouvert pouvant être en contact avec l'organisme lui-même. La biominéralisation induite n'entraîne aucun surcoût énergétique pour la cellule, et le biominéral formé (de structure identique ou similaire de celle du cristal formé de façon abiotique) dépendra des conditions environnementales dans lesquelles se trouve l'organisme concerné [3]. Ce type de biominéralisation est le plus ancien, est apparu

¹ Bactéries

² Animaux, végétaux, etc.

très tôt (archéen inférieur, il y a 3,5 milliards d'années) avec l'apparition des stromatolites³ formés par les eubactéries⁴ [3].

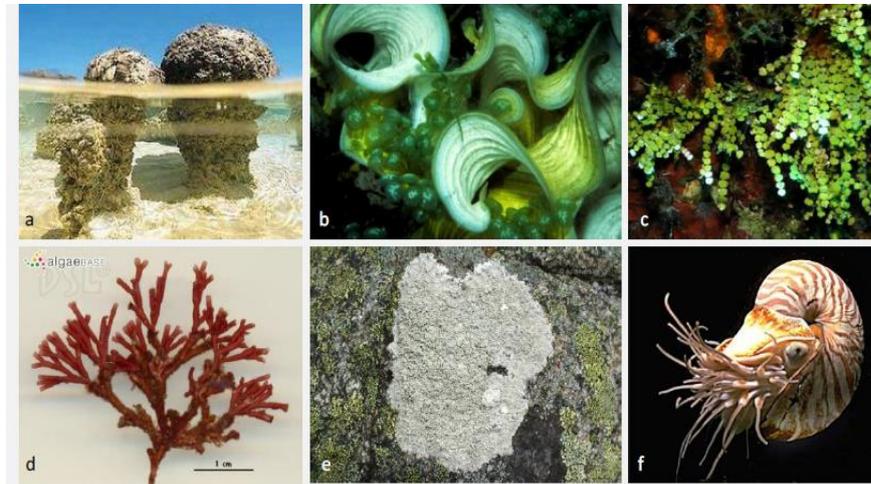


Figure I.1. Exemples de biominéralisations induites.

La biominéralisation induite est apparue très tôt au cours de l'histoire de la vie avec le développement des stromatolites (a). Elle se rencontre aussi chez les "algues", comme les algues brunes du genre *Padina* (b) figure I.1, les algues vertes du genre *Halimeda* (c) figure I.1 ou l'algue rouge *Galaxaura oblongata* (d) figure I.1, les lichens, tel *Pertusaria corallina* (e) figure I.1 mais également chez certains mollusques, comme par exemple le cas du bec du nautilus (f) figure I.1 [1]

1.1.2.2 Biominéralisation contrôlée

La biominéralisation biologiquement contrôlée est un « processus hautement contrôlé permettant l'élaboration de matériaux tels que les os, les coquilles ou les dents, présentant des fonctions biologiques ainsi que des structures bien spécifiques [1]. Ces biomatériaux, se distinguent de par leurs propriétés cristalochimiques spécifiques à une espèce, est reproductibles » [2].

Dans cette catégorie, la minéralisation nécessite l'intervention des gènes de l'organisme vivant qui contrôlent tous les processus responsables de la fabrication ce qui engendre un coût métabolique, et aussi le contrôle de la production du biominéral.

³ Structure laminaire souvent constituée de calcaire qui se développe en milieu aquatique peu profond.

⁴ Composés essentiellement de protéines, lipides, etc.

La minéralisation se fait sous la gouverne d'une matrice organique utilisée comme modèle permettant de créer un espace où la minéralisation va se produire tout en ajustant sa structure, texture et forme [4]. Cette matrice organique dirige le processus de nucléation, contrôle l'arrêt de croissance des cristaux, pour ensuite être incorporée dans la structure biominéralisée.

Les biominéralisations contrôlées ont une apparition plus récente par rapport aux biominéralisations induites, leur apparition constitue par ailleurs un des meilleurs indicateurs de l'explosion cambrienne de la vie. De nombreuses structures au sein de nombreux phylums illustrent ainsi ce type de biominéralisation : les squelettes des vertébrés, les dents, les spicules d'oursins ...etc.

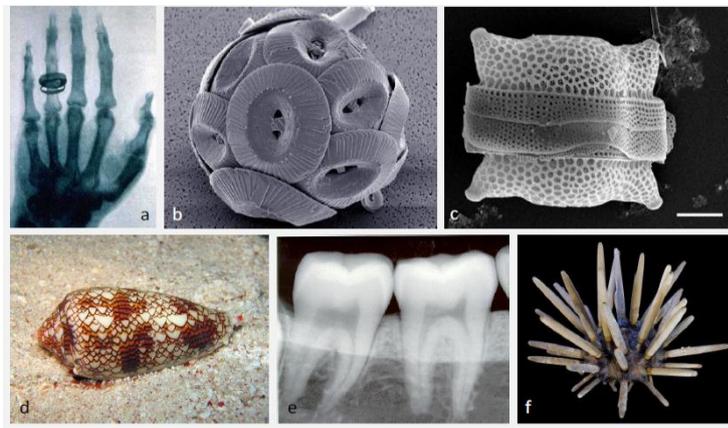


Figure I.2. Exemples de biominéralisations contrôlées.

De nombreuses structures au sein de nombreux phylums illustrent les phénomènes de biominéralisations contrôlées : les squelettes des vertébrés (a) Figure I.2, les coccolithes des coccolithophoridés (b) figurent I.2, la frustule des diatomées (c) figure I.2, les coquilles des mollusques (d) Figure I.2, les dents (e) Figure I.2 ou encore les spicules d'oursins (f) Figure I.2 [1].

1.1.3 Diversité des types de biominéraux

Selon la définition de Stephen Mann en 2001, « les biominéraux sont les produits issus de captage sélectif d'éléments dans l'environnement et de leur incorporation sous contrôle biologique au sein de structures fonctionnelles » [2].

Dans leur ouvrage *On Biomineralization*, H. A. Lowenstern and S. Weiner répertorient 62 biominéraux répartis dans 55 phylums⁵ différents [3]. Cette diversité s'explique en partie par l'abondance des ions minéraux disponibles et intégrés au sein des structures biominéralisées. En effet, parmi la vingtaine d'éléments essentiels aux organismes vivants, l'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O), le magnésium (Mg), le silicium (Si), le phosphore (P), le soufre (S), le calcium (Ca), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) sont des constituants fréquents de ces différents biominéraux.

Parmi les biominéraux qu'on peut trouver, les biominéraux carbonatés (Carbonates de Calcium), les biominéraux phosphatés (Phosphates de Calcium), les biominéraux siliceux (Silice) et les biominéraux composés d'oxydes de fer, sont les plus abondants. On peut trouver aussi des sulfates (gypse), les chlorures (atacamite), etc.

1.1.4 Processus de formation de biominéraux

Au sein d'un organisme vivant, la formation du biominéral passe par quatre étapes :

1.1.4.1 La saturation

On définit la solubilité comme étant la quantité maximale de solide (ou soluté) capable de se dissoudre dans un solvant donné pour former une solution homogène, elle n'a lieu que si les liaisons solvant-solvant et soluté-soluté peuvent être remplacées par des liaisons soluté-solvant.

Lorsque la limite de solubilité est dépassée, on parle alors d'une solution saturée, cette étape primordiale consiste à former un espace fermé comportant des barrières pour éviter la diffusion des ions. C'est l'un des mécanismes essentiels de contrôle de la minéralisation en général afin de contrôler la composition chimique de la solution en question, source des ions qui vont participer à la formation du biominéral.

1.1.4.2 Nucléation

Après la sursaturation, les germes commencent à apparaître qui ne sont rien d'autre que des agrégats⁶ minéraux. Le contrôle peut être indirect dans le sens où les molécules en solution peuvent spécifiquement inhiber la formation de noyaux naissants d'une phase minérale, et ce faisant, laisser une autre se former, le contrôle peut aussi être direct dans le cas où la nucléation

⁵ Souche d'où est issue une série généalogique

⁶ Assemblage hétérogène de substances ou d'éléments qui adhèrent solidement entre eux.

se fait sur une surface solide qui est plus efficace que la nucléation en solution du fait que les ions forment un amas stable (*noyau critique*) lorsqu'ils sont restreints par une surface solide (matrice organique préformée).

On distingue deux types de nucléations :

1.1.4.2.1 Nucléation homogène :

Ce type de nucléation n'apparaît que si la solution en sursaturation est pure et ne contient aucune impureté (grains non dissous, poussière, bulles de gaz, etc.), autrement dit, qu'il n'y ait aucun facteur extérieur pouvant varier le facteur cinétique et la tension interfaciale germe solution.

L'énergie totale du germe sera égale à :

$$\Delta G = -nk_B(\ln \beta) + \sum_i S_i \gamma_i \quad (1.1)$$

n : Nombre de particules constituant le germe.

β : Sursaturation (état d'équilibre d'une solution contenant une quantité de substance dissoute supérieur à la saturation).

S_i : Aire du germe.

T : Température (K)

K_B : Constante de Boltzmann.

γ_i : Énergie interfaciale pour chaque particule du germe.

En supposant le germe parfaitement sphérique de rayon r et formé de particules (atomes et/ou molécules) de volume (Hypothèse de Gibbs), en remplaçant l'énergie inter-faciale par une énergie totale du germe on obtient la relation suivante [10] :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} k_B(\ln \beta) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.2)$$

γ : Énergie libre de la surface spécifique de l'interface critique du germe

Pour que le germe soit thermodynamiquement stable, il doit minimiser son énergie. Pour calculer le minima de cette énergie on calcule la dérivée $\partial \Delta G / \partial r$ et on la pose égale à 0 afin de trouver r^* , le rayon(critique) de stabilité du germe et on obtient :

$$r^* = \frac{2\Omega_v}{k_B T \ln \beta} \quad (1.3)$$

La Figure I.3 représente la courbe de l'énergie d'activation en fonction du rayon du germe avec illustration du rayon critique :

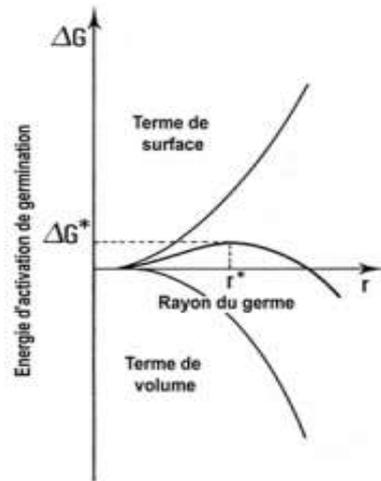


Figure I.3 – Énergie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe [4]

1.1.4.2 Nucléation hétérogène

Contrairement à la nucléation homogène, les germes dans la nucléation hétérogène naissent sur des substrats (parois, catalyseur, adsorbât...etc.) avec un angle de contact variant de 0 à π comme schématisé dans la figure ci-dessous

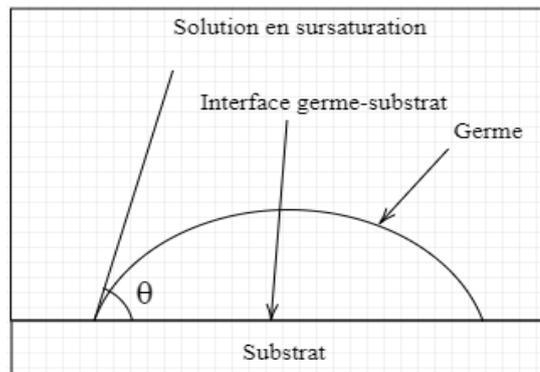


Figure I.4 – Illustration de naissance d'un germe sur un substrat [4].

Ainsi la surface du germe S_g est donnée par la relation :

$$S_g = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \quad (1.4)$$

Et la surface de contact germe-substrat S_c est donnée par :

$$S_c = 2\pi r^2 \sin^2 \theta \quad (1.5)$$

L'énergie libre nécessaire à la formation d'un germe de rayon critique r^* , sera donc un produit d'une fonction Φ dépendant de l'angle θ , et de l'énergie libre critique de la nucléation homogène [9] :

$$\varphi \Delta G_{\text{homogène}}(r^*) = \Delta G_{\text{hétérogène}}(r^*) \quad (1.6)$$

Avec : $\varphi = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$

1.1.4.3 La croissance du germe

La croissance des cristaux s'effectue par le dépôt des atomes ou molécules sur la surface du germe, et c'est à ce moment-là que le germe commence à croître et sa morphologie est déterminée par sa vitesse de croissance. En effet, cette étape est l'un des principaux processus influençant la distribution de taille des cristaux, leurs morphologies et leurs puretés.

1.1.4.4 Cessation de croissance

Cette cessation est souvent orchestrée par des molécules organiques qui empêchent les ions et les molécules de venir se déposer sur la surface du cristal.

L'arrêt de croissance peut aussi résulter du fait que le cristal rencontre un obstacle comme un autre cristal ou une fois que l'espace délimité dans l'organisme soit complètement rempli ou parce que les constituants sont épuisés dans la solution.

1.2 Carbonate de Calcium

1.2.1 Définition

C'est un composé non toxique d'ions de carbonate (CO_3^{2-}) et d'ions de calcium (Ca^{2+}). Il compose la plupart des coquilles des animaux marins (escargot, corail, etc.). Il est présent naturellement dans du calcaire, la craie, le marbre ... etc. On le trouve généralement dans deux phases ; la calcite et l'aragonite.



Figure I.5 - illustration d'un cristal de carbonate de calcium

1.2.2 Composition du carbonate de calcium

Le Carbonate de Calcium (CaCO_3) est composé de trois éléments naturels d'une importance particulière pour toutes les matières organiques et inorganiques sur notre planète :

- ✚ Carbone (^{12}C) : Naturellement, solide dont la structure cristalline principalement hexagonale.
- ✚ Oxygène (^{16}O) : Naturellement gazeux dont la structure cristalline principalement cubique.
- ✚ Calcium (^{40}Ca) : Naturellement solide dont la structure cristalline principalement cubique faces centrées.

Ces éléments ont leur origine à partir de la nucléosynthèse stellaire à l'intérieur d'étoiles géantes Sachant bien que le CaCO_3 est un matériau inorganique fait à base d'anions de carbonate (CO_3^{2-}) de cations de calcium (Ca^{2+}), la forme ionique et moléculaire sont représentés sur la figure au-dessous

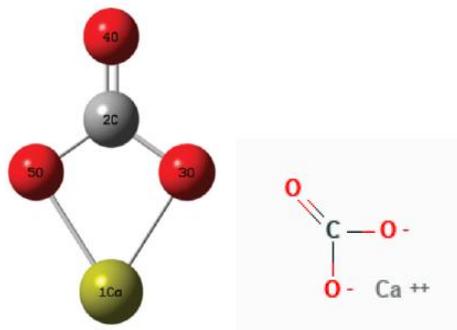


Figure I.6 – Représentation moléculaire et ionique du Carbonate de Calcium.

1.2.3 Polymorphisme de CaCO_3

Le Carbonate de Calcium est un composé polymorphe, il se manifeste généralement sous trois formes : la calcite, la vaterite et l'aragonite. La calcite étant la forme la plus stable thermodynamiquement et la phase la plus dominante dans la nature. Ces polymorphes ont la même composition chimique avec une structure cristalline différente. On les retrouve chez certain micro-organisme à l'état naturel et dans certaines roches, mais on peut aussi les obtenir par synthèse, chacune en fonction des conditions expérimentales du milieu réactionnel.

Tableau I-1 : Caractéristiques des polymorphes de $CaCO_3$ [6]

Mineral (formule)	Système cristallin (Groupe d'espace)	Densité [g/cm ³]	solubilité [-logK _{sp}]
Calcite($CaCO_3$)	Trigonal($R\bar{3}c$)	2.71	8.48
Aragonite ($CaCO_3$)	Orthorhombique ($Pmcn$)	2.93	8.34
Vatérite ($CaCO_3$)	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	2.54	7.91
Monohydrocalcite ($CaCO_3 \cdot H_2O$)	Trigonal ($P3_121$)	2.43	7.60
Ikaite ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$)	Monoclinique ($C2/c$)	1.77	7.12

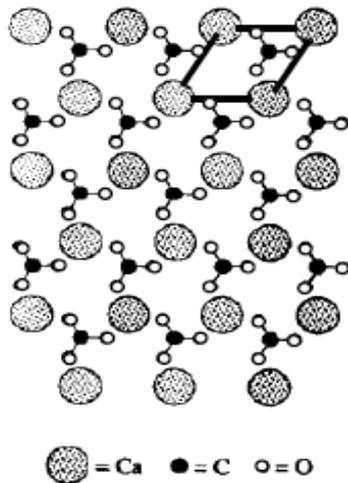
Les polymorphes du carbonate de calcium ainsi sont :

1.2.3.1 La calcite

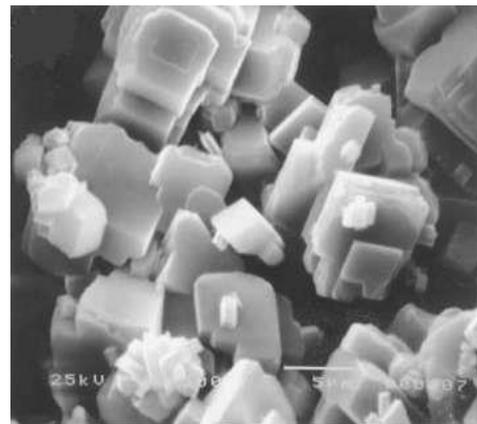
La calcite est le polymorphe thermodynamiquement stable du carbonate de calcium ; on peut le trouver sous de nombreuses formes dans la nature. C'est dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique qu'elle cristallise (groupe d'espace $R\bar{3}c$) et ses paramètres cristallographiques sont $a=5.001 \text{ \AA}$ et $c=17.067 \text{ \AA}$.

La figure I-7 représente la structure cristallographique de la calcite, constituée de plans d'ions de calcium qui sont perpendiculaires à l'axe c . L'écart entre le plan des uns des autres est de 3.028 \AA et les ions de Ca^{2+} y sont déposés en triangles équilatéraux à une distance de 4.96 \AA des uns des autres. Les plans de calcium sont séparés par un plan d'ion de carbonate à distance égale. De ce fait, les ions de Ca^{2+} sont entourés de six oxygènes chacun.

Les mailles en gras sur la figure I.7 représenté les mailles élémentaires qui contiennent deux motifs $CaCO_3$. Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboèdre presque cubique.



(a) Projection cristallographique de la calcite



(b) Image MET de grains de calcite

Figure I.7 : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base et Image MET de grains de la calcite [7].

1.2.3.2 L'aragonite

C'est une forme métastable du carbonate de calcium et c'est le composant principal des coquilles de nombreux êtres vivants. Son nom dérive de l'endroit où il a été découvert dit Aragon à Molina au nord de l'Espagne en 1797. Cette phase apparaît souvent quand la solution en sursaturation contient des ions de Mg^{2+} avec un ratio $Mg/Ca > 4$ (cas de l'eau de mer). L'aragonite cristallise sous forme d'un orthorhombique (groupe d'espace Pmcn) [7] et contient 4 motifs pour chaque maille ; ses paramètres de maille sont $a= 4.94 \text{ \AA}$, $b=7.94 \text{ \AA}$ et $c = 5.72 \text{ \AA}$. L'aragonite n'est thermodynamiquement stable qu'à haute température et pression, se transforme en calcite en conditions ambiantes et ce changement de phase peut prendre jusqu'à des dizaines de millions d'années.

La figure I-8 représente la structure cristallographique de l'aragonite, elle est constituée d'un empilement de plans de calcium disposé en triangles équilatéraux. Mais à la différence de la calcite, les plans de calcium sont séparés par deux plans d'ions de carbonate, de ce fait chaque ion est entouré de neuf anions d'oxygène. Ses cristaux ont généralement un aspect de bouquet d'aiguille.

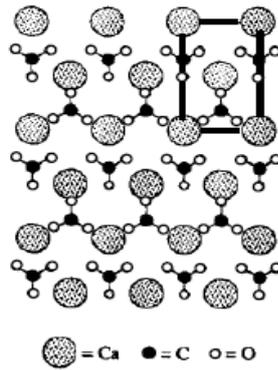


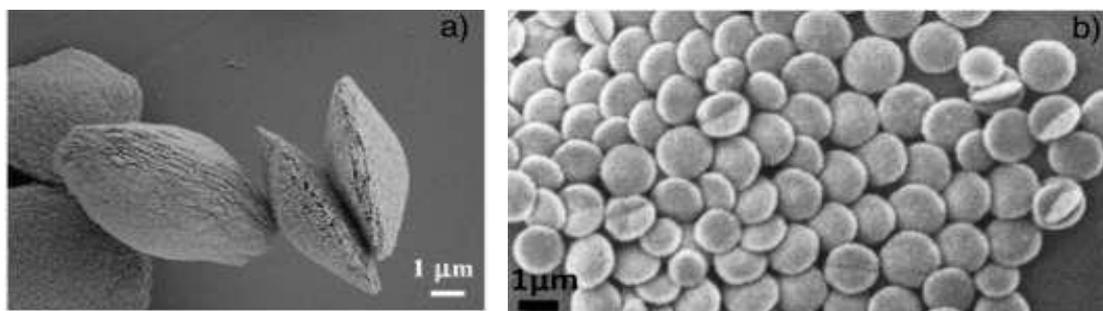
Figure I-8 : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base [7].

1.2.3.3 La vatérite

Son nom est lié au chimiste et minéralogiste allemand Heinrich Vater (1859 – 1930) qui l'a découverte. Cette phase, contrairement la calcite, apparaît très rarement dans les milieux naturels, étant très instable exposée à l'eau et elle est très difficile à obtenir en précipitation *in vitro* en raison de sa grande instabilité thermodynamique qui nécessite des conditions sévères et un appareillage avancé. On trouve toutefois de la vatérite dans des coquilles d'escargots.

La vatérite cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace ($P 6_3/mmc$)). Elle apparaît en très petite quantité en début de vie dans quelques organismes vivants (coquilles d'escargots et nombre de mollusques), puis elle se transforme en calcite avec le temps sauf en présence d'impuretés ; ses paramètres de maille sont $a=4.12 \text{ \AA}$ et $c=8.556 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique est représentée sur la figure I-3 ou la maille élémentaire est représenté en gras. Les groupements de carbonate sont parallèlement alignés à l'axe c. ses cristaux se présente sous forme d'aiguilles ou de lentilles.

La Figure I.9 représente un exemple de structure de la vatérite :



(a) en forme de lentilles

(b) en forme plate

Figure I.9 – image MEB de particules lentilles de vatérite [8]

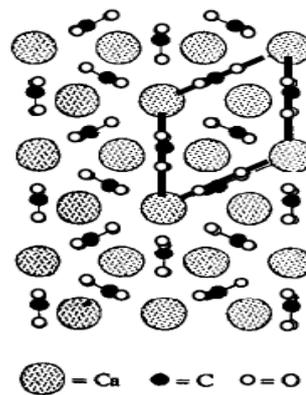


Figure I.10 : Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base [7].

1.2.6 *Le carbonate de calcium amorphe (CCA)*

Le carbonate de calcium amorphe ou CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de CaCO_3 ; il est isotrope à la lumière polarisée et son diffractogramme de rayons X présente un halo diffus. Cependant, le CCA est caractérisé par un ordre à courte distance. Le carbonate de calcium amorphe est difficile à stabiliser dans les conditions normales de température et de pression. Pourtant, il est assez commun à l'état naturel et semble jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes de biominéralisation de certains organismes marins et de certaines plantes. Précurseur de la formation de phases plus stables (aragonite, calcite) [7], c'est également la forme sous laquelle le CaCO_3 est stocké temporairement dans les organismes. Ainsi, il est mobilisable à tout moment, par exemple lors des mues de certains crustacés, qui nécessitent de grandes réserves de carbonate de calcium [7]. Levi-Kalishman et coll. [2002] ont montré qu'il n'existe pas « un » carbonate de calcium amorphe, mais plusieurs CCA, qui diffèrent par leurs organisations à courte distance et par la présence de composés mineurs (phosphate, magnésium, macromolécules...) susceptibles de stabiliser la phase amorphe. Si les êtres vivants arrivent à toujours reproduire *in-vivo* la même variété, il est difficile de synthétiser du CCA de manière reproductible en laboratoire.

1.2.5 *Procédés de synthèse*

Les procédés de synthèse de cristaux sont nombreux ; soit par méthode ascendante (*bottom-up*), soit par méthode descendante (*top-down*). Pour la synthèse des cristaux de CaCO_3 , on va adopter la méthode ascendante par voie chimique qui est la moins coûteuse et sans impact

néfaste sur l'environnement, mais plus important encore, c'est la plus adaptée pour notre sujet d'étude. En fait, on veut voir l'effet d'un additif organique sur la minéralisation *In vitro* des carbonates de calcium en solution aqueuse. Pour se faire, on va effectuer la synthèse par précipitation où on va mélanger deux solutions contenant des ions de Ca^{2+} et des ions de CO_3^{2-} et on va ajouter un additif avec différentes concentrations et à différentes températures pour voir son effet sur la structure et les proportions de phases des cristaux formés. Ce genre d'expérience est une tentative de reproduction, en laboratoire, de la minéralisation biologique détaillée précédemment.

1.2.6 Utilisation du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un biominéral polyvalent qui peut être utilisé dans plusieurs domaines en fonction de sa pureté, sa taille et transformation qu'il a subie.

1.2.6.1 Biomédical

En raison de leur biocompatibilité, les carbonates de calcium sous différentes formes ; poudres, granulés poreux, céramiques ou sous forme de gels, ont révélé pendant longtemps une aptitude impressionnante pour la régénérescence puisque leur désorption libère des ions de calcium qui est le composé de base des os [7], ajoutons à cela que certains organismes vivants (mollusques, escargots...etc.) ont la capacité de fabriquer des carbonates de calcium aux propriétés mécaniques intéressantes pour se protéger et renforcer leur coquille.

1.2.6.2 Construction et bâtiment

Utilisé dans une large gamme dans la construction. Il peut être présent dans la composition de la peinture, céramique, pâte à polir, mais il est beaucoup plus utilisé comme enduit dans les applications du béton. Or, il améliore la densité, la pré stabilité et la durabilité du béton, ce qui le rend très approprié pour les applications architecturales [11].

1.2.6.3 Environnement

Le carbonate de calcium ne présente aucun danger pour l'homme et l'environnement, bien au contraire il propose des bienfaits pour l'écologie, le traitement des eaux usées et il fonctionne comme un filtre antipollution [9].

1.2.6.4 Agriculture

Le carbonate de calcium agricole est un amendement naturel largement utilisé pour neutraliser l'acidité que peut avoir le sol et fournir du calcium (Ca) pour la nutrition des plantes.

Le terme « chaux » peut désigner divers produits, mais pour l'usage agricole, il désigne généralement le calcaire broyé [9].

Bibliographie

- [1] CAROLINE, JOUBERT, Approche transcriptomique globale pour l'identification de gènes codant des protéines impliquées dans les processus de biominéralisation chez *Pinctada margaritifera* et le développement de biomarqueurs appliqués à la sélection d'huîtres perlières donneuses de greffons .2011. Thèse de doctorat.
- [2] Stephen MANN, *Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press .2001.
- [3] LOWENSTAM, Heinz A. et WEINER, Stephen. *Biomineralization processes*. In : *On biomineralization*. Oxford University Press, 1989.
- [4] Moussa, Mebarki. *Bio minéralisation du carbonate de calcium CaCO₃ : Effet de la glycine*. Mémoire master, Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2020.
- [5] KLEIN, Jean-Paul, BOISTELLE, Roland, et DUGUA, Jacques. *Cristallisation industrielle. Aspects pratiques. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 1994
- [6] CÖLFEN, Helmut, FRICKE, M., HARRY, S. R., *et al. Biomineralization I: Crystallization and Self-Organization Process*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] TADIER, Solène. *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium: apport du procédé de co-broyage*. 2009. Thèse de doctorat.
- [8] TRUSHINA, Daria B., BUKREEVA, Tatiana V., KOVALCHUK, Mikhail V., *et al. CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications*. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, vol. 45, p. 644-658.
- [9] Khalida, Chabane, *synthèse et fonctionnalisation du carbonate de calcium*, mémoire master, Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2021.
- [10] LAFFERRERE, Laurent. *Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique*. 2002. Thèse de doctorat. Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III.
- [11] The European Calcium Carbonate Association. <https://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/calcium-carbonate>

Chapitre 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION

2.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un matériau sont sa réponse à diverses contraintes externes. La structure, la dimension et la morphologie du matériau définissent principalement toutes ses propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux basées sur différents principes physiques afin de déterminer les propriétés structurales des matériaux. L'objectif principal de ce chapitre est de traiter quelques-unes de ces techniques comme la diffraction des rayons X sur poudre (DRX ou XRD), et la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR), puis on va essayer d'expliquer les principes fondamentaux de ces techniques indispensables pour l'étude des propriétés structurales des matériaux.

2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

2.2.1 Historique

C'est en l'an 1912 que la physique du solide franchit un pas de géant lorsque M. Laue proposa à W.Friedrich et P.Knipping d'irradier un cristal avec un faisceau de rayons X pour voir si le rayonnement interagissant avec la structure cristalline périodique, produit des perturbations, mettant ainsi en évidence le caractère ondulatoire de ce rayonnement [1]. L'expérience fut un succès ce qui a valu à Laue le prix Nobel de la physique pour la découverte de la diffraction de rayon x par des cristaux. C'est en 1916 que ce phénomène fut utilisé pour la première fois pour étudier la structure des échantillons polycristallins puis elle a été développée pour être utilisée pour l'étude des matériaux, principalement solides (poudre), et la détermination structurales des cristaux.

2.2.3 Nature des rayons X

Les rayons sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde variant entre 0.001nm et 1nm . Leur énergie est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \text{ eV} \quad (\text{II.1})$$

Ils sont utilisées dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale, qu'on connaît sous le nom de radiographie conventionnelle. Ils font partie du spectre électromagnétique comme la lumière visible.

La figure II.1 schématise les différentes gammes spectrales des ondes électromagnétiques, représentées en longueur d'onde et fréquence.

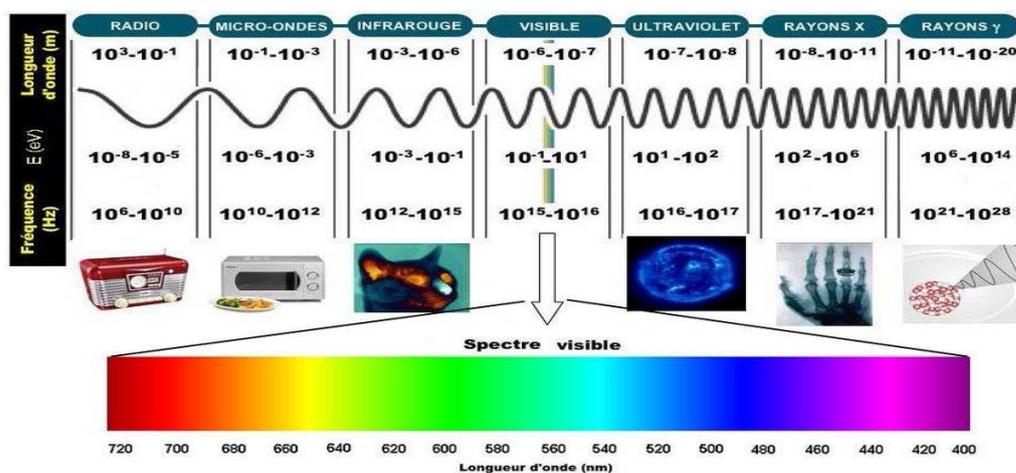


Figure II.1 - Représentation des différentes gammes spectrales des ondes électromagnétiques.

2.2.4 Production des rayons X

L'un des appareils les plus couramment utilisés pour générer des rayons X de nos jours est un tube à rayons X, également appelés tubes de Coolidge. Ces rayonnements x sont produits à l'intérieur d'un tube sous vide qui contient une cathode (un filament de tungstène ou de molybdène) et une anode (parfois appelée « anti-cathode » ou « cible ». Lorsqu'il est chauffé, le filament libère des électrons qui sont ensuite, sous l'effet d'une différence de potentiel considérable (appliquée entre les deux électrodes), accélérés vers l'anode en métal. La collision des électrons accélérés avec les atomes de la plaque métallique excite les électrons des couches internes des atomes et les éjecte de leur orbite, des électrons des couches externes libèrent de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique du même ordre de grandeur que les rayons X pour qu'ils puissent sauter aux couches internes et remplacer les électrons éjectés

afin que l'atome retrouve son équilibre. Les rayonnements dégagés lors de cette collision sont des rayons X

Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- Le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X ;
- Les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental.

L'énergie de ces rayonnements peut être exprimée par la relation :

$$E = e.V \quad (II.2)$$

Où V en volts représente la différence de potentiel appliquée entre le filament et la plaque métallique et e est la charge de l'électron qui est prise égale à 1 pour obtenir une énergie en eV . Il existe plusieurs types de tubes à rayons X, on peut citer les tubes de Crooks, les tubes de Coolidge, qui sont le plus largement utilisé, et les tubes à anode tournante qui sont une amélioration des tubes de Coolidge qui permet d'avoir des intensités de rayons X plus importantes.

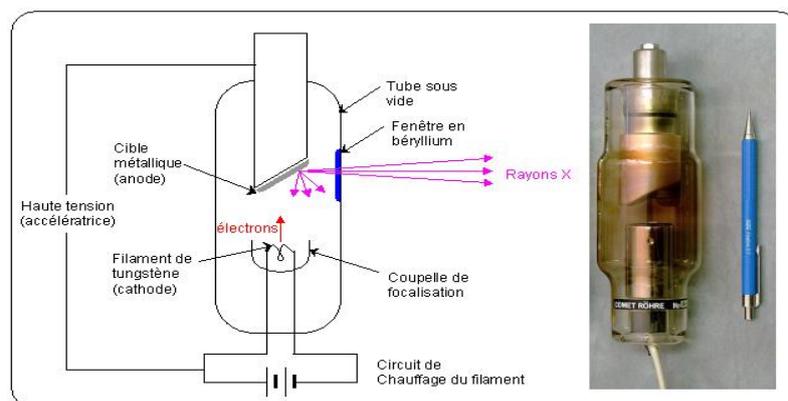


Figure II.2 – Schématisation et illustration du tube à cathode chaude [3].

Il existe aussi une autre méthode pour la production de rayons X très énergétiques, c'est le rayonnement synchrotron ou **rayonnement de courbure**. Cette méthode repose sur le principe qu'une charge accélérée à une vitesse relativiste lorsqu'elle est déviée de sa trajectoire libère un rayonnement électromagnétique tangent à sa trajectoire. Le rayonnement

produit dans ce cas est de forte brillance et nécessite un monochromateur pour sélectionner une seule longueur d'onde avec laquelle on pourra travailler.

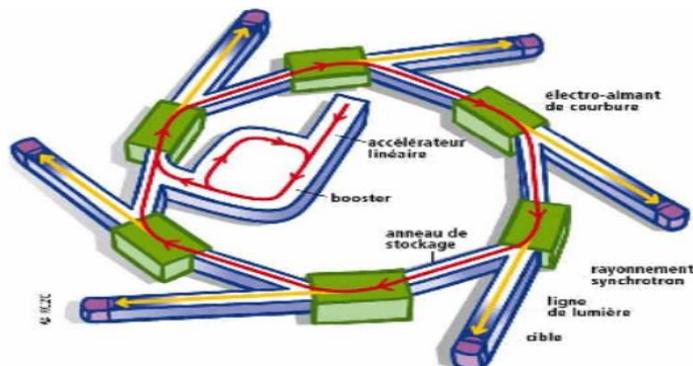


Figure II.3 – Schéma simplifié du rayonnement synchrotron [2]

2.2.5 Principe et diffraction des rayons X sur poudre

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont diffractés dans une direction 2θ par rapport aux faisceaux incidents par les atomes de l'échantillon, ainsi ces faisceaux diffractés interagissent avec le milieu périodique de la matière. Cette diffraction est présentée par la loi de Bragg (1912), établie pour un rayonnement de longueur d'onde λ conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace et a eu lieu si la relation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

est respectée. Ou n est l'ordre de la réflexion hkl et d la distance interréticulaire entre les plans diffractant (hkl).

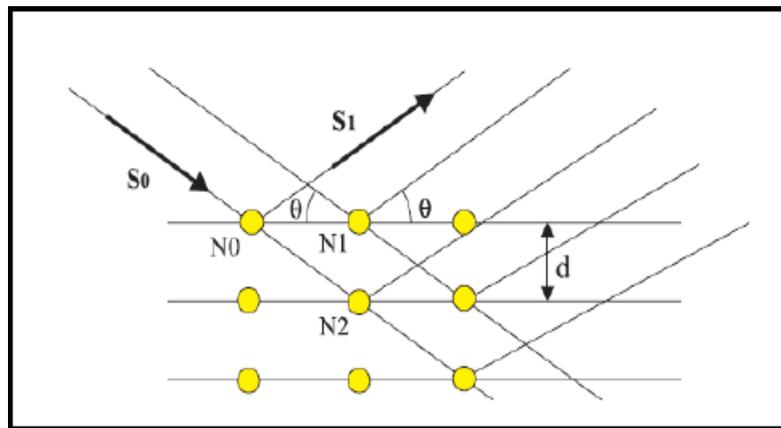


Figure II.4 - Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [3].

2.2.6 Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau) ;
- La transmission (fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon) ;
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux) ;
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire, on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

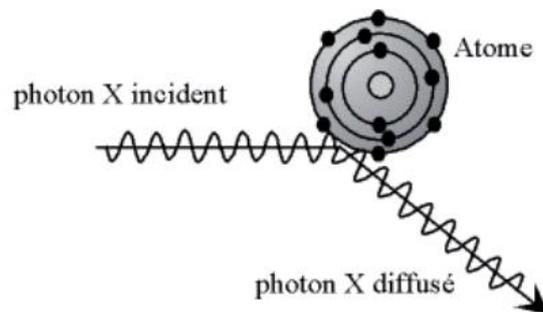


Figure II.4 - schéma diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

Il existe plusieurs montages possibles en diffraction RX sur poudres, mais nous nous limiterons à la technique de Bragg-Brentano.

2.2.6.1 Description du montage

La configuration standard d'un montage Bragg Brentano est constituée d'un canon à rayons X, d'un goniomètre, d'un porte-échantillon et d'un détecteur afin de récolter les résultats obtenus [2] :

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation) ;
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'antidiffusion permettant de délimiter la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'antidiffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.
- Un filtre ou un monochromateur qui permet d'éliminer le fond de fluorescence, le Bremsstrahlung, les raies Kb et de ne laisser passer que les raies Ka ;
- Un détecteur

Dans ce montage, il existe 2 configurations possibles [2] :

Configuration θ - θ : l'échantillon reste toujours horizontal (fixe) par contre la source (canon à RX) et le détecteur subissent une rotation de sens opposé, mais à la même vitesse.

Configuration θ - 2θ : cette fois-ci, c'est le canon RX qui reste immobile, l'échantillon ainsi que le détecteur effectuent une rotation dans le même sens, le premier avec un angle de θ , et le deuxième avec un angle de 2θ .

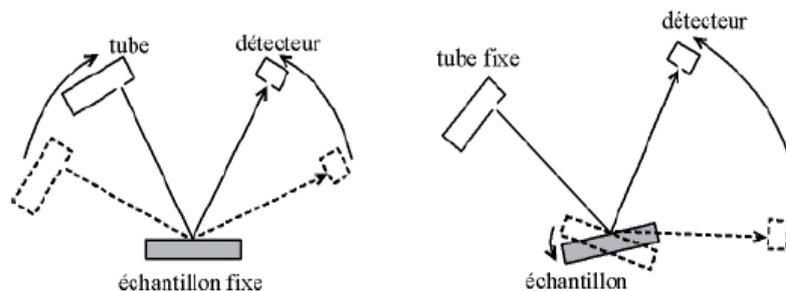


Figure I.5 : Schéma représentatif des deux montages de la technique de Bragg-Brentano – (a) : configuration θ - θ , (b) configuration θ - 2θ

2.2.6.2 Origines des raies

Afin d'extraire les paramètres pertinents caractérisant l'échantillon, la contribution de chaque effet présent dans le profil de raie observé $h(x)$ doit être connue. Le profil $h(x)$ est une combinaison de deux contributions différentes : $f(x)$, qui représente la microstructure de l'échantillon, également appelé profil vrai, et $g(x)$, qui représente la résolution de l'instrument d'après le théorème de superposition, l'opération mathématique est donnée par la fonction suivante [3] :

$$h(x) = f(x) \times g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y) dy \quad (\text{II.4})$$

Où les variables x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle θ_{\max} du pic.

2.2.6.3 Origine de la fonction $g(x)$

La fonction dite instrument $g(x)$ résulte de la convolution de toutes les aberrations (divergence du faisceau, désalignement de l'optique, largeur de fente, etc.) provoquées par le dispositif. De plus, la fonction $g(x)$ peut être obtenue expérimentalement grâce à des échantillons standards bien cristallisés et sans défaut, tels que LaB_6 .

2.2.6.4 Origines de la fonction $f(x)$

Après lecture du diagramme de diffraction, il a été observé que la largeur des lignes de pic ne correspondait pas à une fonction de la résolution de l'instrument. Cette largeur supplémentaire est due à la microstructure de l'échantillon et à deux influences [4] :

- Élargissement dû aux effets de taille : Les pics sont représentés par des fonctions de type Gaussiennes.
- Élargissement dû à une contrainte interne : ou déformation d'éléments inhomogènes tels que dislocations. Les pics sont représentés par la fonction Lorentzienne.

2.2.7 Methode d'affinement de Rietveld

Cette méthode proposée par Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) est aujourd'hui la méthode la plus efficace pour analyser les diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre si la structure cristalline de l'échantillon (ou la phase présente dans l'échantillon en contient plusieurs) est approximativement connue [4].

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse de modèle de diffraction très sophistiquée. Il comprend des graphiques entièrement descriptifs comprenant le bruit de fond, la forme, l'emplacement et les intensités des lignes de diffraction pour les différentes phases observées à l'aide de modèles [5].

On affine progressivement les paramètres du modèle par une méthode appelée affinement des moindres carrés, qui consiste à obtenir le profil de diffraction et à minimiser l'écart entre la valeur mesurée y_i et la valeur calculée y_{ci} ici, aussi appelée résidu (M) (voir Équation II.5) jusqu'à obtenir le meilleur accord possible entre les graphiques observés et calculés avec le modèle. Cela nécessite la connaissance des phases présentes et de leurs structures (y compris le type de structure ou les positions atomiques).

La méthode Rietveld est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures [1]

$$M = \sum_i (y_i - y_{ci})^2 w_i \quad (II.5)$$

y_i : intensité mesurée au pas i

y_{ci} : intensité calculée au pas i

w_i : $\frac{1}{\sigma_i}$ coefficient dépendant aux taux de comptage et σ_i : écart type sur y_i

La somme des contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point i représente l'intensité de chaque pic calculé [3] :

$$Y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{k=k_1}^k j_{\varphi k} \cdot L_{p\varphi k} \cdot O_{\varphi k} \cdot P_{\varphi k} \cdot M_{\varphi k} \cdot |F_{\varphi k}|^2 \cdot \Omega_{i\varphi k} \quad (II.6)$$

Avec

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{B_{k\rho\sigma}} - 1 \right) \right]^m \quad (II.6.a)$$

Ou,

y_{bi} : intensité du fond continu à la position $2\theta_i$ du pic i .

S : Facteur d'échelle proportionnel à la phase volumique de la phase φ .

$j_{\varphi k}$: Facteur de la multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion.

$L_{p\varphi k}$: Facteur de Lorentz polarisé.

$O_{\varphi k}$: Facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle des grains dans l'échantillon.

M : Fonction empirique de correction de la micro absorption.

$|F_{\varphi k}|$: Facteur de structure.

$\Omega_{i\varphi k}$: Fonction de profil des pics approximant les effets des paramètres instrumentaux.

2.2.8 Modélisation des paramètres

2.2.8.1 Modélisation de la forme des raies

Comme mentionné précédemment, la méthode de Rietveld se base sur la méthode des moindres carrés pour minimiser l'écart entre le profil observé et calculé. Cette méthode permet d'affiner les paramètres suivants :

2.2.8.2 Fond continu

Le fond continu est dû à l'équipement (principalement le bruit de fond généré par l'électronique de mesure) et à l'échantillon (toute matière rayonnante en interaction). Il peut être modélisé de plusieurs manières ; en saisissant des valeurs de fond continues ou en utilisant des fonctions

analytiques. Beaucoup ne tiennent pas compte du bruit de fond continu, mais l'analyse révélera la présence d'une phase amorphe dans l'échantillon. [1]

2.2.8. Fonctions PSF

Il est important de choisir une fonction appropriée pour représenter les pics de diffraction. Les fonctions les plus simples sont les fonctions lorentziennes et gaussiennes. Mais pour un raffinement efficace du graphique, la fonction pseudo Voigt, qui est une combinaison des deux premières fonctions, est la meilleure façon d'interpréter la forme du pic [3].

Tableau II.1 - Fonctions utilisées pour la méthode de Rietveld

Fonction	Formule mathématique
Gaussienne	$I_0 \exp(-\ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2)$
Lorentzienne	$I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right)^{-n}$ $n=1; 1.5; 2$
Pseudo-Voigt	$\eta L + (1-\eta)G$ $0 \leq \eta \leq 1$

- I_0 : intensité du pic

- $2\theta_0$: position du pic

- w : $\text{FWHM}^{1/2}/2$

2.2.8.4 Facteurs de structure

Ce facteur décrit l'effet de la structure cristalline sur les pics du diagramme de diffraction des rayons X et leurs intensités. Le facteur de structure pour la réflexion d'une famille de plan d'indice de Miller (hkl) est donné par [4] :

$$F = \sum N_i \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp(-M_i) \quad (II.7)$$

$$\text{Avec} \quad M_i = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta U_i^2}{\lambda^2} \quad (II.8)$$

Ou

- (x_i, y_i, z_i) sont les positions de l'atome i dans la maille.
- N_i : taux d'occupation atomique du site.
- U_s : déplacement moyen de l'atome i dans le sens du vecteur de diffraction

2.2.8.5 facteurs d'accord utilisés dans les méthodes d'affinement

Un certain nombre de facteurs ont été introduits pour évaluer la qualité du raffinement et pour comprendre dans quelle mesure le modèle calculé concorde avec le modèle observé, voici les facteurs les plus couramment utilisés [3] :

$$\mathbf{R}\text{-pattern} \quad R_p = \frac{\sum |y_i - y_{c_i}|}{\sum y_i} \quad (II.7)$$

$$\mathbf{R}\text{-weighed pattern} \quad R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (II.8)$$

Qui est similaire à R_p , mais prend en considération les points aux intensités élevées

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_k I_k} \quad (II.10)$$

$$\text{Avec} \quad I_k = \sum_k (I_k^{\text{calc}} \Omega_{ik}) \frac{y_i - y_{b_i}}{y_{c_i} - y_{b_i}} \quad (II.10.a)$$

I_k : intensité observée de la kème réflexion

Le facteur de qualité d'ajustement (χ^2) dit *Goodnes of fit* ou *GOD* est donnée par [3] :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (II.11)$$

$$\text{Avec} \quad R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - p + C}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^2 \quad (II.12)$$

Ou,

R_{exp} : mesure de la qualité des données

- N : nombre des points de données
- P : nombre de paramètres

- C : nombre de contraintes
- (N-P+C) : nombre de degrés de libertés

Avant de commencer le raffinement, nous devons d'abord connaître la structure cristalline approximative de l'échantillon (groupe d'espace ; valeurs des paramètres de réseau et paramètres atomiques supposés), puis nous pouvons déterminer les emplacements des pics, ainsi que leurs surfaces [3].

2.3 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IR-TF)

2.3.1 Rayonnement infrarouge

L'infrarouge (IR), dont le nom signifie « sous le rouge », a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces rayonnements au-delà des longueurs d'onde rouges se situent entre le domaine spectral visible et les ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories [7] :

- Proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm ou 12 500-4 000 cm^{-1}), qui est le plus proche de la lumière visible et a la plus haute énergie.
- Milieu infrarouge (2,5 à 25 μm ou 4000-400 cm^{-1}) pour l'étude des vibrations fondamentales.
- Infrarouge lointain (25 à 1000 μm ou 400-10 cm^{-1}), le plus proche de la région des micro-ondes et la catégorie d'énergie la plus basse.

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils analytiques les plus avancés et les plus largement utilisés dans la recherche en chimie structurale pour l'identification de composés ou la composition d'échantillons [8].

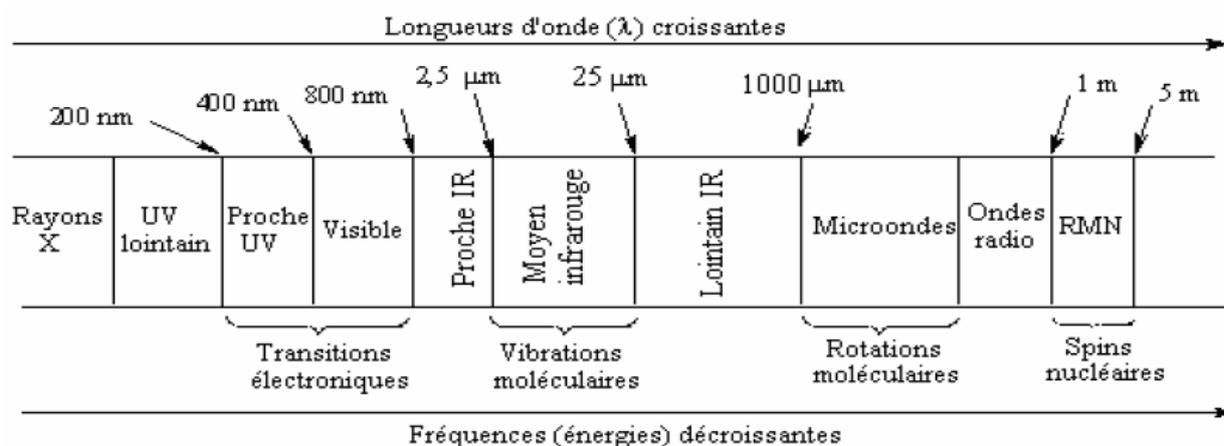


Figure II.7 - Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

2.3.2 principes instrumentation

Lorsqu'un échantillon est ciblé par un rayonnement infrarouge, il est absorbé par les molécules de l'échantillon, qui affichent alors un spectre d'absorption. Cette absorption se produit lorsque l'énergie du faisceau infrarouge correspond à l'énergie vibratoire de la molécule.

Certaines molécules sont dites actives dans l'infrarouge si elles ont un moment dipolaire. Dans ce cas, ils provoquent une absorption infrarouge. Sinon, si leur moment dipolaire est nul (dans le cas de molécules symétriques et d'atomes simples), ils seront IR inactifs [3]

Comme mentionné précédemment, une molécule peut avoir un moment dipolaire, c'est-à-dire qu'elle a un centre de charge positive et un autre centre de charge négative, et la distance entre eux est d , alors le moment dipolaire est défini comme :

$$\mu = de \quad (II.13)$$

Où e représente la charge électronique du centre de charge qu'on peut remplacer par δ .

2.3.3 études des vibrations des molécules

Les liaisons des molécules peuvent vibrer autour de leurs positions d'équilibre, on peut illustrer cela avec deux modèles pour les molécules diatomiques, mais aussi dans le cas des molécules polyatomiques [3].

2.3.3.1 Modèle diatomique A-B

2.3.3.1.1 modèle classique

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort. Si on écarte les deux masses d'une valeur x_0 par rapport à la distance d'équilibre R_0 , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k et des masses en présence. La fréquence approchée est donnée par la **loi de Hooke** dans laquelle μ représente la masse réduite du système [3] :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.14})$$

Avec
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{II.15})$$

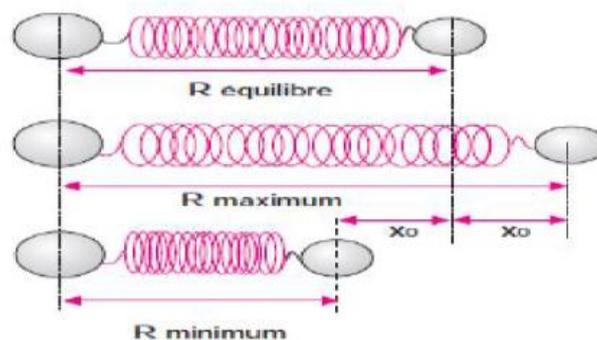


Figure II.8 - Une molécule diatomique représente l'oscillateur.

2.3.3.1.2 modèle quantique

On peut exprimer l'énergie vibrationnelle de la liaison qui est quantifiée par l'expression suivante [3] :

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.16})$$

$v =$ entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel

2.3.3.2 molécule polyatomique

Ces molécules complexes ont de nombreux atomes, ce qui signifie l'existence de nombreuses liaisons. À partir de l'analyse du faisceau transmis, des bandes d'absorption correspondant à des combinaisons vibrationnelles peuvent être observées, ainsi chacune de ces combinaisons peut

vibrer de 6 manières différentes : étirement symétrique et antisymétrique (étirement), cisaillement (cisaillement), oscillation, swing out of plane (swing), et enfin twist (twist).

L'étude de la lumière transmise montre la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde, et la technique utilise des faisceaux contenant de multiples combinaisons de fréquences de la lumière, contrairement aux méthodes dites dispersives.

La spectroscopie FT-IR est une technique qui utilise la transformée de Fourier pour obtenir des spectres (définis comme l'inverse de la longueur d'onde) sur toute la plage de nombres d'onde, avec un rapport signal sur bruit plus élevé que la méthode dispersive [9]. elle se compose généralement d'une source lumineuse, principalement des sources de chaleur au nickel-chrome (émission 2 μ m-15 μ m) pour l'émission MIR, des lampes quartz tungstène halogène QTH pour NIR (émission 250nm-750nm) ou des lampes à vapeur de mercure (émission 10cm-1) pour l'émission FIR. Elle se compose également d'un dispositif générateur d'interférences (tel qu'un interféromètre de Michelson), d'une chambre d'échantillonnage, d'un détecteur ou capteur photosensible et d'un système de traitement du signal [3].

Bibliographie

- [1] GUINEBRETIERE, René. X-ray diffraction by polycrystalline materials. John Wiley & Sons, 2013.
- [2] Moussa, Mebarki, Bio minéralisation du carbonate de calcium CaCO_3 :Effet de la glycine. Mémoire master, Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2020
- [3] Khalida,Chabane, Synthétisation du carbonate de calcium CaCO_3 , mémoire master , Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2021
- [4] OUHENIA, Salim et CHATEIGNER, Daniel. Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO_3 . 2008. Thèse de doctorat. Université de Caen.
- [5] RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of applied Crystallography, 1969, vol. 2, no 2, p. 65-71.
- [6] WOOD, R. M. Méthodes Physiques D'étude des Minéraux et des Matériaux Solides : Diffraction des Rayons X, des Électrons, des Neutrons, Microscopie Électronique á Transmission, á Balayage, Spectrométrie des Rayons X, des Électrons, des Ions (in French). 1977.
- [7] Issad, Lamine. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de carbonate de calcium. mémoire master Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2020.
- [8] SHARMA, Surender Kumar, VERMA, Dalip Singh, KHAN, Latif Ullah, et al. (ed.). Handbook of materials characterization. New York, NY, USA: : Springer International Publishing, 2018.

Chapitre 3 : résultats et discussions

3.1 Introduction

Nous avons déjà mentionné précédemment les trois polymorphes du CaCO_3 : la calcite qui est la plus stable, l'aragonite et la vaterite. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de l'acide oléique sur la cristallisation des différentes phases du carbonate de calcium.

3.2 L'acide oléique

Le nom d'**acide oléique** vient du latin « oleum » qui signifie huile. L'acide oléique est en effet un acide gras monoinsaturé (AGMI) à 18 atomes de carbone, naturellement très présent dans les huiles d'origine végétale tel que l'huile d'olive, l'huile d'avocat, l'huile de carthame, ou l'huile de canola.

La caractéristique principale de l'acide oléique est qu'il s'agit de l'acide insaturé le plus stable, il est plus stable face à l'oxydation et à des températures élevées. Isolé chimiquement l'acide oléique est un liquide incolore et insipide, son point de fusion est de 15°C ce qui explique pourquoi l'huile d'olive commence à se figer lorsque la température descend au-dessous de cette limite.

La **formule moléculaire brute** de l'acide oléique est $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. La molécule d'acide oléique, de même que tous les acides gras, ont une **structure** de chaîne de carbones, à l'extrémité de l'un desquels se trouve le groupe fonctionnel COOH .

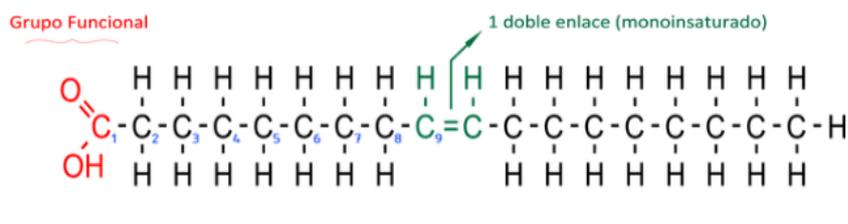
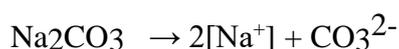


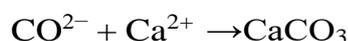
Figure III.1 : structure de la molécule de l'acide oléique

3.3 Matériels et méthodes utilisées pour la synthèse

Les particules de CaCO_3 sont synthétisées par précipitation à partir de solutions aqueuses de Carbonate de Sodium Na_2CO_3 de masse molaire 105,98 g/mol, et de solutions aqueuses de Chlorure de Calcium CaCl_2 de masse molaire 110,98 g/mol. Ces deux précurseurs ont été dissous avec de l'eau distillée. Les équations de dissolution de ces deux derniers sont :



Ainsi, la réaction de formation des particules de carbonates de calcium sera comme suit :



L'objectif dans ce travail est la synthèse de polymorphes de CaCO_3 à savoir l'aragonite, la vaterite et la calcite pour différentes concentrations et à différentes températures, et cela, en présence ou en absence de l'acide oléique.

3.4 Préparations des précurseurs

On commence par préparer une solution de 900ml de carbonate de sodium (Na_2CO_3) avec une concentration de 0.1M et une autre solution de même volume de chlorure de calcium (CaCl_2) à 0.1M.



Figure III.2 : solution (CaCl_2) à 0.1M.



Figure III.3 : solution (Na_2CO_3) à 0.1M.

3.4.1 Sans additif

On prend un volume de 100ml de chaque solution, on les chauffe jusqu'à atteindre une température de 30°C. Dans un bain marie on mélange les deux solutions ensemble l'aide d'un mixeur préalablement allumé à 2000 tours/min, on les agite pendant 10 min tout en gardant la

température fixe à 30°C. on verse la solution obtenue sur 4 flacons de 50ml puis grâce à une centrifugeuse de la série NF1200 allumée a 7000tours/min pendant 7min on récupère la poudre qu'on rincera par la suite avec de l'eau distillé puis filtré et on laissera l'échantillon dans une étuve à 60°C pendant 24h.

On refait la même expérience mais cette fois à température 50°C puis à 80°C, on aura donc trois échantillons témoins à température différentes



Figure III.4 : Centrifugeuse Nuve NF 1200.

3.4.2 Avec additif

3.4.2.1 Première concentration (100 μ l)

Tout d'abord on dissout 100 μ l d'acide oléique dans de l'éthanol et on agite à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à sa dissolution puis on l'ajoute a 300ml de la solution CaCl₂, on aura donc une solution de CaCl₂ plus additif avec la première concentration (100 μ l).

On refait la même expérience des échantillons témoins en mélangeant 100ml de cette dernière avec 100ml de Na₂CO₃ a différentes températures (30°C,50°C puis 80°C).

3.4.2.2 Deuxième concentration (200 μ l)

Tout comme avec la première concentration on va dissoudre cette fois 200 μ l d'acide oléique dans de l'éthanol et on agite à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à sa dissolution puis on l'ajoute a 300ml restant de la solution CaCl₂, on aura donc une solution de CaCl₂ plus additif avec la deuxième concentration (200 μ l).

On refait la même expérience des échantillons témoins en mélangeant 100ml de cette dernière avec 100ml de Na_2CO_3 a différentes températures (30°C,50°C puis 80°C).

Au final on aura donc final 9 échantillons synthésisés.

3.5 Caractérisations

3.5.1 Diffractions des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à température ambiante en utilisant un diffractomètre Miniflex BENCH-TOP de Rigaku, Japon. L'appareil (Figure III.1) est doté d'un monochromateur en graphite qui aide à éliminer la fluorescence X.



Figure III.5 : Diffractomètre Miniflex Rigaku.

L'appareil est muni d'un détecteur semi-conducteur 0D avec la capacité de réduire le bruit de fond. Il fonctionne en géométrie Bragg-Brentano, en utilisant une longueur d'onde de $\lambda_{\text{Cu}} = 1,540\ 560\ \text{\AA}$ pour le cuivre.

Les diffractogrammes ont été analysés en utilisant le logiciel MAUD qui utilise la méthode de Rietveld afin de calculer les paramètres de maille et les tailles des cristallites.

3.5.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR)

Pour déterminer si des molécules l'acide oléique étaient bien présentes dans nos échantillons et aussi confirmer les résultats de XRD , nous avons effectué une spectroscopie à transformée de Fourier. Les données ont été récoltées grâce au spectromètre L160000A de la marque *Perkin*

Elmer, qui possède un détecteur LiTaO_3 . La collecte de données se fait sur une plage spectrale de 4000cm^{-1} à 350cm^{-1} .

La présence de différents polymorphes de CaCO_3 et de l'acide oléique est déterminée par l'existence de certains modes attachés à certains de ces groupes fonctionnels.



Figure III.6 : Spectromètre L160000A de la marque Perkin Elmer.

3.5.3 Résultats

Dans cette partie du chapitre, nous étudierons l'effet de l'acide oléique, à différentes concentrations, sur la précipitation de trois phases de carbonate de calcium : aragonite, vaterite et calcite et à différentes températures et nous utiliserons la diffraction des rayons X et spectroscopie FT-IR pour déterminer le rapport des phases et les tailles des cristallites obtenu

Effet à 80°C de synthèse des polymorphes de carbonate de calcium

3.6 Résultats Diffraction des rayons X

3.6.1 Sans additif

La figure III.7 montre les deux diagrammes observés et calculés par la méthode de Rietveld obtenue par diffraction des rayons X sur l'échantillon d'aragonite sans ajout de l'acide oléique et à température de 80°C. L'affinement par la méthode de Rietveld a été fait avec le logiciel MAUD.

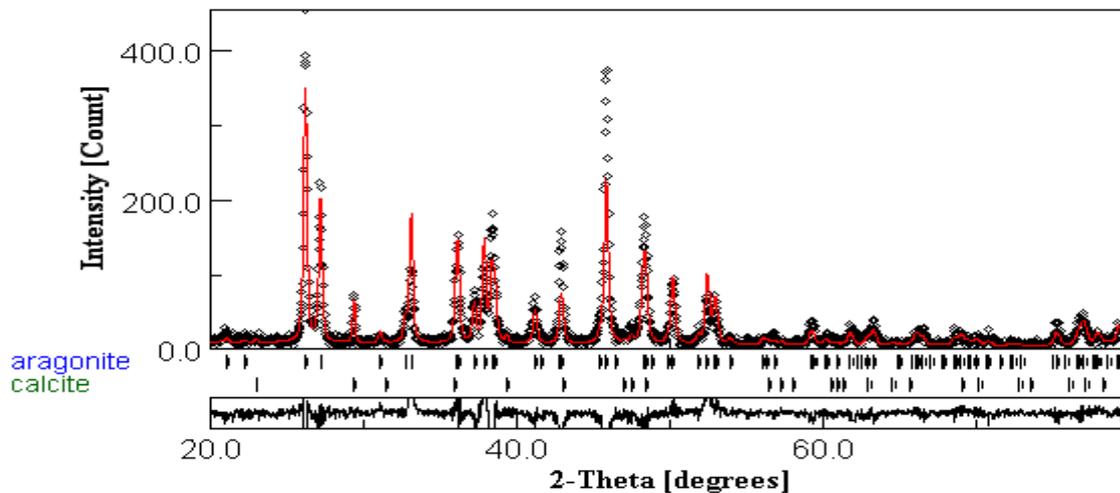


Figure III.7 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 80°C

L'analyse quantitative sur MAUD a révélé la présence de deux phases de carbonates de calcium dans l'échantillon ; de l'aragonite avec une proportion volumique de 95.89% et de la calcite avec proportion volumique de 4.10%.

On remarque que la phase aragonite est largement majoritaire et c'est logique puisque le procédé adopté est bien celui de la synthèse de la phase aragonite par précipitation à une température de 80°C.

La taille moyennes des cristallites de l'aragonite est de 745 (23) Å.

3.6.2 Avec additif

3.6.2.1 Première concentration (100 µl)

L'additif est l'acide oléique, après être mélangé avec de l'éthanol, a été introduit dans la solution de chlorure de calcium CaCl_2 avec une concentration de 100 µl puis avec une concentration de 200 µl.

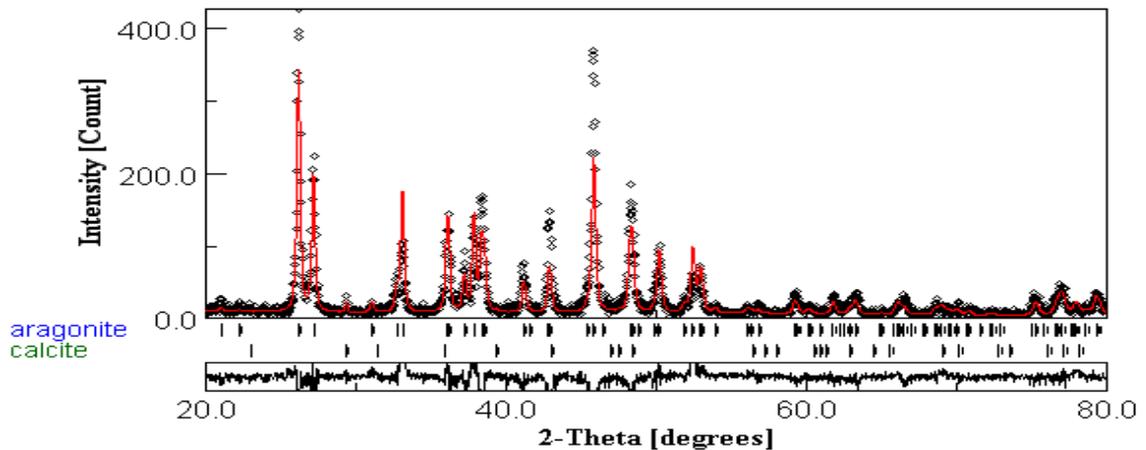


Figure III.8- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de L'échantillon avec 100 µl d'acide oléique à 80°C.

Pour le cas de l'ajout de 100 µl de l'additif, la Figure III.8 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif, on retrouve de l'aragonite avec une proportion volumique de 99.05% et de la calcite à 0.95%. La taille des cristallites de l'aragonite est de 709(27) Å.

On remarque que les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld ont montrées qu'en présence de l'acide oléique, nous avons enregistré une augmentation du taux de proportion volumique de l'aragonite et une diminution de celle de la calcite (99 % pour l'aragonite et 0.9 % pour la calcite) et cela vaut aussi pour les tailles des cristallites on remarque une diminution de la taille des cristallites de l'aragonite qui est passée de 745(23) Å a 709(27) Å.

3.6.2.2 Deuxième concentration (200 µl)

Dans le cas de 200 µl l'additif, la Figure III.9 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

Echantillon a 80°C

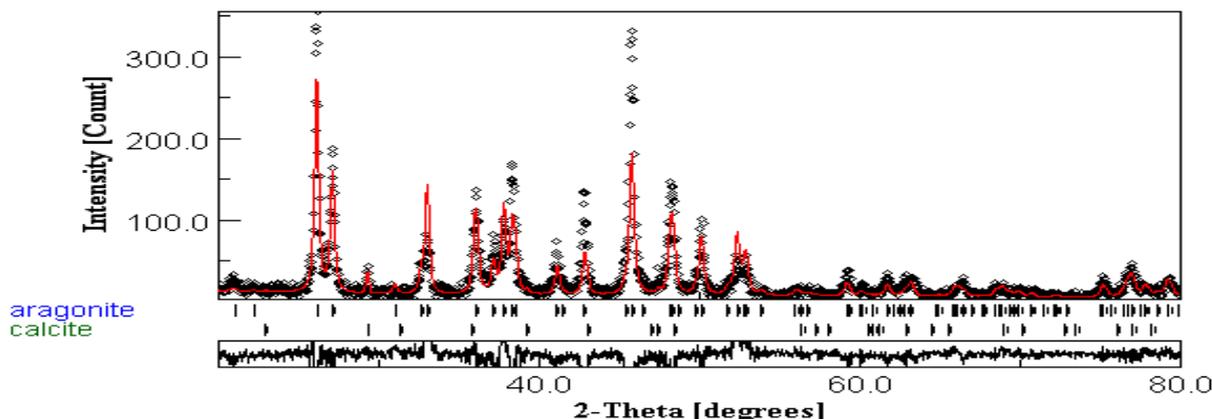


Figure III.9- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 μ l d'acide oléique à 80°C.

L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif et avec 100 μ l d'additif, on retrouve de l'aragonite avec une proportion volumique de 97.99% et de la calcite à 2.01%. La taille des cristallites de l'aragonite est de 498(15) Å.

Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld ont montrées qu'en présence de l'acide oléique avec une concentration de 200 μ l, nous avons enregistré une diminution de la proportion volumique d'aragonite et une augmentation de celle de la calcite (97% pour l'aragonite et 2 % pour la calcite). De même pour la taille moyenne des cristallites de la phase aragonite qui est passé à 498(15) Å. Le tableau III.1 est un résumé des résultats obtenus à 80 °C, il présente les paramètres de maille des phases formées avec leurs proportions ainsi que la taille moyenne des cristallites de la phase calcite et de la phase aragonite et de leurs tailles moyennes.

Tableau III.1– Tableau récapitulatif des résultats à 80 °C.

Additif	Phase (%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)
Sans Additif	Aragonite (95.89%)	4.961(8)	7.98(1)	5.749(8)	745(23)
	Calcite (4.10%)	5.0015	$a = b$	17.06(2)	/
100 μ l D'acide oléique	Aragonite (99.05%)	4.963(9)	7.98(2)	5.748(1)	709(27)
	Calcite (0.95%)	5.0015	$a = b$	17.06(2)	/
200 μ l D'acide oléique	Aragonite (97.99%)	4.963(1)	7.984(1)	5.744(1)	498(15)
	Calcite (2.01%)	5.0015	$a = b$	17.06(2)	/

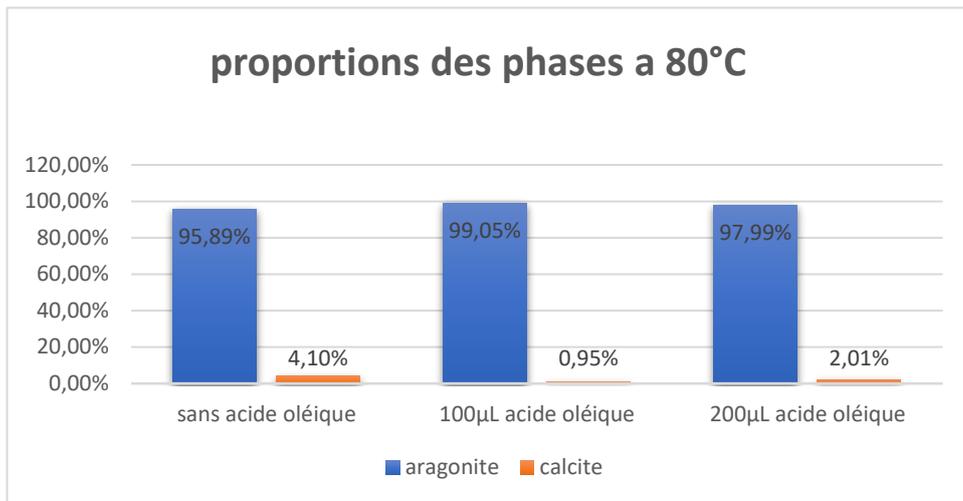


Figure III.10 : Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase aragonite et calcite a 80°C.

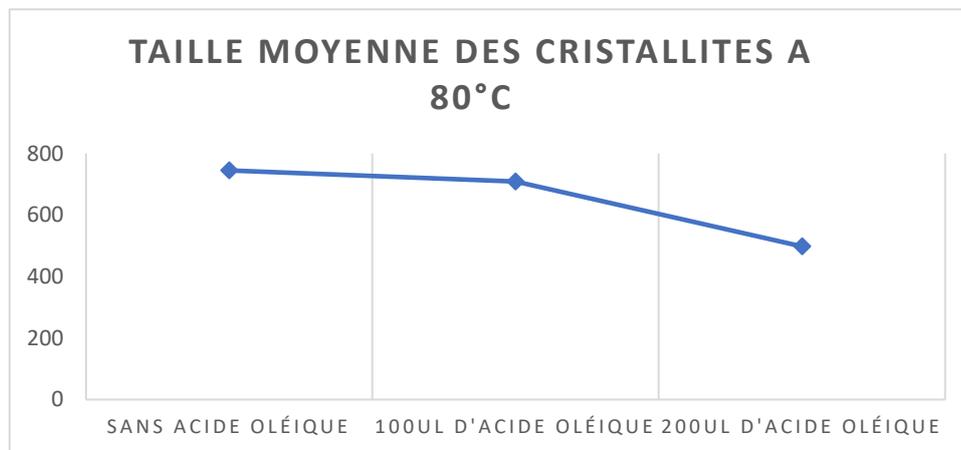


Figure III.11 – Variation de la taille moyenne de la phases aragonite dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique a 80°C

3.7 Spectroscopie FT-IR

Le spectre d'absorption de l'acide oléique est réalisé en utilisant la spectroscopie FT-IR. La figure III.12 montre le spectre de l'acide oléique, le spectre montre deux bandes a 2853 et 2926 cm^{-1} qui correspondent aux étirements - CH_2 symétrique et asymétrique respectivement. La bande intense observée à 1708cm^{-1} est attribuée à l'étirement - $\text{C}=\text{O}$ asymétrique et la bande à

Echantillon a 80°C

1258cm⁻¹ correspond à l'étirement C-O, la bande 1463cm⁻¹ et 935cm⁻¹ représente l'extension de O-H dans le plan et hors du plan.

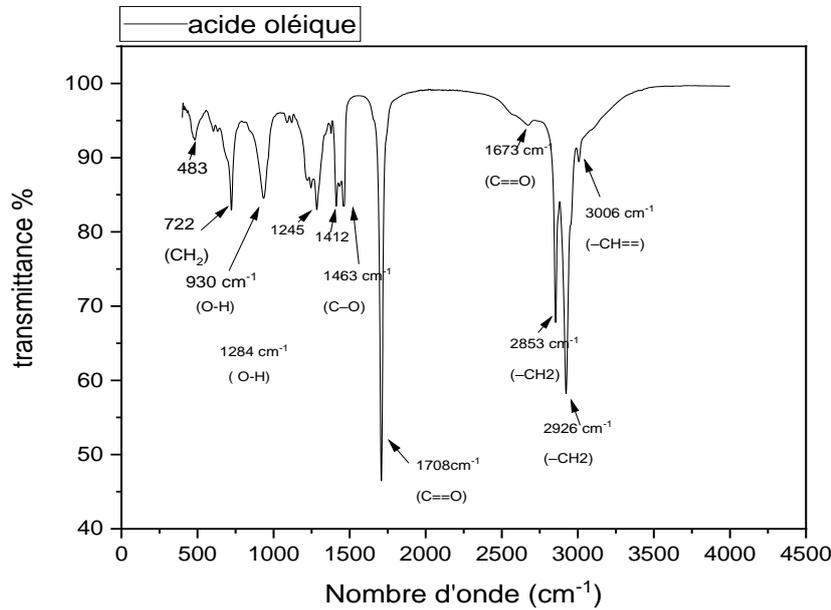


Figure III.12 : spectre FT-IF de l'acide oléique.

En comparant les trois spectres FT-IR représentés dans les figure III.13 et figure III.14 des échantillons précédents (sans additif et avec additif a différentes concentration) obtenus lors de l'analyse IR, on remarque la présence des liaisons C=C, C-H et O-H propre a l'acide oléique.

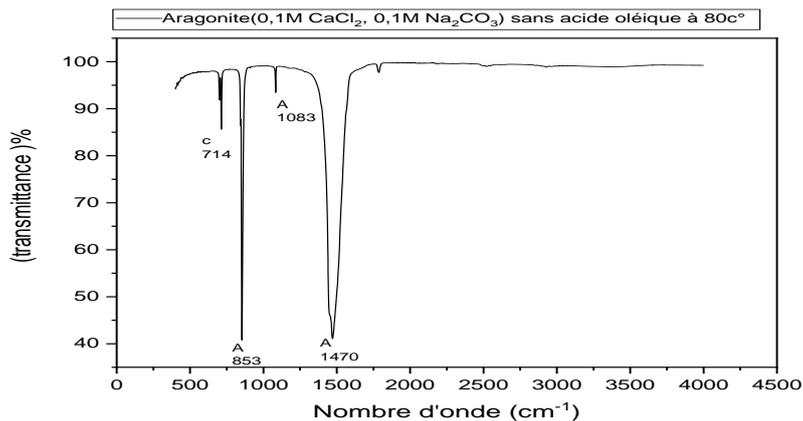


Figure III.13 : spectre FT-IR de l'échantillon sans additif a 80°C

Echantillon a 80°C

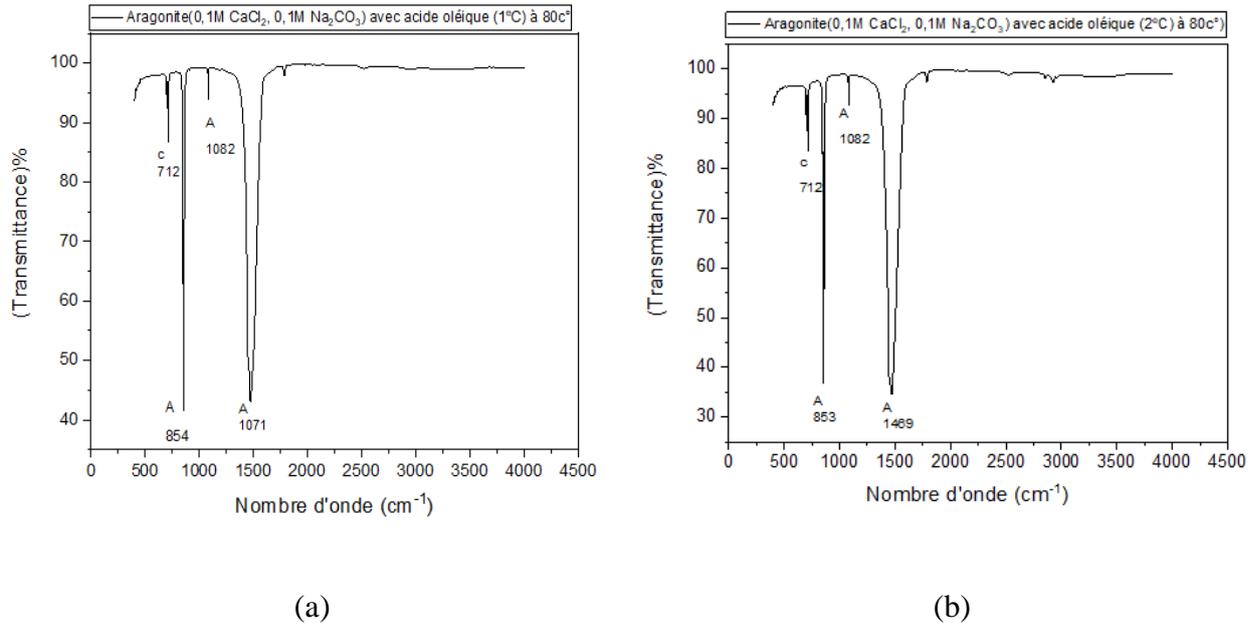


Figure III.14 : spectre FT-IR de l'échantillon avec 100 µl d'additif (a) et a 200 µl d'additif (b) à 80°C.

Les deux tableaux III.2 et III.3 résument les bandes d'absorption des différentes liaisons chimiques des deux phases (aragonite et calcite) présentes dans les trois échantillons ainsi que la molécule de l'acide oléique.

Tableau III.2 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions Littérature (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [4, 7, 44-46, 48]	584	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Intense
	1083	Étirement C-O symétrique.	1082	Faible
	1470	Étirement C-O	1486	Intense
Calcite [7, 9, 43-46]	714	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Faible

Tableau III.3 -Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon avec acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1, 2, 6-8, 10]	584	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	700	Intense
	1082	Étirement C-O symétrique.	1082	Faible
	1469	Étirement C-O asymétrique		Intense
	1671	Étirement C-O	1486	Intense
Calcite [2, 3, 5-8]	714	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	1060	Très faible
Acide oléique [11]	3006	Étirement C-H a C=C-H.	3005	Faible
	2926	Étirement CH ₂ asymétrique	2926	Intense
	2853	Étirement CH ₂ asymétrique	2855	Très intense
	1673	Étirement C-O	1710	Faible
	1708	Étirement C-O	1710	Très intense
	1463	Bande O-H hors plan	1462	Moyenne
	1412	CH ₂ mode parapluie dans le plan	1409	Moyenne
	930	Étirement O-H hors plan	937	Moyenne

Effet à 50°C de synthèse des polymorphes de carbonate de calcium

3.6 Résultats Diffraction des rayons X

3.8.1 Sans additif

La figure III.15 montre les deux diagrammes observés et calculés par la méthode de Rietveld obtenue par diffraction des rayons X sur l'échantillon de la vaterite sans ajout de l'acide oléique et à température de 50°C. L'affinement par la méthode de Rietveld a été fait avec le logiciel MAUD.

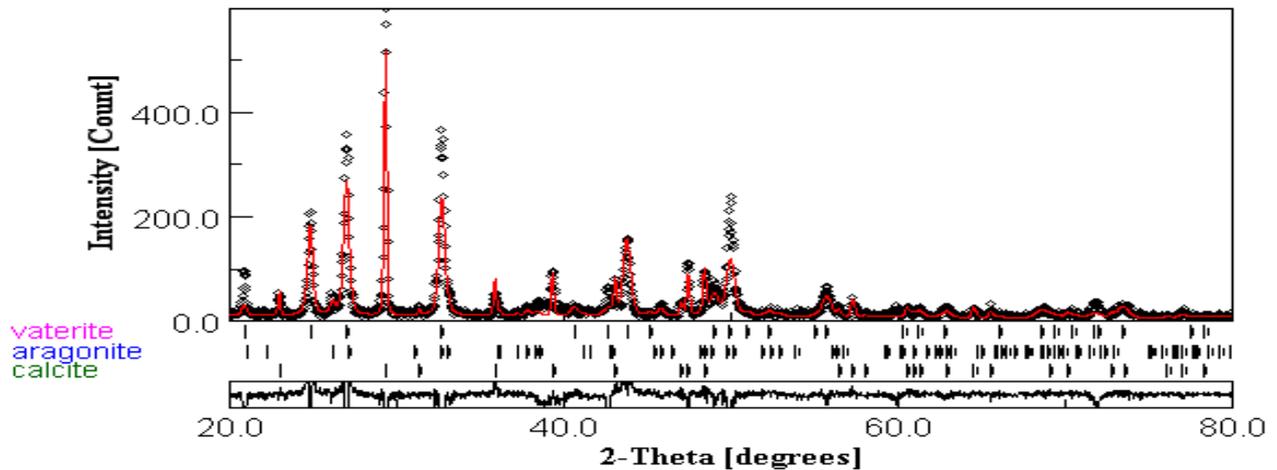


Figure III.15- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 50°C

L'analyse quantitative sur MAUD a révélé la présence de trois phases de carbonates de calcium dans l'échantillon ; de la vaterite avec une proportion volumique de 65.92% et de la calcite avec proportion volumique de 26.77% et la phase aragonite avec 7.30%. On remarque que la phase vaterite est majoritaire.

La taille moyennes des cristallites de la vaterite est de 719 (19)Å, celle de la calcite est de 3237(522) Å et celle de l'aragonite est de 477(97) Å.

3.8.2 Avec additif

3.8.2.1 Première concentration (100 µl)

Pour le cas de l'ajout de 100 µl de l'additif, la Figure III.16 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

Echantillon a 50°C

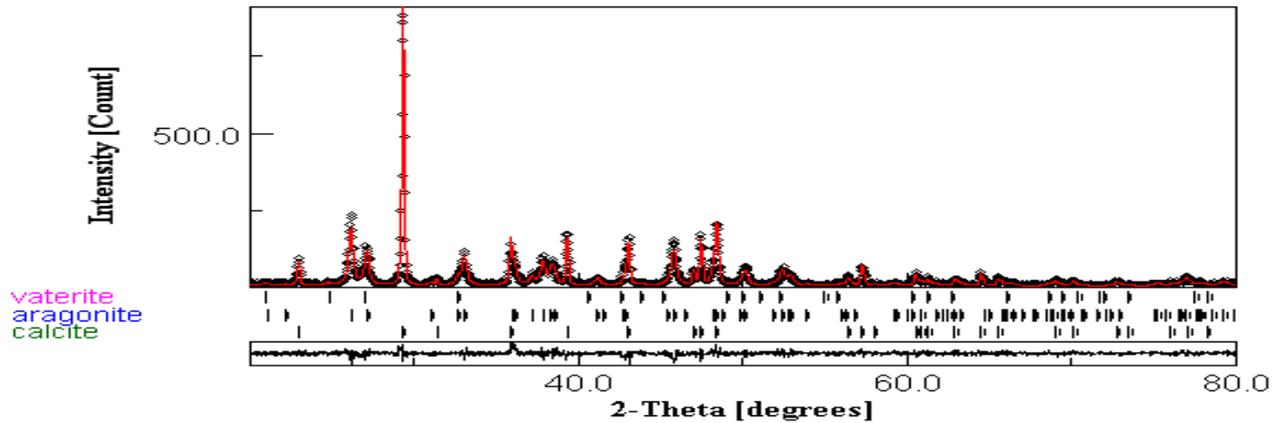


Figure III.16- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 μl d'acide oléique à 50°C

L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse avec additif a 100 μl , on retrouve de la vaterite avec une proportion volumique de 1.7% de la calcite à 44.59% et de l'aragonite avec un taux de 53.62%. La taille des cristallites de calcite est de 3722(376) Å et la taille des cristallites de la vaterite est de 519(15) Å et celle de l'aragonite est de 518(19) Å.

On remarque que Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld qu'en présence de l'acide oléique avec la première concentration, nous avons enregistré une augmentation du taux de la calcite et une diminution de celle de la vaterite (1.7 % pour la vaterite et 44.59 % pour la calcite), on note aussi une diminution sur la proportion de l'aragonite qui est passée a 1.7%.et cela vaut aussi pour les tailles des cristallites ,de la phase calcite on remarque une augmentation de la taille des cristallites , qui est passée de 3237(512) Å a 3722(376) Å contrairement à la taille des cristallites de la phase vaterite et aragonite qui sont restée constant.

3.8.2.2 *Deuxième concentration (200 μl)*

Pour le cas de l'ajout de 200 μl de l'additif, la Figure III.17 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

Echantillon a 50°C

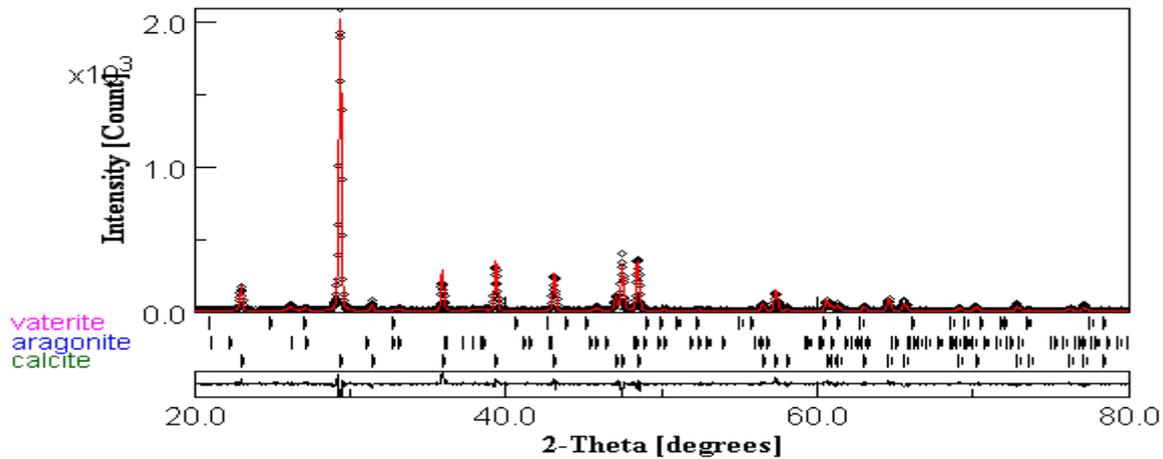


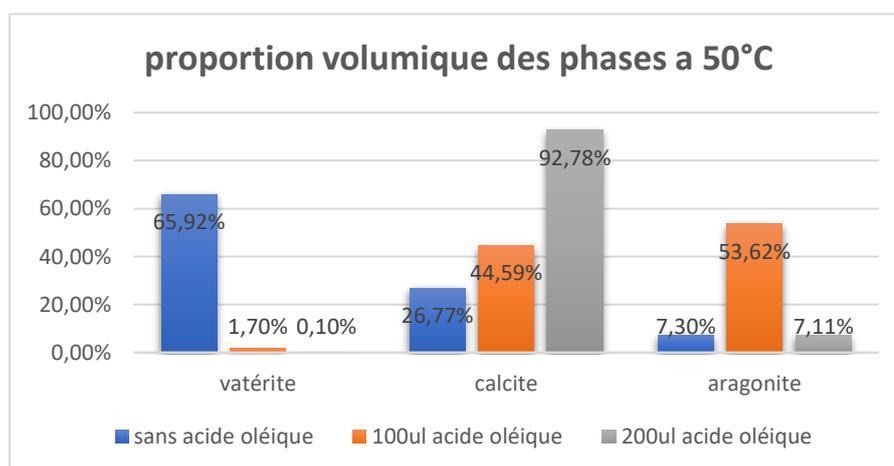
Figure III.17- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 μ l d'acide oléique à 50°C

L'analyse quantitative a montré la présence de mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif et avec additif a 100 μ l, on retrouve de la calcite avec une proportion volumique de 92.78%, de la vaterite à 0.1% et de l'aragonite avec 7.11%. La taille des cristallites de calcite est de 3718 (197) Å et la taille des cristallites de la vaterite est de 719(15) Å et celle de l'aragonite est de 477(97) Å.

On remarque que Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld qu'en présence de l'acide oléique avec une concentration 200 μ l, nous avons enregistré une diminution du taux de la phase vaterite et une augmentation de celle de la calcite (92% pour la calcite et 0.1% pour la vaterite), on remarque aussi une baisse de la proportion de la phase aragonite qui est passée à 7.11%. Pour ce qui est de la taille des cristallites des trois il n'y a pas eu de changement de ce côté-là. Le tableau III.4 est un résumé des résultats obtenus à 50 °C, il présente les paramètres de maille des phases formées avec leurs proportions ainsi que la taille moyenne des cristallites des phases calcite et vaterite et aragonite et de leurs tailles moyennes.

Tableau III.4– Tableau récapitulatif des résultats à 50 °C.

Additif	Phase (%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)
Sans additive	Vaterite (65.92%)	8.481(2)	7.162(3)	4.127(2)	519(15)
	Calcite (26.77%)	4.9976(7)	$a = b$	17.078(3)	3237(512)
	Aragonite (7.30%)	4.962(4)	7.982(1)	5.7509(5)	477(97)
100ul d'acide oléique	Vaterite (1.79%)	8.481(2)	7.162(3)	4128(2)	519(15)
	Calcite (44.59%)	5.001(9)	$a = b$	17.074(4)	3722(376)
	Aragonite (53.62%)	4.9629(8)	7.982(1)	5.750(5)	478(15)
200ul d'acide oléique	Vaterite (0.1%)	8.481(2)	7.162(3)	4128(2)	519(15)
	Calcite (92.78%)	4.9962(3)	$a = b$	17.071(1)	3946(287)
	Aragonite (7.11%)	4.9629(6)	7.982(1)	5.7503(9)	477(97)

**Figure III.18** : Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase aragonite et calcite et vaterite à 50°C.

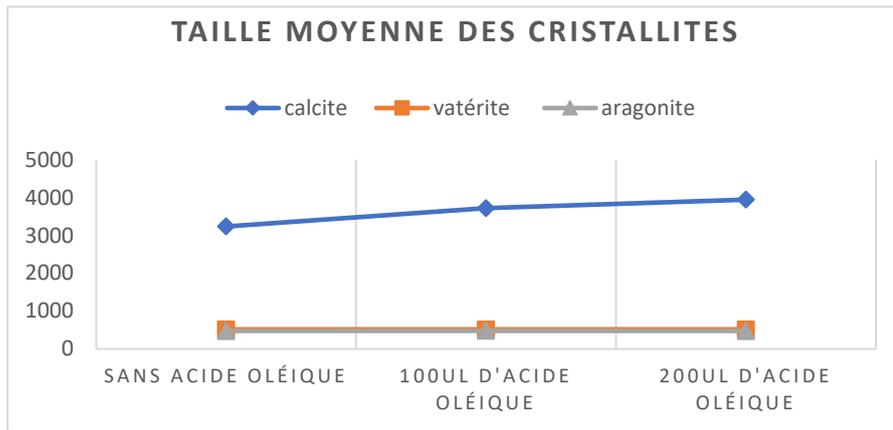


Figure III.19 – Variation de la taille moyenne des phases coéxistantes dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique a 50°C

3.9 Spectroscopie FT-IR

En comparant les trois spectres FT-IR représentés dans la figure III.20 et figure III.21 des échantillons précédents (sans additif et avec additif a différentes concentration) a température 50°C obtenus lors de l'analyse IR, on remarque la présence des liaisons C=C, C-H et O-H propre à l'acide oléique (figure III.10).

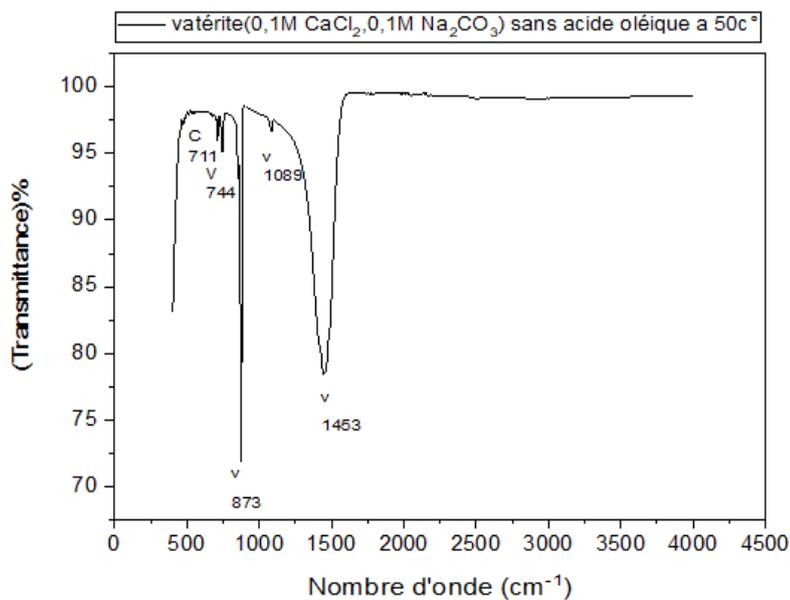


Figure III.20 : spectre FT-IR de l'échantillon sans additif à 50°C

Echantillon a 50°C

Les deux tableaux III.8 et III.9 résument les bandes d'absorption des différentes liaisons chimiques des deux phases (vaterite et calcite) présentes dans l'échantillon a différentes concentrations ainsi que la molécule de l'acide oléique.

Tableau III.5 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions Littérature (cm ⁻¹)	Intensité
Vaterite [2, 4, 5-9]	744	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	744	faible
	873	Bande CO ₃ hors plan	877	Trés intense
	1089	Étirement C-O symmetries	1090	Faible
	1453	Etirement C-O asymetrique doublement dégénérée	1450	intense
Calcite [2, 3, 5-8]	711-712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Faible

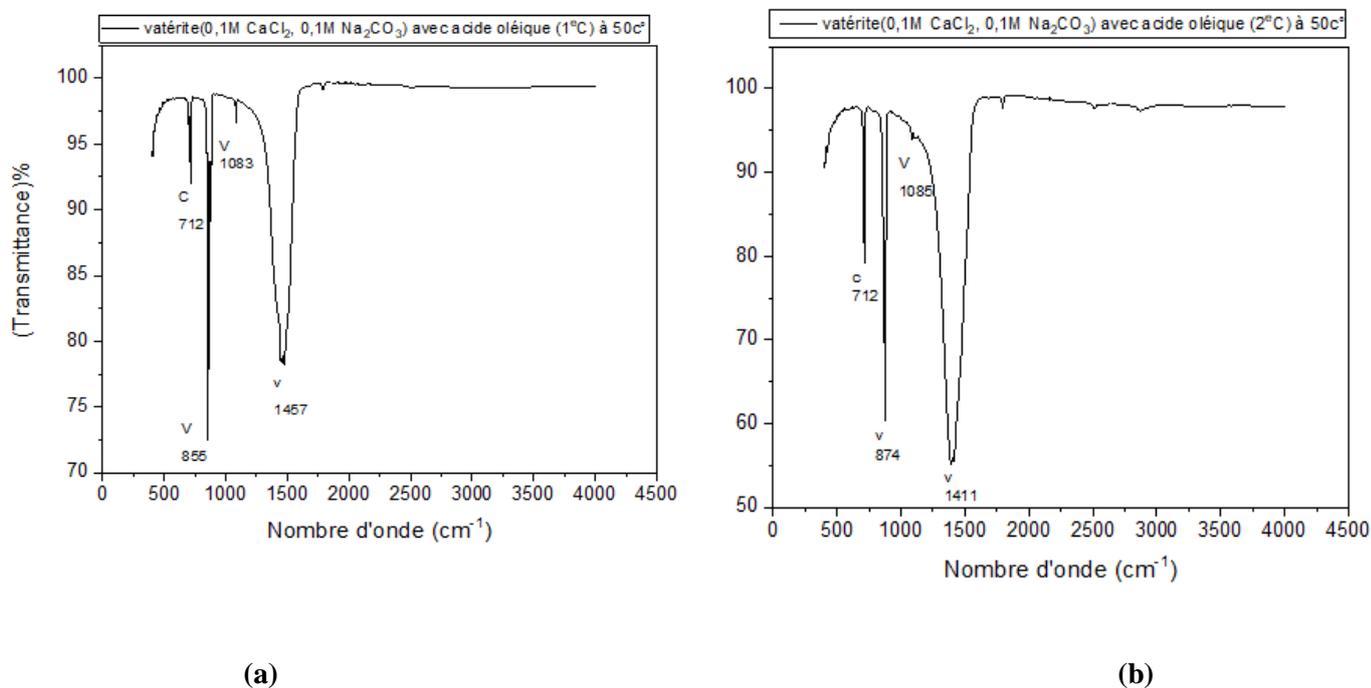


Figure III.21 : spectre FT-IR de l'échantillon avec additif a 100ul (a) et 200ul (b) a température de 50°C.

Tableau III.6 -Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon avec acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Vaterite [2, 4, 5-9]	855-874	Bande CO ₃ hors plan	700	Trés intense
	1083-1085	Étirement C-O symétrique.	1090	Faible
	1411	Étirement C-O	1424	Trés intense
	1457	Etirement C-O asymétrique doublement dégénérée	1450	intense
Calcite [2, 3, 5-8]	712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Moyen
Acide oléique [11]	3006	Etirement C-H a C=C-H.	3005	Faible
	2926	Étirement CH ₂ asymétrique	2926	Intense
	2853	Étirement CH ₂ asymétrique	2855	Trés intense
	1673	Étirement C-O	1710	Faible
	1708	Étirement C-O	1710	Tres intense
	1463	Bande O-H hors plan	1462	Moyenne
	1412	CH ₂ mode parapluie dans le plan	1409	Moyenne
	930	Étirement O-H hors plan	937	Moyenne

Effet à 30°C de synthèse des polymorphes de Carbonate de Calcium

3.10 Résultats Diffraction des rayons X

3.10.1 Sans additif

La figure III.22 montre les deux diagrammes observés et calculés par la méthode de Rietveld obtenue par diffraction des rayons X sur l'échantillon de la calcite sans ajout de l'acide oléique et à température de 30°C. L'affinement par la méthode de Rietveld a été fait avec le logiciel MAUD.

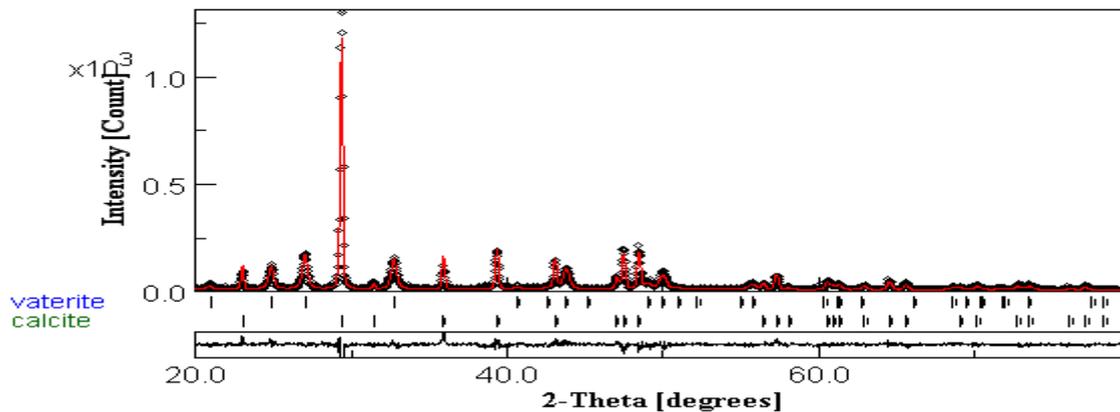


Figure III.22- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans acide oléique à 30°C

L'analyse quantitative sur MAUD a révélé la présence de deux phases de carbonates de calcium dans l'échantillon ; de la vaterite avec une proportion volumique de 37.39% et de la calcite avec proportion volumique de 62.61%. On remarque que la phase calcite est majoritaire.

La taille moyennes des cristallites de la vaterite est de 455 (18)Å et celle de la calcite est de 2684(304) Å.

3.10.2 Avec additif

3.10.2.1 Première concentration (100 µl)

Dans le cas de l'ajout de 100 µl d'additif, la Figure III.23 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

Echantillon a 30°C

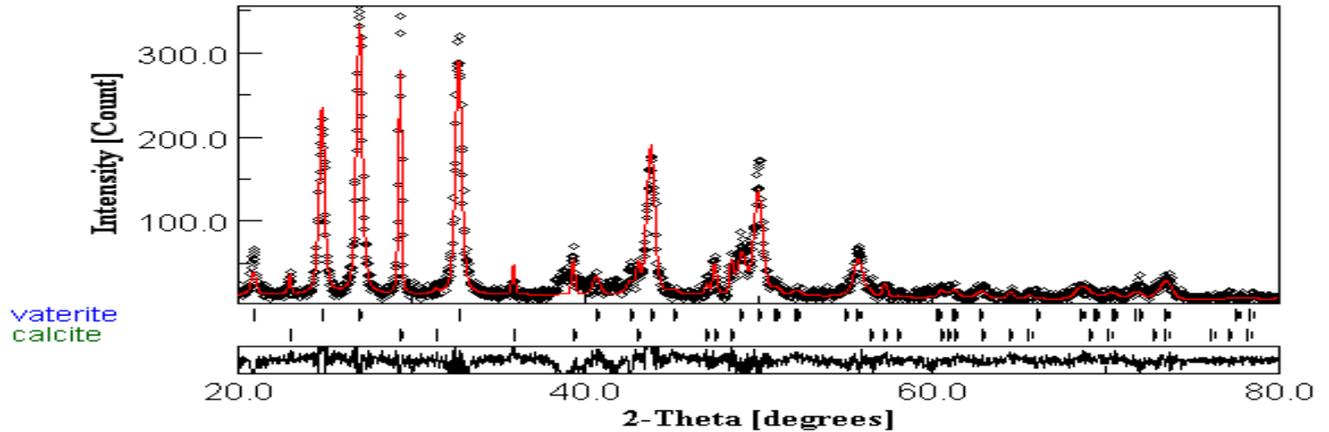


Figure III.23- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 100 μl d'acide oléique à 30°C

L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif, on retrouve de la vaterite avec une proportion volumique de 83.91% et de la calcite à 16.09%. La taille des cristallites de calcite est de 2667(760) Å et la taille des cristallites de la vaterite est de 519(13) Å.

On remarque que Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld qu'en présence de l'acide oléique, nous avons enregistré une augmentation du taux de la calcite et une diminution de celle de la vaterite (84 % pour la vaterite et 16 % pour la calcite).et cela vaut aussi pour les tailles des cristallites ,de la phase vaterite on remarque une légère augmentation de la taille des cristallites , qui est passée de 455(18) Å a 519(13) Å contrairement à la taille des cristallites de la phase calcite qui est restée presque la même (2667(760)) Å.

3.10.2.2 Deuxième concentration (200 μl)

Dans le cas de l'ajout de 200 μl de l'additif, la Figure III.24 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld.

Echantillon a 30°C

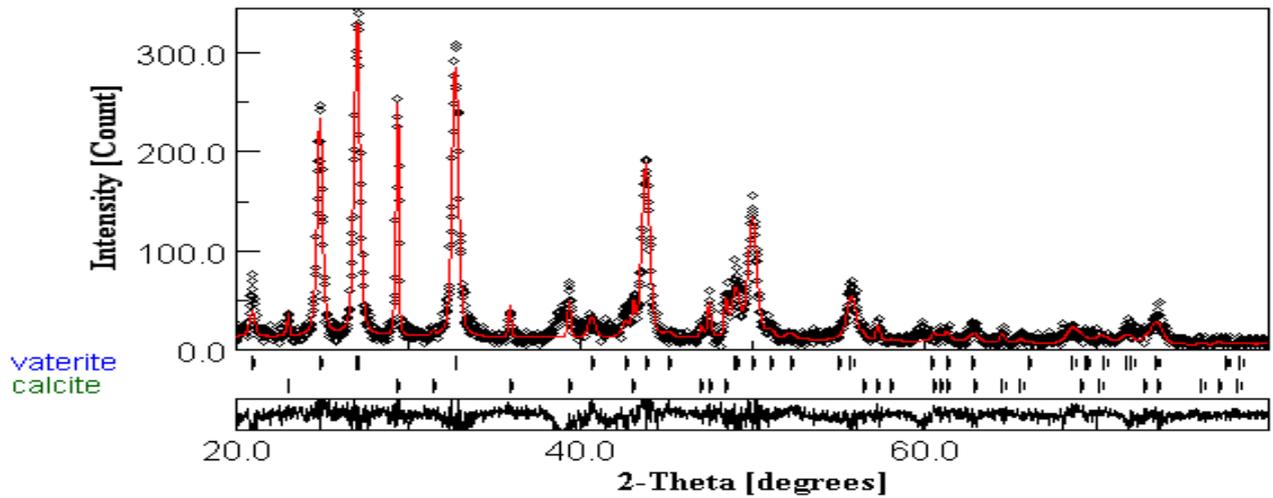


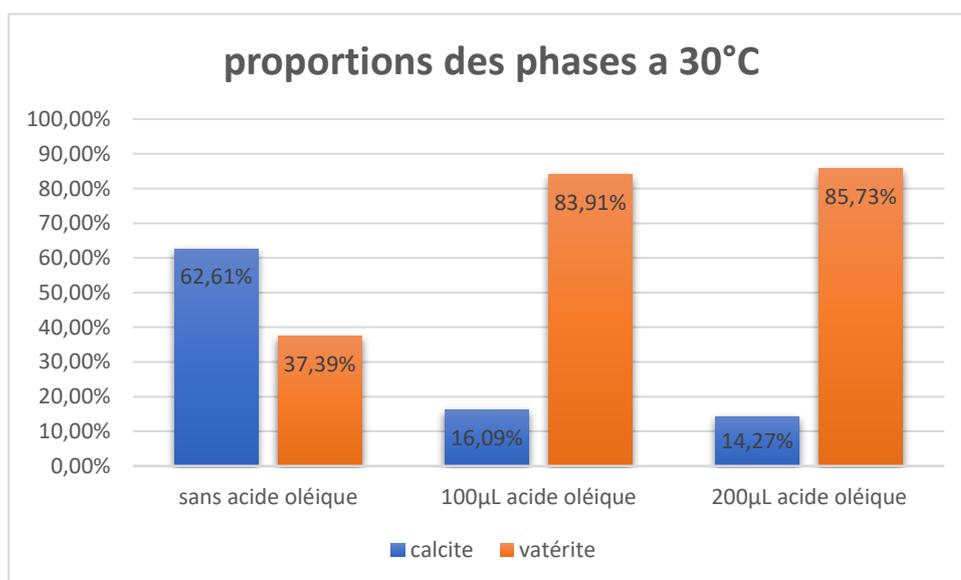
Figure III.24- Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 200 μl d'acide oléique à 30°C.

L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif et avec 100 μl d'additif, on retrouve de la vaterite avec une proportion volumique de 85.73% et de la calcite à 14.27%. La taille des cristallites de calcite est de 2670(680) Å et la taille des cristallites de la phase vaterite est de 557(27) Å.

On remarque que Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld qu'en présence de 200 μl d'acide oléique, nous avons enregistré une légère augmentation du taux de la phase vaterite et une diminution de celle de la phase calcite (86% pour la vaterite et 14% pour la calcite). De même pour la taille moyenne des cristallites de la phase vaterite qui est passé à 557(27) Å contrairement à la taille des cristallites de la phase calcite qui est restée presque la même c'est-à-dire 2670(680) Å. Le tableau III.7 est un résumé des résultats obtenus à 30 °C, il présente les paramètres de maille des phases formées avec leurs proportions ainsi que la taille moyenne des cristallites des phases calcite et vaterite.

Tableau III.7– Tableau récapitulatif des résultats à 30 °C.

Additif	Phase (%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)
Sans additif	Vatérite (37.39%)	8.479(2)	7.158(4)	4.132(3)	455(18)
	Calcite (62.61%)	5.002(5)	$a = b$	17.069(2)	2684(304)
100 µl D'acide oléique	vatérite (83.91%)	8.480(2)	7.160(4)	4.13(2)	519(13)
	Calcite (16.09%)	5.001(9)	$a = b$	17.068(5)	2667(760)
200 µl D'acide oléique	vatérite (85.73%)	8.483(2)	7.163(4)	4.134(2)	557(27)
	Calcite (14.27%)	5.004(1)	$a = b$	17.080(5)	2670(680)

**Figure III.25** : Histogramme représentant l'effet de l'acide oléique sur les proportions volumiques de la phase vaterite et calcite à 30°C.

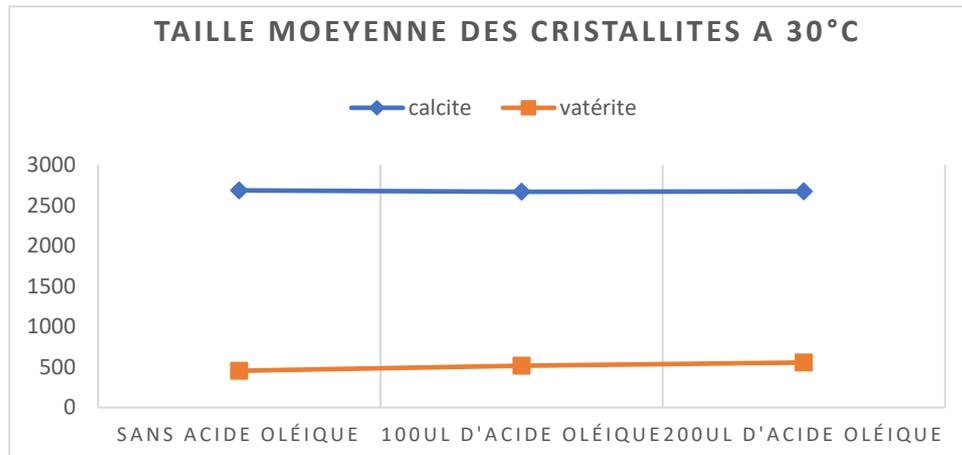


Figure III.26 – Variation de la taille moyenne des phases coéxistantes dans l'échantillon en absence et en présence de l'acide oléique à 30°C

3.11 Spectroscopie FT-IR

En comparant les trois spectres FT-IR représentés dans la figure III.16 et figure III.17 des échantillons précédents (sans additif et avec additif a différentes concentration) a température 30°C obtenus lors de l'analyse IR, on remarque la présence des liaisons C=C, C-H et O-H propre à l'acide oléique (figure III.12).

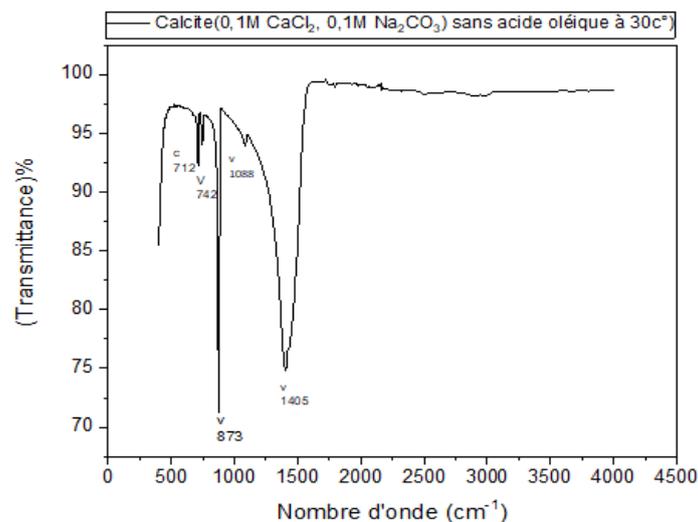


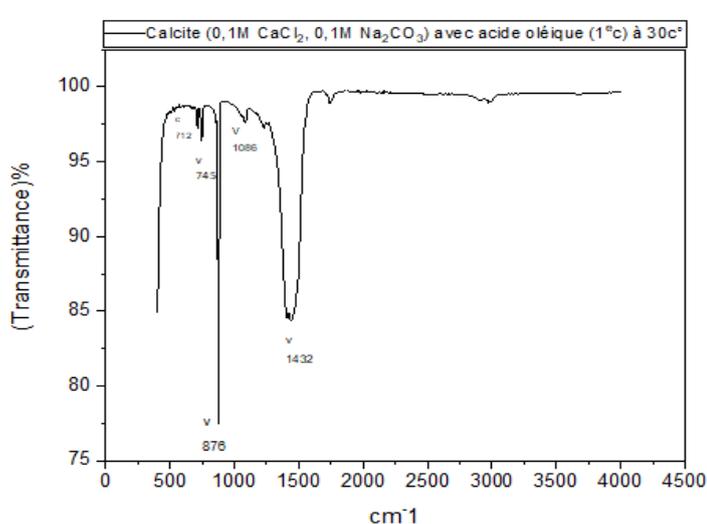
Figure III.27 : spectre FT-IR de l'échantillon sans additif à 30°C.

Echantillon a 30°C

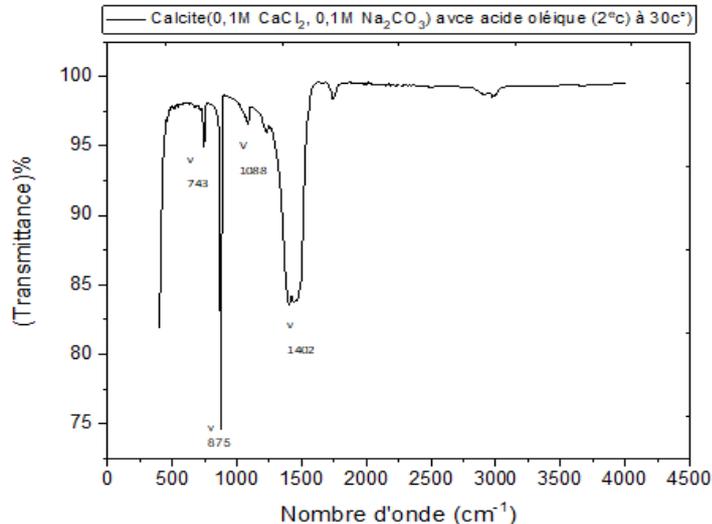
Les deux tableaux III.8 et III.9 résument les bandes d'absorption des différentes liaisons chimiques des deux phases (vaterite et calcite) présentes dans l'échantillon a différentes concentrations ainsi que la molécule de l'acide oléique.

Tableau III.8 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon sans acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions Littérature (cm ⁻¹)	Intensité
Vaterite [2, 4, 5-7]	742	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	744	faible
	873	Bande CO ₃ hors plan	877	Trés intense
	1088	Étirement C-O symmetries	1090	Faible
	1405	Etirement C-O	1424	intense
Calcite [2, 3, 5-8]	712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Faible



(a)



(b)

Figure III.28 : spectre FT-IR de l'échantillon avec additif a 100 µl (a) et 200 µl (b) a température de 30°C.

Tableau III.9 -Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon avec acide oléique

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Vaterite [2, 4, 5-7]	743	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	744	Faible
	745	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	877	Moyenne
	875-876	Bande CO ₃ hors plan	877	Trés intense
	1086-1088	Étirement C-O symétrique.	1090	Faible
	1405-1432	Étirement C-O	1424	Intense
Calcite [2, 3, 5-8]	712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Moyenne
Acide oléique [11]	3006	Étirement C-H a C=C-H.	3005	Faible
	2926	Étirement CH ₂ asymétrique	2926	Intense
	2853	Étirement CH ₂ asymétrique	2855	Trés intense
	1673	Étirement C-O	1710	Faible
	1708	Étirement C-O	1710	Trés intense
	1463	Bande O-H hors plan	1462	Moyenne
	1412	CH ₂ mode parapluie dans le plan	1409	Moyenne
	930	Étirement O-H hors plan	937	Moyenne

3.12 Discussions

L'utilisation d'additifs pour modifier la nucléation et la croissance des cristaux de CaCO_3 a reçu beaucoup d'attentions non seulement pour les théories de la cristallisation, mais aussi pour le potentiel de conception de nouveaux matériaux à base de CaCO_3 utilisés dans de nombreux domaines. Dans ce travail, nous avons étudié le comportement des différentes phases du carbonate de calcium sous l'effet de l'acide oléique. On a obtenu les résultats suivants :

3.12.1 Effets à 80°C

Lors de l'ajout de l'acide oléique, une amélioration de la proportion volumique de l'aragonite a été observée à 80°C dans les deux échantillons synthétisés, mais pas de la même manière.

En ce qui concerne le premier échantillon avec la première concentration (100 μl), la présence de l'additif a entraîné une hausse importante de la proportion volumique de l'aragonite pour atteindre un taux de 99 %, en parallèle, une baisse remarquable de la quantité de calcite a été observée qui est de 1%. Sans oublier l'effet impactant sur la taille moyenne des cristallites des phases, entraînant une diminution de la taille de l'aragonite.

Pour le cas de l'échantillon avec la deuxième concentration (200 μl), tout comme l'échantillon précédent, l'effet de l'acide oléique est marqué par une légère diminution du taux de la proportion volumique de la phase aragonite (97%) en influençant sa taille moyenne qui est passée à 709(27) Å.

Ces résultats obtenus sur les deux échantillons s'expliquent par le fait que cet additif favorise la croissance des nanoparticules d'aragonite à 80°C en contrepartie il entraîne une baisse sa taille. Et pas seulement, on note aussi la présence de l'acide oléique dans ces échantillons grâce aux spectres photoluminescences, l'apparition de bandes d'absorption des liaisons O-H C-H et C=C caractéristiques de la molécule de l'acide oléique grâce à la spectroscopie FT-IR, cela prouve que cet additif peut s'accrocher aux nanoparticules de CaCO_3 .

3.12.2 Effets à 50°C

Lors de l'ajout de l'acide oléique, une baisse de la proportion volumique de la vatérite a été observée dans les échantillons synthétisés à 50°C.

Dans le cas premier échantillon avec la première concentration (100 µl), la présence de l'additif a entraîné une baisse de la quantité de vatérite qui est de 35%, en parallèle,

Une hausse de la proportion volumique de la calcite pour atteindre un taux de 45%, entraînant aucun effet sur la taille moyenne des cristallites de la phases vatérite qui est resté constantes 519(19) Å et une légère augmentation de la taille de la calcite.

Pour le cas de l'échantillon avec la deuxième concentration(200 µl), tout comme l'échantillon précédent, l'effet de l'acide oléique est marqué par une importante diminution sur taux de la phase vatérite (0.1%) sans influençant sa taille moyenne qui est resté constante 519(19) Å, en contrepartie l'acide oléique a entraîné une hausse remarquable de la phase calcite (92.78%) sans autant amodier sa taille.

On peut dire donc que l'acide oléique a pour effet d'empêcher la croissance des nanoparticules de la vatérite a 50°C, sans modifier sa taille moyenne. En contrepartie il favorise la croissance de la calcite.

On note aussi la présence de l'acide oléique dans ces échantillons grâce à l'apparition de bandes d'absorption des liaisons O-H C-H et C=C caractéristiques de la molécule de l'acide oléique a l'aide de la spectroscopie FT-IR.

3.12.3 Effets à 30°C

Lors de l'ajout de l'acide oléique, une baisse de la proportion volumique de la calcite a été observée dans les deux échantillons synthétisés à 30°C,

Dans le cas du premier échantillon avec la première concentration, la présence de l'additif a entraîné une baisse remarquable de la quantité de calcite a été observée qui est de 16% sans oublier son effet sur la taille moyenne des cristallites de la phases, entraînant une stabilité sur la taille moyenne de la calcite.

Parcellement en note une hausse importante de la proportion volumique de la vatérite pour atteindre un taux de 83% de la vatérite et stabilité de celle de la calcite aux alentours de 2667(760) Å.

Pour le cas de l'échantillon avec la deuxième concentration, tout comme l'échantillon

précédent, l'effet de l'acide oléique est marqué par une importante hausse sur le taux de la phase vatérite (85%) en influençant sa taille moyenne qui est passée à 557(27) Å.

Ces résultats obtenus sur les deux échantillons s'expliquent par le fait que cet additif empêche la croissance des nanoparticules de la calcite à 30°C contrairement à la vatérite,

Il a aussi pour effet d'augmenter la taille moyenne de la vatérite sa taille. Et pas seulement, on note aussi la présence de l'acide oléique dans ces échantillons grâce à l'apparition de bandes d'absorption des liaisons O-H C-H et C=C caractéristiques de la molécule de l'acide oléique à l'aide de la spectroscopie FT-IR.

3.13 Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de l'acide oléique sur la formations et croissance des polymorphes du carbonate de calcium par précipitation sous différentes températures et avec deux concentrations différentes de l'acide oléique.

Les proportions volumiques et les tailles des cristallites ont été obtenues par analyse quantitative par la méthode Rietveld sur MAUD.

Sans acide oléique à 80°C, la formation de l'aragonite est favorisée contrairement aux phases vatérite et calcite qui sont plutôt favorisée à température ambiante. Avec la présence de l'acide oléique à 80°C la phase aragonite se stabilise avec une augmentation de sa proportion volumique, mais avec une baisse de la tailles moyennes des cristallites. Donc à 80°C l'acide oléique favorise la phase aragonite.

A 50°C, la présence de l'acide oléique a favorisé l'apparition de la phase calcite avec une augmentation de sa taille moyenne, par contre l'additif n'a eu aucun effet sur la taille moyenne de la vatérite et l'aragonite même après l'augmentation de sa concentration.

A 30°C, la présence de l'acide oléique a favorisé l'apparition de la phase vatérite avec une augmentation de sa taille moyenne, en contrepartie, l'additif n'a eu aucun effet sur la taille moyenne de la calcite même après l'augmentation de la concentration de ce dernier.

Les résultats de la spectroscopie FT-IR ont pu démontrer l'existence des bandes correspondantes à la molécule de l'acide oléique.

Bibliographies

- [1] Gopi, S., V. Subramanian, and K. Palanisamy, Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. *Materials Research Bulletin*, 2013. 48(5): p. 1906-1912.
- [2] Ševčík, R., et al., *Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives*. *Powder Technology*, 2015. **284**: p. 265-271.
- [3] Pérez-Villarejo, L., et al., *Synthesis of vaterite CaCO₃ as submicron and nanosized particles using inorganic precursors and sucrose in aqueous medium*. *Ceramics International*, 2018. **44**(5): p. 5291-5296.
- [4] Wu, Z.G., et al., *Preparation of vaterite CaCO₃ microspheres by fast precipitation method*. *International Journal of Materials Research*, 2017. **108**(3): p. 245-248.
- [5] Vagenas, N., A. Gatsouli, and C. Kontoyannis, *Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy*. *Talanta*, 2003. **59**(4): p. 831-836.
- [6] Gunasekaran, S., G. Anbalagan, and S. Pandi, *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 2006. **37**(9): p. 892-899.
- [7] Xu, B. and K.M. Poduska, *Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(33): p. 17634-17639.
- [8] Wang, F., et al., *Green synthesis and bioactivity of vaterite-doped beta-dicalcium silicate bone cement*. *Ceramics International*, 2016. **42**(1): p. 1856-1861.
- [9] Xie, A.-J., et al., *Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems*. *Journal of Crystal Growth*, 2005. **285**(3): p. 436-443.
- [10] Lerma-García, M., et al., *Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy*. *Food Chemistry*, 2010. **118**(1): p. 78-83.
- [11] W.a.p.j. premaratne, w.m.g.i. priyadarshana, s.h.p. gunawardena, and a.a.p. dealwis, *J. Sci. Univ. Kelaniya* 8 (2013), *Synthesis of Nanosilica from Paddy Husk Ash and Their Surface Functionalization*

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'acide oléique sur les polymorphes de carbonate de calcium, à savoir la calcite, la vaterite et l'aragonite, par précipitation sous différentes températures et concentrations. Après la synthèse et la caractérisation des échantillons obtenus, les proportions volumiques et les tailles des cristallites des phases des différents échantillons ont été obtenues en utilisant la diffraction des rayons X et l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld sur le logiciel MAUD. Et grâce à la spectroscopie FT-IR, on a pu prouver la présence de l'acide oléique dans les échantillons.

La présence de l'acide oléique a favorisé l'apparition de la phase vaterite à 30 °C et l'aragonite à 50°C et à 80 °C. L'acide oléique a un effet inhibiteur sur la formation de la calcite a température ambiante sans pour effet à baisser la taille moyenne de cette dernière.

En perspective, nous prévoyant de compléter l'étude par :

- Des analyses MEB ou MET pour voir l'effet de l'acide sur les morphologies des différents polymorphes.
- Proposition d'un modèle qui explique l'action de l'acide oléique lors de la croissance de l'acide oléique.
- Tester une application éventuelle dans le domaine de la dépollution.

Résumé

Dans nos expériences, on a utilisé l'acide oléique comme additif dans la précipitation de $CaCO_3$, les particules synthétisées ont été caractérisées par diffraction de rayons X. Comme l'ont montré les résultats, l'acide oléique à faible concentration favorise l'apparition de la phase vaterite à température ambiante, mais à forte concentration elle joue le rôle d'inhibiteur pour la calcite sans pour autant changer la taille des cristallites de cette dernière. La molécule organique a eu un effet favorable sur le procédé aragonite à haute température.

Abstract

In our experiments, oleic acid was used as an additive in the precipitation of $CaCO_3$, the synthesized particles were characterized by X-ray diffraction. As the results showed, oleic acid at low concentration favors the appearance of the vaterite phase at ambient temperature, but at high concentration it acts as an inhibitor for calcite without changing the crystallite size of the latter. The organic molecule had a favorable effect on the aragonite process at high temperature.