

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT LMD

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Appliquée

Présentée par
Mlle AMER Lydia

Thème

**Étude et caractérisation du carbonate de calcium synthétique et
biogénique.**

Soutenue le : 07/07/2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BENMERAD Belkacem
Mr OUHENIA Salim
Mr BELABBAS Imad
Mr BOUACIDA Sofiane
Mr SOUICI Abdelhafid

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
MCA

Univ. de Bejaia
Univ. de Bejaia
Univ. de Bejaia
Univ. de Oum ElBouaghi
Univ. de Bejaia

Président
Rapporteur
Co-rapporteur
Examineur
Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

« Rien de plus beau, de plus facile , de plus rapide que la nature. Rien ne manque à ses inventions et rien n'y est superflu »

Léonardo De Vinci

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire Physico-Chimie des matériaux et catalyse au sein de l'université de Béjaia, sous la direction conjointe de monsieur Salim Ouhenia et monsieur Imad Belabbas. À l'issue de la rédaction de ce manuscrit qui clôt des années de travail, je souhaite adresser mes remerciements chaleureux aux différentes personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Mes premiers remerciements s'adressent à monsieur Salim Ouhenia et Imad Belabbas de m'avoir confié ce travail et de m'avoir initié aux différents axes de ce thème et de la recherche d'une manière générale. Je les remercie surtout pour leurs disponibilités, leurs conseils, et l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de toutes les étapes de cette thèse. Sans eux je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent à travers ces quelques lignes, l'expression de mon profond respect et ma sincère gratitude.

Je tiens également à exprimer mes remerciements et toute ma reconnaissance à monsieur Daniel Chateigner professeur à l'université de Caen France, pour son aide précieuse et sa contribution à l'avancement de ce travail. Mes remerciements vont également à Stephanie Gascoin pour le temps qu'elle m'a consacré pour la caractérisation des échantillons et les images MEB.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer le présent travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de le soutenir devant eux. Je remercie vivement, Monsieur Sofiane Bouacida professeur à l'université d'Oum ElBouaghi et Monsieur Abdelhafid Souici maître de conférences à l'université de Béjaia de porter de l'intérêt à ce travail et d'avoir accepté d'en être les examinateurs. Je tiens à remercier monsieur Belkacem Benmerad, professeur à l'université de Béjaia de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, et le remercier aussi pour le temps qu'il m'a accordé pour la caractérisation infrarouge des échantillons.

J'adresse maintenant mes sincères remerciements à toute personne qui m'a apporté son soutien ou sa contribution à l'avancement de ce travail. Je n'oublie évidemment pas tous mes collègues qui m'ont remplacé volontairement durant mon absence et particulièrement le directeur pour sa compréhension, son soutien et ses encouragements.

Ces années de thèses furent mouvementées de bons moments et de moins bons, partager ces évènements importants de la vie avec vous Sara et Chahra a rendu l'aventure plus humaine et très enrichissante, à l'image des anecdotes de notre première rencontre. Je profite pour vous remercier pour le soutien que vous m'avez apporté durant toutes ces années. Je tiens maintenant à m'adresser particulièrement à Wahib pour son aide, ses conseils et surtout toutes les ondes positives qu'il a toujours propagés tout autour de lui.

Je remercie également toute ma famille et mes proches pour leurs soutiens durant ces années de thèse, ma sœur et mes deux frères en particulier. Je tiens aussi à remercier tous mes amis pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de l'avancement de mes travaux et leurs encouragements particulièrement Fodil, Riad, Takfa, Djamila, Nima et Wafa.

Mes derniers remerciements chargés d'émotion se tournent vers mes parents. Pour tout ce qu'ils ont fait pour me guider, m'accompagner jusque-là. Ils ont tellement fait que les mots ne sauraient décrire toute la reconnaissance que j'éprouve envers eux. Je suis aussi reconnaissante d'avoir cette chance de partager avec eux l'aboutissement de ce travail.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour les personnes qui nous ont quittées et qui ont souvent exprimé leurs souhaits de partager ce moment avec moi.

Liste des figures :

Figure 1 : Les différentes formes du carbonate de calcium dans la nature. La craie, les roches sédimentaires, les stalagmites et stalactites, les huîtres, perles, mollusques, coraux et les crustacés.

Figure 2 : cycle du carbonate de calcium : 1. L'altération (dissolution des ions d'altération) 2. Érosion (évacuation des ions d'altération. 3. Sédimentation (accumulation des ions). Formation du CaCO_3 par voie chimique ou par voie biogénique (mollusque). Le retour en surface pour déclencher un autre cycle.

Figure 3: (a) représente la structure cristallographique rhomboédrique de la calcite. (b) la projection de la structure cristallographique de la calcite.

Figure 4: (a) la structure cristallographique orthorhombique de l'aragonite b) la projection de la structure cristallographique de l'aragonite

Figure 5: (a) la structure de la vaterite selon Kamhi (1963) .b) structure de la vaterite modèle de Le Bail.c) la projection de la structure cristallographique de la vaterite.

Figure 6: La concentration des ions carbonates en fonction du pH.

Figure 7: le produit IAP des différents polymorphes de CaCO_3 en fonction de la température.

Figure 8 : Schéma qui illustre la formation du carbonate de calcium.

Figure 9 : La stabilité des trois polymorphes en fonction de la température

Figure 10 : Mécanisme de formation du carbonate de calcium.

Figure 11: Schéma de l'énergie libre en fonction du rayon.

Figure 12 : Fréquence de la nucléation en fonction de la sursaturation.

Figure 13 : Le mécanisme de la théorie classique de la nucléation.

Figure 14 : Le mécanisme de la théorie de la nucléation à deux étapes.

Figure 15 : Transformation de la phase amorphe en calcite.

Figure 16 : Model kossel des trois faces du cristal K, S et F.

Figure17 : Intégration des unités de croissance.

Figure 18 : La croissance bidimensionnelle d'un cristal.

Figure 19 : La croissance spirale d'un cristal.

Figure 20 : Modification de face de croissance en présence d'une entité inhibitrice.

Figure 21 : Image MEB des morphologies les plus communes du CaCO_3 a) Rhomboèdre de la calcite b) Vatérite sphérique c) Aragonite en forme d'aiguille.

Figure 22 : Changement de morphologie de la calcite du rhomboèdre (104) en plaquette hexagonale en diminuant l'énergie interfaciale des faces (001).

Figure 23 : Image qui montre l'empilement des tablettes de la nacre.

Figure 24 : (a) une cellule unitaire d'aragonite géologique (b) une unité cellulaire d'aragonite biogène en poudre de l'espèce *Charonia Lampas Lampas*. Selon la direction [100].

Figure 25: a) Algues vertes (*Halimed*). b) Algues du genre *Padina*. c) tentacules des nautilus.

Figure 26: a) Coquille des mollusques b) les coccolites des coccolithophoridés. c) Corail.

Figure 27 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

Figure 28 : Exemple de spectre infrarouge.

Figure 29 : Appareil de spectroscopie infrarouge de la marque Shimadzu IR Infinity-1S.

Figure 30 : Microscope électronique à balayage MEB.

Figure 31 : Les différents types d'émission 'électrons secondaires, rétrodiffusés.

Figure 32 a. Réflexion sur les plans réticulaires (hkl). b. Démonstration de la loi de Bragg.

Figure 33: Une géométrie Bragg-Brentano.

Figure 34 : Un exemple de diffractogramme sur du carbonate de calcium.

Figure 35 : Affinement Rietveld d'un diagramme de diffraction obtenue sur un échantillon de CaCO_3 .

Figure 36 : La structure de la molécule Ergocalciférol D2.

Figure 37: Étapes de synthèse du carbonate de calcium.

Figure 38: Histogramme représentant les proportions des polymorphes à $T=25^\circ\text{C}$.

Figure 39 : Tailles des cristallites des polymorphes CaCO_3 à $T=25^\circ\text{C}$.

Figure 40 : Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25°C (a) Rhomboèdre de calcite et vaterite sphérique sans additifs. (b) Rhomboèdre de calcite (c) vaterite de type sphérique. (d) calcite et vaterite à 0,1 g/L de vitamine D2. (e) Rhomboèdres de calcite interpénétrés avec 0,1 g/L de vitamine D2. (f) vaterite de type sphérique avec 0,1 g/L de vitamine D2. (h et g) la morphologie hiérarchique de la calcite et la forme en chou-fleur de la vaterite à 0,2 g/L de D2.

Figure 41 : Histogramme représentant les proportions des polymorphes à $T=50^\circ\text{C}$.

Figure 42: Tailles des cristallites des polymorphes du CaCO_3 à $T=50^\circ\text{C}$..

Figure 43: images MEB de particules de CaCO_3 à 50°C . (a et b) losanges de calcite, particules de vaterite ressemblant à des framboises sans additif et particule d'aragonite en forme d'haltère sans additif. (c) Les trois phases à 0,1 g/L de vitamine D2. (d). En forme de rhomboèdre régulier particule de calcite à 0,1 g/L de vitamine D2. (d) particules d'aragonite en forme de chou-fleur à 0,2 g/L de vitamine D2. (g) framboise de vaterite à 0,2 g/L de La vitamine D2.

Figure 44 : Histogramme représentant les proportions des polymorphes à $T=80^\circ\text{C}$

Figure 45 : Tailles des cristallites des polymorphes du CaCO_3 à $T=80^\circ\text{C}$

Figure 46 : Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80°C (a) rhomboèdre de calcite et aiguille d'aragonite sans vitamine D2. (b) aiguille d'aragonite sans vitamine D2. (c et d) losanges poreux de calcite avec 0,1 g/L de vitamine D2

Figure 47 : Schéma montrant le mécanisme de la formation du carbonate de calcium et l'effet de la vitamine D2 sur les cristallites d'aragonite.

Figure 48 : Spectres infrarouges des différents échantillons de CaCO_3 synthétisés à différentes températures et concentrations.

Figure 49: Dépôt du calcaire sur les tuyauteries

Figure 50 : Synthèse du carbonate de calcium en présence d'un champ magnétique.

Figure 51: Spectres infrarouges des différents échantillons de CaCO_3 synthétisés à différentes températures en présence et absence du champ magnétique.

Figure 52: : Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=25^\circ\text{C}$

Figure 53: Taille moyennes des cristallites en présence et absence du champ magnétique à $T=25^\circ\text{C}$.

Figure 54: Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25°C a) rhomboèdres de la calcite et vaterite sphérique en absence de MF b) calcite et vaterite à 100mT c,d) e) destruction de rhomboèdre de la calcite et forme de chou-fleur de la vaterite à 175mT f) nucléation de petits cristallites de vaterite sur des particules de calcite à 100mT g) formation d'une forme intermédiaire ressemblant à une framboise à 175mT .

Figure 55: Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=50^\circ\text{C}$

Figure 56: Taille des cristallites des particules en présence et sans champ magnétique à $T=50^\circ\text{C}$.

Figures 57: Les images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 50°C a) Rhomboèdres de la calcite et choux-fleurs de vaterite et forme d'aiguille d'aragonite en l'absence de MF b) Rhomboèdres réguliers de calcite et de vaterite à 50mT c) choux-fleurs de vaterite à 50mT .d) aplatissement et destruction des rhomboèdres de calcite à 175mT .

Figure 58 : Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=80^\circ\text{C}$.

Figure 59: Taille des cristallites des particules en présence et sans champ magnétique à $T=80^\circ\text{C}$.

Figure 60: Les images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80 °C (a) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80 °C (a) rhomboèdres de calcite et choux-fleurs de vaterite et forme en aiguille d'aragonite en l'absence de champ magnétique b) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à .50mT. c) petits cubes réguliers de calcite à 50mT d) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à .100mT. e) formes pétales de vaterite et cubique et petits rectangles de particules de calcite à 100mT.

Figure 61 : Schéma montrant l'évolution morphologique et structurale de rosette du carbonate de calcium à différents stades de croissance et de cristallisation.

Figure 62: (a) Classification de la double couche électrique (EDL) et distribution des ions positifs et négatifs autour du colloïde chargé (ici chargé négativement).

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Les différentes propriétés des polymorphes de CaCO_3 .

Tableau2 : les différentes structures de la vaterite.

Tableau 3 : Produit de solubilité K_{sp} des différents polymorphes du carbonate de calcium.

Tableau 4 : Les pics FT-IR caractéristiques des trois phases du carbonate de calcium.

Tableau6: Paramètres affinés obtenus par analyse quantitative de phases basée sur la méthode Rietveld en utilisant le programme Maud (Effet de la vitamine D2). Annexe 2

Tableau 7 : Paramètres affinés obtenus par analyse quantitative de phases basée sur la méthode Rietveld en utilisant le programme Maud (Effet du champ magnétique). Annexe 4

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : La Biominéralisation du carbonate de calcium.	
I. Introduction	4
II. Le carbonate de calcium.....	5
III. Le polymorphisme du carbonate de calcium.....	8
III.1 La calcite.....	9
III.2 L'aragonite.....	10
III.3 La vaterite	11
IV. La chimie du CaCO_3	12
IV.1 méthode de synthèse	13
V. La précipitation du carbonate de calcium.....	14
V.1 La Sursaturation	15
V.2 La nucléation.....	18
V.2.1 Nucléation primaire	19
V.2.2 La nucléation secondaire.....	20
V.2.3 la théorie classique CNT	21
V.2.4. Théorie en deux étapes.....	22
V.3 La croissance.....	24
V.3.1 La Théorie diffusion	24
V.3.2. Morphologie.....	29
VI La biominéralisation du CaCO_3	31
VI.1 La biominéralisation induite	34
VI.2 Biominéralisation contrôlée.....	34
VI.3 Effet d'additif la précipitation du CaCO_3	35
Chapitre II : Techniques de caractérisation	
I Introduction	39
II Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
III Microscope électronique à balayage.....	43
III.1 Principe de la méthode.....	44
III.1.1 Les électrons secondaires.....	45
III.1.2 Les électrons rétrodiffusés	45
IV. La diffraction des rayons X	45

IV.1 Les Rayons X en laboratoire.....	46
IV.2 Principe de la méthode	46
IV.3 La diffraction des rayons X sur Poudre.	48
IV.3.1 L'exploitation d'un diagramme de poudre	49
a.Position de raies	49
b. les aires des pics et les intensités	49
IV.4 Profil de raies de diffraction	49
IV.4.1 Contribution instrumentale	50
IV.4.3 Contribution de l'échantillon.....	50
V. Modélisation des raies de diffraction méthode de Rietveld	51
V.1 Méthode de Rietveld	51
V.2 Modulation de la forme des paramètres	53
V.2.1 Modélisation du fond continu	53
V.2.2 Modélisation de la forme des raies	54
V.2.3 Facteur de structure.....	54
V.2.4 La correction du déplacement systématique des pics	55
V.2.5 Facteur de Lorentz polarisation.....	55
V.2.6 Modélisation des microstructures	56
V.2.7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement.....	56
V.3 L'analyse quantitative de phase par la méthode Rietveld	57
Chapitre III : Effet de la vitamine D2	
I. Introduction	60
II. Matériel et méthode	63
III. Résultats et discussion	64
III.1. Effet de la vitamine D2 à 25 °C	64
III.2. Effet de la vitamine D2 à 50 °C	68
III.3. Effet de la vitamine D2 à 80 °C	71
III.4. Discussion des résultats	73
IV. Conclusion.....	78
Chapitre IV : Effet du champ magnétique	
I. Introduction	79
III. Résultats et discussion	82
III.1 Effet du champ magnétique à T=25°C	82
III.2 Effet du champ magnétique à 50°C	87
III.3 Effet du champ magnétique à 80 °C	90
IV. Discussion des résultats	94

VI. Conclusion.....	97
Conclusion générale.....	98
Conclusion générale.....	98
Références.....	102

Introduction générale

Introduction générale

Nous assistons de nos jours à une révolution industrielle et une avancée technologique sans précédent. Même si cela a révolutionné notre quotidien, cependant, des impacts conséquents sont engendrés sur la planète et par analogie sur l'homme. En effet, la demande des matériaux fonctionnels dans le monde actuel ne cesse de prendre de l'ampleur. Pour ce faire, l'être humain détruit la nature en usant de ses richesses et en la polluant par les procédés utilisés. Il est évident que concevoir des matériaux plus performants moins énergétiques et plus harmonieux avec la nature est un enjeu à la fois scientifique et économique.

Les chimistes et physiciens du solide entreprennent déjà cette démarche de trouver des nouveaux procédés qui répondent à ces nouveaux critères. Cependant la maîtrise de la structure et des propriétés de ces matériaux, reste un défi de taille. Il s'est avéré que l'approche la plus prometteuse pour ça est celle adaptée justement par la nature elle-même et les organismes vivants. Depuis toujours ces derniers ont excellé dans la construction de leurs habitats et des structures minérales de leurs organismes [1]. Ces organismes vivants sont capables d'élaborer une variété de minéraux réputés pour leurs structures hiérarchiques et leurs propriétés très distinctes par rapport à leurs analogues synthétiques [2]. La nature nous offre ces biominéraux comme des prototypes dont l'homme peut s'inspirer pour concevoir des matériaux avec des performances similaires, voire même meilleures.

Même si l'homme a eu depuis maintenant quelques années, cette ambition du biomimétisme, en revanche, il s'est rendu compte un peu plus tard qu'au-delà de la structure et du design, il doit tirer profit des mécanismes utilisés pour la formation de tels matériaux. En effet, contrairement à l'ingénierie, la nature a cet avantage de joindre la synthèse, la structure et la régularisation des propriétés en une seule étape. Pour ce faire, elle adapte une stratégie très efficace qui est de sécréter une matière organique qui dirige la minéralisation. Cette dernière en plus d'induire la nucléation de la phase minérale elle oriente et contrôle la croissance et influence la morphologie finale. Ainsi les composites organo-inorganiques qu'ils en résultent ont ces caractéristiques qui diffèrent de celles des deux phases séparées.

Cette minéralisation biogénique qu'on appelle biominéralisation est devenue un axe de recherches à part entière au carrefour de la chimie, la physique et la biologie. Beaucoup d'efforts ont été consacrés afin d'élucider cette façon de faire. La compréhension de celui-ci ouvrira des perspectives très fleurissantes pour la science des matériaux et l'économie.

La nacre des mollusques entre autres, est le biomatériau le plus étudié. Elle est l'exemple parfait des avantages de la biominéralisation. La nacre a principalement la même composition minérale que celle de la craie, en l'occurrence le carbonate de calcium. Toutefois, elle a des propriétés 3000 fois meilleures que celle de la craie qui est très fragile. Des études ont montré que celle-ci est composée d'un empilement de feuillets de carbonate de calcium séparés par des couches organiques [3] ce qu'il lui vaut ce blindage efficace.

La biominéralisation du carbonate de calcium est d'ailleurs la branche qui a suscité le plus d'intérêt. De par son abondance et son importance dans l'écosystème. Ses particules non toxiques et faciles à obtenir lui offrent des applications intéressantes dans l'industrie et un potentiel thérapeutique dans le domaine médical [4]. D'une autre part, sa présence en plusieurs structures cristallines, en l'occurrence, la calcite, l'aragonite et la vaterite, ce qui fait de lui un bon candidat pour la compréhension de ce mécanisme de biominéralisation. Le contrôle de la formation d'un polymorphe par rapport à l'autre, montre un autre aspect intéressant de ce procédé biogénique [5].

Cette maîtrise de précipitation polymorphique constitue un enjeu majeur que ce soit au laboratoire ou à l'échelle industrielle. Car les produits résultants doivent répondre à des caractéristiques bien définies pour une application envisagée. Du fait que chaque polymorphe a sa stabilité et sa réactivité qui détermine le domaine de son utilisation. Surtout dans des domaines où l'on n'a pas le droit à l'erreur tel que le secteur pharmaceutique.

Pour ces raisons, des études ont été faites sur la précipitation du carbonate de calcium en s'inspirant du modèle biogénique. Ceci en incluant des additifs organiques lors de la synthèse, et étudier leurs influences sur l'équilibre chimique des trois polymorphes ainsi que leurs morphologies. Ceci dans l'optique de construire une base de données, en connaissant le comportement de chaque polymorphe vis-à-vis des différents additifs. Ceci permettra la préparation de manière reproductible des cristallites de polymorphes désirées avec des tailles et des orientations données.

Par ailleurs, le carbonate de calcium avec ses polymorphes est à l'origine des dépôts désagréables de tartre sur les installations industrielles et ménagères [6]. La calcite est le polymorphe qui représente un problème majeur. Sa stabilité et sa morphologie dense lui permettent de résister et adhérer très facilement aux parois de l'installation. Ce qui rend son élimination avec le flux de l'eau difficile par rapport aux autres polymorphes anhydres (l'aragonite et la vaterite).

La méthode la plus utilisée pour faire face à ce fléau est l'utilisation de produit chimique en général acide afin de décomposer la phase minérale. Cependant cette méthode même si elle est efficace, elle est de plus en plus remise en question pour les inconvénients qu'elle engendre. Les produits chimiques utilisés sont néfastes pour l'homme et provoquent la dégradation du matériel exposé à long terme. De là émerge l'idée d'influencer la précipitation des trois polymorphes par d'autres alternatives. Des méthodes physiques ont été proposées telles que l'exposition à un champ magnétique pour perturber la précipitation du carbonate de calcium.

Dans cette démarche et pour ces deux points cités, dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la précipitation du carbonate de calcium. Ce travail de thèse s'articule aux alentours de ces deux axes : en première partie nous allons étudier l'effet d'un additif qui est l'ergocalciférol connu sous le nom de la vitamine D2, sur la précipitation et la croissance des polymorphes du carbonate de calcium à différentes températures et concentrations. Et d'une autre part l'effet de la présence d'un champ magnétique sur la formation du carbonate de calcium. Ces deux études vont être menées par une analyse quantitative basée sur la méthode Rietveld et la microscopie électronique à balayage pour visualiser l'effet sur la morphologie des particules. Pour l'analyse qualitative, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge FT-IR.

Ce manuscrit relate sous quatre chapitres les résultats obtenus des deux études et leurs discussions ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation. Le chapitre I est consacré à la recherche bibliographique sur le carbonate de calcium, ses polymorphes ainsi que sa précipitation et sa biominéralisation. Dans le deuxième chapitre, sont décrites et détaillées les différentes techniques d'analyse utilisées dans notre étude. Notamment, la diffraction des rayons X, la méthode de Rietveld, l'infrarouge et la microscopie électronique à balayage. Le chapitre III comporte une description détaillée des résultats obtenus sur l'influence de la vitamine D2 sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 . Le chapitre IV traite les résultats obtenus sur l'influence du champ magnétique sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 . Enfin, la dernière partie exposera les conclusions et perspectives de ce travail.

Chapitre I :

Biominéralisation du CaCO_3

Chapitre I : La Biominéralisation du carbonate de calcium.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques notions fondamentales concernant le carbonate de calcium notamment son rôle, sa formation dans la nature ainsi que sa nature polymorphique. En second lieu, nous allons décrire les étapes principales du précédés de précipitations à savoir la sursaturation, la nucléation et la croissance. Et en dernier lieu, nous allons introduire la Biominéralisation du carbonate de calcium et l'effet de la présence d'additifs lors de sa minéralisation in vitro.

I. Introduction

Depuis l'existence de la vie sur terre, les espèces vivantes ont su utiliser les sources de leur environnement pour élaborer une variété de structures minérales fascinantes. Ces biominéraux sont synthétisés en général pour assurer une fonctionnalité précise. Leur formation est le résultat de stockage des éléments nécessaires à l'organisme ou dans certains cas néfastes comme les toxines. On peut citer l'exemple des perles produites par les huîtres. Ces dernières sont des couches du carbonate de calcium qui enveloppent les impuretés qui s'incrusteront dans leurs organismes. De ce mécanisme résultent des formes bien définies et très polies qui nous servent de bijoux. Cela est résumé par la définition de Mann dans le livre *Biominéralisation, Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. « 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 »[7].

On dénombre plus de 70 biominéraux différents, qui sont répertoriés en 7 familles : les oxalates, les silicates, les sulfates, les phosphates, les hydroxydes, les oxydes et les carbonates[8]. Ces matériaux biogéniques ont suscité l'intérêt dernièrement pour deux raisons principales, pour leurs propriétés remarquables, leurs propriétés mécaniques, leurs flexibilités, leurs élasticités, et leurs résistances. Mais la raison principale de l'intérêt qu'on leur porte est leurs mécanismes d'élaboration dits biominéralisation.

Comprendre les mécanismes mis en jeu dans la biominéralisation nous ouvre une voie très prometteuse pour confectionner des matériaux de qualité sous des conditions de chimie douce. Pour cela beaucoup de recherches ont été consacrées afin d'étudier la formation de ces biominéraux afin de :

- Maîtriser leurs synthèses ;le contrôle et la composition chimique ainsi que l’environnement adéquat de leurs formations.
- Éclaircir la relation entre l’orientation de la structure et la fonctionnalité du matériau.
- Savoir maîtriser la régulation de la croissance.

Les minéraux carbonatés sont les plus étudiés du fait qu’ils sont les plus répandus, ils représentent 50 % des biominéraux. Le carbonate de calcium est l’un des minéraux carbonatés qui ont suscité le plus d’intérêt. De par son utilisation dans divers domaines tels que la papeterie, additif alimentaire, charge dans les polymères et diverses utilisations dans le domaine médical[9].

II. Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est le minéral le plus abondant dans la croûte terrestre. Sa formation dans la nature se fait par (i) voie chimique (abiotique) qui conduit à la formation des roches sédimentaires telles que la craie et le calcaire [10].(ii) par voie biologique(biogénique), le carbonate de calcium élaboré par les organismes vivants(fig1). Son élaboration est en général pour des fins structurales (exosquelettes des coraux) et pour la protection, étant le constituant majeur des coquilles des mollusques et les carapaces des crustacés [11]. Des études ont montré que ce carbonate de calcium biogénique possède des propriétés mécaniques 3000 fois meilleures que son analogue géologique. Il s’est avéré que cette particularité est acquise grâce au procédé adapté par ces organismes vivants pour son élaboration, un procédé dit Biominéralisation (que nous allons aborder dans la section(VI)).

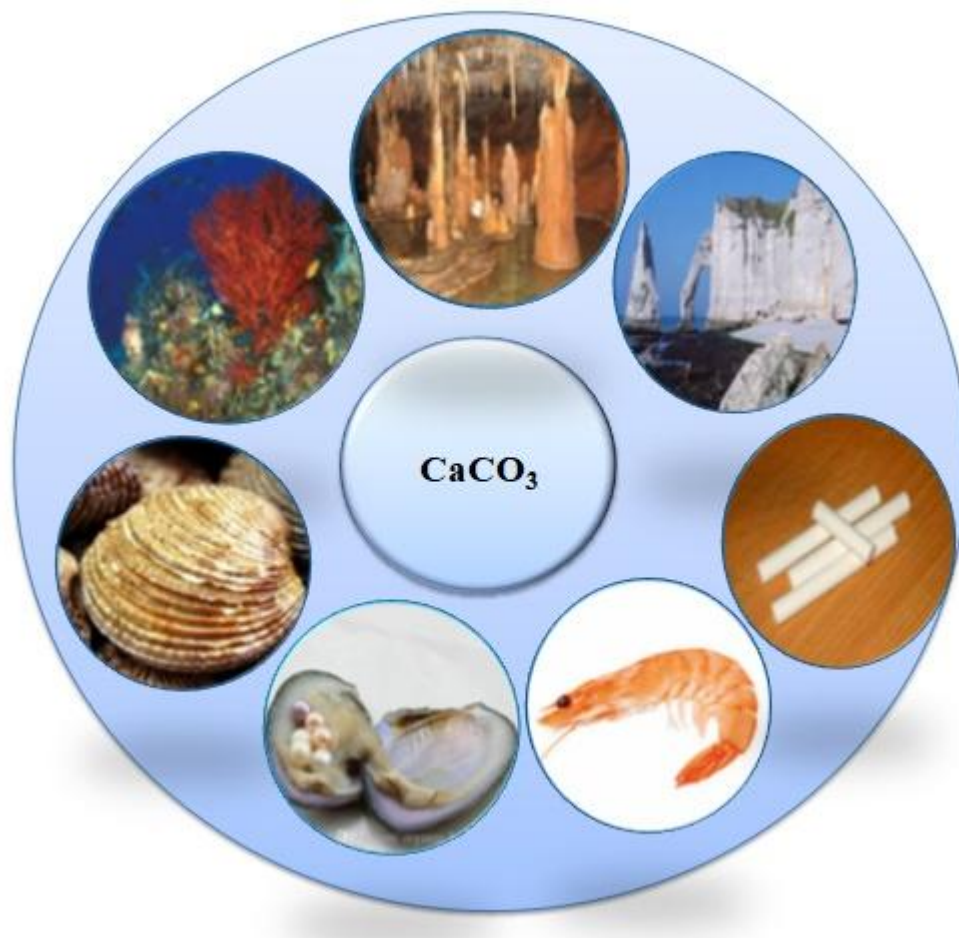


Figure 1 : différentes formes du carbonate de calcium dans la nature. La craie, les roches sédimentaires, les stalagmites et stalactites, les huîtres, perles, mollusques, coraux et les crustacés.

La formation du CaCO_3 joue un rôle très important dans la nature. Du fait que le système calcocarbonique permet de stocker une partie du CO_2 anthropique [12, 13] à l'instar des récifs coralliens qui pour croître doivent absorber une quantité importante de gaz carboniques CO_2 [14]. Ce qui a un impact sur le réchauffement climatique et la désacidification de l'eau de mer. Les récifs coralliens sont d'ailleurs l'éponge la plus efficace pour piéger le gaz carbonique après les forêts. Malheureusement, la pollution les détruit de plus en plus.

On évoque souvent ce cycle calcocarbonique, car à la mort de ces organismes, ils ont tendance à se fossiliser ou bien se dissoudre pour constituer les roches sédimentaires. Celles-ci, sous le phénomène de l'érosion, elles peuvent se dissoudre et déclencher d'autres cycles (Fig2) tout cela permet de garder un certain équilibre dans l'écosystème.

Une équipe a récemment testé l'origine du calcium des carbonates qui se trouve dans les roches, ils ont trouvé que sa composition est typiquement marine et qui est différente des autres roches magmatiques. Celle-ci est obtenue par subduction de la lithosphère océanique[15].Ceci révèle que ce phénomène existe au moins depuis 3 milliards d'années.

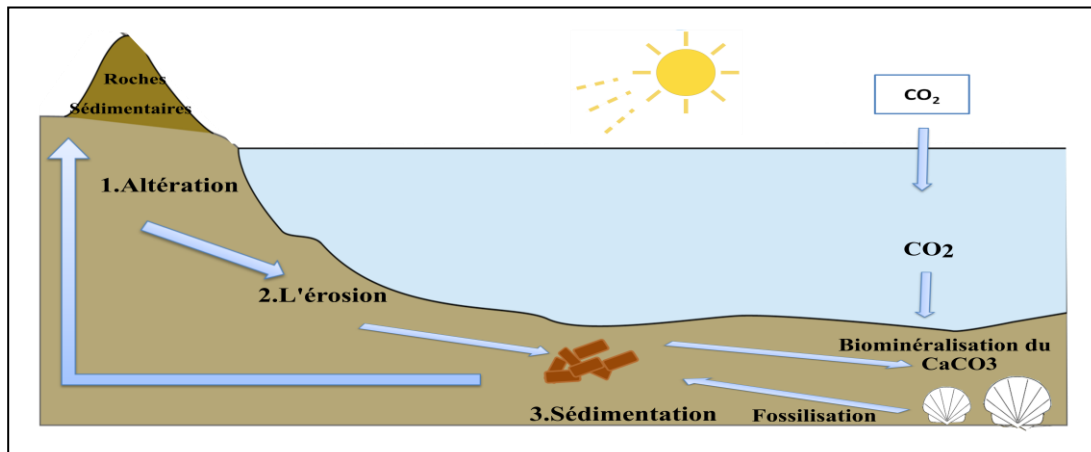


Figure 2 : cycle du carbonate de calcium :1. L'altération (dissolution des ions d'altération) 2. Érosion (évacuation des ions d'altération. 3. Sédimentation (accumulation des ions). Formation du CaCO_3 par voie chimique ou par voie biogénique (mollusque).Le retour en surface pour déclencher un autre cycle.

Du fait qu'il est omniprésent dans la nature, le carbonate de calcium dans toutes ses formes est révélateur de beaucoup d'informations. Les roches sédimentaires carbonatées et les fossiles des mollusques ont été souvent assimilés à des archives naturelles[16]. Récemment, une étude sur des fossiles des mollusques apparue dans le journal *Geology* a suggéré que la disparition des dinosaures est peut-être due à un changement climatique sévère, causé par une augmentation du CO_2 après une éruption volcanique[17]. Une hypothèse qui remet en question celle de l'astéroïde connu jusqu'à maintenant.

Pour toutes ces raisons citées d'une part et aussi pour la diversité des domaines de son utilisation, le carbonate de calcium est un composé qui a fait l'objet de beaucoup de recherches [4]. Mais l'intérêt qu'on lui porte dernièrement est surtout pour son potentiel thérapeutique [18] et aussi son utilisation comme biomatériaux. En effet, le corail est constitué essentiellement d'aragonite (une des phases de CaCO_3) avec ses propriétés mécaniques remarquables et sa porosité similaire à celle de l'os humain, elle est désignée comme un bon substituant osseux[19]. Il est aussi important de mentionner que son caractère

polymorphique le rend aussi intéressant, du moment que chaque polymorphe génère un potentiel d'utilisation dans un domaine précis.

III. Le polymorphisme du carbonate de calcium

Le polymorphisme est la possibilité d'un composé à exister en diverses structures cristallines distinctes. Ce qui confère aux différents polymorphes, différentes propriétés physiques et chimiques. Il est indispensable d'étudier ces composés polymorphiques. Car la stabilité de ces polymorphes détermine souvent leurs domaines d'utilisation notamment dans le domaine pharmaceutique. On peut citer la mésaventure du laboratoire d'Abbott qui a été obligé de retirer des gélules du marché après la découverte d'une phase plus stable que celle incluse dans leurs médicaments[20].

Le carbonate de calcium fait partie de ces composés qui cristallisent sous différentes structures cristallines. En effet selon l'arrangement des plans des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} il se forme six différentes formes allotropiques : amorphe ACC, monohydraté MCC dit monohydrocalcite , hexahydraté HCC (ikaite) et trois autres anhydres la vatérite, l'aragonite et la calcite. Dans notre travail, nous nous intéressons uniquement aux trois phases anhydres.

La calcite et l'aragonite sont les polymorphes les plus répandus, ils ont respectivement une structure rhomboédrique et orthorhombique. Les deux structures communes des minéraux carbonatés. En général il existe un rayon critique des cations qui est de 1,00 Å qui distingue les deux systèmes. Lorsque les groupes CO_3^{2-} sont combinés à de grands cations divalents avec des rayons ioniques supérieurs, il en résulte des structures orthorhombiques dans le cas contraire, ils vont occuper une structure rhomboédrique. Le calcium avec un rayon très proche de 0,99 Å donne la possibilité au carbonate de calcium d'avoir les deux structures[21]. En revanche, la structure de la vatérite est encore objet de débat.

Comme on l'a déjà mentionné, ces différents polymorphes ont différentes propriétés telles que la solubilité, la densité, la réactivité chimique. Elles se distinguent également par leur tendance à accepter des cations divalents différents. Le tableau4 résume quelques caractéristiques de chaque phase cristalline.

Tableau 1 : Les différentes propriétés des polymorphes de CaCO_3 .

Polymorphe	Groupe D'espace	Densité (g/cm ³)	Habitus cristallin	pKs
Calcite	$R\bar{3}c$	2,71	104	8,42-8,48
Aragonite	Pmcn	2,93	110, 011, 010	8,22-8,34
Vatérite		2,66		7,6-7,91

III.1 La calcite

La calcite est le polymorphe le moins soluble et le plus stable du point de vue thermodynamique. Ce qui fait de lui le polymorphe le plus répandu des trois[22]. La calcite est le seul de polymorphe biréfringent des trois polymorphe. C'est un minéral fascinant que quand il est brisé il ne se divise pas en fragment uniforme comme dans le cas du verre, mais en parallélépipèdes ou rhomboèdres de plus en plus petits.

La calcite cristallise dans un système rhomboédrique avec un groupe d'espace $R\bar{3}c$ et paramètres de maille cristalline : $a = 4,991 \text{ \AA}$ et $c = 17,068 \text{ \AA}$ [23]. Sa structure cristallographique peut être vue comme une alternance de plan des ions de CO_3^{2-} et de Ca^{2+} (Fig3.a) ou ces derniers sont perpendiculaires à l'axe c . Ils sont aperçus comme des triangles équilatéraux ou chaque ion de Ca^{2+} est entouré par 6 atomes d'oxygène (Fig3.b). Avec ce même système une variété de formes cristallines peuvent en résulter, la plus fréquente est celle du rhomboèdre à face (104) énergétiquement la plus stable [24].

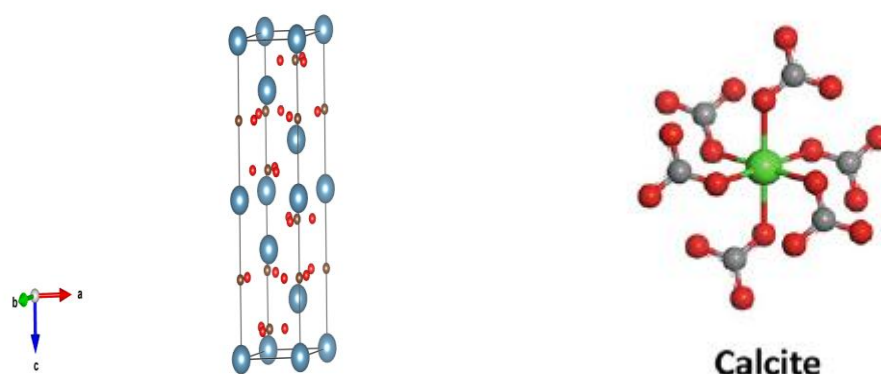


Figure 3 : (a) représente la structure cristallographique rhomboédrique de la calcite. (b) la projection de la structure cristallographique de la calcite [25].

Par ailleurs, il a été démontré que sous l'effet de la pression, cette phase en elle-même subit des transitions de phase, et engendre d'autres phases cristallines dites calcite I, calcite II, calcite IIIb, calcite III et calcite VI. Ces trois dernières, en revanche, ont des structures tricliniques [26].

III.2 L'aragonite

Elle doit son nom à la région d'Argon (en Espagne) où elle a été découverte la première fois. Malgré son instabilité comparativement à la calcite, à température et pression ordinaires. La présence des ions Mg^{2+} la stabilise et ralentit sa transformation en calcite. Par conséquent, elle est présente principalement dans les organismes marins notamment les coquilles des mollusques et les coraux. In vitro, elle est cinétiquement favorisée à haute température [27].

L'aragonite cristallise sous une forme orthorhombique, avec un groupe d'espace Pmcn avec une maille cristalline qui possède les paramètres suivants : $a=4,94\text{\AA}$, $b=7,94\text{\AA}$ et $c=5,72\text{\AA}$ [28]. Sa structure cristallographique peut être vue comme une alternance des plans de Ca^{2+} séparés par deux plans de CO_3^{2-} (Fig4.a). Contrairement à la calcite, la coordinence est de 9 (Fig4.b), c'est pour cela qu'elle ne peut contenir comme impuretés que les cations dont le rayon ionique est inférieur à celui de l'ion calcium tel que le Sr et Br. La forme commune de précipitation de l'aragonite est en aiguilles fines allongées.

L'aragonite tout comme la calcite, subit des transitions de phase en post-aragonite en passant par des phases intermédiaires de structure monoclinique [29].

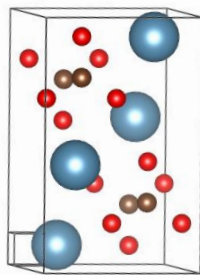


Figure 4 : (a) la structure cristallographique orthorhombique de l'aragonite b) la projection de la structure cristallographique de l'aragonite [25].

III.3 La vaterite

Ce polymorphe porte son nom par référence à Vater, qui a annoncé qu'il existe une troisième structure distincte des deux autres connues. Étant thermodynamiquement la moins stable des trois polymorphes[30]. La vaterite est très rare, par contre elle est présente dans certains organismes marins comme *La ternula elliptica* [31, 32].

Favorisée cinétiquement, la vaterite est la phase qui se forme en premier puis sert de précurseur pour la formation de l'un des polymorphes plus stable[33]par conséquent, la structure cristalline de la vaterite reste inconnue. Cependant plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature. En 1959, Mayer proposa un modèle cristallographique à structure orthorhombique. Quatre ans plus tard, Kamhi proposa un modèle désordonné à structure hexagonale (Fig5.a)avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$ [34].Possédant une maille cristalline dont les paramètres sont mentionnés dans le tableau2. Chaque ion de calcium est entouré par 6 atomes d'oxygène (Fig5.c).Un autre modèle ordonné a été proposé par Le Bail et al. [29] avec un système orthorhombique et le groupe d'espace $Ama2$ (Fig5.b). La maille cristalline de la vaterite possède comme paramètres : $a=8,7422\text{\AA}$, $b=7,1576\text{\AA}$ et $c=4,1265\text{\AA}$.

Récemment un article publié en 2019, rapporte que la croissance de la vaterite se fait principalement sous la forme d'un polytype monoclinique ordonné à quatre couches [35].

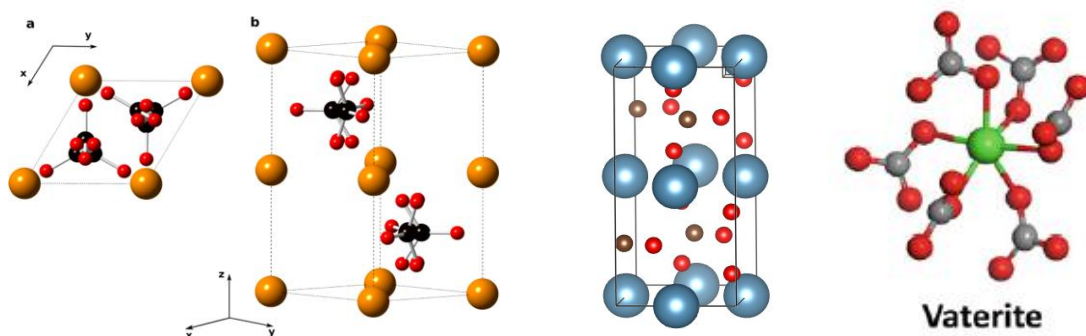


Figure 5 : (a) la structure vaterite Kamhi (1963)[36].b) Structure la vaterite modèle Le Bail. c)la projection de la structure cristallographique de la Vaterite [25].

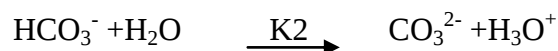
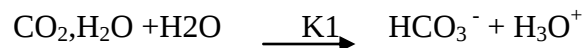
Tableau 2 : les différentes structures de la vatérite.

Références	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Meyer et al	Pbnm	4,13	7,15	8,48
Kahmi et al	P6 ₃ /mmc	4,13	4,13	8,49
Le Bail et al	Ama2	8.7422	7.1576	4.1265

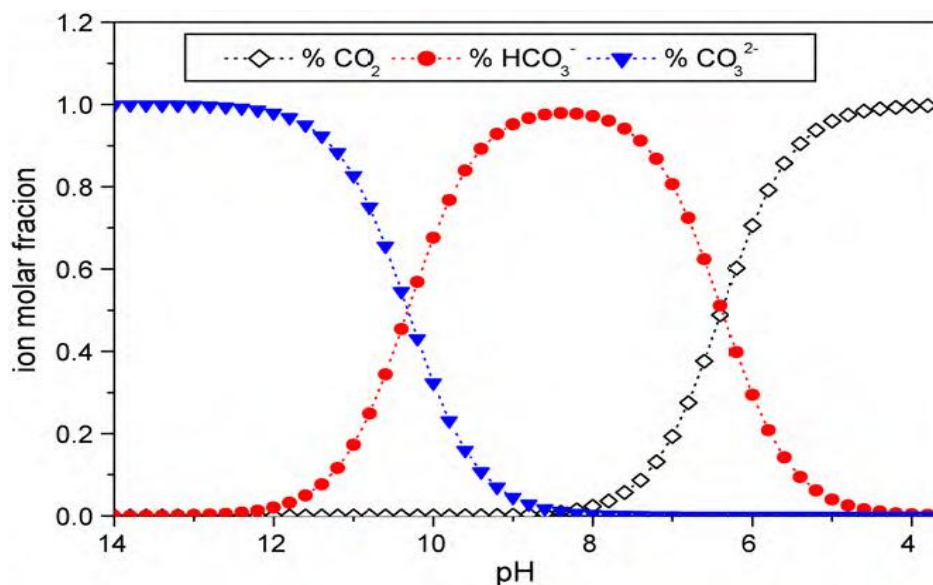
IV. La chimie du CaCO₃

La formation et la dissolution du carbonate de calcium jouent un rôle central dans la nature notamment pour le piégeage du dioxyde de carbone dans les réservoirs de carbonate souterrains. Ce qui influence l'acidification des océans[37]. La formation du CaCO₃ est donc régie par deux équilibres. Un équilibre (gaz/liquide) et un autre (liquide/solide). Le premier est déterminé par la dissolution du gaz CO₂ et son hydratation. La figure 6 montre la courbe de la concentration des ions carbonatés en fonction du pH en utilisant la loi de Henry. À partir de cette courbe, on peut calculer la répartition des espèces HCO₃⁻ et CO₃²⁻ dans la solution. D'après la courbe, à T=25°C, ce n'est qu'à partir d'un pH > 10.35 que les ions carbonatés sont majoritaires dans le système. Quant au deuxième équilibre, il a lieu lors du contact de ces derniers avec les ions calcium présents dans le système, ce qui conduit à la formation du carbonate de calcium.

$P(\text{CO}_2) = K_H (\text{CO}_2)$ avec K_H le coefficient d'Henry



$$(\text{CO}_3^{2-}) = (\text{CO}_2) \cdot 10^{-2 \text{ pH} - \text{PK1} - \text{PK2}}$$



Figures 6 : La concentration des ions carbonates en fonction du pH.[38]

IV.1 méthode de synthèse

En laboratoire, plusieurs méthodes de minéralisations sont utilisées pour l'élaboration du carbonate de calcium. Les procédés les plus répandus dans la littérature sont suivants :

- Un procédé de co-précipitation : par mélange de deux solutions salines contenant les ions calciums et carbonates. En général deux solutions de CaCl_2 et Na_2CO_3 . Cette méthode est la plus utilisée pour son efficacité et sa simplicité qui permettent d'étudier beaucoup de paramètres lors de la synthèse.
- Par diffusion : un bécher contenant du NH_4CO_3 est déposé dans un dessiccateur, à côté d'un autre contenant la solution CaCl_2 dont lequel est déposé un substrat. Le mécanisme qui régit ce mode opératoire est le suivant : la décomposition du NH_4CO_3 introduite par la température libère du CO_2 . La dissolution de ce dernier dans la solution le transforme en ions carbonates CO_3^{2-} . Au contact de ces derniers avec les ions du calcium présents dans la solution résulte la précipitation du CaCO_3 sur le substrat. C'est un procédé qu'on utilise donc pour l'élaboration du carbonate de calcium sur des monocouches sur différents substrats.
- Procédé par émulsion : l'introduction d'un gaz dioxyde de carbone CO_2 dans une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ préalablement préparées

Avant d'aborder la formation du carbonate de calcium biogénique. Il est nécessaire de comprendre l'aspect fondamental de sa formation en général, la précipitation et ses deux étapes principales la nucléation et la croissance.

V. La précipitation du carbonate de calcium

La précipitation est la formation de particules cristallines fines dites précipitées, à partir d'un mélange de deux espèces solubles dans un solvant donné. La formation de cette phase solide est contrôlée par un équilibre thermodynamique entre la solution et la phase solide. Cet équilibre est déterminé par la solubilité de ce composé. Cette dernière définit la quantité maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans un solvant, à une température donnée[39]. Cette grandeur thermodynamique est exprimée par le produit des concentrations des ions participants à la réaction, appelé communément produit de solubilité K_{sp} ($K_s = [A^+]^x \cdot [B^-]^y$). Quand cette valeur est atteinte, on dit que la solution est saturée. Ce n'est que lorsque les concentrations ont dépassé celles exprimées par la solubilité qu'il y a formation du précipité. Dans ce cas, la solution est dite sursaturée. En ce qui concerne le carbonate de calcium, chaque polymorphe a un produit de solubilité différent donné dans le tableau 3.

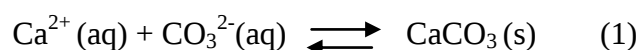


Tableau 3 : Produit de solubilité K_{sp} des différents polymorphes du carbonate de calcium.

Polymorphe	$K_{sp}[M^2]$	Références
ACC	$9,1 \times 10^{-7}$	Clarkson et coll.(1992)[40]
Vatérinite	$1,22 \times 10^{-8}$	Pulmmer et Busenberg (1982)[41]
Calcite	$1,29 \times 10^{-9}$	Pulmmer et Busenberg (1982)[41]
Aragonite	$1,68 \times 10^{-9}$	Nancolas et Sawada1982[42]

La sursaturation d'un fluide est donc le principal moteur de la formation d'une nouvelle phase solide. Cependant, elle ne guide pas directement le système vers la précipitation, puisque celle-ci est gouvernée par deux étapes, la nucléation où se forment les premiers nucléus et la croissance.

V.1 La Sursaturation

On dit d'une solution qu'elle est sursaturée lorsque l'équilibre solide/solution est dépassé c'est-à-dire la quantité du soluté qu'une solution peut dissoudre. La sursaturation est la force motrice de la précipitation donc une condition nécessaire pour la formation des nucléus. D'un point de vue thermodynamique, elle est définie comme l'écart du potentiel chimique d'une solution sursaturée et saturée. Ceci est défini par la formule (1, 2). À partir de cette formule, on peut exprimer la sursaturation en général par le produit des activités des ions présents.

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu^* = RT \ln (a_i/a_i^*) \quad (1)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{x_i \cdot \gamma_i}{x_i^* \cdot \gamma_i^*} \right) = RT \ln S \quad (2)$$

Avec $S = \left(\frac{x_i \cdot \gamma_i}{x_i^* \cdot \gamma_i^*} \right)$

Où μ est le potentiel chimique de la solution, a_i l'activité du composé i , x_i la fraction molaire de la solution et γ_i son coefficient d'activité.

Toute fois la sursaturation peut être exprimée par la formule 3[43]

$$\Omega = \frac{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})}{K_s} = \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (3)$$

Avec (CO_3^{2-}) et (Ca^{2+}) sont les activités ioniques des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} .

L'indice de sursaturation (Ω) est en fonction de produit ionique et du produit de solubilité.

D'après la figure 7, l'apparition d'une phase se fait lorsque le produit ionique (IAP) est supérieur au produit de solubilité de cette phase K_{sp} . Ce produit de solubilité reste cependant constant à la valeur correspondante au produit de solubilité de l'ACC jusqu'à sa dissolution complète. Pour diminuer au fur et à mesure que les particules nouvellement

formées se développent par la consommation d'ions calcium et carbonate. Lorsque le produit IAP atteint la valeur K_{sp} du polymorphe le moins stable en l'occurrence la vaterite (à basse température) elle se stabilisera à cette valeur jusqu'à sa dissolution complète. Enfin, la valeur de l'IAP se stabilise au produit de solubilité de la calcite.[44]

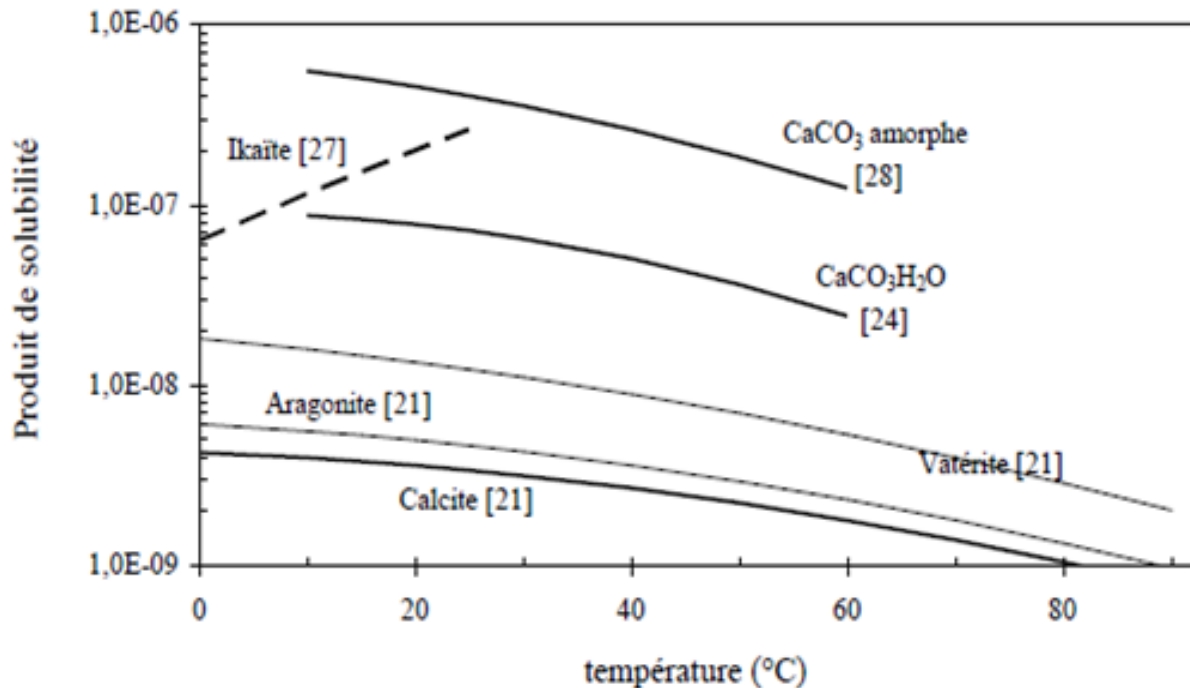


Figure 7 : le produit IAP des différents polymorphes de CaCO₃ en fonction de la température.

Par ailleurs, plusieurs phases peuvent se former successivement ou simultanément en solution. Bien que d'un point de vue thermodynamique le système favorise la phase qui à l'énergie libre la moins faible, c'est-à-dire la phase la plus stable. Or, en pratique, le système ne tend pas directement vers cet état, mais plutôt envers l'état métastable qui lui est voisin. Comme la règle d'Ostwald le stimule «un système métastable ne se transforme pas directement et nécessairement vers l'état le plus stable, mais plutôt vers l'état qui lui est plus proche c'est-à-dire vers un état transitoire dont la formation à partir du système original requière le moins d'énergie » [45]. C'est-à-dire, l'aspect cinétique favorise la formation du polymorphe le moins stable, dans le cas du CaCO₃ il s'agit du ACC et la phase vaterite par la suite (Fig8). Finalement, la cinétique impose la nucléation des phases, tandis que la thermodynamique impose l'équilibre final du système.

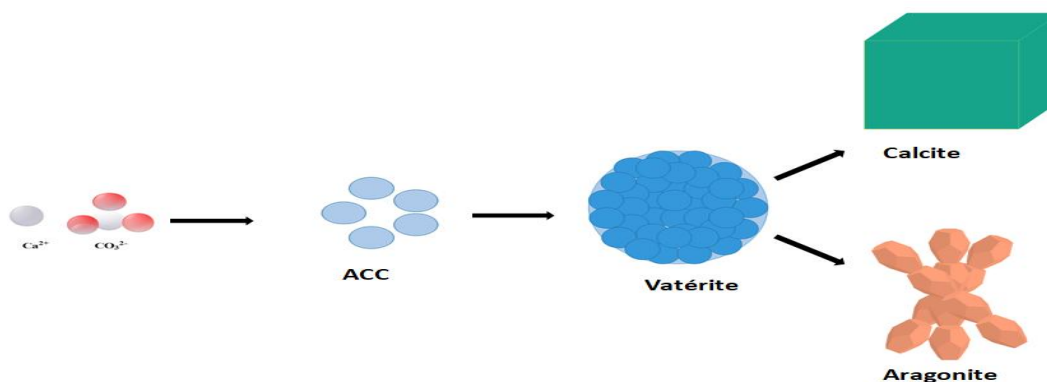


Figure 8 : Schéma qui illustre la formation du carbonate de calcium.

Cependant, le taux de transformation des phases ou l'abondance des polymorphes, est déterminé par les conditions expérimentales. Du fait qu'à chacun des polymorphes son domaine de stabilité, comme il est illustré dans la figure (Fig9) il est clair que l'aragonite devient le polymorphe le plus stable au détriment de la calcite à haute température.

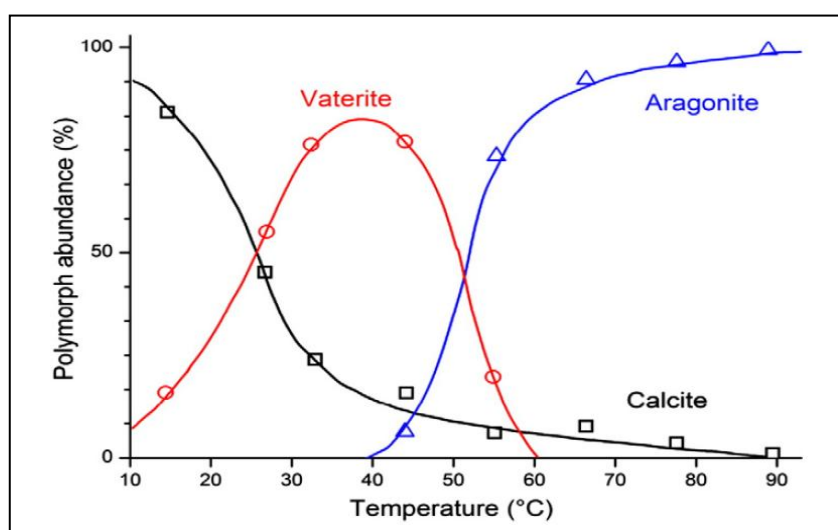


Figure 9 : La stabilité des trois polymorphes en fonction de la température.[46]

La précipitation du CaCO_3 est influencée par l'environnement expérimental notamment la température, le pH[47], le ratio $[\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}]$ [48] et la nature du solvant[49]. Des études ont montré que l'utilisation d'un alcool comme solvant influence l'équilibre des polymorphes du CaCO_3 [50]. Il a été constaté que l'augmentation des concentrations des alcools à longue chaîne favorise la formation de la calcite, mais elle engendre l'apparition de trous sur sa surface[51]. D'une autre part, Ma et ses collaborateurs ont montré que plusieurs morphologies de la calcite peuvent être obtenues par la variation du pH[52]. Wataneb et coll. ont enregistré une porosité sur les particules du CaCO_3 en augmentant le pH[53]. Selon la même étude, le pH initial de la solution influence la cinétique de la formation du CaCO_3

lorsque le pH est proche du point isoélectrique du CaCO_3 estimé en l'occurrence à 9.5[54] . Les particules primaires de précipités CaCO_3 vont s'agréger à cause des faibles forces de répulsion. Dans le cas où le pH s'éloigne de ce point isoélectrique, la formation du précipité se fait par nucléation et croissance plutôt que par agrégation (Fig10).

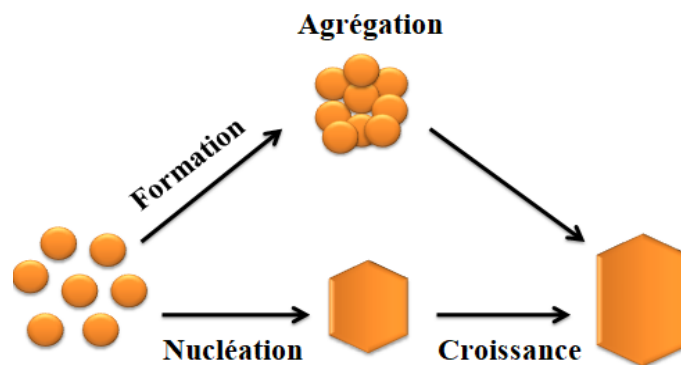


Figure 10 : Mécanisme de formation de carbonate de calcium.

V.2 La nucléation

La nucléation est une étape de transition d'un état désordonné de la matière à un état ordonné[55]. C'est lors de cette étape qu'il y a apparition des nucléus. Ce phénomène a eu lieu lorsque l'énergie libre de la surface de la phase cristalline est inférieure à celle de la phase liquide. Celle-ci change avec la formation de nouvelle surface d'une part et de la naissance de nouveau nucléus d'autre part. Il convient donc de mentionner que ce processus dynamique est régi par deux termes un surfacique et un autre volumique[56]. La figure 11 montre que l'énergie libre croît jusqu'à atteindre son maximum qui correspond à un rayon dit critique, puis diminue avec l'augmentation de la taille de nucléus. Ce rayon critique détermine le comportement d'un nucléus une fois formé. Pour des rayons relativement petits, le terme surfacique est dominant donc favorise la formation de petits clusters métastables. Pour des rayons supérieurs au rayon critique, le terme volumique est plus important; ils sont donc amenés à croître. Autrement dit, lorsque la taille de nucléus atteint la taille critique, la croissance se fait naturellement, dans le cas inverse ils ont tendance à se dissoudre [57].

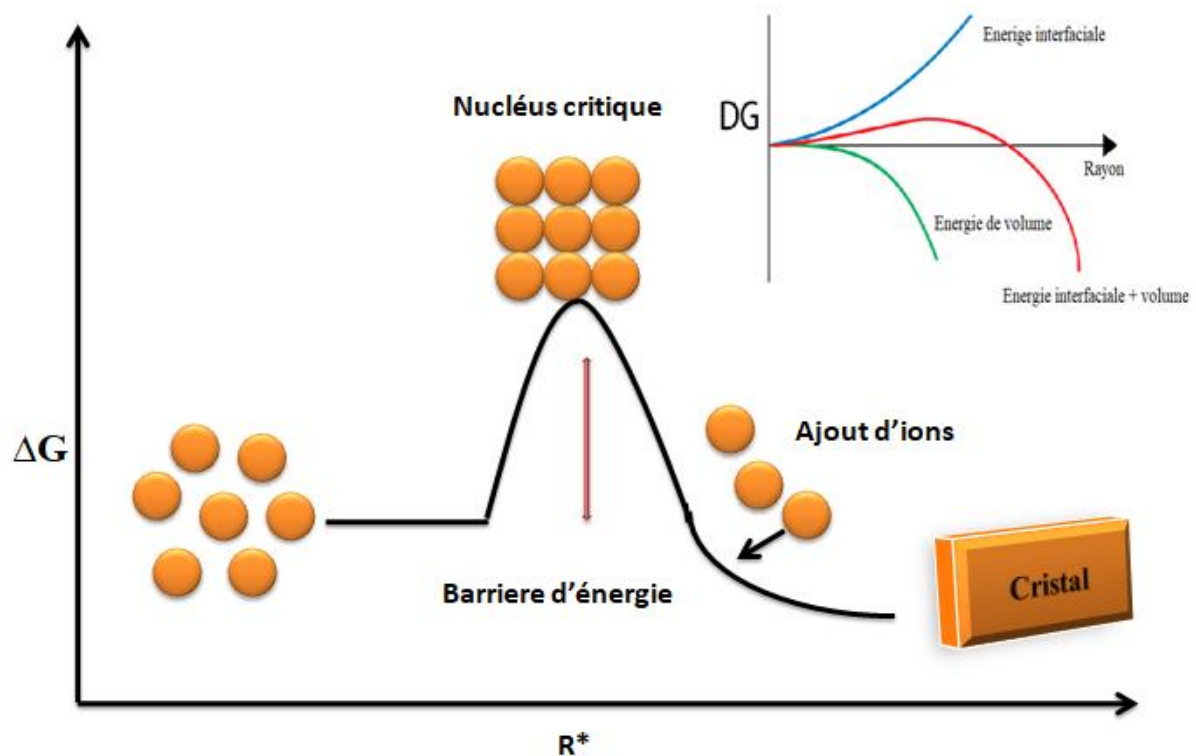


Figure 11 : schéma l'énergie libre en fonction du rayon[58]

On distingue deux types de nucléation l'une est dite primaire et l'autre dite secondaire.

V.2.1 Nucléation primaire

C'est un phénomène stochastique déclenché par les fluctuations ou bien par agitation. On distingue deux types de nucléation. Une nucléation homogène, produite sans contact des parois du cristalliseur et en l'absence d'impureté. Elle se réalise uniquement avec la formation d'amas moléculaires qui s'entrechoquent sous l'effet de l'agitation thermique et qui vont créer des empilements ordonnés. Ce type de nucléation se produit rarement dès lors que l'absence d'impuretés ou de corps étranger dans le milieu réactionnel est peu probable. Contrairement au deuxième type, la nucléation hétérogène, celle-ci se produit lorsqu'un corps étranger, des impuretés ou les parois du réacteur se présentent comme un substrat où se produit la nucléation[59]. Ceci engendre la diminution de l'énergie libre du système et favorise ainsi la formation du nucléus.

Il existe un régime de sursaturation qui sépare le domaine de dominance d'un type par rapport à l'autre (Fig12). La courbe des fréquences de nucléation en fonction de la sursaturation montre qu'il existe une valeur dite critique S^* en dessous de laquelle le régime prédominant est la

nucléation hétérogène. Lorsque la sursaturation atteint la valeur critique, la nucléation homogène devient le régime prédominant.

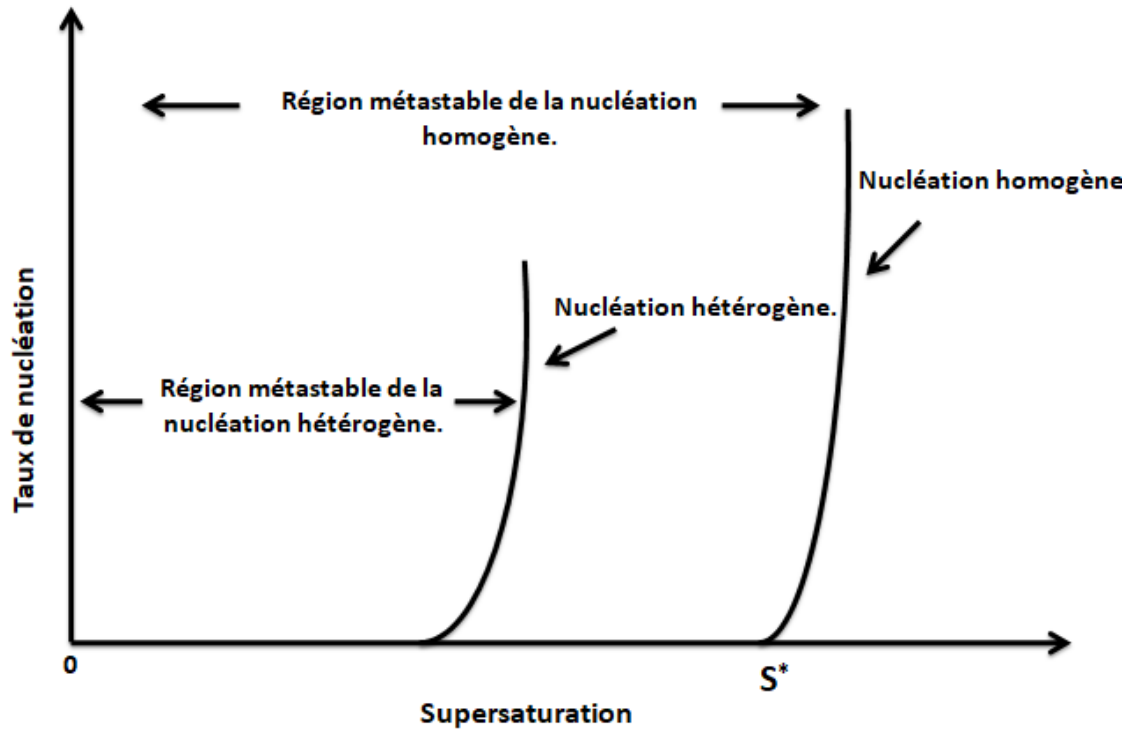


Figure 12 :Fréquence de la nucléation en fonction de la sursaturation[60].

V.2.2 La nucléation secondaire

Ce type de nucléation est dit surfacique par détachement de parties sur la surface des cristaux existants, sous l'effet de force de cisaillement du liquide ou bien par entrechoque des cristaux eux-mêmes. Les fragments qui en résultent peuvent se dissoudre ou croître pour donner naissance à de nouveaux nucléus, selon leurs tailles, vis-à-vis de la taille critique. Cependant, les nucléus de petite taille ne sont pas sensibles à l'abrasion de la solution, ce n'est que lorsque la taille est grande que son effet est évident. Les formes angulaires aussi sont plus sensibles, après la friction, elles prennent des formes plus arrondies pour être plus résistantes.

Comme on vient de le voir, il y a plusieurs types de nucléation, mais on a deux approches théoriques pour décrire le phénomène, à savoir la théorie classique de la nucléation dite CNT et une théorie récemment avancée dite théorie en deux étapes.

V.2.3 la théorie classique CNT

Elle a été établie par Becker, Döring (1935) et Frenkel (1939), c'est une théorie utilisée longtemps pour expliquer la formation des nucléus. Elle stipule que la formation des nucléus cristallins est due aux fluctuations qui conduisent à la formation des germes. Selon cette théorie, les étapes de la densification et de l'arrangement de la structure ont lieu simultanément[61]. Thermodynamiquement, ces nucléus doivent donc franchir une seule barrière énergétique dite énergie d'activation (Fig13). La variation de cette énergie libre, comme on l'a déjà cité, est la somme de deux contributions : une de l'énergie surfacique, nécessaire pour la formation de nouvelles surfaces et un autre terme volumique qui est l'enthalpie nécessaire pour la transition de phase.

Cependant, cette théorie est utilisée à la base pour expliquer le phénomène de condensation, donc la transition vapeur/liquide, puis associée par analogie à la nucléation en solution. Par conséquent, elle n'est pas valable pour expliquer la nucléation dans certaines conditions. Comme dans le cas où le nombre de clusters est considérable, ainsi que dans le cas où la croissance ne se fait pas par attachement et détachement d'unité de croissance comme le stipule cette théorie. Cette théorie est surtout beaucoup remise en question, quand les clusters de la prénucléation ne sont pas souvent cristallins. Comme dans le cas du CaCO_3 , la formation de la phase amorphe ACC à de petites concentrations et sursaturation que celles nécessaires, contredit cette théorie classique [62].

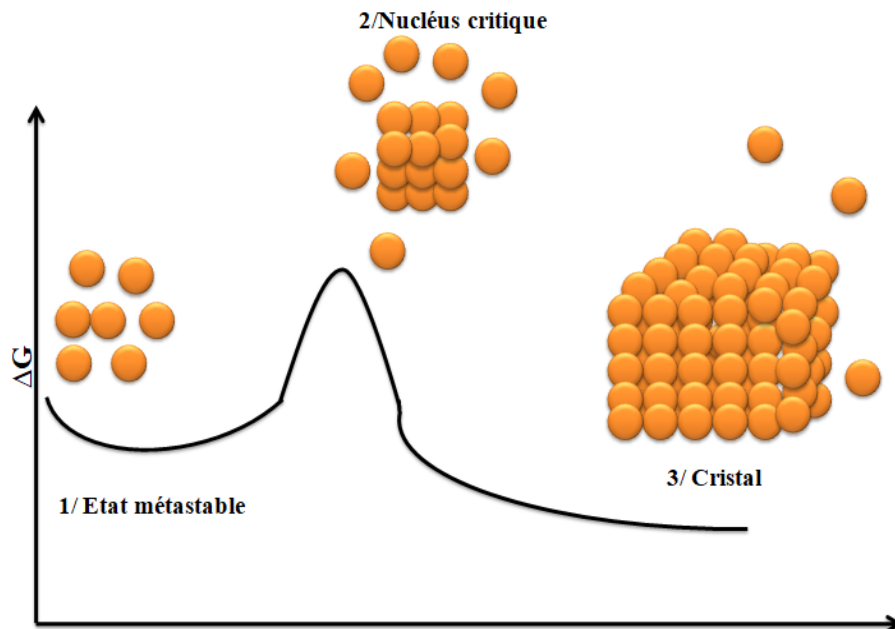


Figure 13 : Le mécanisme de la théorie classique de la nucléation.

V.2.4. Théorie en deux étapes

Cette théorie stipule que la nucléation se fait de façon séquentielle. Dans la première étape, il y a une formation de gouttelette dans un liquide. L'augmentation de concentration de ce liquide dense par les fluctuations de densité mène à la formation des clusters, souvent amorphe comme dans le cas du CaCO_3 . Suivie par des fluctuations de structure à l'intérieur afin de donner une structure cristalline en seconde étape. Thermodynamiquement, contrairement à la première théorie, pour la formation des nucléus ils doivent franchir deux barrières énergétiques, une pour la formation d'agrégats et une autre pour la restructuration interne (Fig14).

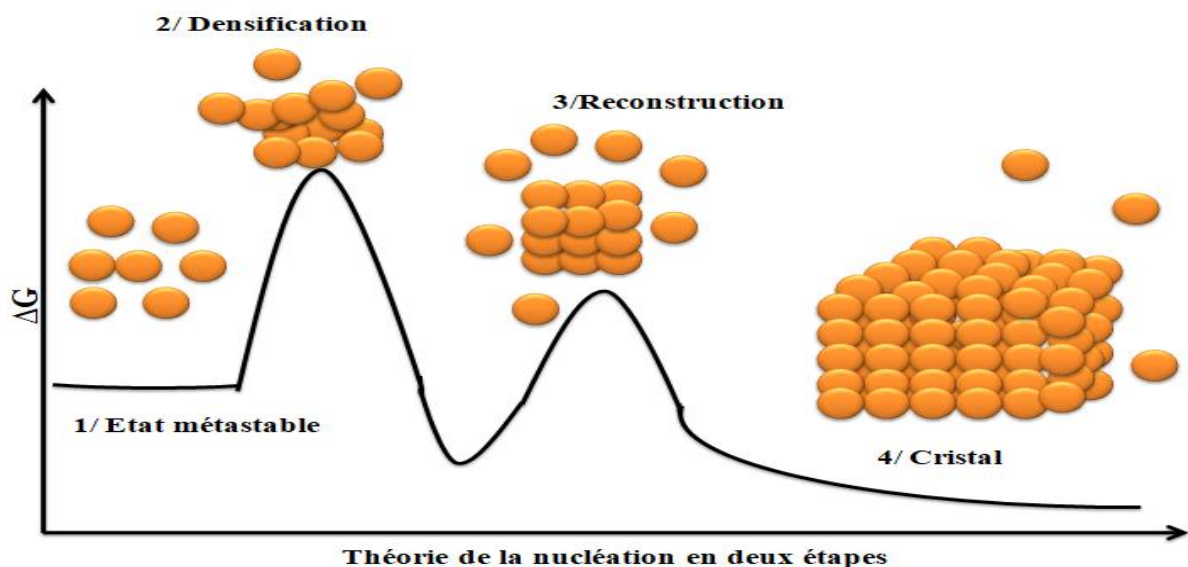


Figure 14 : Le mécanisme de la théorie de deux étapes de la nucléation

Dans le cas du carbonate de calcium, ce mécanisme est plus utilisé pour expliquer sa formation en général [63]. Rieger et son équipe ont mis en évidence la formation d'une émulsion de particule de CaCO_3 . Suivie d'une agrégation en forme sphérique de vaterite puis de rhomboèdre de calcite [64]. Rodrigues et al. ont aussi rapporté que la formation de carbonate de calcium passe par deux étapes. La formation de la phase amorphe ACC suivie de sa déshydratation et la précipitation rapide de particule de vaterite. De la dissolution de cette dernière et de la reprécipitation, se forme la calcite d'une manière plus lente [44].

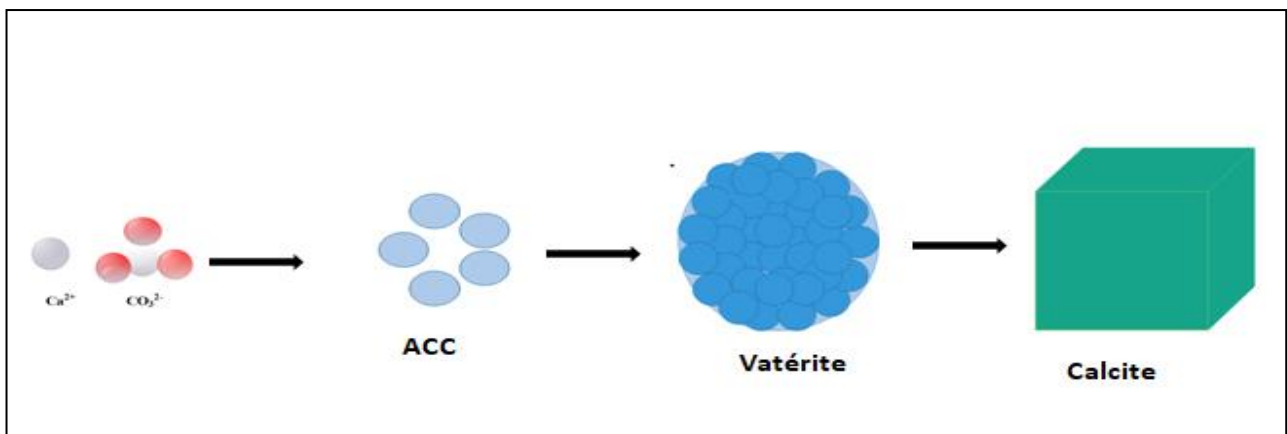


Figure 15 : Transformation de la phase amorphe en calcite.

Selon les observations expérimentales de Pouget et al, le système se forme initialement par une prénucléation stable de nanoparticules amorphes de taille < 4 nm. Au cours de la réaction, ces particules semblent s'agréger ou croître pour générer des nanoparticules ACC de plus grandes de taille (> 70 nm). À partir de ces résultats, ils ont supposé que lorsque la particule ACC atteint une taille maximale (non définie) la cristallisation d'un autre polymorphe de carbonate de calcium (par exemple, la calcite) commence [65]. Ce mécanisme est très raisonnable, du moment que les particules ACC ne peuvent pas croître indéfiniment, sinon on n'observerait jamais les autres formes cristallines.

Raiti et ses collaborateurs ont suggéré qu'à mesure que la taille des particules augmente la force motrice de la croissance diminue, c'est-à-dire que l'énergie libre diminue. Ceci par ajout de paire d'ions (Ca^{2+} et CO_3^{2-}). Plus la taille du cluster est petite plus cette énergie est exothermique. Ces auteurs ont aussi observé la diminution de l'énergie libre du système jusqu'à ce que le cluster atteigne une taille limite. Au-delà de cette taille, l'énergie libre du système ne peut qu'augmenter [66]. Bruno et coll. appuient cette idée en proposant le même mécanisme. Ils ont montré aussi que les particules d'ACC n'atteignent qu'une taille

maximale qui correspond au minimum de l'énergie libre du système. Celle-ci va être réduite avec la nucléation d'une autre phase cristalline (par ex la calcite) à l'intérieur ou à l'interface d'amas amorphes. Ces derniers agissent comme des chambres de cristallisation, dans lesquelles une sursaturation très élevée de la calcite est atteinte[67]. Cette étude confirme donc la prédiction de l'étude précédente.

Cependant, d'autres études ont évoqué un autre mécanisme que la germination, comme dans le cas de l'étude menée par Avaro et son équipe, ils ont étudié la solubilité de la phase amorphe ACC. Ils ont avancé que la formation du carbonate de calcium est due plutôt à une décomposition spinodale [68]. Rappelons que ce phénomène a eu lieu à des concentrations où la décomposition solution solide est spontanée sans formation de germes.

V.3 La croissance

La croissance est l'étape qui suit la nucléation. Une fois que les nucléus stables sont formés, ils se mettent à croître tant que la solution est toujours sursaturée (qu'il a de la matière) et que la taille critique est atteinte. Toutefois, le mécanisme de précipitation lui-même est un phénomène brutal et rapide, donc les particules résultantes seront de petite taille contrairement à la cristallisation.

La croissance cristalline est un phénomène cinétique lié à la vitesse développement des faces du cristal. C'est lors de cette étape que la taille des cristallites et leurs morphologies sont déterminées ainsi que la pureté et la qualité d'un composé. Pour expliquer la croissance cristalline, certaines approches ont été proposées, mais la plus rependue est la théorie de diffusion.

V.3.1 La Théorie diffusion

Le phénomène de diffusion est observé pratiquement dans toutes formations d'une phase solide. Ce processus est un phénomène de transfert de matière activé en général thermiquement. Ce mécanisme est partagé en deux étapes principales et successives :

- L'étape de transfert des ions de la solution à la surface du cristal.

– L'étape de leurs intégrations au réseau cristallin.

À Chaque étape sa propre vitesse. Tandis que la croissance est contrôlée par les deux phénomènes. Celle-ci peut être donc limitée par le transfert de la matière ou par son intégration. C'est-à-dire par l'étape qui à la vitesse la plus faible. Cette vitesse de croissance est proportionnelle à la différence de concentration entre le point de déposition et celui de la solution. Cependant, elle est sensible aux conditions du milieu de la croissance telle que la température.

V.3.1.1 Croissance cristalline contrôlée par le transfert de matière

Quand le transfert est plus lent que l'intégration, la concentration de la solution sur la surface du cristal est presque égale à la concentration de la solution. Dans ce cas, la vitesse de la croissance est proportionnelle à la sursaturation.

Ce cas est observé, lorsque le solvant a une viscosité non négligeable, la taille des cristaux est considérable ou bien l'agitation faible. Ce processus est influencé aussi par la température. À des températures supérieures à la température critique, les atomes peuvent quitter leurs sites en créant des trous ou des bosses sur la surface, ainsi la face devient rugueuse. Celles-ci vont croître plus vite que les surfaces lisses.

V.3.1.2 Croissance cristalline limitée par l'intégration

La vitesse d'intégration est directement reliée à la sursaturation par une loi linéaire. Ce processus a donc lieu à faibles sursaturations.

$$G = k_g S^g$$

S : sursaturation absolue.

k_g : constante cinétique de croissance avec $10^{-12} < k_g < 10^{-4}$ m/s

g : exposant qui dépend du mécanisme de croissance en général compris entre 1 et 2.

L'incorporation des unités de croissance au cristal dépend des faces du cristal en question. En effet selon le modèle de Kossel il existe trois géométries de face différentes qui ont des propriétés d'incorporation différentes[69](Fig 16).

– La face plate F(plate) avec ses couches denses en motif, elle ne possède pas de sites d'incorporation faciles.

- la face escaliers dite S(step) avec une seule rangée dense elle possède relativement plus de sites d'incorporation que la première.
- La face rugueuse K (klinkd) ou nœuds, n'ayant aucune couche dense elle possède plus de sites d'incorporation que les deux autres faces.

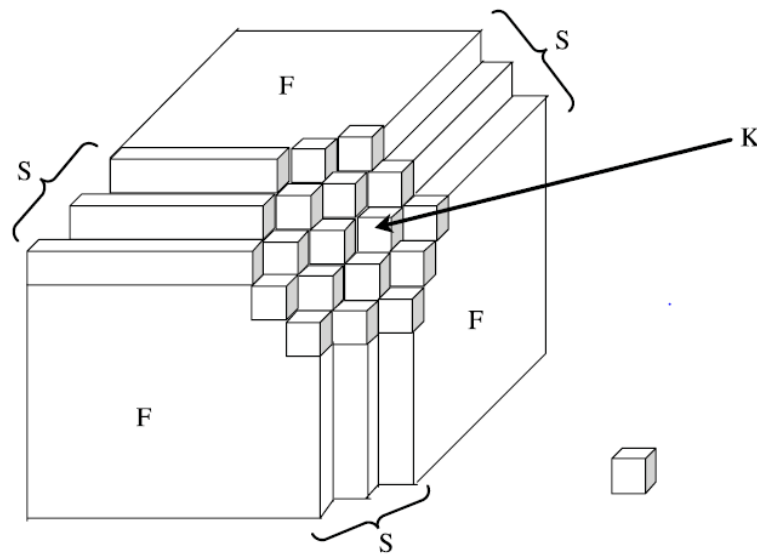


Figure 16 : Model kossel des trois faces du cristal K, S et F.Hartman1955

Lorsque le mécanisme est limité par l'intégration, ces différentes faces ne vont pas croître à la même vitesse. D'un point de vue énergétique, les trois faces citées ont différentes énergies de liaisons avec les unités de croissance. Plus il y a de liaisons établies avec une face plus cette énergie est minimale. La face K est constituée pratiquement que de sites de croissance. Elle peut établir jusqu'à trois liaisons. Suivie de la face S (step) avec deux liaisons. Ceci implique que plus la face contient des marches ou de nœuds plus sa vitesse de croissance est maximale. Si on assimile les unités de croissance à des cubes, celles-ci vont s'accrocher préférentiellement où il y a plus de cavités donc dans les coins des faces S et K (Fig17). Ce qui explique pourquoi ces deux faces disparaissent rapidement. Quant à la face plane F qui n'établit qu'une seule liaison elle croît plus lentement.

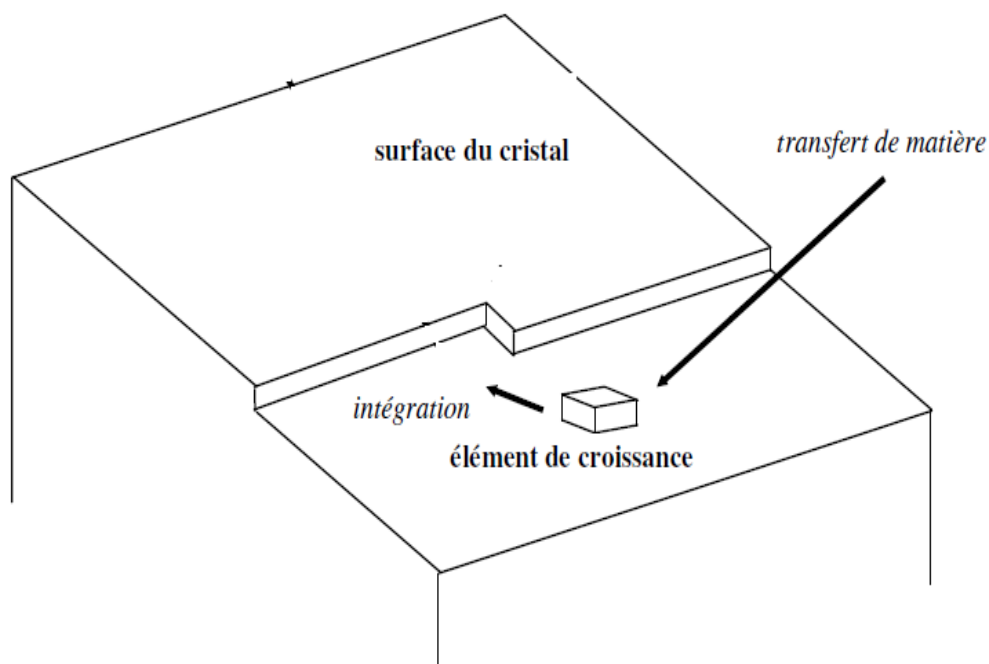


Figure 17 : Intégration des unités de croissance.

Étant donné que le cristal a une forme de croissance des seules faces qui sont cinétiquement plus lentes, en l'occurrence les faces de type F, il est convenable de considérer que ce sont les seules faces qui apparaîtront sur la morphologie du cristal en équilibre. Toutefois il est rare qu'un système atteigne sa forme d'équilibre. Pour ce type de face, deux mécanismes de croissance sont proposés, par germination bidimensionnelle ou croissance spirale.

V.3.1.2.a. Bidimensionnelle

Ce processus est un processus discontinu où la croissance se fait par adsorption couche par couche d'unité de croissance. Selon ce modèle, lorsque la face est lisse, les unités de croissance ne trouveront pas de site d'incorporation, elles ne seraient donc pas immédiatement incorporées dans le réseau cristallin. Par conséquent, elles migreraient sur la face du cristal ou elles se rencontrent pour former de petits fragments bidimensionnels. Celles-ci vont s'étaler sur la surface cristalline plane, jusqu'à ce qu'elle recouvre toute la surface (Fig18). Ce mécanisme requiert des sursaturations relativement élevées.

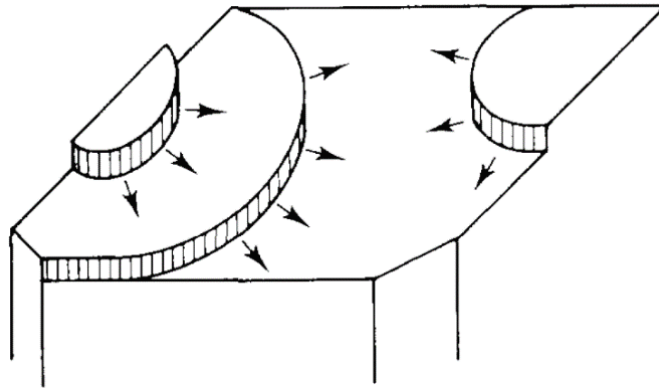


Figure 18:La croissance bidimensionnelle d'un cristal[70]

V.3.1.2.b. Dislocation vis

Contrairement au premier mécanisme, celui-ci est favorisé à faible sursaturation. C'est le mécanisme le plus fréquent du fait qu'il est lié à l'imperfection de la surface de croissance. Ainsi des défauts dislocations contenant sur la surface sont des gradins avec de fortes interactions. Leurs énergies d'insertion faible favorisent l'intégration des molécules. La croissance cristalline se développe d'une manière spirale (Fig 19) suivant un axe donné[71]. Bischoff et 1963 ont observé la nucléation d'une phase de la calcite sur les défauts présents sur la surface de l'aragonite [72]

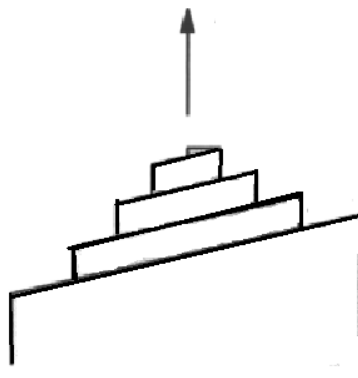


Figure 19:La croissance spirale d'un cristal.

Quoique, le développement des faces et la croissance ne sont pas toujours stables selon une direction donnée, elle est aussi sensible à l'environnement de la croissance. La présence de certaines entités lors de la cristallisation peut inhiber la croissance d'une direction par

rapport à d'autres. Le concept le plus apporté est l'adsorption de celle-ci sur la surface cristalline. La figure 20 illustre le changement de faces dû à la modification de la croissance selon une direction donnée. Dans le cas présent, il a été observé que la présence des ions tels que Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} favorise la formation d'aragonite par rapport à la calcite. Ceci en s'adsorbant sur les sites actifs de l'aragonite ainsi ils empêchent sa transformation en calcite. Tandis que cette dernière est stabilisée plutôt en présence des ions tels que Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} et Ba^{2+} . [73]

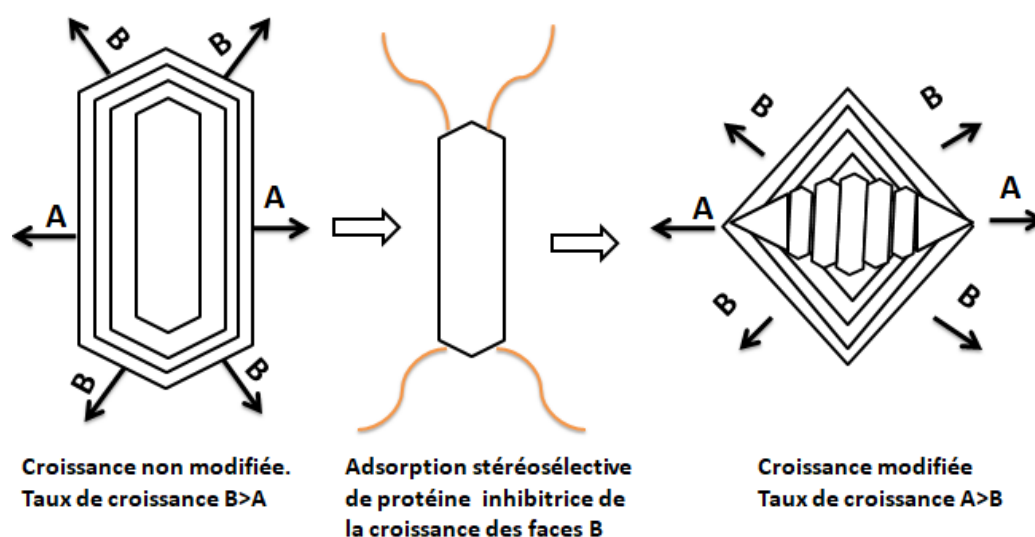


Figure 20 : Modification de face de croissance en présence d'une entité inhibitrice [74].

V.3.2. Morphologie

La morphologie est un sens géométrique en cristallographie. Elle est définie par les formes qui apparaissent sur le cristal. En revanche, elle ne représente pas l'aspect externe de ce dernier. Celui-ci est donné par les facies et leurs développements relatifs. Ainsi on peut avoir un cristal limité par des faces cubiques et des faciès en aiguilles. La morphologie des cristaux est un aspect fonctionnel très important. Le contrôle de celle-ci est indispensable que ça soit dans les domaines de recherche ou industriels, notamment en développement de médicaments du moment que ça influence l'efficacité de son absorption par les cellules.

Les polymorphes du carbonate de calcium exhibent différentes morphologies. En conditions normales, la calcite se présente généralement sous forme de rhomboèdres réguliers

avec des faces 104[9](Fig21.a). Quant à la vatérite, elle adopte souvent une forme sphérique (Fig21.b). Et enfin, l'aragonite, elle est souvent en forme d'aiguilles, allongées le long de l'axe c (Fig21.c). Ces morphologies observent un changement en diverses formes intéressantes, en changeant les conditions opératoires.

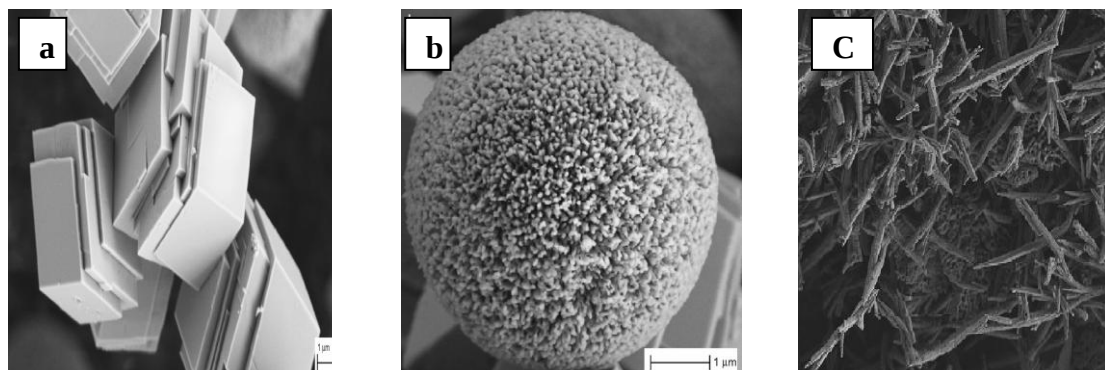


Figure 21 : Image MEB les morphologies communes du CaCO_3 a) Rhomboèdre de la calcite b) Vatérite sphérique c). Aragonite en forme d'aiguille.[75]

Selon la règle de Wulff, on peut prédire la morphologie des cristaux à l'équilibre, à partir des valeurs des énergies de surface de toutes les faces et dans toutes les orientations cristallographiques du cristal[76]. Selon ce modèle, la modification de ces énergies de surface entraîne les changements de morphologie qu'on observe expérimentalement[77]. La figure représente une image modélisée proposée par Colfen. Ils ont illustré un changement de morphologie de la calcite du rhomboèdre (104) en plaquette hexagonale en diminuant l'énergie interfaciale des faces (001).

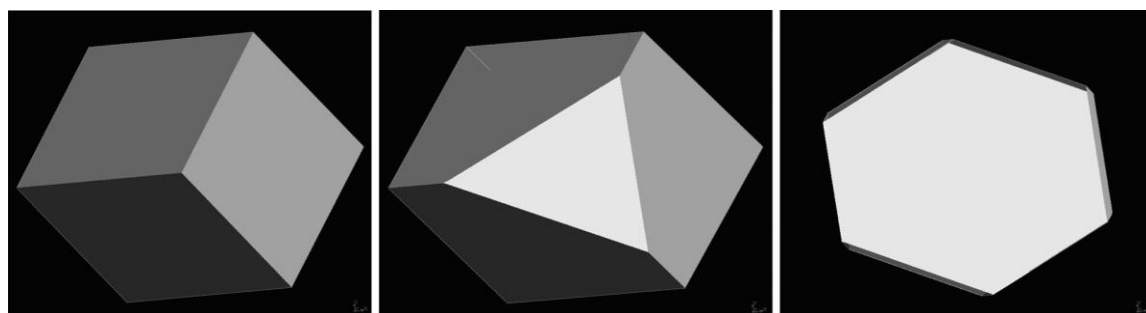


Figure 22 : Changement de morphologie de la calcite du rhomboèdre (104) en plaquette hexagonale en diminuant l'énergie interraciale des faces (001).

Les différentes structures des polymorphes de CaCO_3 possèdent des énergies de surfaces différentes. Leew et al ont étudié l'effet de l'hydratation des particules CaCO_3 sur

leurs structures de surface et la stabilité des plans de ses polymorphes[78]. Ils ont noté que dans le cas de la calcite les plans {104} sont les plus stables énergétiquement. Ces derniers contiennent les ions calcium et carbonate, ce qui rend la charge de la surface neutre. Les ions carbonatés sont orientés différemment ce qui fait que la surface est couverte des atomes d'oxygène orientés à leurs tours d'une manière différente. Ceci facilite l'hydratation et l'adsorption des molécules d'eau. Lu et al. ont observé la reconstruction du plan {012} de la calcite en {104} dans l'éthanol ils ont expliqué ça par l'instabilité du plan 012[77]. Concernant la vaterite le plan {010} est la surface dominante avec une énergie de surface et de fixation plus faible[79]. Contrairement aux surfaces {100}, {001} et {110} qui ont des énergies de surface et d'attachement relativement grandes. Pour l'aragonite, les surfaces {110} et {010} ont des énergies d'hydratation plus faibles lorsqu'elles contiennent des ions calcium. Le plan de surface {011} présente cependant quatre potentiels différents qui se terminent tous par des carbonates. Pour l'aragonite et la calcite, les deux grandes surfaces qui favorisent l'adsorption sont celles qui contiennent les ions calcium.

En pratique, d'une manière générale, le changement des énergies de surface résulte d'une simple présence d'impuretés ou par la nature du solvant lui-même du fait qu'il est en contact permanent avec le soluté. De cet aspect est venue l'idée de modifier la morphologie d'un cristal d'une manière sélective et prévisible par ajout d'additif. Cette stratégie de morphogénèse des cristaux a été reconnue depuis un temps et a même trouvé des applications industrielles.

Dans le cas du carbonate de calcium l'idée d'incorporer des additifs lors de sa minéralisation afin de contrôler sélectivement la précipitation de ses polymorphes est relativement récente. Du fait que les trois polymorphes se comportent différemment vis-à-vis d'un additif donné. Ceci par leurs adsorptions stéréosélectif qui dépendront donc de la composition de la surface du polymorphe et la nature des entités incorporées. Cette approche a été révélée par la stratégie établie par les organismes vivants pour élaborer ce minéral. Un procédé dit biominéralisation qui fera l'objet de la section suivante.

VI La biominéralisation du CaCO_3

La biominéralisation est un processus adaptés par les organismes vivants afin d'élaborer les biominéraux qui leur sert de structure osseuse ou de coquilles pour la protection.ces

organismes vivants procèdent par un contrôle chimique pour favoriser les conditions physico-chimiques requises pour la minéralisation telle que la sursaturation en ions nécessaire et leurs transferts ainsi que le pH du milieu. Cette minéralisation est régulisée par des commandes biologiques. Ceci en associant intimement une matière organique qui va diriger la formation de la phase minérale[80]. De cette combinaison résulte des matériaux composites organo-inorganique avec des propriétés et structure remarquables. C'est cette stratégie qui confère aux biominéraux leurs caractéristiques. Cette matrice organique qui ne représente que 5 % du composite par rapport au 95 % de phase minérale[81] est responsable de :

- La formation, la stabilisation et la transformation des phases minérales.
- Initiation de la minéralisation ainsi que son arrêt.
- Orientation de la croissance cristalline et régularisation de la morphologie.

La biominéralisation du carbonate de calcium est la plus répandue dans le monde du vivant. Étant le constituant majeur des exosquelettes des coraux, les coquilles des mollusques et les carapaces des crustacés.

Les couches nacrées des mollusques sont un excellent exemple de biominéralisation. La nacre est constituée de tablette d'agglomération de nanograins de carbonate de calcium (Fig 23). Celles-ci sont orientées de la même façon puis cette orientation se propage aux feuillets voisins. Certains bivalves constituent des couches de calcite et d'autres d'aragonites selon la nécessité. Cela montre la nucléation régiosélective dont disposent des organismes.

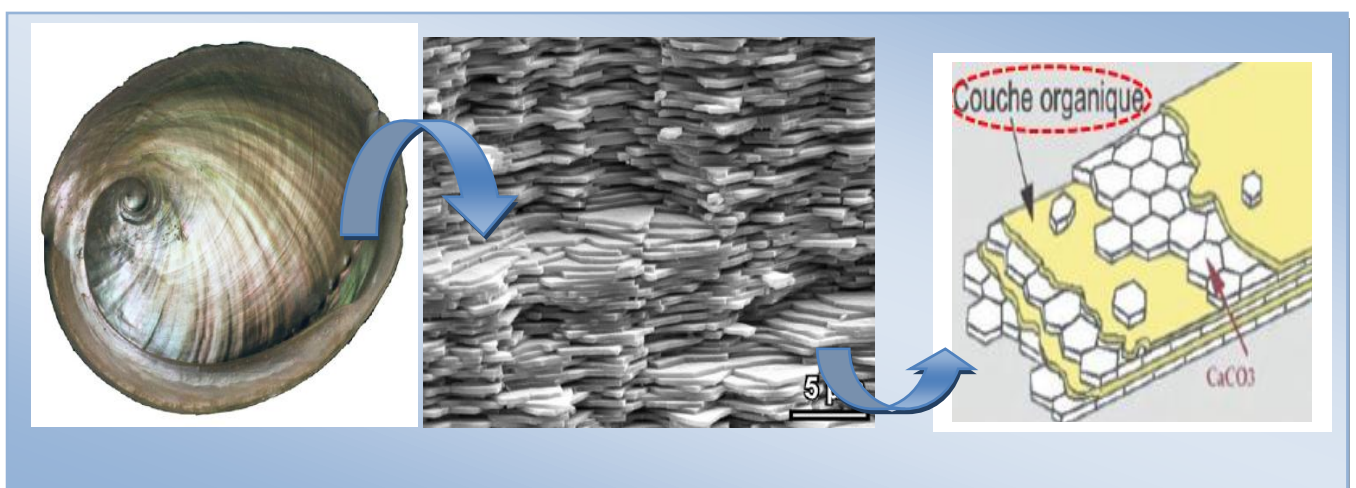


Figure 23 : Image qui montre l'empilement des tablettes de la nacre.

Boufala et son équipe ont noté une variation des paramètres de maille de l'aragonite biogénique de l'espèce *Charonia Lampas Lampas* par rapport à celle géologique. Ils ont constaté un aplatissement des groupements carbonatés CO_3^{2-} (fig 24) et une différence de

distance $\square Z_{C-O1} = (Z_C - Z_{O1}) \times c$ entre l'atome du carbone et l'atome d'oxygène est de 8.6×10^{-3} nm par rapport à 5.7×10^{-3} nm géologique. Ils ont attribué cet effet à l'intracristallinité des macromolécules organiques[82].

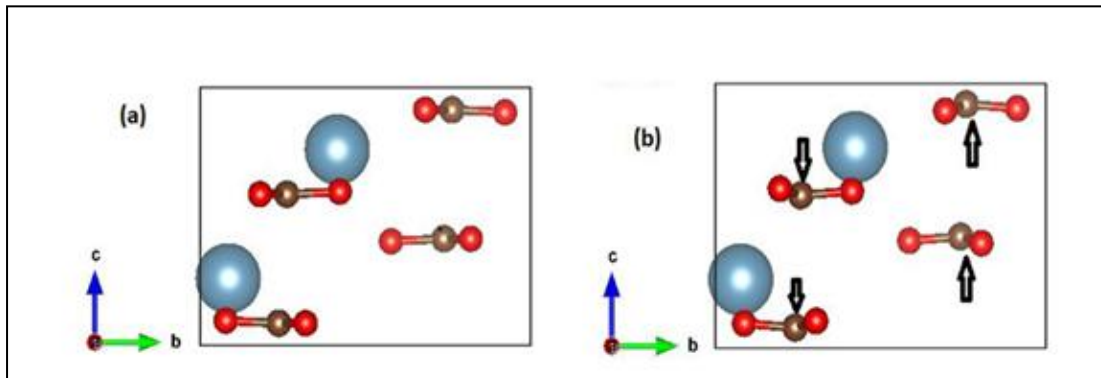


Figure 24 : (a) Projection d'une maille d'aragonite géologique (b) Projection d'une maille d'aragonite biogène en poudre dans l'espèce (Charonia Lampas Lampas). Selon la direction [100]

On distingue deux types de biominéralisation. La biominéralisation induite, et la biominéralisation contrôlée ceci est illustré des le schéma suivant.

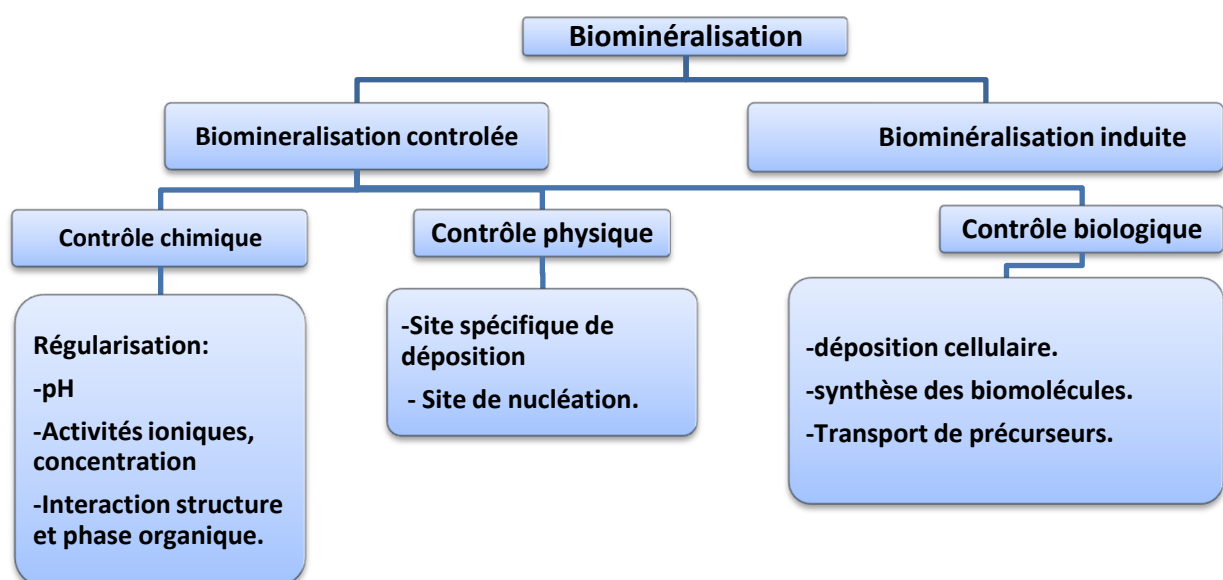


Schéma 1: Les différents facteurs contrôlés lors de la biominéralisation[80]

VI.1 La biominéralisation induite

Ce type de biominéralisation ne sollicite aucune intervention cellulaire ou moléculaire. Elle se base principalement sur une extraction sélective des éléments de l'environnement. Ces éléments sont incorporés dans des structures fonctionnelles. Souvent pour stocker des ions nécessaires ou de mauvaises toxines. D'ailleurs la partie minérale peut dissoudre en cas de carence en ions nécessaires dans l'organisme. Cependant il convient de souligner que le minéral résultant est similaire aux minéraux synthétisés d'une façon abiotique. Ce type de biominéralisation est plus répandu chez les algues[83] et quelques mollusques notamment les tentacules des nautilus.(Fig25)



Figure 25:a) Algues vertes (Halimeda).b) Algues du genre Padina.c) tentacules des nautilus

VI.2 Biominéralisation contrôlée

Ce type requiert l'intervention de commandes biologiques et des macromolécules organiques sécrétées par les organismes[84] (Fig 26). Chez les mollusques l'épithélium sous la coquille est responsable de la minéralisation. La présence d'un liquide rempli d'ions et protéines nécessaire au processus confère les conditions favorables pour la minéralisation. Pour les coraux la calcification est menée par les cellules calicoblastes où la matière organique est sécrétée et le flux d'ions est contrôlé[85].

Les analyses biochimiques sur la matrice organique ont permis d'identifier une partie de cette matière organique. Ces macromolécules sont un ensemble de composants protéique, de polysaccharides et lipidique[86]. Cependant, la composition de cette matière organique change selon l'espèce et selon l'environnement[85].

D'une manière générale, cette matière organique est de nature amphipathique où la partie insoluble comme la chitine [87]sert de plateforme pour la cristallisation qui dirige la nucléation par adsorption sélective selon la structure cristalline favorable. La partie hydrophile acide permet la réaction avec la solution aqueuse. Les groupements anioniques résultants influencent la disposition des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} par une gêne stéréochimique. Cela favorise la nucléation d'un polymorphe par rapport aux deux autres. Ce qui explique le choix de la variété cristalline obtenue.

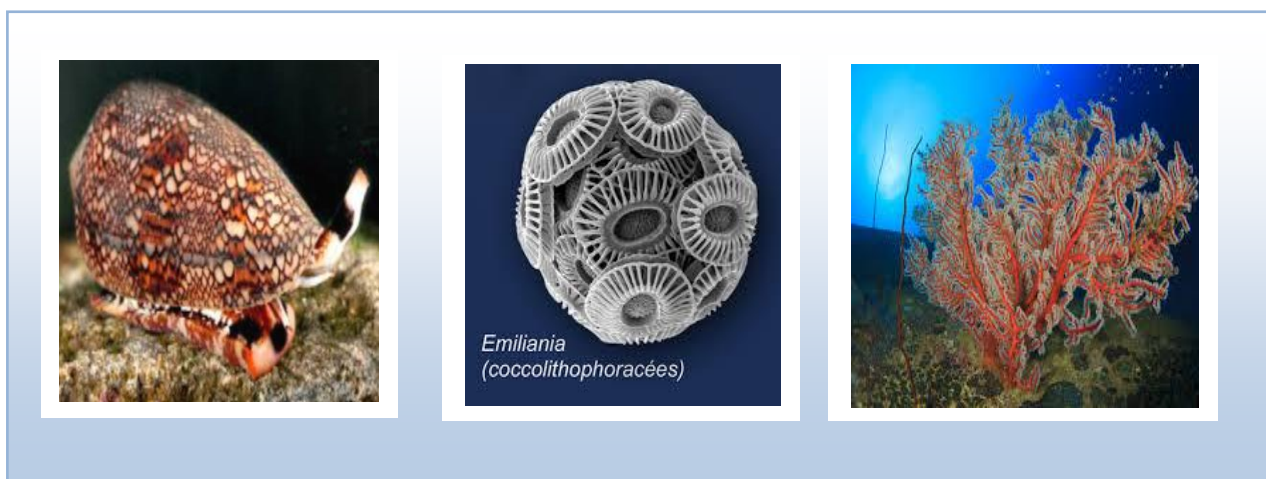


Figure 26: a) Coquille des mollusques b) les coccolites des coccolithophoridés. c) corail.

VI.3 Effet d'additif la précipitation du CaCO_3

Depuis que le rôle de cette matrice organique est mis en évidence, beaucoup de recherches ont été faites en imitant ce processus par l'ajout de matière organique soluble et non soluble lors de la précipitation du carbonate de calcium. La présence d'additifs dans une solution influence tous les paramètres de la cristallisation, que ce soit la solubilité, la nucléation ou la croissance.

Le schéma ci-dessous résume les différents types d'additifs étudiés[88].

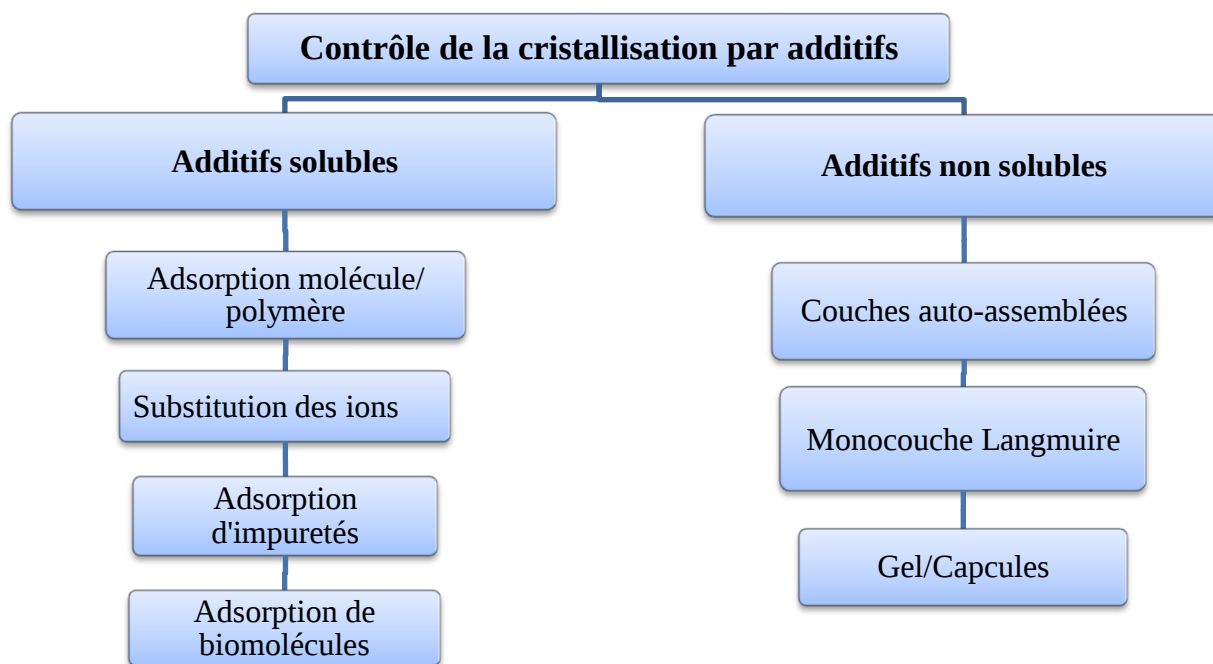


Schéma 2: différents types d'additifs solubles et insolubles dans le contrôle de la cristallisation[88].

Il a été constaté que les groupes fonctionnels comme -OH, -COOH et NH₂ peuvent modifier l'équilibre de la formation des trois polymorphes de CaCO₃[89]. L'imprégnation organique-inorganique coopérative peut conduire à des résultats intéressants tels que la formation de phase vaterite à 200°C en présence de l'acide diéthylène triamine penta acétique ADTPA[90]. La vaterite est également stabilisée en présence de pectine[91], tandis que l'aragonite se forme en présence d'ions Mg²⁺. Reddy et al. ont étudiés la croissance des cristaux de calcite en présence d'acides 1,2,3,4-cyclopentane-tétracarboxylique (CPTCA) et tétrahydrofurane-2,3,4,5-tétracarboxylique (THFTCA) et ont montré qu'ils sont de bons inhibiteurs de leur croissance[92]. La présence d'additifs influence également la morphologie des cristaux de CaCO₃, comme l'ont rapporté Zhu et coll. Ces auteurs ont obtenu de la calcite avec différentes morphologies, telles que pseudo-dodécaèdres, tiges et rosettes, en faisant varier la concentration du -cyclodextrine-b-polypeptide[93].

Cette stratégie de faire des matériaux composites organo-inorganique a donné des résultats prometteurs. L'incorporation de carbonate de calcium synthétisé en présence de l'acide oléique a permis d'augmenter les propriétés mécaniques de LDPE de 29 %[94]. Huan et al. ont synthétisé un composite de CaCO₃ et du bois qui est un mélange de macromolécules polymères naturelles (la cellulose et lignine) ils ont constaté une amélioration des propriétés

mécaniques de 44 à 50 % que les échantillons de référence. [95] L'équipe de Yu a réussi à confectionner des structures hiérarchiques de CaCO_3 avec une porosité qui ressemblent aux structures osseuses, les tests in vitro et in vivo effectués lui confèrent un grand potentiel de régénération osseuse [96]. Jun tang et son équipe ont apporté que l'association de l'oxyde de graphène et de la vaterite est un bon ciment pour l'os, ce complexe promet un bon usage médical[97]. Shi et al [40] ont synthétisé avec succès des nanoparticules poreuses de CaCO_3 -PAA (acide polyacrylique) qui ont prouvé leur efficacité pour diminuer la propagation des cellules cancéreuses. Le même résultat a été rapporté par Dong et al en utilisant des nanoparticules de CaCO_3 monodispersées modifiées avec du polyéthylène glycol (PEG). Ils ont rapporté que la présence de nanoparticule du CaCO_3 dans le gel module l'environnement acide de la tumeur en piégeant les ions hydrogène.

VII. Conclusion

Nous avons abordé dans cet élément bibliographique, la précipitation du carbonate de calcium ainsi que les étapes principales de sa précipitation notamment, la sursaturation, nucléation et la croissance. Nous avons parlé des différentes théories qui expliquent ces phénomènes. Finalement, nous avons mis l'accent sur le procédé de sa biominéralisation ainsi qu'un préambule de quelques résultats apporté dans la littérature sur l'effet des additifs sur sa précipitation. Ce qui est à retenir est :

- Le carbonate de calcium est un produit polymorphe, qui cristallise sous trois formes allotropiques en l'occurrence, la calcite, l'aragonite et la vaterite. À chaque polymorphe ses propriétés et son domaine de stabilité
- Pour sa précipitation, la solution doit être sursaturée et pour croître les nucléus doivent dépasser une taille critique. Cependant, les conditions opératoires influencent les différentes étapes de ce procédé.
- Le mécanisme de nucléation le plus adapté pour la formation du CaCO_3 est celui en deux étapes. Par la formation d'abord du polymorphe amorphe puis sa transformation en d'autres phases cristallines.
- La biominéralisation du CaCO_3 est le contrôle biologique de la minéralisation en l'associant intimement à une matière organique qui dirige sa formation et l'orientation de la croissance.

- La présence des additifs lors de la précipitation du CaCO_3 donne lieu à des résultats très intéressants. Ces additifs ont un rôle stabilisant ou inhibiteur de la croissance d'un polymorphe vis-à-vis de l'autre. Ceci par une adsorption stéréosélective qui dépend des énergies de surfaces du polymorphe hôte et la nature des additifs incorporés.

Dans la prochaine partie, nous présenterons l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées avant d'aborder les deux chapitres qui regroupent les différents résultats obtenus.

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Chapitre II : Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées. La spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, et enfin nous allons aborder l'analyse quantitative basée sur la méthode Rietveld sur des diagrammes de diffraction de rayons X.

I Introduction

L'avancement considérable qu'ont connu les différents domaines de recherches scientifiques ces dernières décennies est intimement lié aux développements des différentes techniques de caractérisation. En effet, lors de l'étude d'un matériau, une analyse physico-chimique reste une étape primordiale qui déterminera l'efficacité d'une synthèse ou l'influence d'un élément incorporé sur les propriétés d'un produit.

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques de caractérisation sont mises en œuvre pour l'analyse de nos échantillons. Pour l'étude qualitative, nous avons eu recours aux techniques les plus indispensables pour l'analyse d'un échantillon cristallin telles que la diffraction des rayons DRX et la spectroscopie IR. Pour la visualisation de la morphologie des échantillons, nous avons eu recours à la microscopie à balayage MEB.

Et finalement, nous avons réalisé une étude quantitative en se basant sur la méthode Rietveld qui est une méthode d'affinement couplée à l'analyse DRX. Cette étude fournit aussi des informations sur les Paramètres cristallographiques et la taille des cristallites de chaque polymorphe.

II Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est couramment utilisée pour l'identification d'un composé. Elle est de plus en plus utilisée comme technique complémentaire pour une étude qualitative d'un échantillon donné. Cette technique s'appuie sur l'interaction rayon matière. En se basant sur les vibrations des liaisons chimiques entre les atomes qui le composent et leurs natures (Fig27).

Lorsqu'on expose un échantillon à la lumière, l'absorption des rayons IR est sélective, elle dépend de la masse des atomes et de la force des liaisons. En effet, chaque liaison a une fréquence de résonance propre à elle, une fois atteinte, la liaison se met à vibrer[98]. En mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes, on peut donc par extension déterminer les groupements fonctionnels présents. Ceci permet à son tour d'identifier un composé.

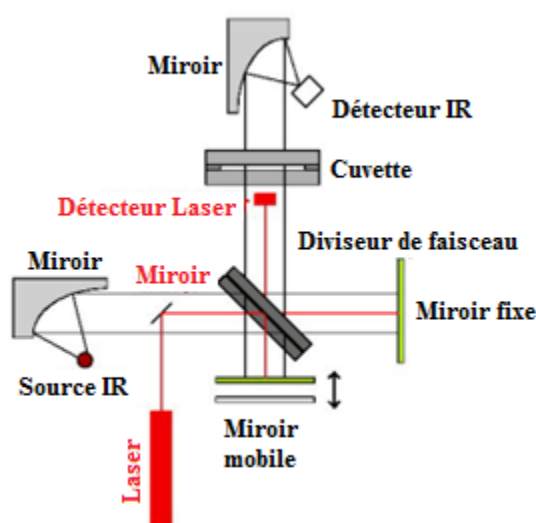


Figure 27: Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

Cependant, il existe différents types de vibration: vibration élongation (ν_1 et ν_3) dite vibration de valence (stretching vibration). Elles sont dues au mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison, et un autre type dit de déformation (ν_2) (Bending vibration). Le mouvement des atomes dans ce cas est en dehors de l'axe de la liaison[99].

Pour les molécules tétratômiques il existe 4 modes de vibration à savoir ν_1 (symétrique dans le plan), ν_2 hors plan, ν_3 dissymétriques dans le plan et ν_4 ciseaux dans le plan[100]. En tenant compte de tous ces différents types de vibrations, chaque groupement chimique aura une bande d'absorption caractéristique. La succession de ces bandes particulières construit un spectre IR qui est une transcription de l'aptitude d'absorbé de la lumière en fonction de nombre d'onde. Traditionnellement; ceci est représenté en transmittance (c'est pour cela que le spectre infrarouge a une allure inversée. (Fig. 28)

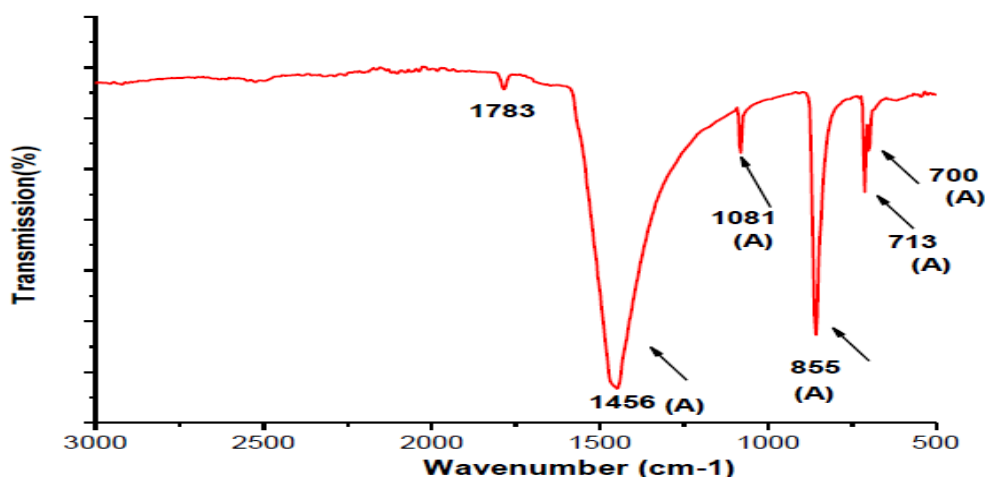


Figure 28: Exemple de spectre infrarouge.

Pour identifier un matériau ou un échantillon, on fait correspondre les bandes d'absorption aux groupements fonctionnels caractéristiques en le comparant aux bandes d'absorption observées dans les tableaux de références. Cela permettra d'identifier le composé analysé.

Dans le cas du carbonate de calcium, étant donné que c'est un composé polymorphe, il s'agit en l'occurrence du même groupement carbonate. Toutefois chaque phase a son propre mode de vibration et bandes d'absorption, celles-ci dépendent de la géométrie des molécules.

Dans notre travail, pour l'identification des trois phases nous nous sommes référés aux articles ultérieurement publiés résumés dans le tableau (Tab4). L'analyse infrarouge est faite avec un Shimadzu IR Infinity-1S, qui est facile à manipuler et qui ne demande pas une préparation de l'échantillon, il suffit de le déposer (Fig 29) contrairement aux appareils traditionnels qui requièrent la présence d'une quantité de KBr et la préparation de pastille.

Tableau 4: Les pics FT-IR caractéristiques des trois phases du carbonate de calcium.

Calcite	Aragonite	Vaterite.
Gopi2013[90]. 711, 875, 1435 cm^{-1} plane bending , asymmetric stretching	Gopi 2013 : -700 ,712 cm^{-1} (in-plane bending (v 4). -856 cm^{-1} out of plane bending mode (v2) -1082 cm^{-1} symmetric stretching (v1) -1475 cm^{-1} . asymmetric stretching(v3) mode	Gopi2013 744 cm^{-1} 875,1024, 1084, 1450 cm^{-1} in bending and stretching modes.
Shen2009 :[101] 714 cm^{-1} 848 cm^{-1}	shen 2009 : 700 and 712 cm^{-1} (in-plane bending 854 cm^{-1}	Shen 2009 : 744 cm^{-1} v4 877 cm^{-1} v2
Ma 2011 :[102] 712 cm^{-1} bending in-plane deformation v 4. 876 cm^{-1} out-of-plane deformation v 2. 1425 cm^{-1} asymmetric stretching v3	Vagenas2003 : 700 cm^{-1} 713 cm^{-1}	Ma2011. 1084 cm^{-1} symmetric stretching. v1
Tseng2014 :[103] 712 cm^{-1} . 876 cm^{-1} .		Tseng2014 743 cm^{-1} . 877 cm^{-1} . 1088 cm^{-1} 1493 cm^{-1}
Zhao2012.[104] 715 cm^{-1} ,v4. 873 cm^{-1} v2. 1462 cm v 3.		Xie2005 :[105] 745 cm^{-1} 1084 cm^{-1}



Figure 29: Appareil de spectroscopie infrarouge de la marque Shimadzu IR Affinity-1S.

III Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage "MEB" est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe de cette technologie est proposé pour la première fois par Max Knoll et Ernest Ruska en 1935. En développant un analyseur d'électrons, ils réussissent à réaliser des images avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Un agrandissement que le microscope optique n'offrait pas jusqu'alors. Ces travaux furent poursuivis par Von Ardenne qui applique le balayage du faisceau d'électrons qui permet d'analyser des échantillons fins avec une meilleure résolution. Suite à ça, l'équipe de Zworykin a mis en marche le premier MEB capable d'analyser des échantillons massifs et des surfaces opaques. Mais cette avancée a connu son véritable essor par les travaux menés par Charles Oatley et Dennis McMullan qui aboutissent à concevoir un appareil qui réalise des images avec l'impression relief caractéristique des MEB conventionnels. Quelques années plus tard, Everhart et Thornley installèrent des détecteurs d'électrons secondaires qui ont participé au progrès qu'a connu cette technique. Toutes ces contributions ont abouti à la commercialisation du premier instrument de microscopie électronique à balayage. La figure 30 montre un schéma de l'appareil MEB.

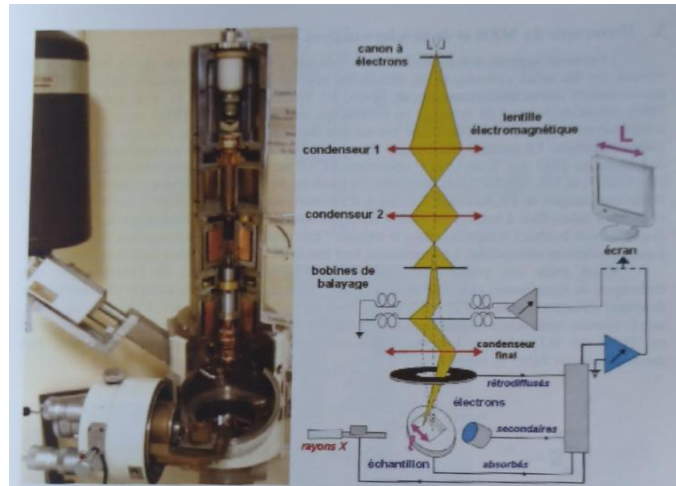


Figure 30: Microscope électronique à balayage MEB.

III.1 Principe de la méthode

Le principe de la technique est d'envoyer un faisceau d'électrons primaire d'une certaine énergie en balayant la surface de l'échantillon successivement point par point. L'interaction des électrons primaire avec les atomes de l'échantillon produit des électrons secondaires qui seront accélérés vers le détecteur. Selon le type d'électrons détectés (électrons secondaires, rétrodiffusés ou Auger, figure 31) on peut obtenir une image de façon séquentielle de la surface de l'échantillon. Ceci peut fournir différentes informations essentielles selon les différents types d'électrons pouvant être exploités dans cette technique[106].

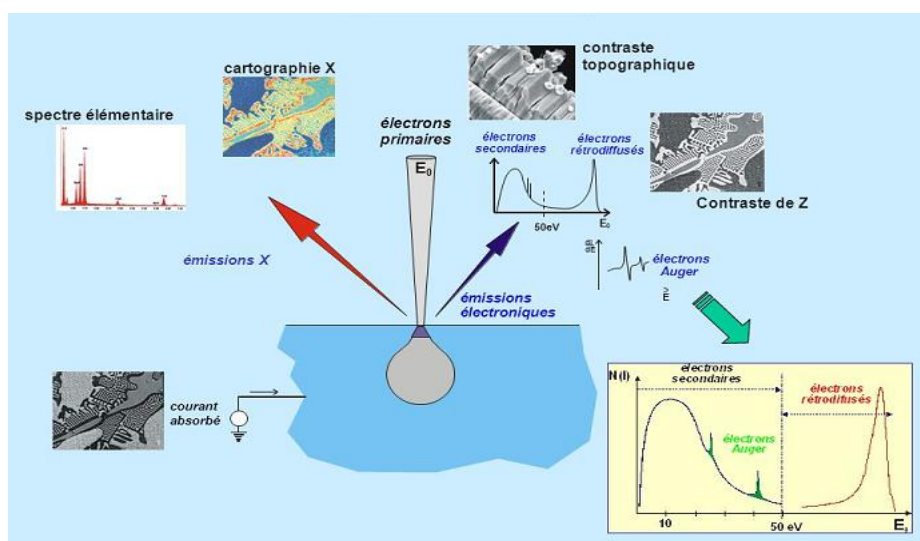


Figure 31: Les différents types d'émission 'électrons secondaires, rétrodiffusés.

III.1.1 Les électrons secondaires

Lorsque l'électron primaire du faisceau et ceux des atomes entrent en collision, ils cèdent une partie de leurs énergies aux électrons peu liés de l'atome, ces derniers qu'on appelle les électrons secondaires seront émis. La détection de ces électrons à faible énergie permet d'obtenir une image caractéristique de la surface, notamment les contours et la morphologie de l'échantillon. Le rendement d'émission de ces électrons dépend de l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon analysé[107, 108].

Cependant, il arrive que le faisceau d'électrons n'atteigne pas quelques zones de la surface qui sont mal exposées d'une part et d'une autre part les électrons émis ne coïncident pas avec le détecteur de ce fait résulte une image de contraste d'ombrage.

III.1.2 Les électrons rétrodiffusés

Les électrons incidents sont rétrodiffusés élastiquement, remis dans des directions proches avec des énergies élevées, ils peuvent donc être émis à une plus grande profondeur de l'échantillon. Du fait de leurs grandes énergies, ils sont plus faciles à détecter. Le rendement d'émission de ces derniers est très sensible au numéro atomique, mais pas à l'inclinaison de la surface de l'échantillon. Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc en fonction de la composition chimique de l'échantillon. Plus l'atome est lourd plus il est brillant[107, 108].

IV. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation incontournable lorsqu'on veut identifier un échantillon en science des matériaux, ou étudier une roche prélevée d'un gisement en minéralogie. C'est une technique qui permet aussi de faire la suivie d'une réaction de synthèse[109]. Toutefois son utilisation trouve un écho même en biologie pour la détermination des structures de certaines protéines. Son principe est basé sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline (Métaux, minéraux, les polymères et les matières organiques solides).

Les rayons X ont été découverts par hasard par Röntgen en 1895, ils sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale. La première expérience avec un cristal comme réseau de diffraction a été réalisée par Laue en 1912 qui a déterminé le caractère ondulatoire des rayons X. Une année après, en 1913 la première structure cristalline était déterminée par les Bragg père et fils qui réussissent à établir la formule de Bragg qui révolutionne la cristallographie.

IV.1 Les Rayons X en laboratoire

On assimile les rayons X à une onde électromagnétique avec une longueur d'onde qui se situe entre les rayons gamma et l'ultra-violet lointain c'est-à-dire de 0,1 à 100 Å. En laboratoire, ces rayons X sont obtenus par le bombardement d'une cible métallique appelée anticathode par des électrons accélérés par un champ électrique. Ces électrons sont projetés d'une anode (fil en tungstène) provoquée par une différence du potentiel établi par un générateur à haute tension. Chaque tube a une puissance maximale qu'on ne doit jamais dépasser pour ne pas bousiller l'anticathode d'une part, et pour éviter l'évaporation du filament en tungstène (sous l'effet de l'augmentation de la température) d'une autre part[110].

IV.2 Principe de la méthode

Cette technique consiste à exposer un échantillon à un faisceau de rayons X. La rencontre de ces rayonnements avec l'échantillon cristallin, qui est un empilement de plans, réfléchit ces rayons dans des directions différentes selon le réseau cristallin. L'interférence de ces ondes diffusées donne lieu au phénomène de diffraction. Pour ce faire, la longueur d'onde doit être compatible avec les dimensions de l'objet[111], c'est-à-dire, elle doit être équivalente à la distance entre les atomes du cristal appelé distance interréticulaire (Fig32).

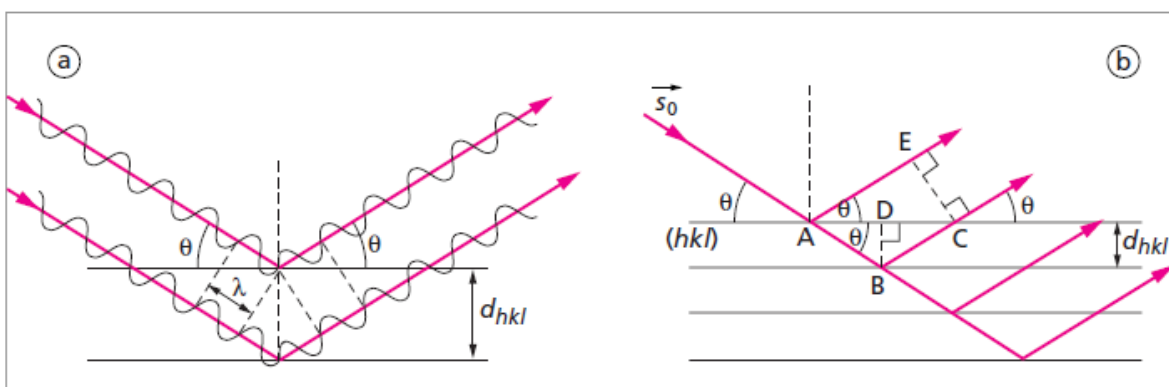


Figure 32a. Réflexion sur les plans réticulaires (hkl) . **b.** Démonstration de la loi de Bragg[111].

Selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Les intensités des rayons diffractés sont mesurées par un détecteur qui tourne en 2θ par rapport à l'échantillon qui est incliné par un angle θ dans une géométrie Bragg-Brentano (Fig33). Les angles de diffractions sont mesurés par un goniomètre qui possède un vernier pour la précision, elles sont déterminées par l'ordre du pas donné. Par ailleurs, il existe plusieurs types de goniomètres qu'on peut changer selon l'analyse qu'on souhaite effectuer. Un goniomètre à deux cercles est utilisé pour mesurer les angles de diffraction. En l'occurrence, si on souhaite étudier l'anisotropie de l'échantillon et la structure cristalline on utilise un goniomètre à quatre cercles.

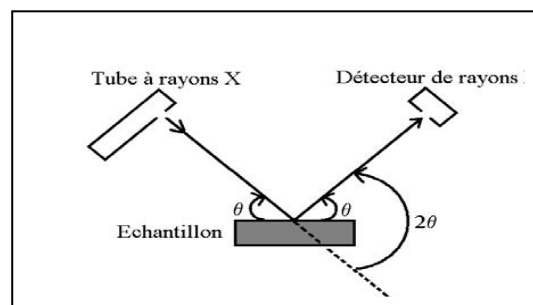


Figure 33: Une géométrie Bragg-Brentano.

À la fin de l'analyse, on obtient un diffractogramme qui représente les différentes intensités en fonctions des angles de diffractions (Fig34). La détermination de ces angles dits angles de Bragg, permet d'obtenir les distances réticulaires par la loi de Bragg.

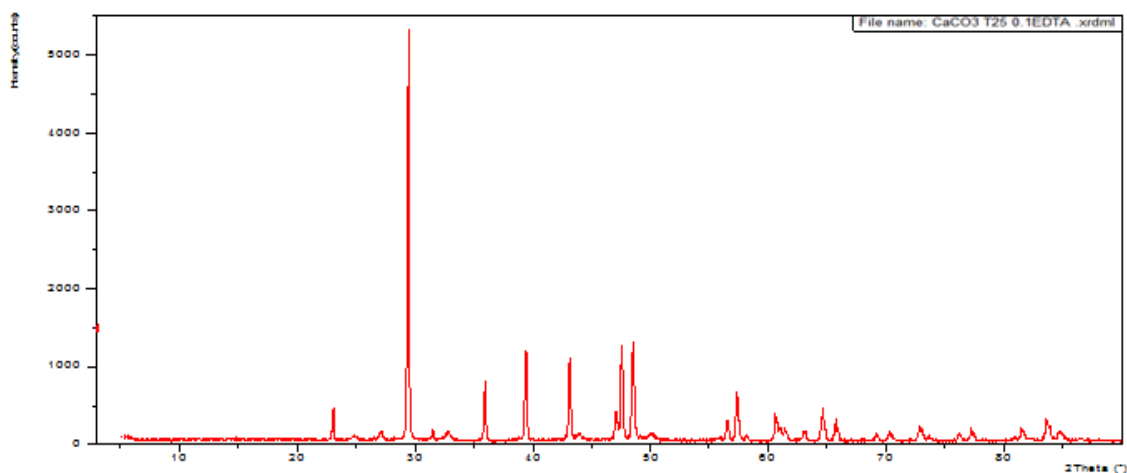


Figure 34 : Un exemple de diffractogramme du carbonate de calcium.

À partir du diffractogramme, on peut déduire les plans hkl de la structure et identifier ainsi l'échantillon en question. Étant donné que deux matériaux ne peuvent pas avoir les mêmes angles et les mêmes intensités de diffraction. Celles-ci sont spécifiques de la structure cristalline. En effet chaque diffractogramme est considéré comme une empreinte digitale d'un composé donné qui permet de le reconnaître par cette signature.

IV.3 La diffraction des rayons X sur Poudre.

Cette technique non destructive est introduite par Debye Scherrer, elle est devenue la technique la plus répandue pour sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité et son efficacité. Elle est proposée comme alternative à la diffraction sur monocristal. Rappelons, que dans les diffractions sur monocristal, pour obtenir toutes les raies on doit tourner le cristal pour chaque plan pour satisfaire la condition de Bragg et qu'il y est diffraction. Cependant, une poudre est composée d'un ensemble d'entités monocristallines dites cristallites, orientées aléatoirement. Cette mosaïcité fait que pour chaque plan hkl, il existera forcément un θ compatible avec la loi de Bragg[112].

Cette technique donne accès à beaucoup d'informations importantes. En effet le dépouillement des diffractogrammes fournit une véritable carte d'identité des espèces analysées. L'identification des phases, où l'analyse qualitative, mais aussi une analyse quantitative du mélange des phases dans un échantillon polymorphique, étant donné que chaque phase a une signature différente. Cette technique permet aussi l'affinement des structures cristallographiques et la mesure de la taille des cristallites. Cependant, la préparation de l'échantillon en diffraction sur les poudres est très importante. Pour une mesure de qualité, il faut une bonne préparation de l'échantillon, de bons paramètres de mesure et un appareil bien réglé. La préparation de l'échantillon se fait d'une façon aplatie sur un support circulaire ou rectangulaire où il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre. La surface de l'échantillon doit être au même niveau que le support. Il est préférable, d'avoir une poudre homogène ayant des grains de petite taille afin d'éviter le problème d'extinction. Et aussi, une orientation aléatoire des grains afin d'éviter l'orientation préférentielle[113].

IV.3.1 L'exploitation d'un diagramme de poudre

a. Position de raies

En connaissant les angles de diffraction, on peut remonter par le biais de la loi de Bragg aux distances interréticulaires spécifiques d'un réseau cristallin. Une fois que les plans hkl sont indexés, on peut par extension, identifier notre échantillon par comparaison aux diagrammes répertoriés dans une base de données. Cela est fait à l'aide de logiciels qui utilisent des algorithmes pour chercher le composé qui a une signature identique à celle obtenue pour notre échantillon.

b. les aires des pics et les intensités

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, mais elle est proportionnelle à la quantité de la substance qui diffracte. La comparaison entre les intensités observées avec celles d'un étalon permet d'avoir une analyse quantitative, c'est-à-dire calculer les fractions des phases qui composent un échantillon qui possède plusieurs phases.

La détermination de structure à partir des spectres et l'analyse quantitative sont très délicates en raison du chevauchement des réflexions des pics, ainsi que le décalage de pics entre le diffractogramme et la signature. Mais, de nos jours, certaines méthodes existent, qui proposent la meilleure exploitation de ces spectres pour extraire les informations souhaitées.

IV.4 Profil de raies de diffraction

Pour avoir une analyse parfaite, il est nécessaire d'avoir un échantillon parfait et un appareil sans aberrations. Ces conditions ne sont jamais satisfaites dès lors qu'il est impossible d'avoir un échantillon avec des cristaux parfaits et sans imperfection, et un diffractomètre sans aberrations[114]. Par conséquent, le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution de deux fonctions; instrumentales $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $g(x)$. Les trois fonctions sont liées par la relation suivante:

$$h(x) = g(x) * f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y) dy \quad (2)$$

Où x et y définissent la position angulaire de chaque point du profil. Ils ont la même dimension que 2θ .

IV.4.1 Contribution instrumentale

L'aberration instrumentale résulte de différentes contributions ; la divergence du faisceau, la dispersion en longueur d'onde de la source, la mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes et la mauvaise planéité de l'échantillon.

Il est à noter que le fond continu expérimental est constitué par le bruit électronique du détecteur, les rayonnements blancs et l'environnement de l'échantillon. L'élargissement angulaire des raies dues à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti [115] :

$$FWHM^2 = U tg^2 \theta + V tg \theta + W \quad (3)$$

Où FWHM représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ . Et U, V et W sont des constantes.

$g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le solide étudié. Dans notre étude, nous avons utilisé LaB_6 comme échantillon standard.

IV.4.3 Contribution de l'échantillon

Sur un diagramme de diffraction, une largeur des pics est toujours observée bien que la fonction de la résolution instrumentale est déterminée. Cet élargissement ne peut résulter donc que de la microstructure de l'échantillon. Ceci est dû essentiellement à deux effets : l'élargissement lié à la taille des cristallites. Pour de petites cristallites, le réseau réciproque ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne (Scherrer, 1918):

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (4)$$

Où T l'épaisseur du domaine cohérent et K une constante sans dimension qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante de Scherrer.

La deuxième raison qui provoque cet élargissement des pics est la variation des paramètres de maille engendrée par les défauts cristallins tels que les dislocations.

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan \theta \quad (5)$$

Où ε représente la déformation relative.

V. Modélisation des raies de diffraction méthode de Rietveld

L'un des problèmes principaux de la diffraction des rayons X est le chevauchement des réflexions qui sont à des angles de diffraction proches. Cette superposition des raies est de plus accentuée dans le cas des composés polymorphiques. Par conséquent, pour l'exploitation d'une analyse, une résolution des raies de diffraction s'impose. Cette dernière se fait avec des traitements mathématiques qui sont fondés sur l'ajustement d'un modèle calculé et le diagramme obtenu. Le modèle simulé doit engendrer un ensemble de paramètres tels que le fond continu, position des raies et les intensités de diffractions. La résolution des diagrammes est réalisée par des méthodes implémentées dans des logiciels qui facilitent leurs utilisations. L'une des méthodes les plus répandues est la méthode Rietveld cette dernière offre un affinement satisfaisant qui permet une meilleure exploitation d'un diffractogramme DRX. Le principe de cette méthode fera l'objet de la section suivante[116].

V.1 Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld est une méthode d'affinement, développée par H. Rietveld 1967 pour l'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons au début, puis étendue aux diagrammes des rayons X [117][Rietveld 1967]. Elle est à nos jours, la méthode la plus utilisée pour l'analyse des diagrammes de diffraction de poudre. La méthode Rietveld est surtout la seule procédure efficace lorsqu'il y a chevauchement des pics quand les angles de diffractions sont voisins. Elle est particulièrement intéressante lorsqu'on a un mélange de plusieurs phases et qu'on veut faire une étude quantitative. Ce qui la rend aussi indispensable, c'est qu'elle considère l'intensité des pics de Bragg individuellement et permet une mesure sur une grande plage angulaire. Cette mesure pas à pas sur la totalité des intensités permet donc d'extraire au mieux les informations d'un diagramme DRX. Toutefois, le caractère principal de cette méthode est de prendre en compte l'intégralité des paramètres qui peuvent affecter une analyse:

- Les caractéristiques de l'appareil.
- Le bruit de fond.

– Les paramètres de maille et la taille des cristallites.

Autrement dit, elle a comme avantage de simuler un diagramme en incluant l'ensemble de ces paramètres en séparant la contribution de chacun d'eux : la forme des pics, la position et les intensités des raies de diffraction observées. Contrairement aux autres techniques, c'est une méthode sans étalon. Par contre, elle requiert la connaissance préalable de la composition de l'échantillon. Ainsi que l'introduction du modèle structural de chaque phase. Ces derniers comportent : le groupe d'espace et les positions des atomes au sein de la structure. Cela se fait via des fichiers qu'on appelle fichier cif (crystallographic information files).

Autrement dit, la méthode Rietveld est une méthode d'affinement d'une structure à partir d'un diffractogramme. Elle procède par ajustement de diffractogramme simulé au diagramme expérimental. Jusqu'à obtenir un accord aussi proche que possible entre les diagrammes observés et calculés par la méthode des moindres carrés. Cette dernière consiste à affiner les paramètres par minimisation d'une fonction appelée résidu qui s'exprime par M (fct5). Cela se fait évidemment par des programmes de traitement à l'instar de fullprof et MAUD.

$$M = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (6)$$

Avec y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas.

y_{ci} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas.

$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ désigne le poids associé à l'intensité y_i où i $i^{\text{ème}}$ pas de mesure (σ_i est la variance associée à l'observable y_i) lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à $W_i = \frac{1}{y_i}$.

Lors d'un diagramme qui présente un faible taux comptage on utilise la formule suivante :

$$W_i = \frac{1}{y_{cal}}$$

Les intensités calculées sont déterminées par la sommation de la contribution de tous les pics et celle du fond continu :

$$Y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi=1}^{\text{phase}} S_{\varphi} \sum_{k=k1}^k j_{\varphi k} L_{\varphi k} O_{\varphi k} M |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{\varphi k} \quad (7)$$

- y_i est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$;

- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée, il permet d'obtenir l'information sur le pourcentage de chaque phase dans le matériau étudié ;
- j_k est le facteur de multiplicité de la raie ;
- L_{kp} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X) ;
- $O_{\phi k}$ est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle ;
- M est une fonction empirique de la correction de la microabsorption ;
- $|F_{\phi k}|$ est le module du facteur de structure ;
- Ω_{ik} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

Pour avoir des résultats exploitables, il faut affiner progressivement les paramètres. En suivant les étapes citées ci-dessous :

- Le facteur d'échelle : est le premier paramètre à affiner. La correction de celui-ci est proportionnelle entre la valeur calculée et celle observée expérimentalement. Ce paramètre influence directement les quantités des phases.
- Bruit de fond
- Profil des pics: qui est fait par un ensemble de fonctions analytiques qu'on décrira par la suite.
- Paramètres structuraux.
- Facteur de structure
- L'orientation préférentielle.

Dans ce qui suit, nous allons introduire la théorie de base de l'approche de Rietveld.

V.2 Modulation de la forme des paramètres

V.2.1 Modélisation du fond continu

Le fond continu est dû au bruit de fond de l'appareil et aussi dû à l'échantillon. Celui-ci doit être corrigé, car il affecte la base du pic de diffraction. Il peut être modélisé par plusieurs méthodes, la plus courante est la méthode analytique par un polynôme d'ordre 5 en général avec 6 variables.

V.2.2 Modélisation de la forme des raies

Comme nous l'avons explicité précédemment, la forme des raies résulte du produit de deux fonctions. Une fonction de la contribution instrumentale et une autre de l'échantillon. Ces fonctions sont respectivement de nature gaussienne et lorentzienne. Il a été montré que, si on choisit une fonction gaussienne pour simuler la forme d'un pic l'erreur sera de l'ordre de 94 % de la surface du pic. Tandis que l'erreur est estimée à 64 % pour la fonction lorentzienne. Il est donc évident que dans la simulation de la forme de la raie, le choix de la fonction de description du profil des raies est très important. Par conséquent, il faut une fonction qui englobera ces deux fonctions, en l'occurrence une fonction de type pseudo-voigt (PV), qui est une combinaison linéaire entre une fonction gaussienne (G) et une autre Lorentzienne (L). Le tableau 5 représente les trois fonctions citées.

Tableau 5 : Fonctions de profils les plus utilisées

Fonctions	
Gaussienne L	$\frac{c_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-C_0 (2\theta - 2\theta_k)^2 / H_k^2)$
Lorentzienne G	$\frac{2}{\pi H_k} \frac{1}{\frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{4H_k^2}}$
Pseudo-voigt PV	$PV = \eta L + 1 - \eta G$

Avec $C_0 = 4/\ln(2)$

H est la largeur à mi-hauteur du pic il est défini par l'équation suivante :

$$H = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + w]^{1/2} \quad (8)$$

V.2.3 Facteur de structure

Le facteur de structure est donné par l'expression suivante:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi[hx_j + Ky_j + Lz_j]) \exp(-M_j) \quad (9)$$

h, k, l sont les indices de Miller et x_j, y_j, z_j sont les positions atomiques de l'atome j dans la maille.

$$M_j = \frac{8\pi^2 \overline{U_s^2} \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (10)$$

* U_s est le déplacement quadratique moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction

* N_j est le taux d'occupation du site.

V.2.4 La correction du déplacement systématique des pics

Les positions des raies dépendent de la longueur d'onde et des paramètres de maille de la structure. Mais lors d'une mesure, on observe souvent un déplacement de raie causé par la nature de l'échantillon et le réglage de l'appareil de mesure. De plus dans une géométrie Bragg Brentano les déplacements peuvent être dus à un mauvais zéro du goniomètre. Celui-ci est simulé par une correction algébrique $\Delta(2\theta)$.

Mais peut-être aussi dû au décentrement lorsque la surface de l'échantillon est déplacée par rapport à l'axe de diffraction (du goniomètre) avec une valeur s

$$\Delta(2\theta) = \theta_{\text{obs}} - \theta_{\text{calc}}$$

$$\Delta(2\theta) = -2s R^{-1} \cos \theta \quad (11)$$

Avec R le rayon de goniomètre

Transparence de l'échantillon

Lorsque le plan diffractant est pas au même niveau que la surface de l'échantillon (dans le cas des échantillons minces ou épais). La position dépend du coefficient d'absorption μ . La correction de la transparence est donnée par :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (12)$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon.

θ en radians.

V.2.5 Facteur de Lorentz polarisation

Ce facteur dépend de la géométrie de l'appareil, l'expression utilisée pour une géométrie Bragg Brentano est :

$$L_p = L.P = \left[1 + \frac{C_{THM} \cdot \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right] \quad (13)$$

L: est le facteur de Lorentz

P : facteur polarisation

$$CTHM = \cos(2\theta_m)^2$$

θ_m l'angle du monochromateur par rapport au faisceau de rayons x.

V.2.6 Modélisation des microstructures

Dans le profil pseudo-Voigtien la largeur des composantes gaussiennes et lorentzienne, donne deux termes liés aux élargissements dus aux déformations et la taille cristalline variant en $\tan\theta$ et $\cos\theta$ respectivement :

$$\varepsilon_G(\%) = \frac{\pi}{1.8}[U-U_0]^{1/2} \quad (14)$$

$$\varepsilon_L(\%) = \frac{\pi}{1.8}[X-X_0] \quad (15)$$

Avec U_0 et X_0 sont les contributions instrumentales à la largeur des raies.

La taille cristalline est obtenue par le second terme d'élargissement lorentzien

$$T_L = \frac{180k\lambda}{\pi Y} \quad (16)$$

Où le dernier terme d'une composante gaussienne

$$T_L = \frac{180k\lambda}{\pi P} \quad (17)$$

Avec k la constant de Scherrer.

V.2.7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

Pour évaluer la qualité d'un affinement, plusieurs facteurs ont été introduits pour connaître le degré d'accord entre le modèle calculé et observé (tableau 6).

Tableau 6: Paramètres affinés obtenus par analyse quantitative de phases basée sur la méthode Rietveld en utilisant le programme Maud.

R_p	(R-The profile residual (or reliability) /Profil non pondéré	$R_p = \frac{\sum(y_i - y_{ci})}{y_i}$
R_{wp}	(R-Weighted Pattern)/ Profil pondéré	$R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum w_i y_i^2} \right]$
R_{exp}	Facteur expérimental	$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i (y_{obs})^2}}$
R_B	R Bragg	$R_{Bragg} = \frac{\sum k I_k - I_k^{calc} }{\sum k I_k}$

N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres Affinés et C est le nombre de contraintes entre ces paramètres.

Le facteur R_p s'obtient par un calcul point par point. Il permet de quantifier la différence entre les points observés et ceux calculés. Le R_{wp} est un facteur dominé par la précision de la fonction du profil et peu sensible aux paramètres structuraux donc c'est un facteur qui reflète l'avancement global. Facteur R_{exp} facteur étendu aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques. Et R_{Bragg} est sensible au paramètre structural, de ce fait il est le facteur pour juger la qualité de modèle structural choisi.

V.3 L'analyse quantitative de phase par la méthode Rietveld

L'analyse quantitative des phases est utilisée pour déterminer la concentration des différentes phases qui sont présentes dans un produit polyphasé. La méthode de Rietveld est l'une des approches, les plus fiables dans le domaine de l'analyse quantitative. D'autant que cette technique peut modérer l'orientation préférentielle.

L'intensité de diffraction d'une phase est proportionnellement liée à la quantité de celle-ci. Plus la quantité d'une phase est grande, plus l'intensité de son pic est grande. À partir de ce principe, on peut connaître les fractions volumiques des phases à partir d'un diagramme de diffraction. Le principe de base de cette méthode est que les intensités calculées à partir des données cristallographiques sont mises à une échelle pour correspondre aux intensités observées au moyen d'un facteur d'échelle.

Par conséquent, les facteurs d'échelle des différentes phases sont représentatifs du nombre total de cellules unitaires de chaque phase présentes dans le volume irradié. À partir des facteurs d'échelle déterminés, les concentrations de phase peuvent être déduites. Pour une géométrie Bragg-Brentano, le facteur d'échelle est donné par l'expression suivante :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} \left(\frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C' \rho'}{\mu'} \left(\frac{V}{\rho V_c^2} \right)_j \quad (18)$$

* ρ et μ représentent la densité et le coefficient d'absorption linéaire de la phase ;

* ρ' et μ' la densité et le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon;

*Les termes C et C' contiennent seulement des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction.

La masse de la phase j présente dans l'échantillon est $m_j = (\rho V_j)$ alors que la masse du même composé dans une de la maille élémentaire $(\rho V_c)_j$. En introduisant la masse M_j par unité formulaire pour la phase j et le nombre Z_j d'unités formulaires par maille, on arrive à la relation générale:

$$S_j \propto \frac{m_j}{(ZMV_c)_j} \quad (19)$$

Cette expression montre que dans le cas où les coefficients d'absorption ne sont pas trop élevés, les masses m_j de chacune des phases constituantes sont proportionnelles au produit $(ZMV_c)_j$ où S_j désigne le facteur d'échelle de la phase j dans l'affinement de Rietveld.

En contraignant, la somme des fractions massiques des phases présente dans l'échantillon à l'unité, on obtient alors:

$$W_j = \frac{S_j(Z_j M_j V_{c_j})}{\sum_{i=1}^N S_j(Z_j M_j V_{c_j})} \quad (20)$$

- S_j est le facteur d'échelle de la phase j;
- Z_j le nombre d'unités formulaire par maille unitaire pour la phase j ;
- M_j la masse de l'unité formulaire ;
- V_{c_j} le volume de la maille de la phase j.

En introduisant donc un standard dont on connaît la quantité, on peut via cette relation connaître la masse relative de chaque phase constituante et la fraction massique absolue. La figure 35 représente un exemple d'affinement d'un diffractogramme par la méthode Rietveld.

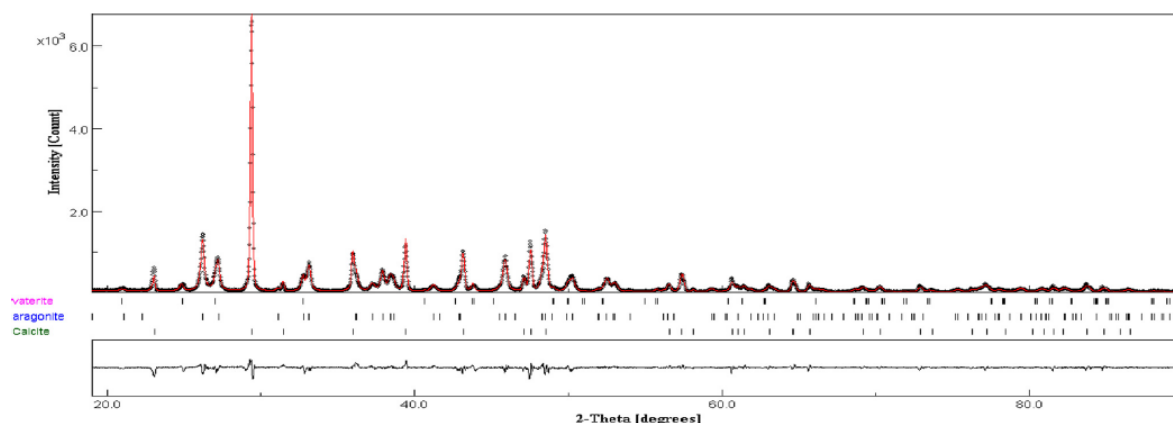


Figure 35: Affinement Rietveld sur un spectre DRX obtenue sur un échantillon de CaCO_3 .

V Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de notre travail. Nous avons ainsi décrit l'identification des phases cristallines par les diffractions des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge. Nous avons vu aussi la microscopie électronique à balayage qui est utilisée pour visualiser la morphologie des échantillons. Un aspect important lors de l'étude d'effet d'additif sur les échantillons. À la fin, nous avons décrit la méthode Rietveld utilisée pour l'affinement de nos diffractogrammes. Cette technique s'est révélée très utile pour l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X. Elle est surtout efficace pour effectuer une analyse quantitative. Ce type d'analyse est essentiel quand on étudie des composés polymorphiques, comme dans le cas le carbonate de calcium.

Chapitre III

Effet de la vitamine D2

Chapitre III : Effet de la vitamine D2

I. Introduction

La biominéralisation du carbonate de calcium est un procédé très répandu dans le monde du vivant. Les systèmes biogéniques font preuve d'une maîtrise fascinante pour générer des minéraux dont les propriétés sont optimisées pour assurer une fonction donnée[118]. Les efforts menés pour comprendre ce mécanisme ont mis en évidence la présence de la matière organique qui dirige cette minéralisation[119, 120]. La compréhension de ce mécanisme a ouvert des voies très prometteuses pour la précipitation du carbonate de calcium synthétique, un composé très utilisé dans plusieurs domaines.

Par cette approche biomimétique du CaCO_3 , plusieurs molécules ont été étudiées afin de voir leurs effets sur la croissance des trois polymorphes anhydres (calcite, vaterite et aragonite). L'interaction de ces différents additifs avec la phase minérale se fait par une adsorption stéréosélective qui dépend de la composition de la surface du polymorphe ainsi que la structure chimique de la molécule, principalement des groupements fonctionnels qu'elle contient ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ et $-\text{NH}_2$)

Une attention particulière a toujours été portée aux molécules possédant des groupements acides COOH , traditionnellement considérées comme la clé de la biominéralisation. Pour le caractère acide de la matière soluble mis en évidence par les premières études biochimiques de cette dernière[121, 122]. Cependant, une partie des polysaccharides naturels présents dans cette matrice organique[123] sont constitués de molécules ayant un groupement hydroxyle (OH)[124]. Pour cette raison, ce groupement fonctionnel commence à avoir tout autant de considération que son analogue acide.

Les coccolites sont de bons exemples de la maîtrise biogénique dans l'élaboration de la calcite à des échelles très fines à l'aide des polysaccharides riches en molécules à terminaison hydroxyles[125]. Yang et al ont choisi d'étudier quatre molécules présentes dans ces polysaccharides naturels, en l'occurrence le galactose, le mannose, la xylose, et le rhamnose[126]. Ils ont rapporté que ces polysaccharides réagissent par l'adsorption des groupements OH sur la surface de la calcite en gênant les liaisons avec les cations et anions

de la solution. Les auteurs ont constaté que les énergies d'adsorption des différents polysaccharides sur les surfaces varient considérablement, en termes d'exemple, sur certaines surfaces le galactose s'adsorbe très fortement alors que le xylose ne s'adsorbe pas du tout.

Par contre, ils ont noté que sur les surfaces polaires avec un surplus de charges négatives, tous les polysaccharides montrent une forte adsorption contrairement aux surfaces avec un excédent de charges positives. Les auteurs ont constaté que les surfaces vicinales ayant des gradins aigus ont une plus forte adsorption que les surfaces planes et beaucoup plus fortes que les surfaces arrondies, ce qui explique la forme vicinale caractéristique des coccolithes. Ces résultats montrent que la composition chimique de ces molécules est nécessaire pour viser la morphologie vicinale souhaitée.

Certains auteurs ont soutenu l'idée que le groupement hydroxyle OH n'influence pas la formation des particules du carbonate de calcium, mais seulement leurs morphologies. Saharaya et al ont calculé l'énergie d'activation pour la formation de complexe de carbonate de calcium, ils ont trouvé que l'énergie de formation éthanol- CaCO_3 est relativement négligeable par rapport aux espèces porteuses du groupement NH_2 ou de COOH [127]. Ils ont conclu que ces dernières servent de sites de nucléation potentiels favorisant la cristallisation d'une phase de CaCO_3 , tandis que, les molécules porteuses du groupement OH sont susceptibles de contrôler la morphologie de la phase cristalline, en stabilisant les surfaces de CaCO_3 déjà formées. Sand et al, ont constaté que les surfaces de la calcite qui se recristallisent après l'évaporation de l'éthanol sont différentes des surfaces exposées à l'air[128].

En pratique les molécules à terminaison hydroxyles, ont montré un pouvoir sur la modulation à la fois des proportions des polymorphes ainsi que leurs morphologies[129, 130]. D'ailleurs, Yi-Yeoun Kim et son équipe ont démontré que les macromolécules à faible charge et riches en hydroxyle peuvent largement surpasser leurs homologues acides pour l'obtention de particules de carbonate de calcium[131]. Ils ont réussi à réaliser des monocristaux de calcite en maintenant la continuité du réseau et les morphologies rhomboédriques des cristaux grâce aux molécules à terminaison hydroxyle.

Une étude ultérieure a déjà montré que l'acide citrique CIT est meilleur inhibiteur de la croissance du CaCO_3 que l'EDTA malgré les quatre groupements acides de ce dernier et sa réputation d'être le meilleur complexant des ions calcium. Ils ont expliqué ça par la présence du groupement OH de l'acide citrique qui facilite son adsorption sur la surface du

minéral[132]. Demême les alcools de masse moléculaire supérieure au méthanol ont montré une forte interaction avec les polymorphes du carbonate de calcium que l'acide acétique[133].

Les alcools, d'ailleurs avec leurs affinités avec les ions calciums et carbonates[134], ont une énergie d'adsorption très élevée et ils sont réputés pour leur influence de l'équilibre chimique entre les trois polymorphe. On peut citer l'exemple de l'alcanolamide 6502 dont le poids moléculaire est supérieur à celui du méthanol, qui a montré une forte interaction avec les particules de la vaterite[135]. En occupant les sites actifs du polymorphe, il inhibe les échanges avec les unités en solution et le groupe hydrophobe à l'autre extrémité empêche le noyau du cristal d'entrer en contact avec l'eau. Par conséquent, il inhibe sa dissolution, et conduit à la stabilité de cette phase.

Ces résultats suggèrent un rôle potentiel des molécules de faible charge à terminaison hydroxyle dans le contrôle du choix du polymorphe. Lee et al ont d'ailleurs choisi d'utiliser trois isomères à terminaison hydroxyle OH afin de stabiliser la phase amorphe ACC pendant un temps pour pouvoir contrôler la formation de couches auto-assemblées de CaCO_3 et contrôler la structure des cristaux résultants[136].

Des monocouches de CaCO_3 très ordonnés ont été aussi obtenue en présence de glycérol, une molécule qui contient trois groupements hydroxyles qui lui permettent d'interagir avec les sites actifs de la surface du cristal et ainsi diminuer la solubilité des particules de CaCO_3 et assurer leurs stabilités[137]. Cette même molécule a été utilisée par une équipe afin de traiter les coraux non symbiotiques. Ils constaté une augmentation des taux de calcification chez les coraux nourris par le glycérol et l'oxygène. Deux composés nécessaires à l'approvisionnement en énergie qui sont produits par la photosynthèse chez les coraux symbiotiques[138]. Cette augmentation de la calcification après traitement indique que la calcification peut être induite par une stimulation alimentaire en choisissant la composition nécessaire.

Dans la même optique, nous nous sommes intéressés, à une molécule qui possède un groupe hydroxyle et sécrétée par les organismes vivants en l'occurrence l'ergocalciférol plus connu sous le nom de la vitamine D2 sur la précipitation de CaCO_3 . Le choix de cet additif est motivé par sa capacité à complexer les ions Ca^{2+} et son importance dans la minéralisation des os dans le métabolisme des organismes vivants. On s'attend à ce qu'une telle caractéristique ait un impact sur la formation des cristallites de CaCO_3 . Les différents résultats obtenus par l'analyse qualitative et quantitative obtenue feront l'objet de ce présent chapitre.

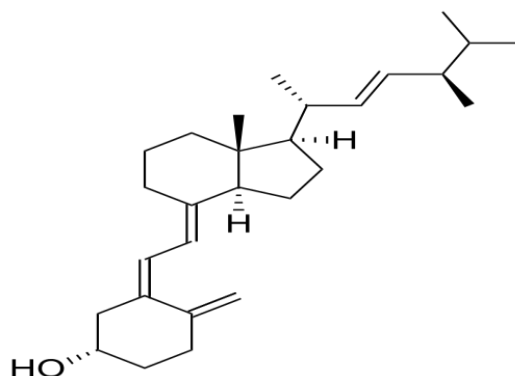


Figure 36: La structure de la molécule Ergocalciférol D2.

II. Matériel est méthode

Chlorure de calcium CaCl_2 et carbonate de sodium Na_2CO_3 de Prolabo ont été utilisés comme réactifs. Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. Les échantillons sont préparés à partir de deux solutions équimolaires de CaCl_2 et Na_2CO_3 . Celles-ci sont chauffées séparément, à l'aide d'une plaque chauffante, et mélangée sous agitateur magnétique, à trois températures différentes 25, 50 et 80 °C. La solution, ayant atteint la première la température désirée, est mise dans un bain-marie qui est fixé auparavant à la température de synthèse. Lorsque les deux solutions atteignent la température voulue, nous les mélangeant en continuant l'agitation pendant 15 minutes. Puis nous filtrons la solution à l'aide d'une pompe à vide (fig37). Les précipités sont ensuite rincés à l'acétone puis abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, les poudres obtenues sont introduites dans une étuve pour 24 heures de séchage à 60 °C. On a synthétisé des échantillons sans ajout d'additif pour avoir d'échantillon de référence. Pour les échantillons avec additif La Vitamine D2 (Fig. 1), de Acros Organics, a été ajoutée à la solution de CaCl_2 avec deux concentrations différentes, 0,1 g/L et 0,2 g/L.

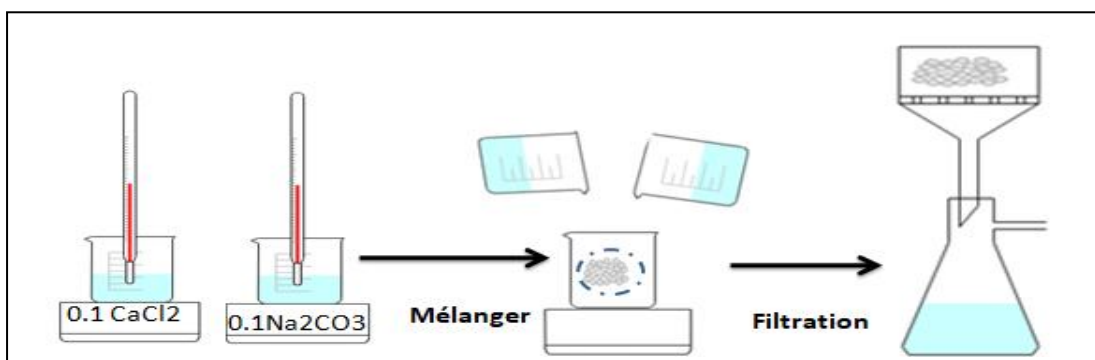
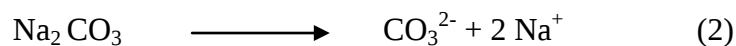
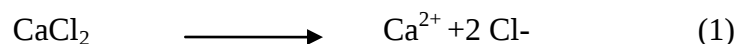


Figure 37: Étapes de synthèse du carbonate de calcium.

Le mécanisme d'obtention des cristaux de CaCO_3 est résumé par les réactions de dissociations et précipitation données ci-dessous.



Tous les échantillons ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD). Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés ont été mesurés sur un Diffractomètre RigakuMini flex-II utilisant le rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et un pas de balayage de $0,02^\circ$ (2θ). La fraction volumique de chaque polymorphe a été affinée en utilisant la méthode Rietveld dans le logiciel MAUD [44]. Dans cette procédure, le rhomboèdre standard ($R\bar{3}C$) et les structures cristallines orthorhombiques (Pmcn) ont été adoptés pour calcite et l'aragonite (COD n° 9007689 et n° 2100187 respectivement). Pour la phase vatérite, la structure cristalline orthorhombique (Ama2), proposée par Le Bail et al. (COD n° 3000000) a été utilisé.

La taille moyenne des cristallites a été affinée à l'aide d'un modèle isotrope sans microdéformation. L'élargissement de l'instrument a été calibré à l'aide du standard LaB6 srma 660. Les trois phases ont été déclarées dans les diagrammes, et les paramètres de composition des phases ont été relâchés pour deux d'entre eux, ce qui a contraint la somme à 100 % en volume. Pendant l'affinement de Rietveld, les paramètres des mailles ont également été affinés pour obtenir les meilleurs facteurs de fiabilité. Aucune orientation préférentielle n'a été détectée dans les diagrammes. La microstructure des particules de CaCO_3 obtenus à partir des solutions est visualisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JSM-6700F, JEOL). Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été mesurés sur un Instrument Shimatzu IR Infinnity-1S en mode de transmission.

III. Résultats et discussion

III.1. Effet de la vitamine D2 à 25 °C

L'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld sur l'échantillon en l'absence d'additif montre un mélange de calcite et de vatérite avec des fractions volumiques de

32,6(3) % et 67,4(6) % respectivement (Fig38). La taille moyenne des cristallites est de 1758(49) Å pour la calcite et 569(13) Å pour la vaterite (Fig39). L'analyse FT-IR (Fig. 48) confirme la présence de la calcite et de la vaterite dans cet échantillon, à travers leurs bandes caractéristiques à 712 cm^{-1} et 873 cm^{-1} [44], et à 744 cm^{-1} et 1084 cm^{-1} [41] respectivement. Les images MEB (Fig 40 a,b et c) révèlent un mélange de rhomboèdres de calcite et de sphères de vaterite qui sont les morphologies habituelles des deux polymorphes à cette température. La taille moyenne des particules est de 4 µm pour la vaterite poreuse et de 4,5 µm pour la calcite. La taille moyenne de cristallites de vaterite et de calcite, obtenue par DXR, sont plus petites que les tailles révélées par MEB. Ceci est attribué, dans le cas de la vaterite, au fait que les particules sphériques sont composées de cristallites nanoaciculaires disposées radialement et à la présence d'imperfections cristallines visibles sous forme de lignes droites, dans le cas de la calcite. Du point de vue de la diffraction des rayons X, cela signifie que les domaines cohérents (cristallites) sont plus petits que les grains vus par microscopie électronique à balayage MEB.

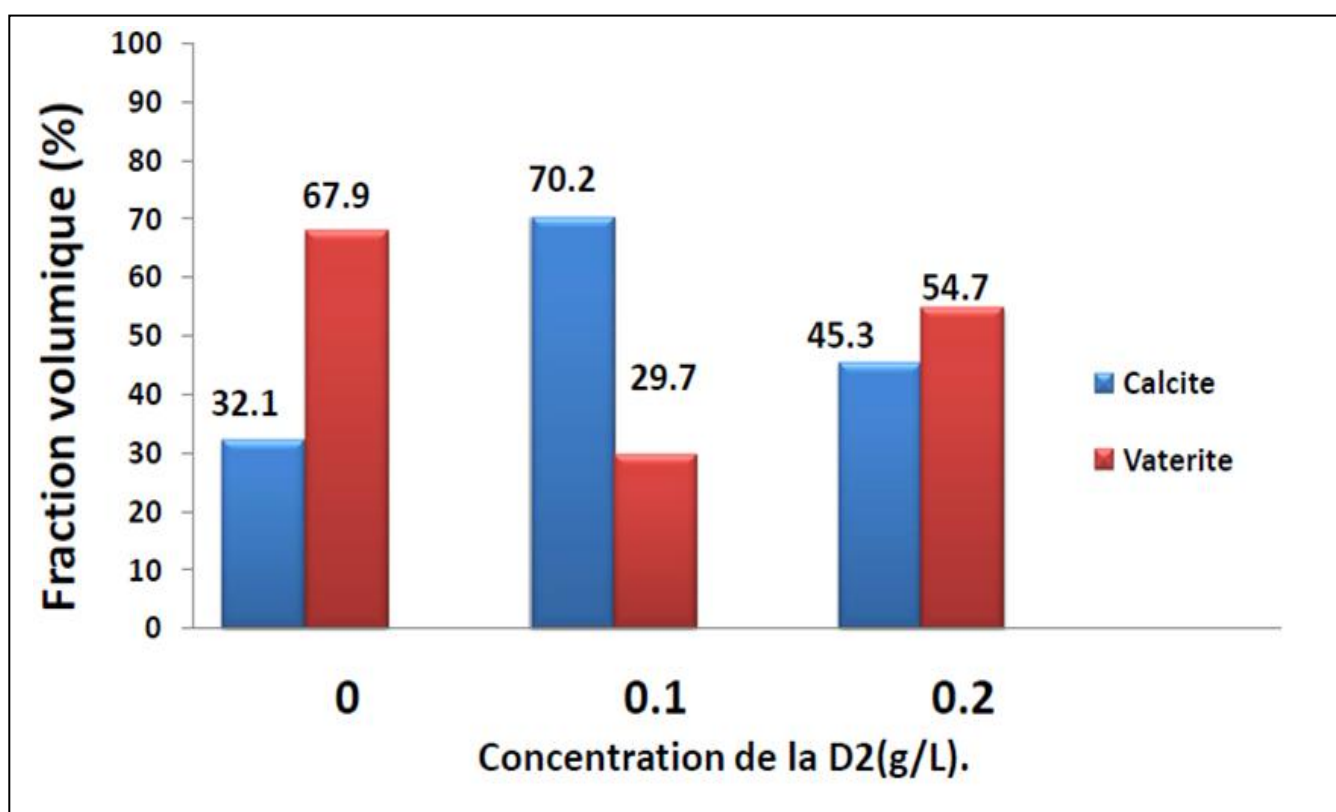


Figure 38: Histogramme représentant les proportions des polymorphes à T=25°C.

En présence de 0,1 g/L de vitamine D2, l'analyse quantitative de phase montre un changement des fractions volumique des polymorphes ; en effet on note une augmentation de la fraction volumique de la calcite à 70,2(6) % et une diminution de celle de la vaterite à 29,7(6) % (Fig 38 et annexe1). De plus, l'additif augmente la taille des cristallites de la phase calcite à 2029(35) Å (Fig 39 et annexe2). Ceci indique que la présence de vitamine D2 favorise la croissance de la phase calcite. Les images MEB révèlent une modification de la morphologie des cristaux des particules de la calcite ou on observe une interpénétration des rhomboèdres avec un bord moyen de 6 µm pour la calcite (Fig40 d et e). En revanche, aucun changement n'est observé dans la morphologie des particules de vaterite avec un diamètre moyen des particules de 5 µm (Fig. 40f).

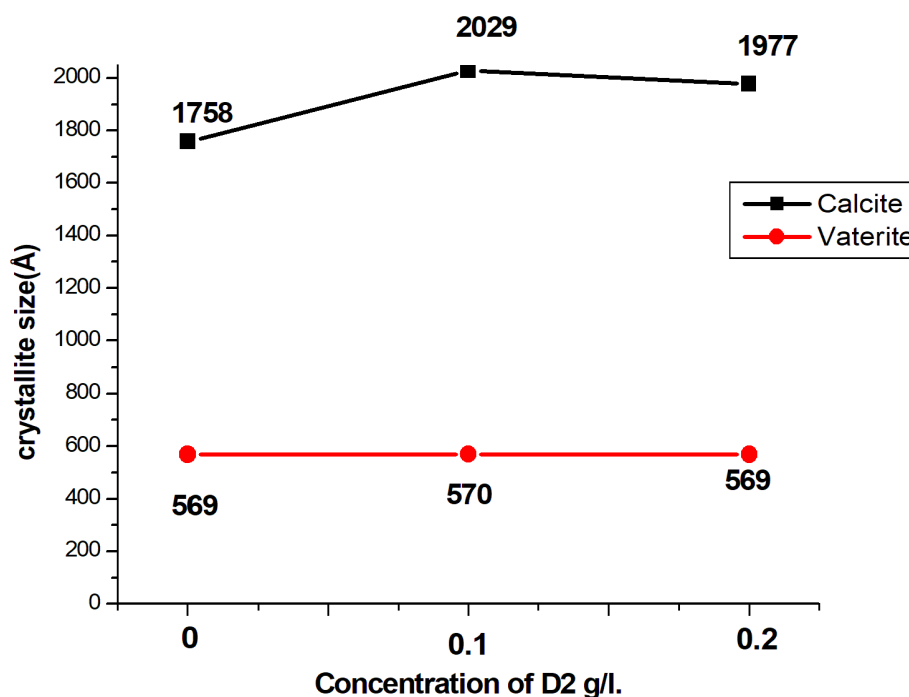


Figure 39 : Taille des cristallites des polymorphes du CaCO_3 à $T=25^\circ\text{C}$.

En augmentant la concentration de l'additif à 0,2 g/L, les fractions volumiques de la calcite et de la vaterite sont de 45,3(3) % et 54,7(9) %, respectivement (Fig 38 et annexe1). La présence des deux phases est également confirmée par le spectre FT-IR avec l'apparition du pic d'absorption de la vaterite à 744 cm^{-1} [41] et celui de la calcite à 712 cm^{-1} (Fig. 48 et

annexe 2). La figure 40g montre une morphologie hiérarchique de la calcite avec une taille moyenne de 5,5 μm et la figure 40 h montre que la morphologie de la vaterite de forme sphérique se transforme en une forme de chou-fleur avec une taille moyenne de 4,5 μm . Cette structure est le résultat d'une agrégation de petites cristallites dont la croissance est limitée après l'étape de nucléation. Par contre, aucun changement n'est observé dans la morphologie des particules de calcite, tandis qu'une augmentation de leur taille moyenne à 9 μm est notée. Ceci indique que la présence de vitamine D2 augmente la taille des particules de calcite, ce qui peut s'expliquer par l'affinité de la vitamine D2 avec l'ion Ca^{2+} qui donne des sites de liaison au cristal en croissance après l'étape de nucléation.

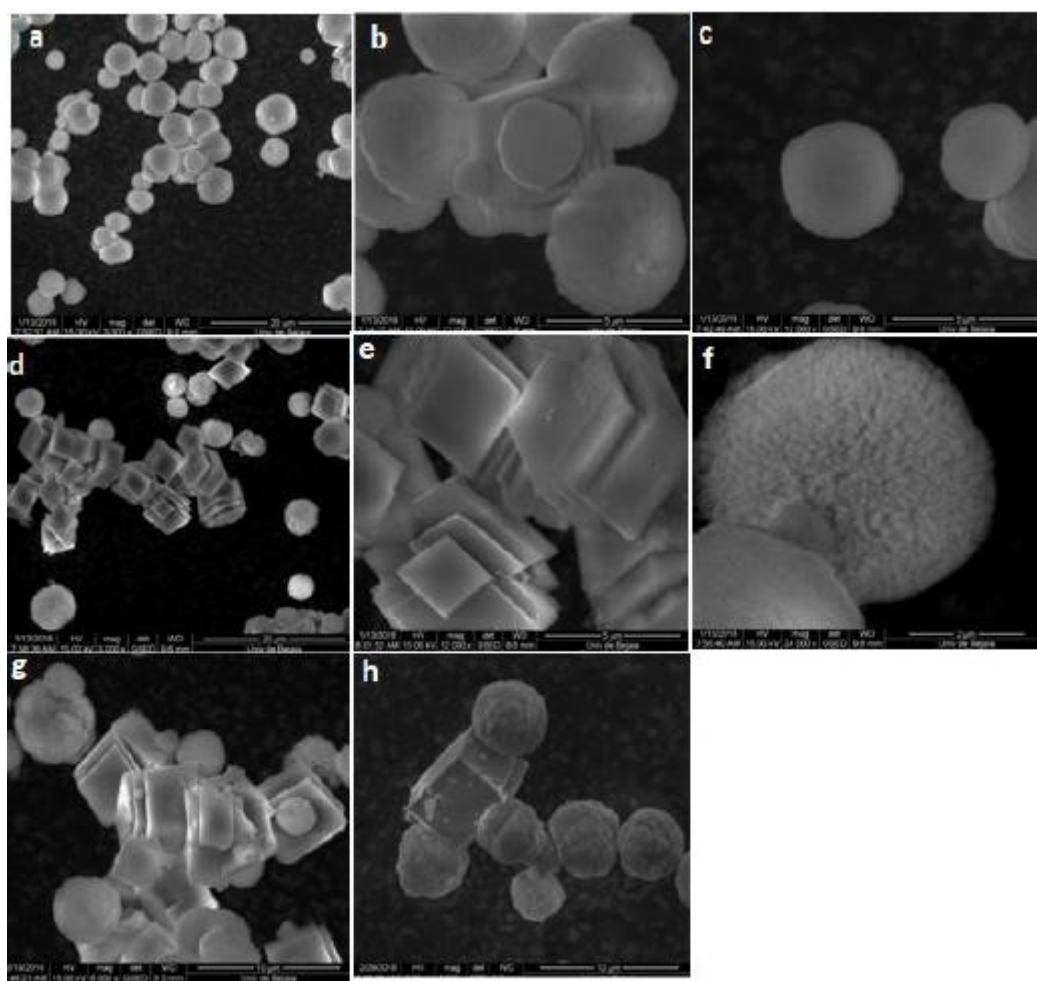


Figure 40: Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25 °C. (a) Rhomboèdre de calcite et vaterite sphérique sans additifs. (b) Rhomboèdre de calcite (c) vaterite de type sphérique. (d) calcite et vaterite à 0,1 g/L de vitamine D2. (e) Rhomboèdre de calcite interpénétrés avec 0,1 g/L de vitamine D2. (f) vaterite de type sphérique avec 0,1 g/L de vitamine D2. (g et h) la morphologie hiérarchique de la calcite et la forme en chou-fleur de la vaterite à 0,2 g/L de D2.

III.2. Effet de la vitamine D2 à 50 °C

Sans vitamine D2, en plus de la calcite et de la vaterite qui apparaissent avec des fractions volumiques de 45,4(9) % et 8,0(9) % respectivement, l'aragonite est également présente avec une fraction volumique de 46,6 (9) % (Fig. 41). Ceci est cohérent avec la stabilité thermodynamique des trois phases à cette température. Par ailleurs, la présence des trois phases a été confirmée par les spectres FT-IR, avec un pic à 712 cm^{-1} pour la calcite, à 700 cm^{-1} pour l'aragonite et à 744 cm^{-1} pour la vaterite (Fig. 48). Les images MEB montrent des rhomboèdres avec des faces régulières et lisses de calcite avec une taille moyenne de $7,5\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 43a) ainsi que des particules de vaterite de type framboise (Fig. 43 b) et des particules d'aragonite en forme d'haltères avec une longueur moyenne de $10,5\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 43 b).

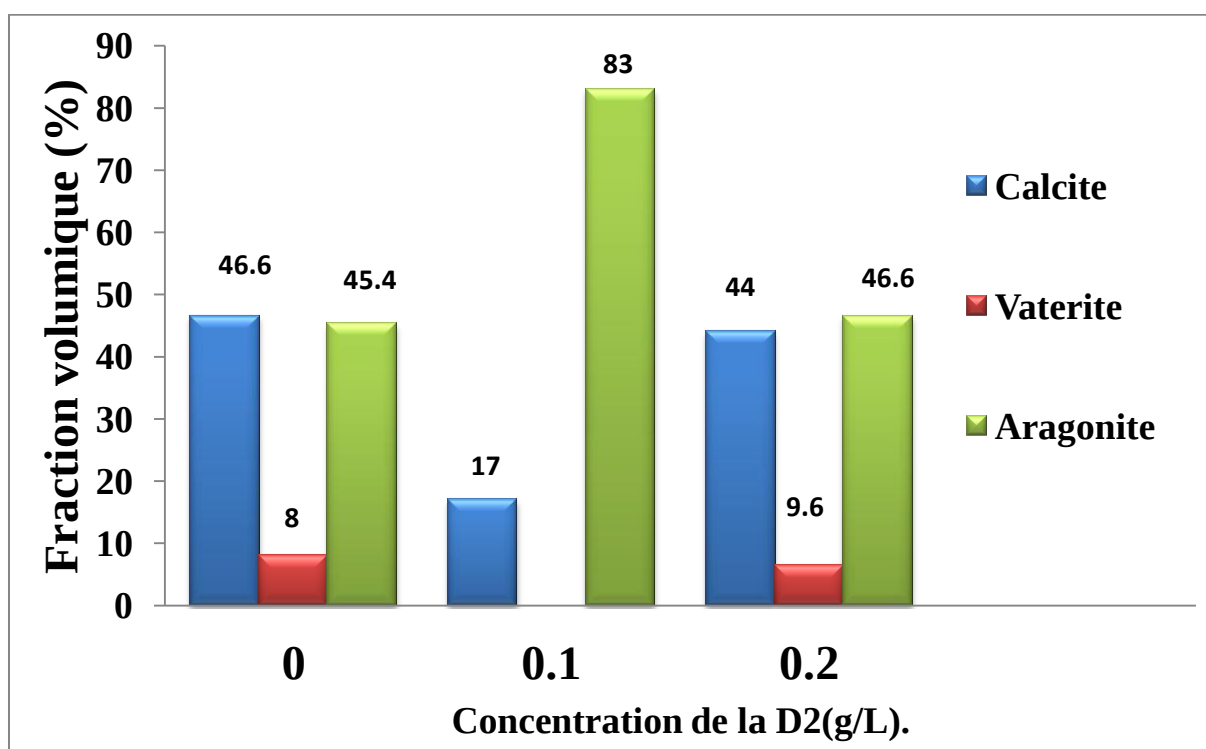


Figure 41: Histogramme représentant des proportions des polymorphes à T=50°C.

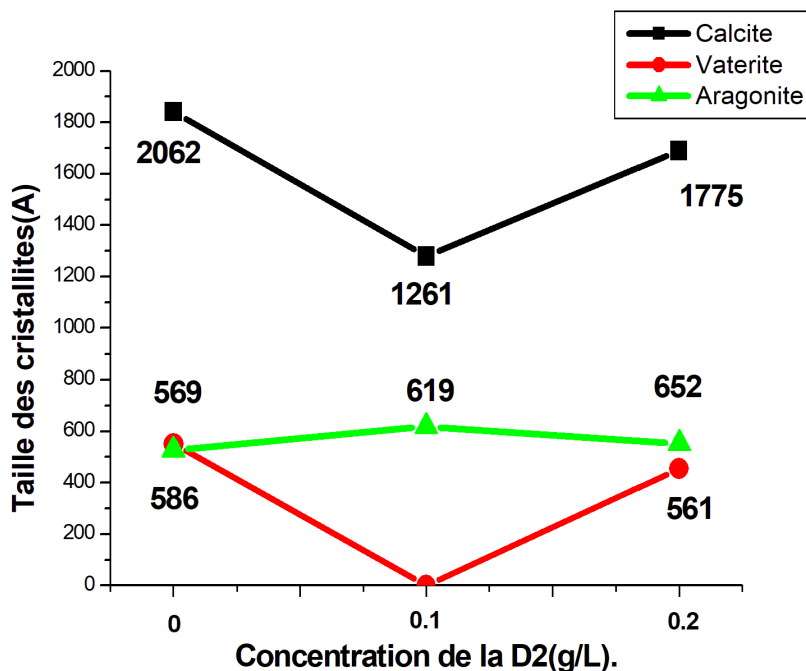


Figure 42: Taille des cristallites des polymorphes du CaCO_3 à $T=50^\circ\text{C}$.

En incorporant 0,1 g/L d'additif, l'affinement Rietveld sur le DRX a révélé une augmentation de la fraction volumique de l'aragonite à 83,1(6) %, tandis que celle de la calcite et de la vaterite diminue à 17(2) % et 0 %, respectivement (Fig. 41). Bien qu'aucune influence de l'additif sur la morphologie des particules de calcite ne soit observée, la taille moyenne de ces particules diminue jusqu'à 5 μm (Fig. 43c). En présence d'additif, la morphologie des cristallites d'aragonite se transforme en aiguilles avec une surface rugueuse (Fig. 43c). À partir de la Figure 43e, nous pouvons voir aussi que les aiguilles sont liées à la surface des sphères. Gopi et coll. [32] l'attribuent à la porosité de la vaterite qui facilite la liaison des particules en forme d'aiguille de l'aragonite ; contrairement à notre travail actuel, aucune phase de vaterite n'est détectée. Nous estimons la limite inférieure détectable pour cette phase à moins de 0,1 % avec nos mesures. Ceci indique que les particules sphériques de 2 μm au milieu représenté sur la figure ne sont pas composées de vaterites dans nos conditions d'élaboration.

En augmentant la concentration de vitamine D2 à 0,2 g/L, la teneur en aragonite diminue fortement en faveur de la calcite et de la vaterite (Fig. 41), ce qui s'accompagne également d'une augmentation de la taille des cristallites de calcite de 1279 Å avec 0,1 g/L à 1775 (Å) avec 0,2 g/L (Fig 42). Dans ces conditions, la taille des cristallites d'aragonite augmente à 652(30) Å avec 0,2 g/L de vitamine D2 (Fig. 42). Les spectres FT-IR confirment

la présence des trois phases : calcite (712 cm^{-1}), aragonite (700 cm^{-1}) [18] et vaterite (744 cm^{-1}) [46] (Fig. 48). La morphologie des particules d'aragonite a changé en utilisant l'additif en chou-fleur d'un diamètre moyen de $12\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 43d) et la vaterite présente encore des formes de framboise qui peuvent être formées par l'agrégation de plusieurs sphères.

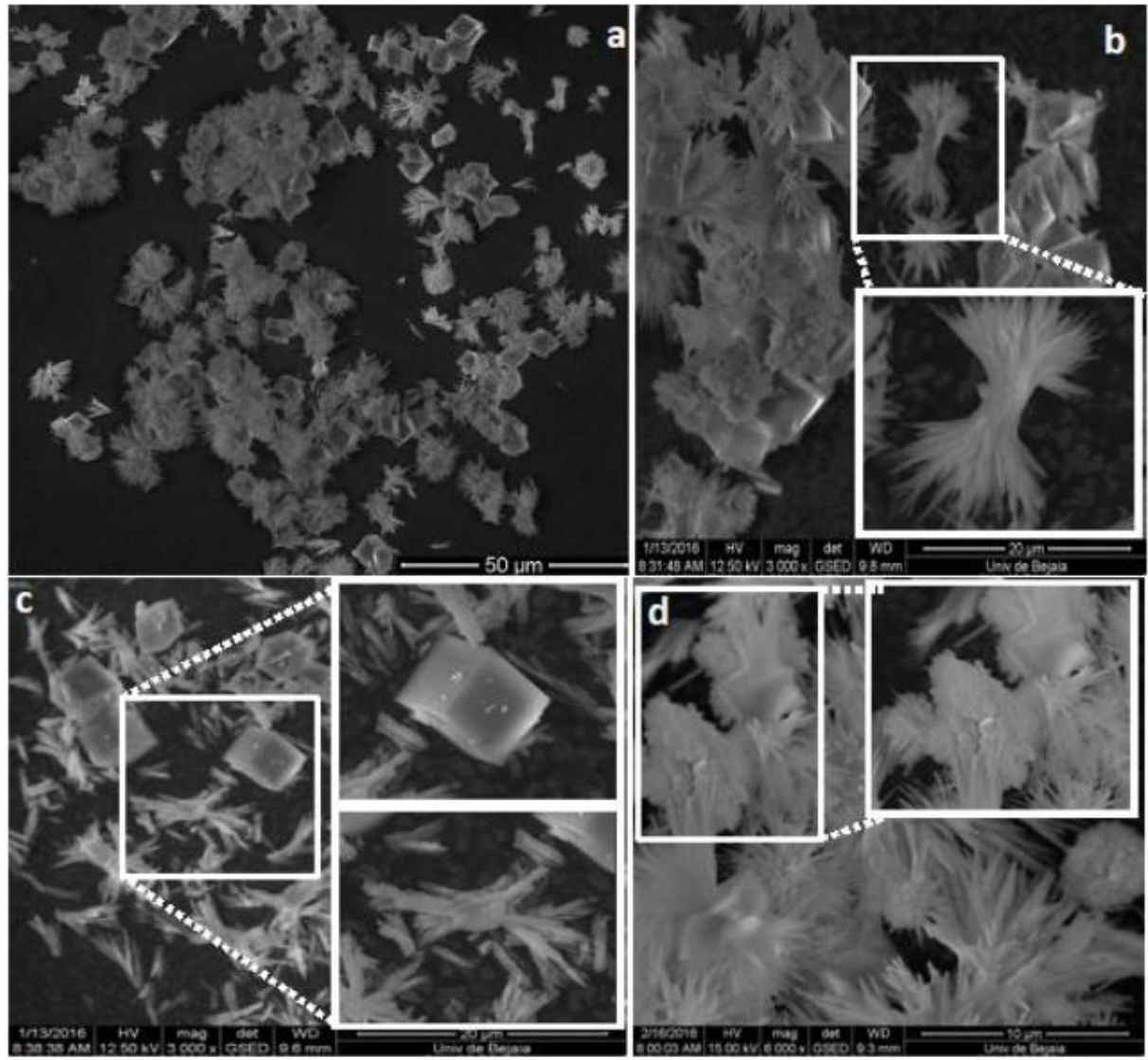


Figure 43: images MEB de particules de CaCO_3 à $50\text{ }^\circ\text{C}$. (a et b) losanges de calcite, particules de vaterite ressemblant à des framboises sans additif et particule d'aragonite en forme d'haltère sans additif. (c) Les trois phases à $0,1\text{ g/L}$ de vitamine D2. (d) En forme de rhomboèdre régulier particule de calcite à $0,1\text{ g/L}$ de vitamine D2. (d) particules d'aragonite en forme de chou-fleur à $0,2\text{ g/L}$ de vitamine D2. (g) framboise de vaterite à $0,2\text{ g/L}$ de La vitamine D2.

III.3. Effet de la vitamine D2 à 80 °C

À la température 80 °C, sans addition de vitamine D2, on enregistre un mélange de 14(2) % de calcite et 86,2(5) % d'aragonite (Fig 44). Les mesures FT-IR ne détectent pas d'autres phases que ces deux polymorphes. Les images MEB (Fig. 46 b) montrent des particules en forme d'aiguille d'aragonite d'une longueur moyenne de 7,3 μm . Cette forme est commune pour l'aragonite, avec les axes c des cristallites parallèles aux axes des aiguilles. Les particules de calcite présentent également une forme de rhomboèdre habituelle avec des faces lisses et une taille moyenne de 4 μm (Fig. 46a).

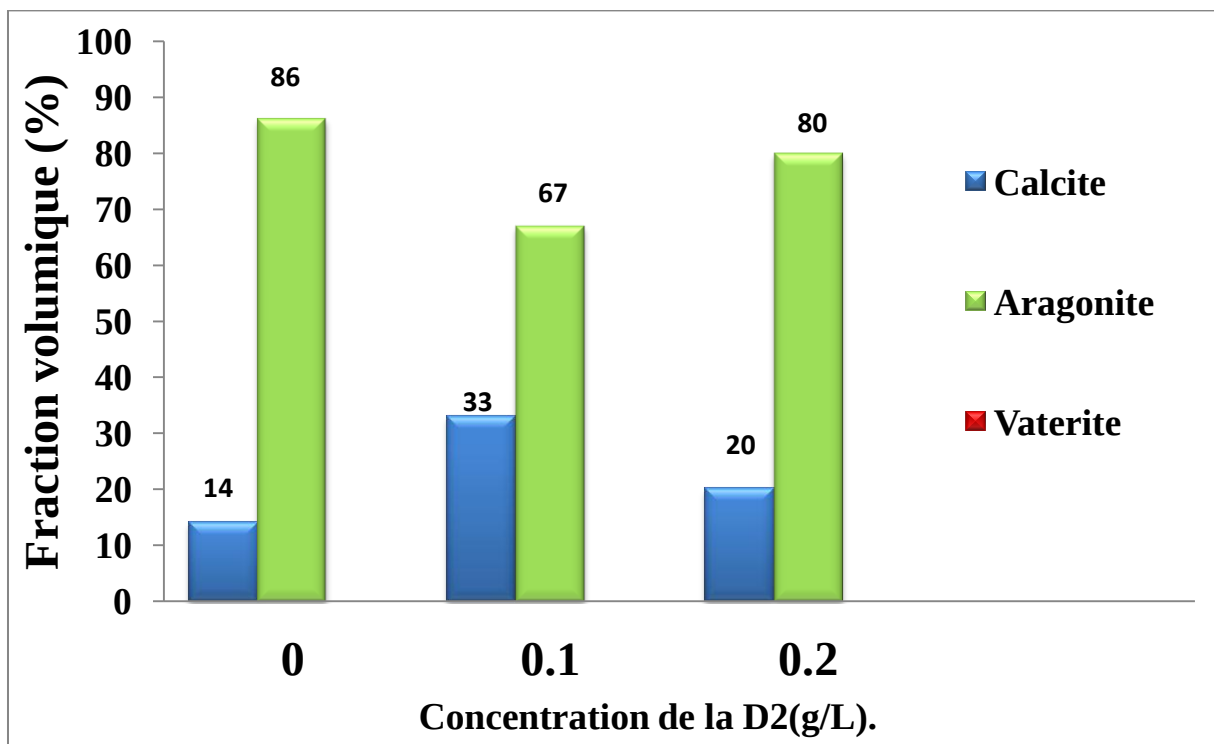


Figure 44: Histogramme représentant des proportions des polymorphes à T=80°C.

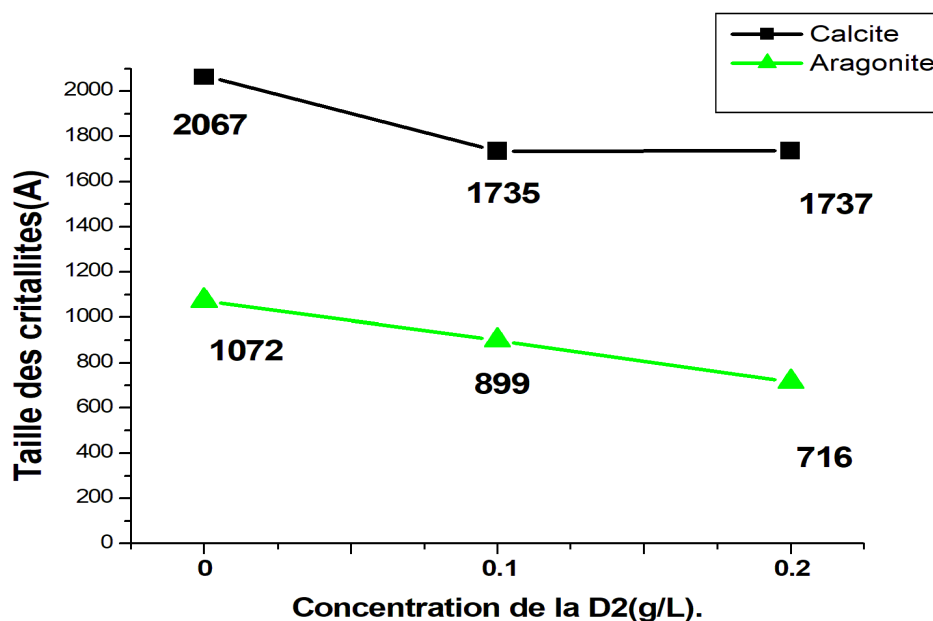


Figure 45: Taille des cristallites des polymorphes du CaCO_3 à $T=80^\circ\text{C}$.

L'incorporation de 0,1 g/L de vitamine D2 induit une légère augmentation de la fraction volumique de la calcite à 33(3) % tandis que celle de l'aragonite diminue à 67,1(8) % (Fig. 44). Nous observons également l'érosion des faces des particules de calcite. Ceci pourrait provenir d'une plus grande solubilité due à la température, et il est probablement aidé par la diminution de la quantité d'ions calcium libres dans la solution, ce qui limite la croissance de ce polymorphe (Fig. 46c,d). La phase aragonite présente encore des particules en forme d'aiguilles, mais avec une longueur moyenne beaucoup plus courte de 2,4 μm . La présence de vitamine D2 induit également une diminution de la taille de la cristallite de l'aragonite de 1072(1) Å à 899(7) Å (Fig 45), conformément à la diminution globale des particules d'aragonite observée dans les images MEB (Fig 48d). Ceci indique que la vitamine D2 s'adsorbe sur les cristaux d'aragonite dans une direction parallèle à l'axe c, où se situent les sites actifs. Par conséquent, la croissance de ce polymorphe est inhibée et sa transformation en phase calcite est limitée.

En ajoutant 0,2 g/L de vitamine D2, l'analyse quantitative montre la formation de 80(1) % d'aragonite et 20(2) % de calcite. Ces résultats sont confirmés par des mesures FT-IR avec les bandes d'absorption correspondantes de 712 cm^{-1} et 700 cm^{-1} de calcite et d'aragonite, respectivement.

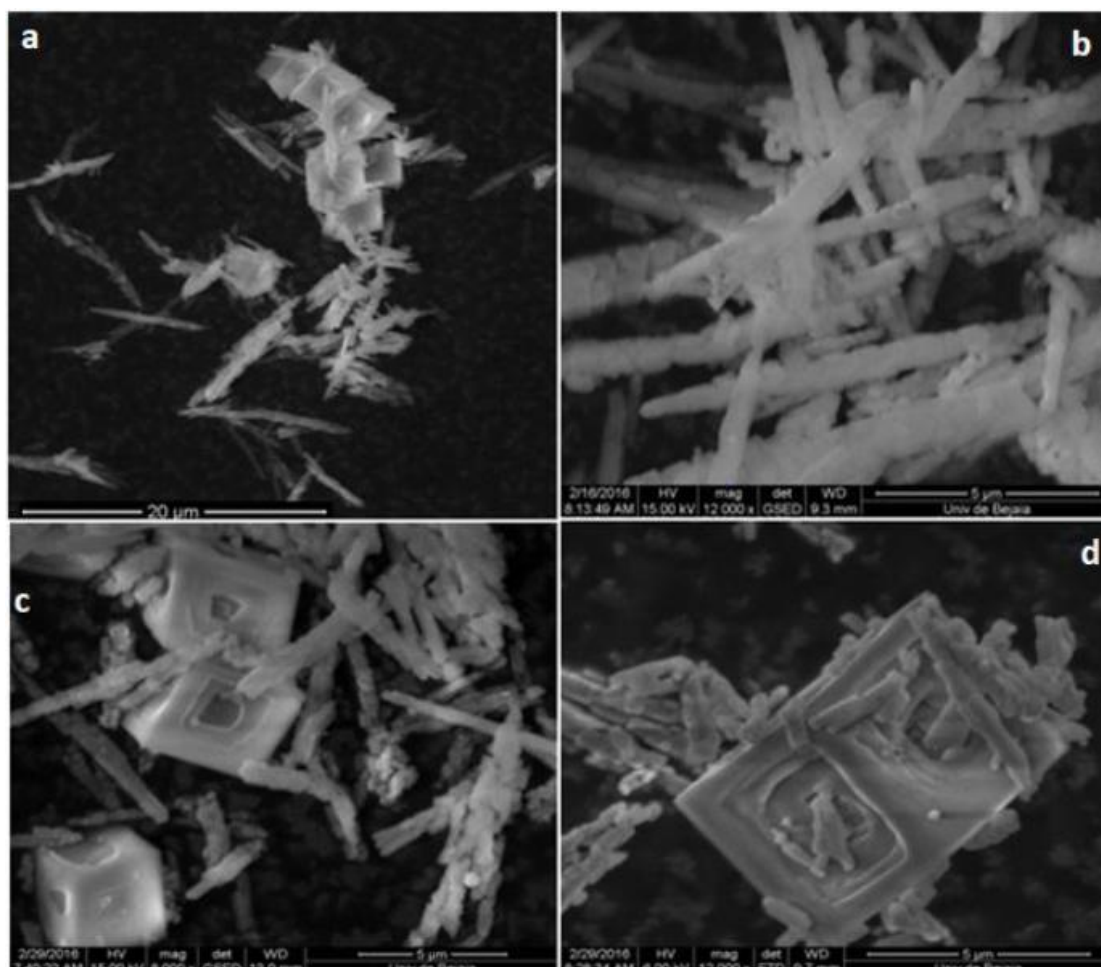


Figure 46: Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80 °C. (a) rhomboèdre de calcite et aiguille d'aragonite sans vitamine D2. (b) aiguille d'aragonite sans vitamine D2 (c et d) losanges poreux de calcite avec 0,1 g/L de vitamine D2.

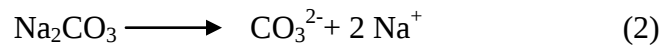
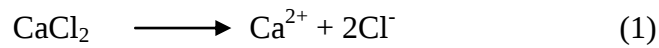
III.4. Discussion des résultats

Nos résultats montrent que l'incorporation de la vitamine D2 à une concentration de 0,1 g/L donne lieu à une stabilisation de l'aragonite à une température de 50 °C, où sa fraction volumique atteint 83,1 %. L'incorporation de l'additif influence également la morphologie de la phase aragonite, transformant des particules en haltère en forme d'aiguilles. La vitamine D2 favorise la nucléation et la précipitation des cristallites d'aragonite et de calcite.

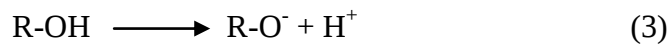
Plusieurs hypothèses ont été proposées dans la littérature sur les processus par lesquels les additifs organiques contrôlent la croissance du CaCO_3 pour les trois polymorphes [48]. Dans le cas présent de la vitamine D2, l'action sur la précipitation du carbonate de calcium agit par l'intermédiaire du groupe fonctionnel hydroxyle OH. Des études précédentes sur la

croissance du carbonate de calcium ont attribué la formation d'aragonite à une interaction entre les groupes OH et les ions Ca^{2+} comme il a été rapporté par Niu et al. [49]. D'autres auteurs ont également soutenu l'idée, comme Hosoda et coll. [49] qui ont obtenu des films minces d'aragonite formés sur des matrices cristallines de poly(alcool vinylique) et Chen et al. [50] qui ont obtenu de l'aragonite pure avec de l'éthanol comme solvant.

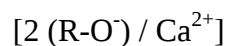
L'action efficace de la vitamine D2 se déroule principalement à deux stades différents : (i) en solution pendant l'étape de nucléation, et (ii) à la surface des cristallites CaCO_3 formées. Soit la vitamine D2 comme R-OH, où R est le radical qui forme la molécule avec le groupe hydroxyle. Des ions calcium (Ca^{2+}), carbonate (CO_3^{2-}) sont disponibles dans la solution, comme décrit par les réactions suivantes :



Une partie des molécules de la vitamine D2 est susceptible de libérer en solution les protons des groupes hydroxyle, et donc les radicaux (R-O^-) seront produits en fonction :



La déprotonation de la molécule de vitamine D2 est favorisée par la présence d'ions négatifs Cl^- et CO_3^{2-} . Les radicaux produits chargés négativement (R-O^-) réagiront avec une partie des ions Ca^{2+} libres disponibles dans la solution et formeront ainsi des complexes.



L'autre partie des molécules de vitamine D2, qui n'ont pas été déprotonées, attirera de toute façon les ions calcium et interagira à travers le donneur d'oxygène au niveau des groupes hydroxyles [Hegetschweiler1993] en formant des complexes $[\text{R-OH} / \text{Ca}^{2+}]$. La formation de tels complexes réduit ainsi le nombre de centres de nucléation, ce qui a un impact sur la cinétique de la précipitation CaCO_3 en solution, indépendamment de la nature du polymorphe.

L'autre effet pertinent de la vitamine D2 a lieu à la surface des cristallites CaCO_3 formées et cet effet dépend de la nature du polymorphe. Pendant la croissance, les cristallites de chaque polymorphe CaCO_3 présentent des facettes qui sont formées par les surfaces des énergies de formation les plus basses ou celles des énergies d'hydratation les plus basses. Il a

été démontré à partir de simulations atomistiques que pour la calcite, les surfaces ayant la plus faible énergie de formation sont {104} [51]. Ceux-ci contiennent à la fois du calcium et des ions carbonate. Les cristallites d'aragonite, en forme d'aiguille, présentent des surfaces allongées {110} et {101} avec un prisme {011} à chaque extrémité. Des simulations atomistiques effectuées par Leeuw et al. [51] ont montré que, lorsqu'elles sont terminées par du calcium, les surfaces {110} et {101} ont l'énergie d'hydratation la plus faible.

L'effet inhibiteur de croissance d'un polymorphe donné par l'additif résulte de l'adsorption de radicaux ($R-O^\bullet$) ou de molécules de vitamine D2 sur les surfaces libres exposées par les cristallites. La nature de l'interaction des radicaux avec la surface est prédéfinie par la morphologie des cristallites $CaCO_3$ et la structure cristalline de leurs surfaces. De plus, tant l'affinité, entre les différentes espèces, que l'entrave stérique impliquée par les radicaux et les atomes à la surface peuvent également jouer un rôle important dans la définition de ces interactions. L'effet inhibiteur de l'additif n'est donc pas transférable d'un polymorphe à un autre.(Fig 47)

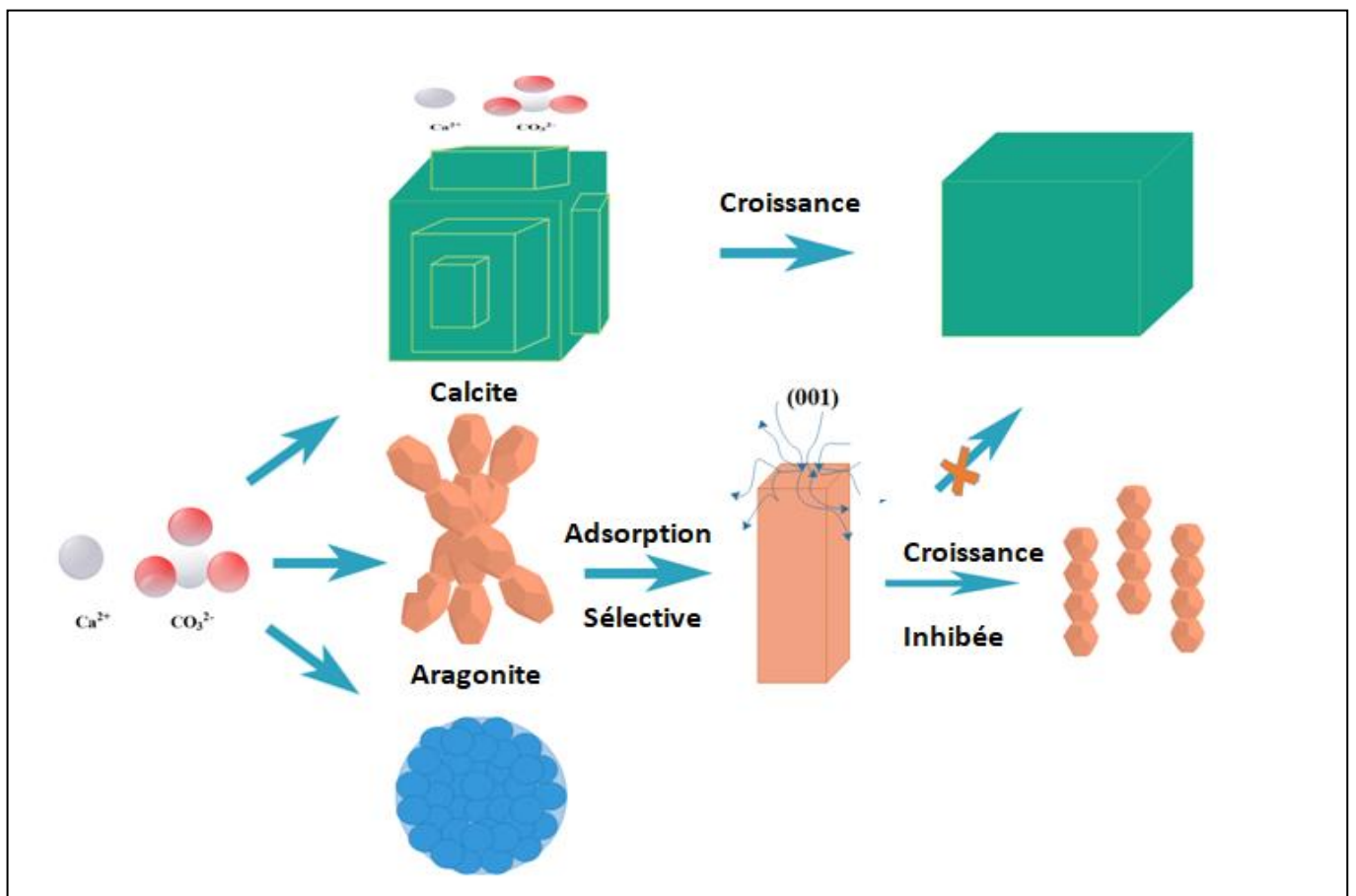


Figure 47 : Schéma montrant le mécanisme de la formation du carbonate de calcium et l'effet de la vitamine D2 sur les cristallites de l'aragonite.

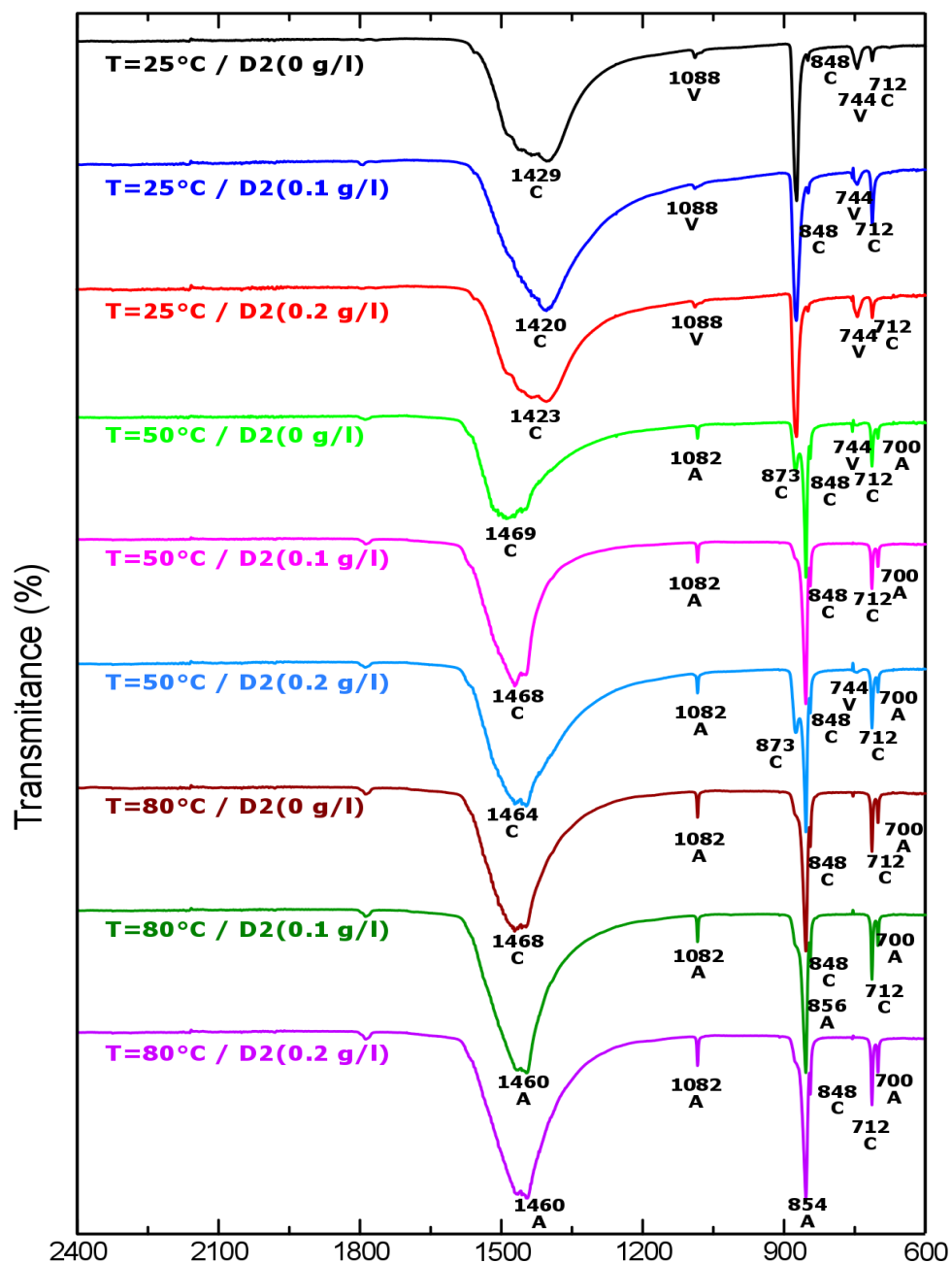


Figure 48 : Spectres infrarouges des différents échantillons de CaCO_3 synthétisés à différentes températures et concentration.

D'un autre côté les interactions de dispersion entre tous les atomes de la molécule et la surface jouent un rôle sur l'adsorption d'un groupement fonctionnel. En effet il a été prouvé que les groupements secondaires influencent l'énergie d'adsorption d'un groupe fonctionnel.

Athmane et coll. En étudiant l'effet des groupes latéraux sur l'interaction des différents groupements fonctionnels avec la surface du carbonate de calcium. Ils ont noté que l'adsorption des groupements hydroxyles est sensible à la structure de la molécule contrairement aux groupements amines et carboxyliques[139]. Ils ont constaté que la présence d'un cycle phényle diminue la densité électronique du groupement OH. Cela est appuyé par l'étude de charge qui a montré une diminution de la charge sur l'atome O, est l'augmentation de celle sur l'atome H. Des études ultérieures ont aussi montré que le groupe phényle est fortement impliqué dans l'adsorption du groupement hydroxyle.

Un changement de la densité électronique et des charges sur l'atome du groupement hydroxyle des molécules phénol et naphta-1-ol et celle des atomes Ca et O de la surface de la calcite ont été aussi observés par Kim et son équipe[140]. Les deux molécules citées se comportent de la même façon. Elles se positionnent sur les marches de la calcite où se trouvent les sites favorables à leurs adoptions. Cependant, la molécule naphta-1-ol s'adsorption mieux étant un composé bicyclique, ces deux cycles benzéniques lui confèrent plus de liaison Van der Waals avec la surface du minéral. D'ailleurs, elle se trouve aplatie sur la surface de la calcite par rapport au phénol qui ne possède qu'un seul cycle. Selon les auteurs, les atomes des cycles phényle de la molécule et des molécules voisines peuvent jouer un rôle dans la position des molécules adsorbées à des couvertures de surface relativement faibles.

Des résultats similaires ont été déjà observés lors de l'étude de l'adsorption de la molécule benzoate et le stéarate fait par Chun et al[141]. Ils ont constaté qu'à des couvertures élevées de la surface les deux molécules ont une conformation perpendiculaire avec la surface de la calcite. En revanche dès que la couverture est relativement faible la moitié des molécules du benzoate se trouvent couchées à des angles petits de la surface. Ils ont expliqué ça par l'interaction favorable des électrons π des groupements phényle avec la surface de la calcite et particulièrement avec les ions calciums.

Par ailleurs, ils ont observé un phénomène de désorption des molécules benzoates de la surface de la calcite entraînant avec elles les ions calcium de la surface. Ceci peut entraîner la dissolution des particules déjà formées. Ce qui peut expliquer la détérioration des surfaces de la calcite, ou l'absence de la vaterite à $T=50^{\circ}\text{C}$. Notons que la vitamine D possède trois cycles deux cyclohexane et un cyclopentane et que les interactions de dispersion sont plus

accentuées avec l'augmentation de la taille de la molécule ou le nombre des groupes secondaires qu'elle contient.

IV. Conclusion

Dans le présent travail, nous avons mené la première étude sur l'effet de l'ergocalciférol (vitamine D2) sur le polymorphisme du calcium carbonate et la morphologie de ses cristallites. Nos résultats montrent que la présence de la vitamine D2 a un impact sur la morphologie et la composition des cristallites de CaCO_3 . Il a été démontré que la vitamine D2 favorise la formation de l'aragonite à 50 °C avec une fraction volumique pouvant atteindre 83 %. Un mécanisme d'interaction entre Groupes OH des ions de vitamine D2 et Ca^{2+} pour former des complexes D2- Ca^{2+} est proposé pour expliquer à la fois la stabilisation de l'aragonite et la restriction de la croissance de leurs cristallites. Par ailleurs, différentes morphologies de particules de vaterite ont été observées, des particules sphériques et en forme de chou-fleur ressemblant à des framboises. Ainsi qu'un changement de morphologie de l'aragonite sous forme haltère à une forme aiguille.

Chapitre IV

Effet du champ magnétique

Chapitre IV : Effet du champ magnétique.

I. Introduction

Le carbonate de calcium est le principal constituant des dépôts calcaires[6]. En raison de sa faible solubilité dans l'eau, il a tendance à se précipiter sur les surfaces et tuyauteries (Fig. 49). Les systèmes industriels sont souvent confrontés à ce problème de dépôts qui altèrent leur fonctionnement ce qui induit de graves conséquences énergétiques et économiques[142]. La difficulté d'éliminer ce calcaire par le flux de l'eau est généralement associée à la morphologie des trois polymorphies anhydres du CaCO_3 [143]. La calcite est la phase la plus stable et la plus dense et par conséquent la plus difficile à éliminer. En effet, du fait de sa forme rhomboédrique il est difficile de faire bouger ses particules, contrairement à la forme d'aiguille de l'aragonite et à la forme sphérique de la vaterite qui adhère moins aux surfaces, et donc, plus facile à éliminer [144].

Afin d'éviter ce phénomène dans les systèmes industriels, des traitements chimiques sont généralement utilisés. L'inconvénient de cette méthode, en plus d'être coûteuse, les agents acides utilisés sont nocifs pour l'homme et son environnement, et causent notamment des problèmes de corrosion dans les installations métalliques [145]. Pour ces raisons, d'autres méthodes physiques ont été proposées, dont la plus recommandée est le traitement magnétique[146]. Récemment, l'effet d'un champ magnétique sur le polymorphisme du CaCO_3 a attiré beaucoup d'attention.

Lipsus et al. ont observé que la présence d'un champ magnétique réduit l'épaisseur du calcaire sur les surfaces [148]. Higashitani et coll. ont signalé que la FM accélère la croissance plutôt que la nucléation dans les processus de précipitation[149]. Ces résultats ont été confirmés par Barrett et al qui ont montré que les résultats de Higashitani étaient reproductibles malgré le fait que les auteurs ont toujours mentionné que le principal inconvénient du traitement magnétique était la non-reproductibilité des résultats [150]. Contrairement à Higashitani, Holentz et coll. ont rapporté que la présence de celui-ci altère le stade de précipitation [151].

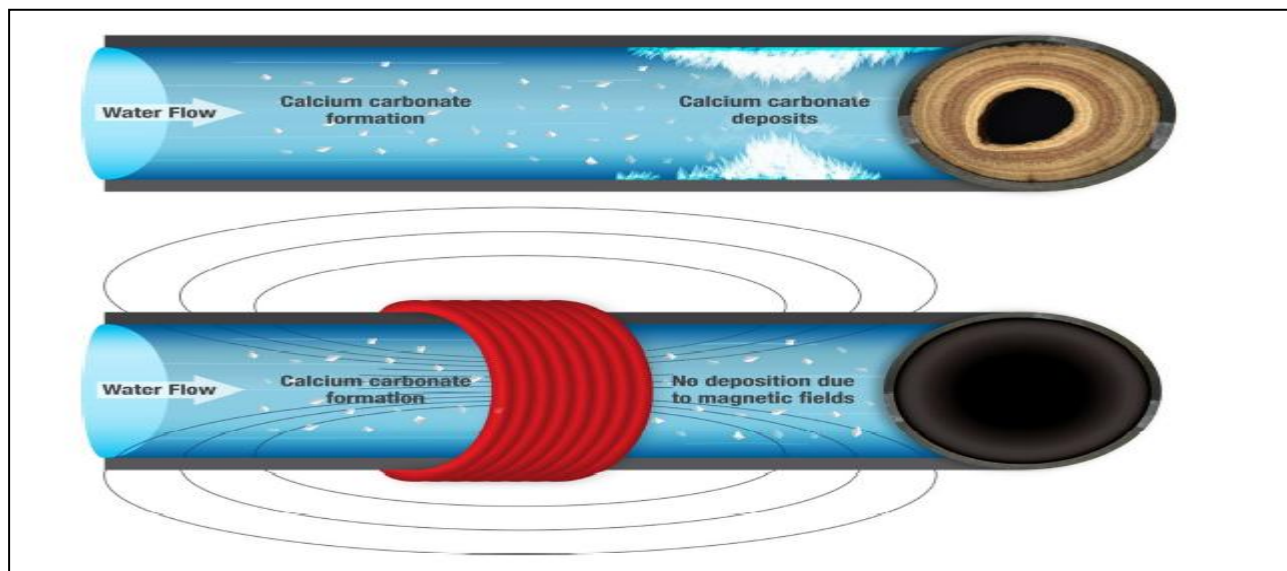


Figure 49: Dépôt du calcaire sur les tuyauteries[147].

De plus, il a été rapporté que l'effet du champ magnétique et son efficacité dépendaient de divers paramètres tels que : la force ionique, la vitesse de circulation de l'eau traitée et la géométrie des pôles magnétiques. Différentes géométries ont été testées par Gabrielli et coll.. Ils ont rapporté que l'effet était plus efficace lorsque les pôles étaient alternés[152]. Malgré les nombreuses recherches menées sur le sujet, le mécanisme d'action du champ magnétique sur les précipitations du CaCO_3 n'a pas encore été identifié. Deux explications ont été proposées par les différentes études existantes : la première est basée sur les effets chimiques et la seconde sur les effets physiques. Certains auteurs considèrent que l'effet du champ est chimique en modifiant l'hydratation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} [153, 154] ; qu'en créant des turbulences dans le liquide qui pourraient favoriser le dégazage de la solution, et donc la réduction de la concentration en ions carbonate. D'autres auteurs considèrent que la force de Lorentz a un impact sur le processus de cristallisation en affectant la double couche de solutions colloïdales [149, 155, 156].

Néanmoins, toutes ces études ont avancé que la présence d'un champ magnétique influence la cristallisation et la nucléation du CaCO_3 . Cependant, peu d'études quantitatives sur la composition des polymorphes de CaCO_3 ont été rapportées ; c'est pourquoi il est important de voir si le traitement par un champ magnétique agit différemment sur les différentes phases. Ceci n'est possible que par l'utilisation de méthodes d'affinement qui permettent des analyses qualitatives et quantitatives et donnent accès à la structure, à la microstructure et à la fraction volumique de chaque polymorphe.

Dans cette optique, nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique sur la précipitation du CaCO_3 à trois températures différentes (25, 50 et 80 °C) et à différentes intensités de champ magnétique (0 - 175 mT). Ce présent chapitre présentera les différents résultats trouvés.

II. Matériel et méthode

Le chlorure de calcium CaCl_2 et le carbonate de potassium K_2CO_3 (Prolabo) ont été utilisés comme réactifs. Tous les produits chimiques étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. La cristallisation des différents échantillons a été obtenue en mélangeant les deux solutions équimolaires 0,1 M à différentes températures, à savoir 25 °C, 50 °C et 80 °C. Pour chaque température, l'amplitude du champ magnétique a varié de 0 à 175 mT et a été générée par deux solénoïdes entre lesquels un bécher contenant 10 ml de CaCl_2 a été inséré, et une quantité équivolumétrique de solutions de K_2CO_3 dans une burette pipetée dans la première solution (Fig 50). Les précipités de poudre obtenus après filtration ont été rincés avec de l'eau doublement distillée. Enfin, les précipités de CaCO_3 ont été séchés à 60 °C pendant 24 h.

Les poudres de CaCO_3 ont été caractérisées par la méthode de diffraction des rayons X (XRD) en utilisant le diffractomètre Xpert Pro Panalytical avec le rayonnement Cu-ka ($\lambda_{\text{ka}1}=1,5406 \text{ \AA}$) tout en adoptant un pas de balayage de $0,0167^\circ$ (2 θ). Les tailles moyennes des cristallites ont été affinées à l'aide d'un modèle isotrope sans microdéformation et déconvoluées à partir de la courbe d'étalonnage de l'instrument. La morphologie des échantillons a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JSM-6700 F, JEOL). Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été acquis sur un instrument Shimadzu IR Infinity-1S utilisé en mode de transmission.

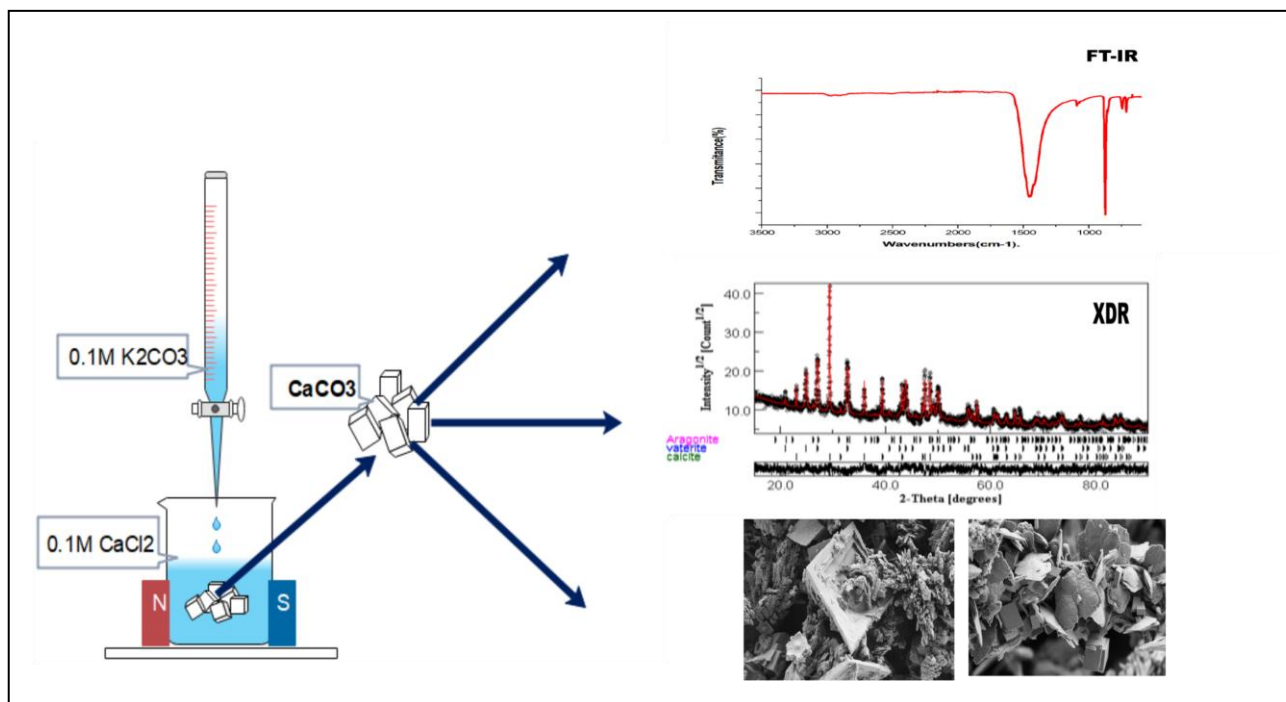


Figure 50 : Synthèse du carbonate de calcium en présence d'un champ magnétique.

III. Résultats et discussion

III.1 Effet du champ magnétique à $T=25^\circ\text{C}$

À $T=25^\circ\text{C}$, l'analyse FTIR montre des bandes d'absorption à 712 cm^{-1} et 873 cm^{-1} attribuées respectivement à la flexion dans le plan (ν_4) et à la déformation hors plan (ν_2) ; correspondant aux bandes d'absorption de la calcite. La vaterite est identifiée avec ses bandes caractéristiques à 744 cm^{-1} et 1088 cm^{-1} [90]. Ces bandes sont observées dans tous les échantillons obtenus à 25°C (Fig. 51). Les mêmes phases sont révélées par l'analyse quantitative des phases selon la méthode de Rietveld à partir des diagrammes DXR ; ceci confirme que tous les échantillons sont composés d'un mélange de calcite et de vaterite, en présence ou non du champ magnétique.

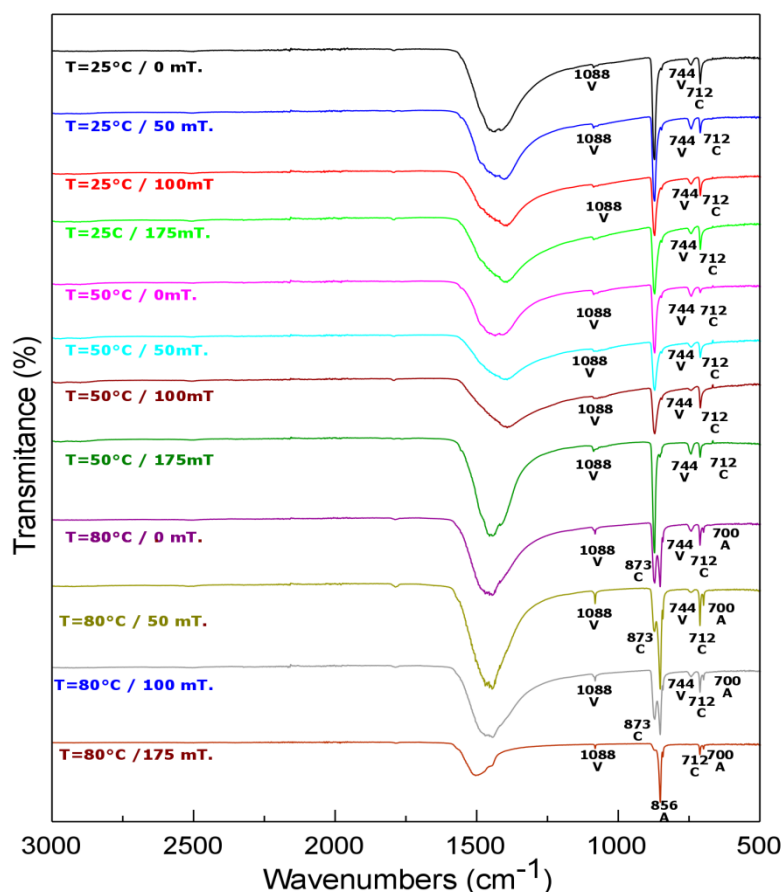


Figure 51: Spectres infrarouges des différents échantillons de CaCO_3 synthétisés à différentes températures en présence et absence du champ magnétique.

Cependant, la présence du champ magnétique modifie les proportions des deux phases, comme le révèle l'analyse quantitative des phases. La fraction volumique de la calcite varie de 90(1) % à 40(2) %, puis à 45(2) % lorsque l'intensité du champ magnétique passe de 0 mT à 100 mT, puis à 175 mT respectivement (Fig 52 annexes 3 et 4). Le complément à 100 % n'est associé qu'à la vaterite, qui varie de 10(1) à 60(3) %, puis à 55(3) % correspondant aux intensités du champ magnétique égales respectivement à 0mT, 100 mT et 175 mT. Une augmentation de la taille des cristallites de la phase vaterite de 335(23) Å à 519(10) Å est également enregistrée (Fig. 53 annexe 4).

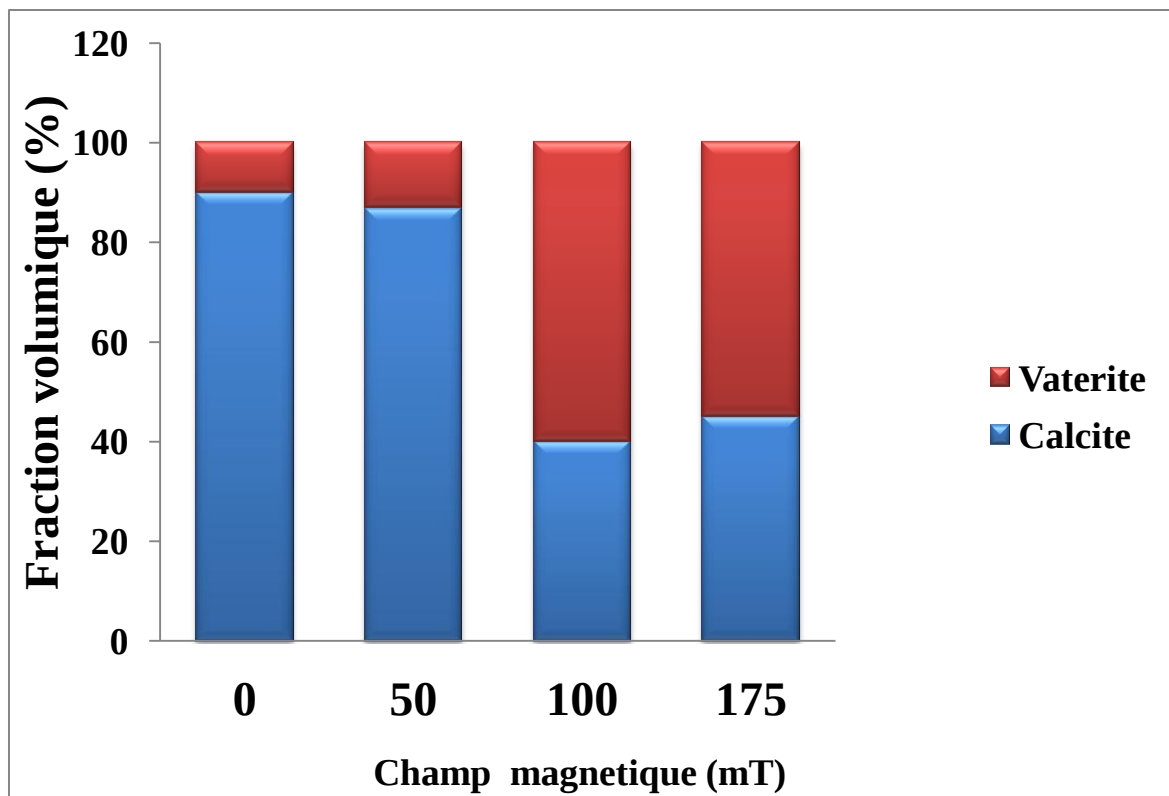


Figure 52 : Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=25^\circ\text{C}$.

En l'absence du champ magnétique, les images MEB révèlent un mélange de rhomboèdres de calcite de faces lisses avec une taille moyenne de particules de $5,5\ \mu\text{m}$; cette forme se développe par dislocation vis, ainsi qu'une morphologie sphérique, de vaterite, avec une taille moyenne de particules de $6\ \mu\text{m}$ (Fig 54a). Le mécanisme de formation de cette morphologie provient de deux catégories principales, I et II, de la forme de croissance communément appelée sphérulites. Dans le processus I, les sphérulites se développent radialement à partir de sites de nucléation avec de nouvelles branches intermittentes pour remplir les espaces autant que possible. Dans le processus II, les sphérulites se développent d'abord sous forme de fibres filiformes qui forment ensuite de nouvelles branches sur la surface de croissance[157]. Andreasson a montré que la croissance des sphérulites de vaterite n'est pas obtenue par l'agrégation à l'échelle nanométrique comme le prétend la littérature, mais par la croissance cristalline des types de sphérulites[158].

Sous l'effet du champ à l'intensité 100 mT, on remarque une destruction partielle des rhomboèdres de la calcite avec des particules moyennes de $10\ \mu\text{m}$. En parallèle, la nucléation

de petites particules sphériques d'une taille moyenne de 1,6 μm sur les trous des particules rhomboédriques (Fig 54c,d). Les images MEB montrent clairement la formation de petites cristallites et leur agglomération pour former des particules polycristallines de forme sphérique. Cependant, l'intérieur de ces particules sphériques (Fig. 54 b) indique que la formation des sphérulites est initiée par la ramification d'un noyau prismatique allongé et non par l'agrégation de cristallites plus petites comme le rapporte Anderson[158]. Grànàsy et coll. ont attribué cette forme au mécanisme I, dans lequel la structure des grains radialement allongée est due à la sélection auto-organisée des grains qui ont leur direction de croissance rapide perpendiculaire à l'interface[159]. Toutefois, il a déjà été signalé que la combinaison des deux mécanismes, à savoir I et II, peuvent agir simultanément.

La destruction des particules de calcite est plus accentuée à 175mT, comme le montre la figure 54e. La présence de particules sphériques de vatérite, d'une taille moyenne de 2,3 μm , est observée. On remarque également le changement de morphologie d'une partie des particules de vatérite d'une forme sphérique à une forme chou-fleur, accompagné d'une augmentation de la taille moyenne de leurs particules à 8,3 μm (Fig. 54g). Cette morphologie, typique de la phase vatérite, apparaît généralement à 50 °C, elle est due à l'agglomération de petites cristallites comme le montre la figure 54f.

La figure 54g montre la formation de particules intermédiaires de forme framboise d'une taille moyenne de 6 μm , qui peuvent être formées par l'agrégation de plusieurs sphères. Cette morphologie est particulièrement intéressante, car sa grande porosité peut empêcher son dépôt sur les surfaces.

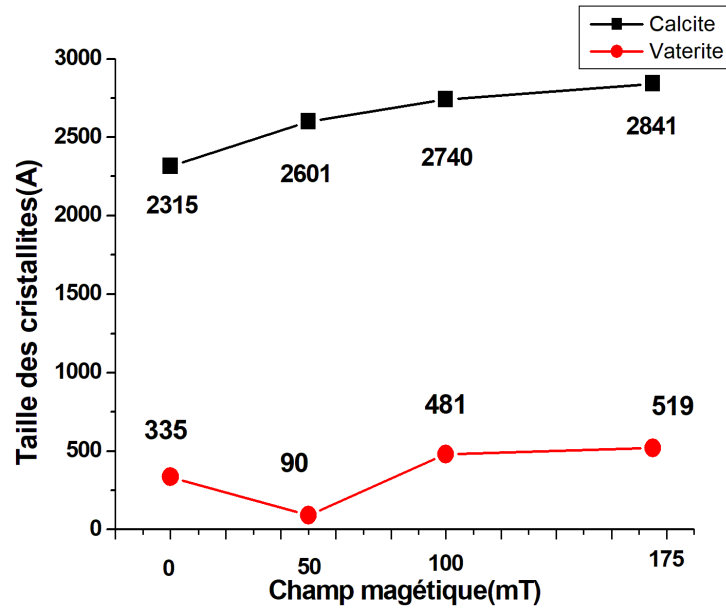
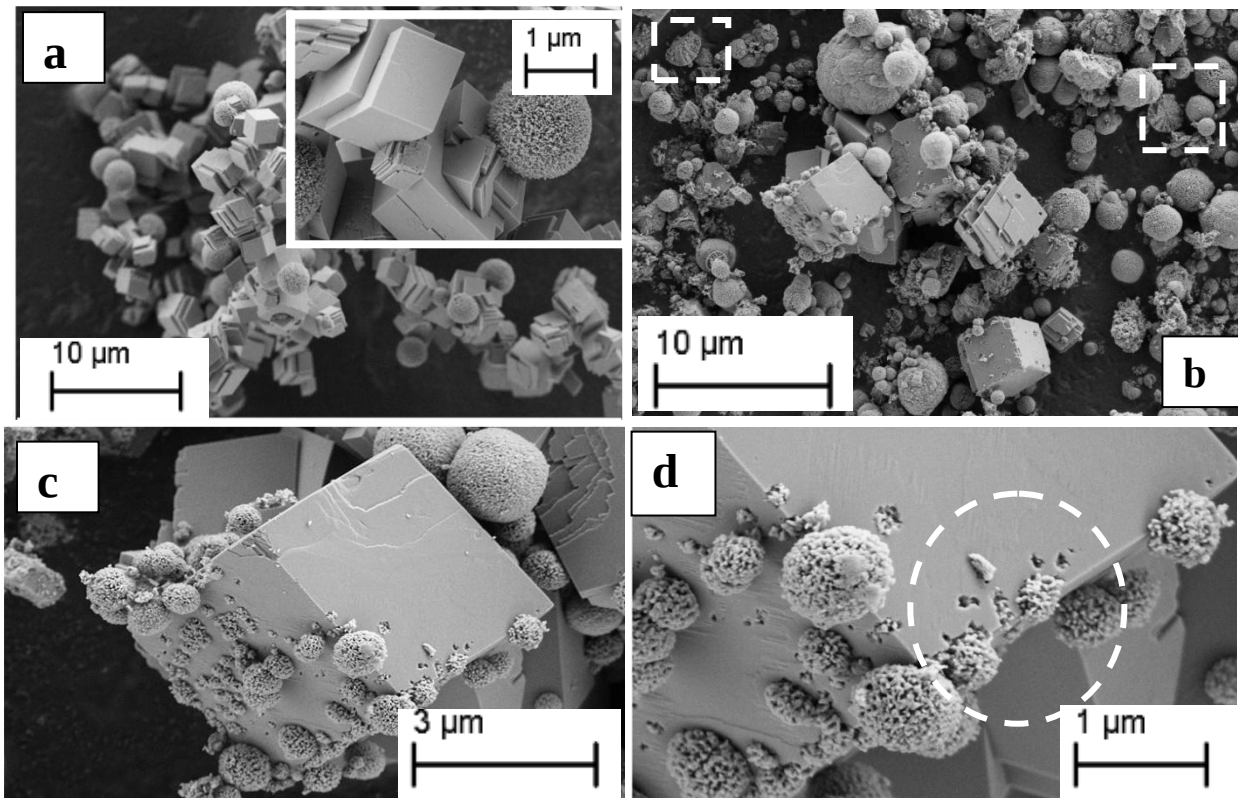


Figure 53: Taille moyennes des cristallites en présence et absence du champ magnétique à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Les plus petits cristaux de la calcite ont été affectés en priorité par l'application du champ magnétique. Par conséquent, les tailles moyennes des cristallites de la calcite reflétaient la disparition progressive des plus petits cristaux lors de l'augmentation du champ.



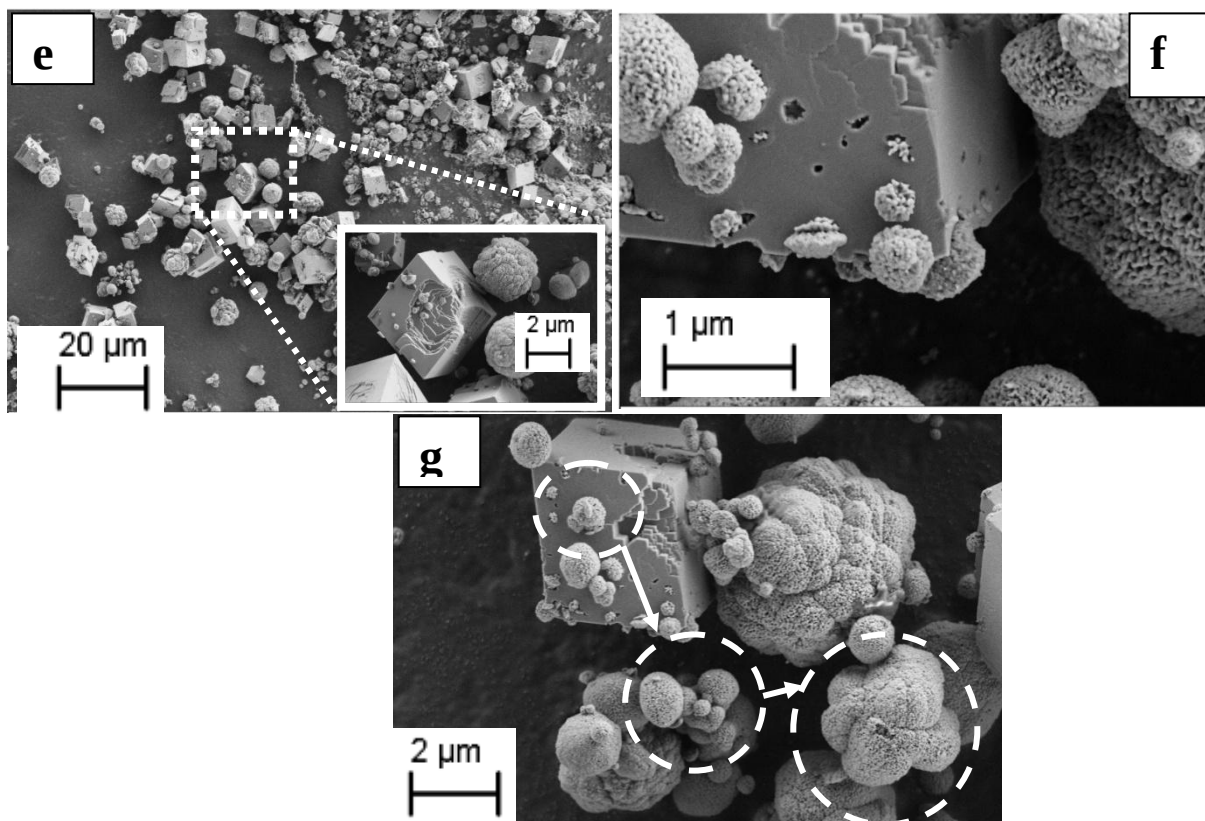


Figure 54: Images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 25 °C a) rhomboèdres de la calcite et vaterite sphérique en absence de MF b) calcite et vaterite à 100mT c,d) e) destruction de rhomboèdre de la calcite et forme de chou-fleur de la vaterite à 175mT f) nucléation de petits cristallites de vaterite sur des particules de calcite à 100mT g) formation d'une forme intermédiaire ressemblant à une framboise à 175mT.

III.2 Effet du champ magnétique à 50°C

En l'absence de champ magnétique, l'analyse quantitative de phase montre que le mélange est composé principalement de vaterite et de calcite avec une petite quantité d'aragonite. Les fractions volumiques des trois polymorphes respectivement sont de 78(1) %, 20(2) % et 2(1) % (Fig 55). La présence des trois phases a été confirmée par l'analyse FT-IR. La figure 51 montre les pics caractéristiques de l'aragonite à 700 cm^{-1} et 854 cm^{-1} correspondant respectivement à la flexion en plan (ν_4) et à la flexion hors plan (ν_2) ; en plus de ceux de la calcite et de la vaterite déjà mentionnés. Les images MEB des échantillons synthétisés en l'absence du champ montrent de petits cubes de calcite avec des faces lisses,

des particules de vaterite en forme de choux-fleurs ainsi que des particules d'aragonite en forme d'aiguilles (Figure 57a). Cette morphologie est la plus courante pour l'aragonite en raison de la cristallisation rapide dans la direction [001].

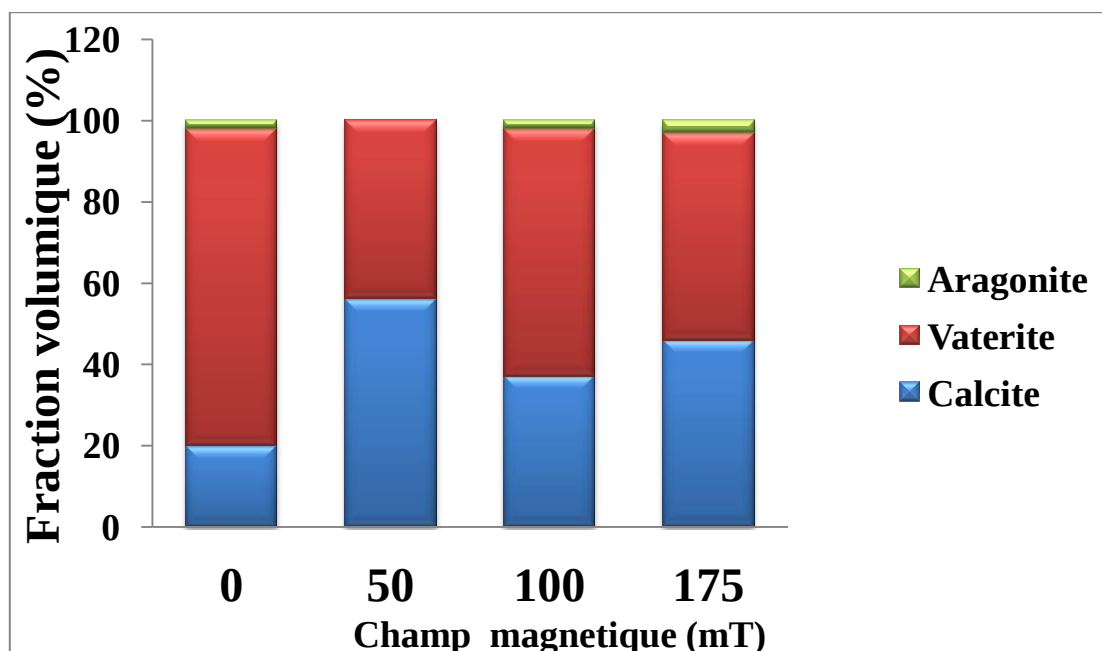


Figure 55: Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=50^\circ\text{C}$.

En appliquant un champ magnétique de 50mT, l'échantillon composé de 56(2) % de calcite et 44(1) % de vaterite avec une absence complète d'aragonite. Ceci a été confirmé par l'analyse FT-IR et les images MEB où aucun pic caractéristique (Fig. 51) ou forme distincte n'est enregistré pour cette phase (Fig. 57 b). Les images MEB révèlent l'agglomération des particules de la vaterite sur celles de la calcite avec une taille moyenne de particules de $1,8\ \mu\text{m}$ comme si elles se sont développées sur elle (Fig. 57 b). Comme il a été observé à $T=25^\circ\text{C}$, ceci montre que la croissance de la phase vaterite est plus favorisée au détriment de la calcite. La figure 57c montre les particules de vaterite ayant une morphologie de chou-fleur avec une taille moyenne de particules d'environ $12\ \mu\text{m}$. Cette forme se compose de groupes de pastilles provenant du centre d'un agrégat sphérique. Dans la même condition, une diminution de la taille des cristallites de la calcite de $2933(187)\ \text{\AA}$ à $1555(137)\ \text{\AA}$ est également enregistrée (Fig.56).

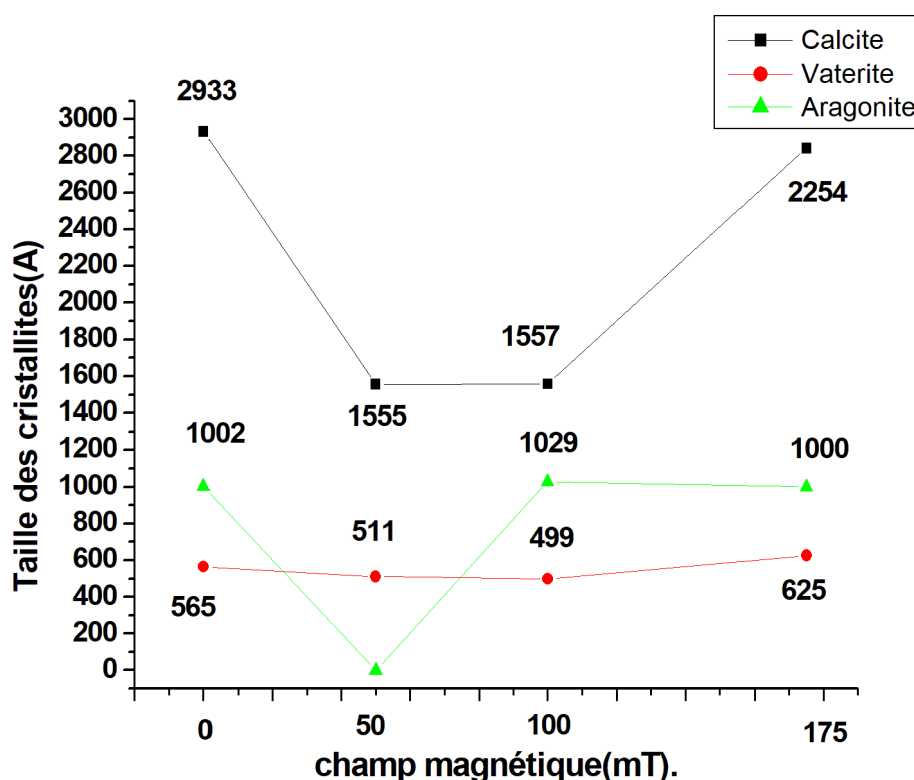
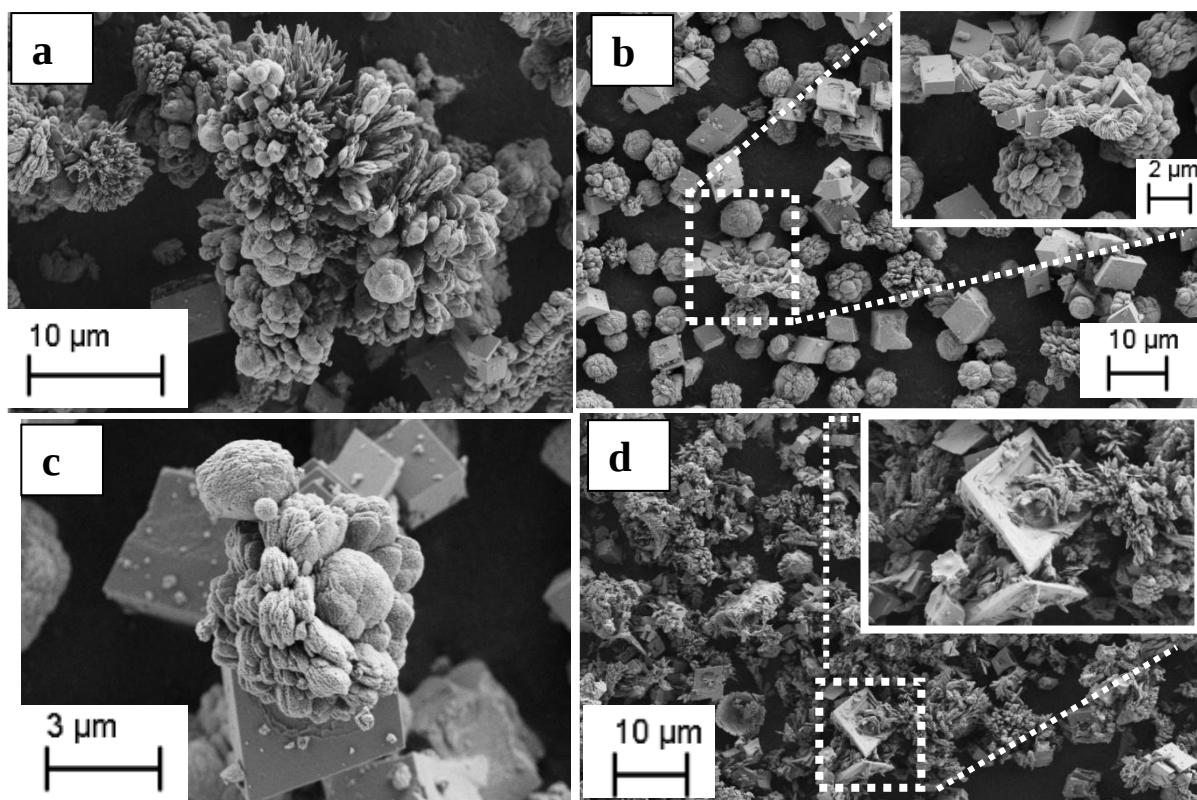


Figure 56: Taille des cristallites des particules en présence et sans champ magnétique à $T=50^{\circ}\text{C}$.

En augmentant l'amplitude de la MF à 175mT, l'analyse quantitative a révélé un mélange de 51(4) % de vaterite et 46(5) % de calcite, avec la réapparition de la phase aragonite, avec une fraction volumique de 3(1) % (Fig. 55). L'augmentation de la taille des cristallites de vaterite à 625(18) Å est également observée (Fig. 56). Dans cette condition, l'effet de la présence du champ magnétique sur la morphologie des particules donne des résultats intéressants, comme on peut le constater dans la figure 57d, où l'on peut voir un aplatissement et un creusement des particules rhomboédriques de la calcite (Fig. 57d). Ceci indique que la présence d'un champ magnétique altère la croissance de la calcite qui est le principal composant du calcaire. Ce résultat s'explique par la force de Lorentz exercée par le champ qui crée une perturbation dans la solution et modifie la distribution des ions ce qui entrave leur accès au site de nucléation, ce qui peut limiter la croissance de ce polymorphe. Ces résultats montrent que la présence d'un champ magnétique à cette température affecte principalement la forme des particules de la phase calcite. Ainsi, l'apparition de trous sur leurs surfaces entrave leur adhérence sur les surfaces.



Figures 57: Les images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 50 °C a) Rhomboèdres de la calcite et choux-fleurs de vaterite et forme d’aiguille d’aragonite en l’absence de MF b) Rhomboèdres réguliers de calcite et de vaterite à .50mT c) choux-fleurs de vaterite à 50mT.d) aplatissement et destruction des rhomboèdres de calcite à 175mT.

III.3 Effet du champ magnétique à 80 °C

À cette température, tous les échantillons sont composés d’un mélange des trois polymorphes dont la présence est révélée par l’analyse de Rietveld et l’analyse FTIR comme il est indiqué dans la Fig 49. En présence du champ magnétique, on constate une augmentation considérable de la fraction volumique de l’aragonite qui a presque triplé en valeur de 20(3) % à 64(2) % à 175mT (Fig 58), avec une diminution de la taille de ses cristallites de 950(30) Å à 490(15) Å (Figure 59).

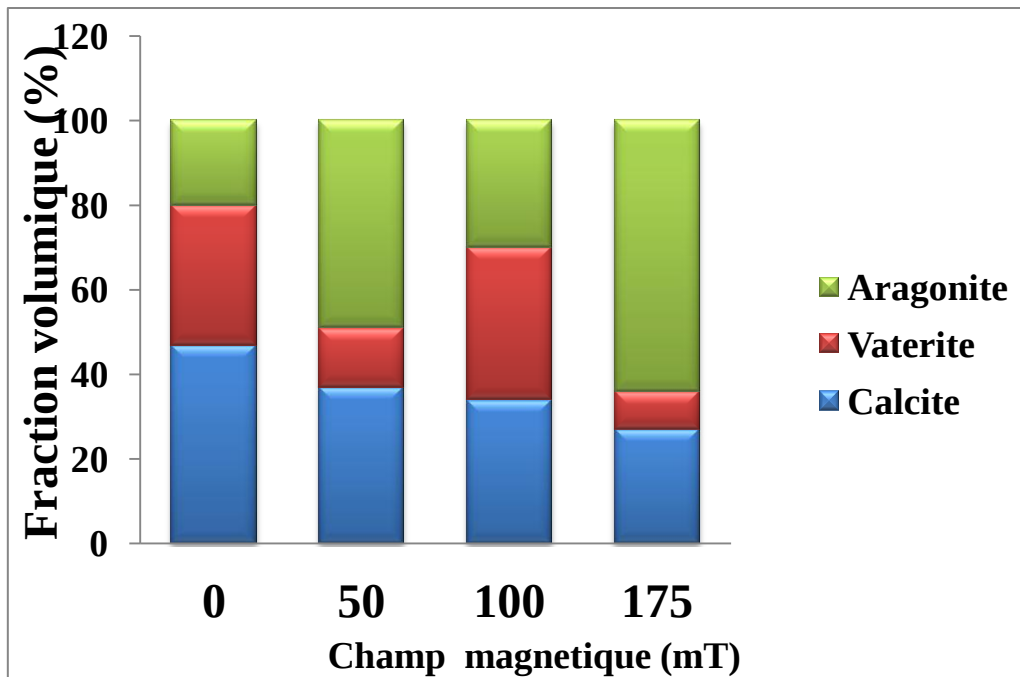


Figure 58 : Les fractions volumiques des polymorphes du CaCO_3 en présence et sans champ magnétique à $T=80^\circ\text{C}$.

En l'absence du champ, les images MEB révèlent un mélange de cubes réguliers de calcite avec des faces relativement lisses et une taille moyenne de particules de $7,6\ \mu\text{m}$; et des particules ayant une forme en aiguille, ce qui est la morphologie habituelle de l'aragonite. On remarque également la présence de rosettes de vaterite super-structurées. Une telle morphologie se développe généralement à partir de petites particules en forme d'aiguilles (Fig. 60a). Qi et al. ont rapporté que la formation de cette structure se fait par transformation colloïdale intermédiaire, dans laquelle des structures cristallines sont construites et/ou transformées à partir d'unités plus grandes au lieu d'ions uniques. Des cristaux sont ensuite assemblés à partir d'unités nanoconstruites dans des orientations tridimensionnelles pour former des cristaux dits mésocritaux [160].

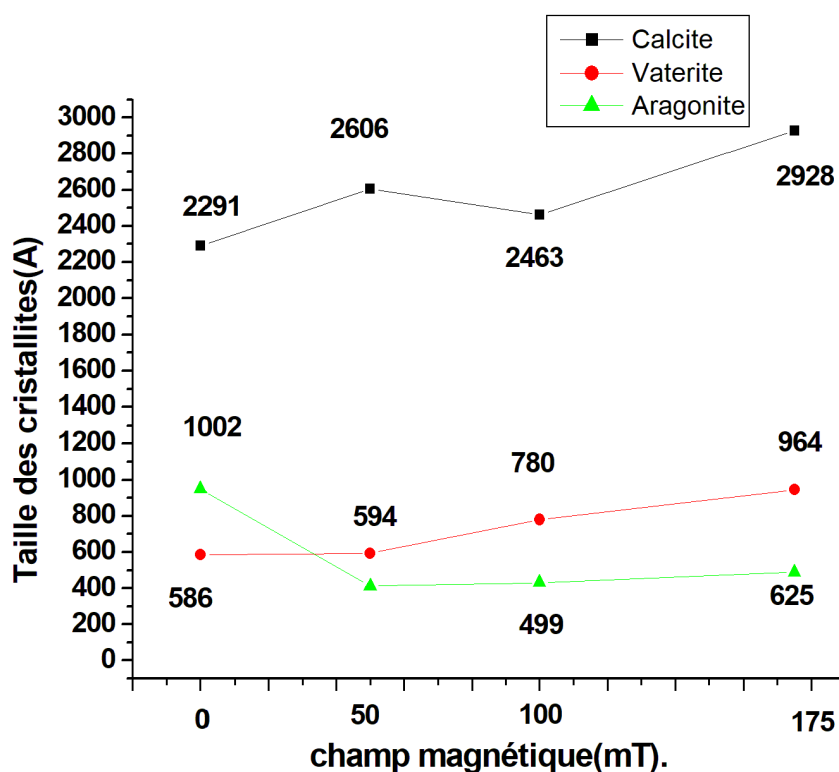


Figure 59: Taille des cristallites des particules en présence et sans champ magnétique à $T=80^{\circ}\text{C}$.

À 50mT, aucun changement dans la morphologie de l'aragonite et de la calcite n'est observé ; cependant, une diminution de la taille moyenne des particules de calcite à $0,8\text{ }\mu\text{m}$ est observée (Fig. 60 b,c). À 100 mT, l'image MEB (Fig. 60e) montre l'agrégation à l'échelle nanométrique des cristallites qui forment clairement des rosettes super-structurées ou des particules en forme de flocons de neige (Fig. 6d). Dans le même état, on obtient une morphologie de pétale très fine de vaterite, comme le montre la figure 60d. L'épaisseur des pétales (Fig. 60e) est la conséquence d'une croissance rapide comme l'ont rapporté Sand et al[161]. On peut également distinguer des particules cubiques de calcite d'une taille moyenne de $2,7\text{ }\mu\text{m}$. Comme dans le cas de 50mT, on observe l'apparition de petites particules rectangulaires d'une taille moyenne de $0,7\text{ }\mu\text{m}$.

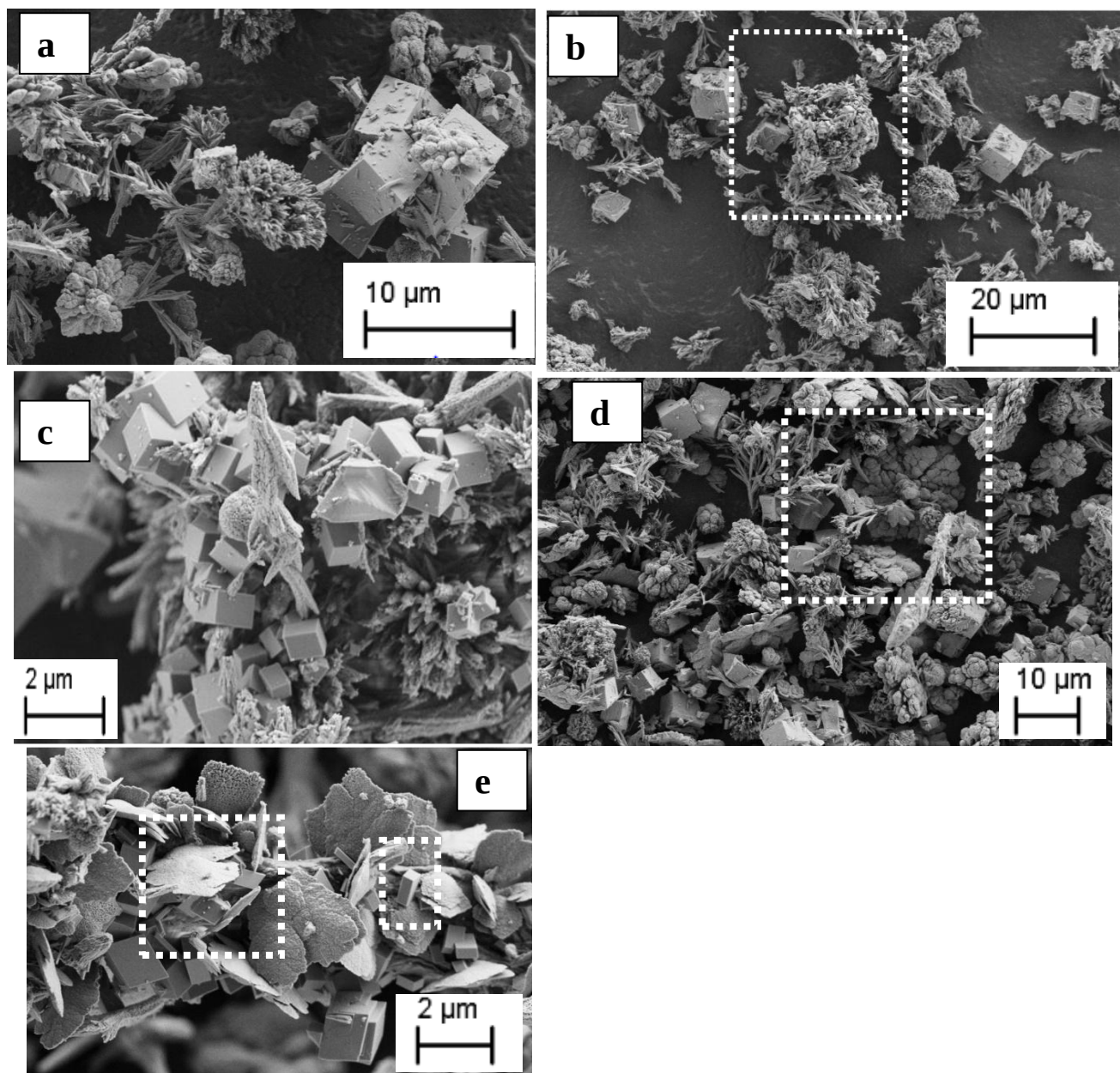


Figure 60: Les images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80°C (a) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à 80°C (a) rhomboèdres de calcite et choux-fleurs de vaterite et forme en aiguille d'aragonite en l'absence de champ magnétique b) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à $.50\text{mT}$. c) petits cubes réguliers de calcite à 50mT d) images MEB de particules de CaCO_3 synthétisées à $.100\text{mT}$. e) formes pétales de vaterite et cubique et petits rectangles de particules de calcite à 100mT .

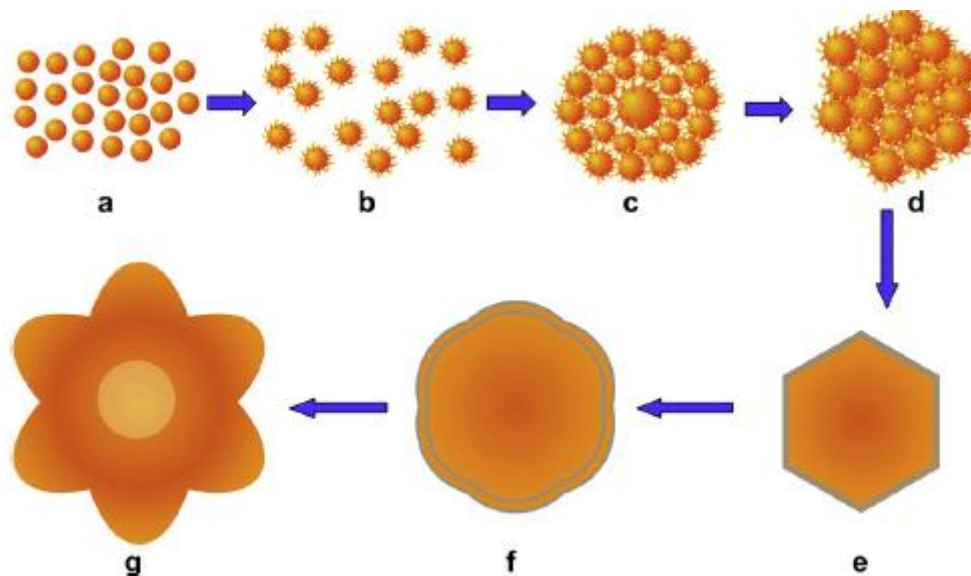


Figure 61 : Schéma montrant l'évolution morphologique et structurale de rosette du carbonate de calcium à différents stades de croissance et de cristallisation.

À 80 °C, on remarque que le champ magnétique favorise la formation de l'aragonite et de la vaterite au détriment de la calcite. Ces résultats ainsi que l'altération des rhomboèdres de calcite à 25 °C et 50 °C peuvent se traduire par une efficacité du champ magnétique à éliminer la calcite tout en favorisant la formation de la vaterite avec différentes morphologies. Il est clair que les petites particules de calcite sont plus faciles à déplacer que les plus denses obtenues sans champ magnétique. Il faut rappeler que les deux phases, l'aragonite et la vaterite, adhèrent moins que la calcite et sont donc plus faciles à enlever avec l'eau. Selon Alabi et al, l'efficacité du champ magnétique réside précisément dans la formation de cette phase instable, plus soluble et plus facile à éliminer[147].

IV. Discussion des résultats

Les résultats obtenus montrent que la présence d'un champ magnétique réduit d'une manière globale la précipitation du CaCO_3 et altère la croissance de la calcite. Ce dernier effet est clairement mis en évidence par les images MEB révélant la destruction des particules de calcite à 25 °C et 50 °C dès qu'un champ magnétique est appliqué. En outre à 80 °C, la taille moyenne des particules diminue de 7,5 μm à 0,8 μm , puis à 0,7 μm pour 0 mT, 50mT et 100 mT, respectivement. Il convient de rappeler que cette phase représente précisément le composant majeur du calcaire.

Le mécanisme par lequel le champ influence la formation est dû à la force de Lorentz qui provoque la distorsion des doubles couches ioniques des colloïdes et influence ainsi la nucléation (Fig 62). Lors de la synthèse en présence d'un champ magnétique, on observe que le précipité reste en suspension à la surface de l'eau et ne tombe pas au fond du bécher. Ce qui montre que les particules sont soumises à une force qui les maintient suspendues.

Coey et coll. ont rapporté que la MF n'a pas d'effet direct sur la chimie de l'eau, comme le prétendent d'autres auteurs, mais modifie plutôt la morphologie des particules de CaCO_3 et leur adhésion aux surfaces[156]. Ojaniemi et coll. ont étudié par simulation l'adhésion des particules de calcite aux parois des équipements. Ils ont rapporté que l'adhérence est contrôlée par des forces d'interaction colloïdale, comme les forces DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), qui apparaissent entre des surfaces chargées interagissant à travers un milieu liquide [162]. L'adhérence est déterminée par l'équilibre entre les forces répulsives et attractives des particules des couches électriques qui entourent le colloïde. En effet, lorsqu'une particule est immergée dans une solution électrolytique, une double couche électrique, appelée couche arrière (stern) et couche de diffusion, se forme autour de celle-ci. Pour qu'il y ait agrégation, les particules doivent donc surmonter la barrière énergétique créée par les deux couches, qui est sensible à la fois à la force ionique et à la taille des particules. Lorsque la force ionique est élevée, la couche de diffusion est écrasée. Cela réduit les forces répulsives et favorise donc l'agrégation. Pour les petites particules, l'encrassement se produit même avec la plus faible concentration d'ions. Cependant, la barrière énergétique créée par les deux couches a pu être surmontée grâce à l'agitation thermique et au mouvement brownien.

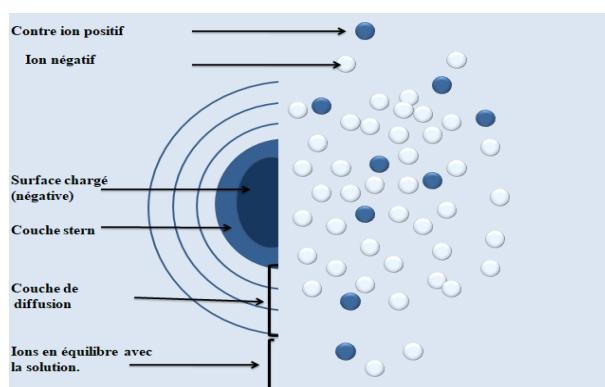


Figure 62: Classification de la double couche électrique (EDL) et distribution des ions positifs et négatifs autour du colloïde chargé (ici chargé négativement) adapté à partir de [163].

En présence d'un champ magnétique, toutes les espèces ioniques sont sous l'effet de la force de Lorentz qui modifie leur distribution dans les deux couches ainsi que leurs interactions mutuelles. La contrainte qui en résulte influence l'échange entre les particules de CaCO_3 et les ions libres de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} présents dans la solution. Ceci entraîne une modification de la composition des surfaces des particules de CaCO_3 . La composition de la surface joue un rôle majeur dans la dissolution et la précipitation des particules de CaCO_3 [164]. Ceci influence directement le polymorphe CaCO_3 résultant, étant donné que la configuration atomique des trois surfaces terminales des polymorphes est différente. Ceci peut expliquer les modifications observées dans la croissance et la précipitation des particules de CaCO_3 en présence d'un champ magnétique, en termes de type de polymorphe, de proportions des polymorphes et de leurs morphologies.

Les différents résultats ont démontré que l'application d'un champ magnétique a un impact sur la nature des polymorphes ainsi que de leurs proportions dans le CaCO_3 précipité. En effet, à 25 °C, l'application d'une MF, d'une magnitude supérieure à 100mT, permet d'augmenter d'un facteur 5 environ la proportion de Vatérite, par rapport à son absence. Sinon, à 80 °C, l'application du champ entraîne une augmentation de la quantité d'aragonite dans les précipités CaCO_3 . La proportion de ce dernier polymorphe a été multipliée par 3 en appliquant un champ magnétique d'une magnitude de 175mT par rapport à son absence.

Globalement, nos résultats montrent que l'application d'un champ magnétique, à 25 et 80 °C, conduit à une diminution de la fraction calcite. La baisse la plus importante, qui est d'un facteur 5 a été enregistrée à 25 °C avec une amplitude supérieure à 100mT. Il a été aussi observé que le champ magnétique influence la morphologie de la vatérite. En variant l'amplitude du champ magnétique et la température, la morphologie varie d'une forme sphérique à des rosettes, des choux-fleurs et des pétales comme on peut le voir sur les images MEB.

On sait que la croissance des particules dans une morphologie donnée est améliorée lorsqu'il y a un apport de matière à partir de la solution qui rejoint continuellement les faces croissantes des agrégats tandis que tous les nucléus qui ne sont pas alignés dans la direction de croissance la plus rapide sont éliminés. Bien qu'il ne soit pas évident d'expliquer avec précision comment un champ magnétique influence la morphologie des particules de vatérite, on pourrait corréliser son effet à celui des Forces de Lorentz qui influence l'échange entre les particules de CaCO_3 et les ions libres de Ca^{2+} et CO_3^{2-} présents dans la solution.

VI. Conclusion

La compréhension de l'influence du champ magnétique sur la précipitation du CaCO_3 est très intéressante, non seulement d'un point de vue fondamental, mais aussi dans l'industrie. Il a été démontré que le champ magnétique, dont l'amplitude varie de 50 à 175mT, a un impact non seulement sur la morphologie et la taille des particules de CaCO_3 , mais aussi sur la sélectivité des polymorphes et leurs proportions. Les images MEB ont montré que le champ magnétique modifie la forme des rhomboèdres de la calcite à 25 et 50 °C avec une diminution considérable de leur taille à $T=80^\circ\text{C}$, qui est le principal constituant du calcaire. À température ambiante, on observe également une diminution de la fraction volumique de la calcite. Entre outre, en faisant varier l'intensité du champ magnétique et la température, on a constaté que la morphologie de la vaterite passe de rosettes sphériques, à la de forme de chou-fleur, à des pétales très fins.

Conclusion générale

Conclusion générale

En nous inspirant du carbonate de calcium biogénique, nous nous sommes intéressés à l'influence d'additifs chimiques et de paramètres externes physiques sur la précipitation du carbonate de calcium. Ce travail de thèse est axé sur deux études : en premier lieu nous avons étudié l'effet de la présence de la vitamine D2 sur la formation des trois polymorphes du carbonate de calcium (la calcite, l'aragonite et la vaterite) à différentes concentrations et températures. Et en deuxième lieu, nous avons étudié l'effet de la présence d'un champ magnétique varié de 0 à 175 mT sur la précipitation du carbonate de calcium.

Les échantillons sont synthétisés par précipitation puis analysés par la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (FT-IR) pour une analyse qualitative. Ensuite nous avons fait une analyse quantitative afin de voir la répartition des trois polymorphe dans nos échantillons. Pour cela, nous avons procédé par affinement des diffractogrammes obtenus par la méthode Rietveld. Et enfin pour visualiser les morphologies des particules nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage MEB.

Lors de la première étude, l'analyse quantitative a montré que la présence de la vitamine D2 change l'équilibre chimique entre les trois formes allotropiques. Il a été constaté que la présence de cet additif favorise la formation de la calcite et de l'aragonite. Nous avons enregistré une augmentation considérable de la fraction volumique de ce dernier à $T=50^{\circ}\text{C}$, un polymorphe stable à des températures relativement plus élevées. Par ailleurs, différentes morphologies sont obtenues en variant la concentration et la température. Des particules sphériques, en formes aiguilles et choux fleurs entre autres ont été observés. Un mécanisme est proposé pour expliquer à la fois la stabilisation de l'aragonite et la restriction de leurs croissances de ses cristallites par l'interaction entre les ions de calcium de l'additif et son adsorption qui inhibe sa transformation en calcite.

Concernant la deuxième étude, les résultats ont montré que la présence du champ magnétique perturbe la précipitation du carbonate de calcium. Les images MEB ont révélé que la présence du champ influence la morphologie des particules de la calcite. La destruction des rhomboèdres qui la constituent est clairement visible à $T=25$ et 50°C , ainsi qu'une

diminution considérable des tailles de ses particules de 7,5 μm à 0,8 μm , et à 0,7 μm à des intensités de champs 0 mT, 50mT et 100 mT, respectivement. Ces résultats sont prometteurs du fait que la morphologie dense de la calcite est à l'origine du problème du dépôt de tartre. La présence d'un champ influence aussi la formation de la vatérite, on a enregistré l'augmentation de sa fraction volumique en détriment de la calcite à $T=25^{\circ}\text{C}$. Les images MEB ont révélé différentes morphologies de celle-ci d'une forme sphérique au pétale de rose très fine.

Les deux études indiquent que l'équilibre chimique des trois polymorphe du carbonate de calcium est sensible à la présence d'agents étrangers et l'environnement de la précipitation. Ces études sont menées dans la démarche de contribuer aux études sur le comportement du carbonate de calcium en présence d'un additif précis, cela va permettre de prédire, de cibler une composition chimique et de morphologies souhaitées pour une application envisagée.

Dans l'avenir, il serait intéressant comme perspectives de faire le suivi de la précipitation par une étude cinétique et par diffraction des rayons X, afin de visualiser la formation et l'évolution du précipité résultant. Il serait aussi judicieux d'essayer d'étudier simultanément la contribution de plusieurs paramètres comme dans le cas du modèle biogénique, et envisager des études par simulation sur les propriétés physiques des composés.

Pour conclure, malgré que les procédés actuels ne peuvent pas encore rivaliser avec la polyvalence de la création naturelle, mais on doit aller dans cette direction. Synthétiser des matériaux performants qui respectent l'environnement est la révolution que l'homme doit mener aujourd'hui. La nature est une bibliothèque à ciel ouvert, apprenons d'elle au lieu de la détruire.

Références bibliographiques

Références

1. Du, H. and E. Amstad, *Water: How does it influence the CaCO₃ formation?* Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59**(5): p. 1798-1816.
2. Zhang, A., et coll., *Crystallization of calcium carbonate under the influences of casein and magnesium ions*. RSC advances, 2016. **6**(111): p. 110362-110366.
3. Du, H., U. Steiner, and E. Amstad, *Nacre-inspired Hard and Tough Materials*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2019. **73**(1): p. 29-34.
4. Boyjoo, Y., V.K. Pareek, and J. Liu, *Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(35): p. 14270-14288.
5. Sun, R., et al., *Mesoscale Transformation of Amorphous Calcium Carbonate to Porous Vaterite Microparticles with Morphology Control*. Crystal growth & design, 2019. **19**(9): p. 5075-5087.
6. Chibowski, E., A. Szczes, and L. Holysz, *Influence of sodium dodecyl sulfate and static magnetic field on the properties of freshly precipitated calcium carbonate*. Langmuir, 2005. **21**(18): p. 8114-8122.
7. Mann, S., *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Vol. 5. 2001: Oxford University Press on Demand.
8. Lowenstam, H.A. and S. Weiner, *On biomineralization* 1989: Oxford University Press on Demand.
9. Erdogan, N. and H.A. Eken, *Precipitated calcium carbonate production, synthesis and properties*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017. **53**.
10. Nash, D. and S. McLaren, *Geochemical Sediments & Landscape*.
11. Jacob, D., et al., *Planktic foraminifera form their shells via metastable carbonate phases*. Nature communications, 2017. **8**(1): p. 1-9.
12. Peh, E., et al., *Composition inversion to form calcium carbonate mixtures*. CrystEngComm, 2017. **19**(26): p. 3573-3583.
13. Salter, M.A., C.T. Perry, and A.M. Smith, *Calcium carbonate production by fish in temperate marine environments*. Limnology and Oceanography, 2019. **64**(6): p. 2755-2770.
14. Sancho-Tomás, M., et coll., *Exploring coral biomineralization in gelling environments by means of a counter diffusion system*. CrystEngComm, 2014. **16**(7): p. 1257-1267.
15. Amsellem, E., et al., *Calcium isotopic evidence for the mantle sources of carbonatites*. Science Advances, 2020. **6**(23): p. eaba3269.
16. Marte, F. and A. Péquignot, *Les amas coquilliers du site Imiwaia I (Canal Beagle, Argentine). Étude des coquilles Mytilus edulis au moyen de la FTIR-ATR*. l'Anthropologie, 2013. **117**(2): p. 135-160.
17. Linzmeier, B.J., et coll., *Calcium isotope evidence for environmental variability before and across the Cretaceous-Paleogene mass extinction*. Geology, 2020. **48**(1): p. 34-38.
18. Kirkham, J., et al., *Physico-chemical properties of crystal surfaces in matrix-mineral interactions during mammalian biomineralisation*. Current opinion in colloid & interface science, 2002. **7**(1-2): p. 124-132.
19. Green, D., et al., *The potential of biomimesis in bone tissue engineering: lessons from the design and synthesis of invertebrate skeletons*. Bone, 2002. **30**(6): p. 810-815.
20. Chemburkar, S.R., et al., *Dealing with the impact of ritonavir polymorphs on the late stages of bulk drug process development*. Organic Process Research & Development, 2000. **4**(5): p. 413-417.
21. Saito, A., et al., *Incorporation of Incompatible Strontium and Barium Ions into Calcite (CaCO₃) through Amorphous Calcium Carbonate*. Minerals, 2020. **10**(3): p. 270.
22. Kato, T., A. Sugawara, and N. Hosoda, *Calcium carbonate-organic hybrid materials*. Advanced Materials, 2002. **14**(12): p. 869-877.

23. Heberling, F., et al., *Reactivity of the calcite–water-interface, from molecular scale processes to geochemical engineering*. Applied geochemistry, 2014. **45**: p. 158-190.
24. Aquilano, D., et al., *Theoretical equilibrium and growth morphology of CaCO₃ polymorphs. I. Aragonite*. Journal of crystal growth, 1997. **182**(1-2): p. 168-184.
25. Fernandez-Martinez, A., H. Lopez-Martinez, and D. Wang, *Structural characteristics and the occurrence of polyamorphism in amorphous calcium carbonate*, in *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth* 2017, Springer. p. 77-92.
26. Belkofsi, R., O. Adjaoud, and I. Belabbas, *Pressure induced phase transitions and elastic properties of CaCO₃ polymorphs: a density functional theory study*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2018. **26**(6): p. 065004.
27. Santos, R.M., P. Ceulemans, and T. Van Gerven, *Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation*. Chemical Engineering Research and Design, 2012. **90**(6): p. 715-725.
28. Boon, M., et al., *Stabilization of Aragonite: Role of Mg²⁺ and Other Impurity Ions*. Crystal growth & design, 2020. **20**(8): p. 5006-5017.
29. Pickard, C.J. and R.J. Needs, *Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures*. Physical Review B, 2015. **91**(10): p. 104101.
30. Konopacka-Łyskawa, D., *Synthesis methods and favorable conditions for spherical vaterite precipitation: a review*. Crystals, 2019. **9**(4): p. 223.
31. Nehrke, G., et al., *Coexistence of three calcium carbonate polymorphs in the shell of the Antarctic clam *Laternula elliptica**. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2012. **13**(5).
32. Kabalah-Amitai, L., et al., *Unique crystallographic pattern in the macro to atomic structure of *Herdmania momus* vateritic spicules*. Journal of Structural Biology, 2013. **183**(2): p. 191-198.
33. Demichelis, R., et coll., *The multiple structures of vaterite*. Crystal growth & design, 2013. **13**(6): p. 2247-2251.
34. Kamhi, S.R., *On the structure of vaterite CaCO₃*. Acta Crystallographica, 1963. **16**(8): p. 770-772.
35. Steciuk, G., et al., *Stacking sequence variations in vaterite resolved by precession electron diffraction tomography using a unified superspace model*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 1-12.
36. Christy, A.G., *A review of the structures of vaterite: the impossible, the possible, and the likely*. Crystal growth & design, 2017. **17**(6): p. 3567-3578.
37. Kellermeier, M., et al., *The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: an on-line energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) study*. Nanoscale, 2013. **5**(15): p. 7054-7065.
38. Tran, H.V., et al., *Facile surface modification of nanoprecipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **366**(1-3): p. 95-103.
39. Le Coarer, J., *Chimie, le minimum à savoir (Nelle édition)* 2012: Edp Sciences.
40. Clarkson, J.R., T.J. Price, and C.J. Adams, *Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992. **88**(2): p. 243-249.
41. Plummer, L.N. and E. Busenberg, *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O*. Geochimica et cosmochimica acta, 1982. **46**(6): p. 1011-1040.
42. Nancollas, G.H. and K. Sawada, *Formation of scales of calcium carbonate polymorphs: the influence of magnesium ion and inhibitors*. Journal of Petroleum Technology, 1982. **34**(03): p. 645-652.
43. Li, L., et al., *Microfluidic control of nucleation and growth of CaCO₃*. Crystal growth & design, 2018. **18**(8): p. 4528-4535.
44. Rodriguez-Blanco, J.D., S. Shaw, and L.G. Benning, *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite*. Nanoscale, 2011. **3**(1): p. 265-271.
45. Oswald, W., *Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper*. Z. Phys. Chem, 1897. **22**: p. 289-330.

46. Trushina, D.B., et al., *CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **45**: p. 644-658.
47. Gomez-Morales, J., J. Torrent-Burgues, and R. Rodriguez-Clemente, *Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions*. Journal of crystal growth, 1996. **169**(2): p. 331-338.
48. Gómez-Morales, J., et al., *Precipitation of calcium carbonate from solutions with varying Ca²⁺ carbonate ratios*. Journal of crystal growth, 1996. **166**(1-4): p. 1020-1026.
49. Threlfall, T., *Crystallisation of polymorphs: thermodynamic insight into the role of solvent*. Organic Process Research & Development, 2000. **4**(5): p. 384-390.
50. Borah, B.M., S.K. Dey, and G. Das, *Crystal to calcite: fabrication of pure calcium carbonate polymorph in the solid state*. Crystal growth & design, 2011. **11**(7): p. 2773-2779.
51. Dickinson, S.R. and K. McGrath, *Switching between kinetic and thermodynamic control: calcium carbonate growth in the presence of a simple alcohol*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(4): p. 928-933.
52. Ma, Y., Y. Gao, and Q. Feng, *Effects of pH and temperature on CaCO₃ crystallization in aqueous solution with water soluble matrix of pearls*. Journal of crystal growth, 2010. **312**(21): p. 3165-3170.
53. Watanabe, H., et al., *Effect of initial pH on formation of hollow calcium carbonate particles by continuous CO₂ gas bubbling into CaCl₂ aqueous solution*. Advanced Powder Technology, 2009. **20**(1): p. 89-93.
54. Williams, J. and T. Allen, *Handbook of powder technology*, in *Handbook of Powder Technology* 1990, Elsevier. p. ii.
55. Kashchiev, D., *Nucleation* 2000: Elsevier.
56. Gebauer, D., et al., *Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(7): p. 2348-2371.
57. Zou, Z., et coll., *On the phase diagram of calcium carbonate solutions*. Advanced Materials Interfaces, 2017. **4**(1): p. 1600076.
58. Evans, J.S., *Polymorphs, proteins, and nucleation theory: a critical analysis*. Minerals, 2017. **7**(4): p. 62.
59. Nikolajsen, L.V., *Heterogeneous Nucleation of Calcium Carbonate: Effects of Substrate Chemistry*. UCPH NanoScience-a student research journal. **1**.
60. Nancollas, G.H., *Biological mineralization and demineralization: report of the Dahlem Workshop on Biological Mineralization and Demineralization, Berlin 1981, October 18-23*. Vol. 23. 1982: Springer.
61. Van Driessche, A.E., et al., *New perspectives on mineral nucleation and growth: From solution precursors to solid materials* 2016: Springer.
62. Gebauer, D., et al., *On classical and non-classical views on nucleation*. American Journal of Science, 2018. **318**(9): p. 969-988.
63. Nielsen, M.H., S. Aloni, and J.J. De Yoreo, *In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways*. Science, 2014. **345**(6201): p. 1158-1162.
64. Rieger, J., et al., *Precursor structures in the crystallization/precipitation processes of CaCO₃ and control of particle formation by polyelectrolytes*. Faraday discussions, 2007. **136**: p. 265-277.
65. Pouget, E.M., et al., *The initial stages of template-controlled CaCO₃ formation revealed by cryo-TEM*. Science, 2009. **323**(5920): p. 1455-1458.
66. Raiteri, P. and J.D. Gale, *Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(49): p. 17623-17634.
67. Bruno, M., *A two-step nucleation model based on diffuse interface theory (DIT) to explain the non-classical view of calcium carbonate polymorph formation*. CrystEngComm, 2019. **21**(33): p. 4918-4924.
68. Avaro, J.T., et al., *Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters Define Liquid-Liquid Phase Separation*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59**(15): p. 6155-6159.
69. Hartman, P. and W. Perdok, *On the relations between structure and morphology of crystals*. I. Acta Crystallographica, 1955. **8**(1): p. 49-52.
70. Villain, J. and A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*. 1995.

71. Andrieu, S. and P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes* 2012: EDP Sciences.
72. Bischoff, J.L., *Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis*. Journal of Geophysical Research, 1968. **73**(10): p. 3315-3322.
73. Waly, T., et al., *The role of inorganic ions in the calcium carbonate scaling of seawater reverse osmosis systems*. Desalination, 2012. **284**: p. 279-287.
74. Weissbuch, I., et al., *Understanding and control of nucleation, growth, habit, dissolution and structure of two-and three-dimensional crystals using tailor-made auxiliaries*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1995. **51**(2): p. 115-148.
75. Ouhenia, S., et al., *Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid*. Journal of crystal growth, 2008. **310**(11): p. 2832-2841.
76. Meldrum, F.C. and H. Cölfen, *Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems*. Chemical reviews, 2008. **108**(11): p. 4332-4432.
77. Luo, Y. and L. Sonnenberg, *Novel method for generation of additive free high-energy crystal faces and their reconstruction in solution*. Crystal Growth and Design, 2008. **8**(7): p. 2049-2051.
78. de Leeuw, N.H. and S.C. Parker, *Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(16): p. 2914-2922.
79. Sekkal, W. and A. Zaoui, *Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs*. Scientific Reports, 2013. **3**: p. 1587.
80. Kickelbick, G., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications* 2007: John Wiley & Sons.
81. Sengupta Ghatak, A., et al., *Peptide induced crystallization of calcium carbonate on wrinkle patterned substrate: implications for chitin formation in molluscs*. International journal of molecular sciences, 2013. **14**(6): p. 11842-11860.
82. Boufala, K., et al., *Microstructure analysis and mechanical properties by instrumented indentation of Charonia Lampas Lampas shell*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2019. **89**: p. 114-121.
83. Basso, D., *Carbonate production by calcareous red algae and global change*. Geodiversitas, 2012. **34**(1): p. 13-33.
84. Achal, V., et al., *Biomineralization for sustainable construction—A review of processes and applications*. Earth-science reviews, 2015. **148**: p. 1-17.
85. Falini, G., S. Fermani, and S. Goffredo. *Coral biomineralization: A focus on intra-skeletal organic matrix and calcification*. in *Seminars in cell & developmental biology*. 2015. Elsevier.
86. Liang, A., et al., *CaCO₃ biomineralization on cyanobacterial surfaces: Insights from experiments with three Synechococcus strains*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. **111**: p. 600-608.
87. Rahman, M.A. and J. Halfar, *First evidence of chitin in calcified coralline algae: new insights into the calcification process of Clathromorphum compactum*. Scientific Reports, 2014. **4**: p. 6162.
88. Song, R.-Q. and H. Cölfen, *Additive controlled crystallization*. CrystEngComm, 2011. **13**(5): p. 1249-1276.
89. Deng, H., et al., *Combined effect of ion concentration and functional groups on surface chemistry modulated CaCO₃ crystallization*. CrystEngComm, 2012. **14**(20): p. 6647-6653.
90. 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.
91. Mihai, M., et al., *Design of high sorbent pectin/CaCO₃ composites tuned by pectin characteristics and carbonate source*. Materials & Design, 2015. **86**: p. 388-396.
92. Reddy, M.M. and A.R. Hoch, *Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids*. Journal of colloid and interface science, 2001. **235**(2): p. 365-370.
93. Zhu, W., et al., *Biomimetic mineralization of calcium carbonate mediated by a polypeptide-based copolymer*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(6): p. 841-849.
94. Zapata, P.A., et al., *Effect of CaCO₃ nanoparticles on the mechanical and photo-degradation properties of LDPE*. Molecules, 2019. **24**(1): p. 126.

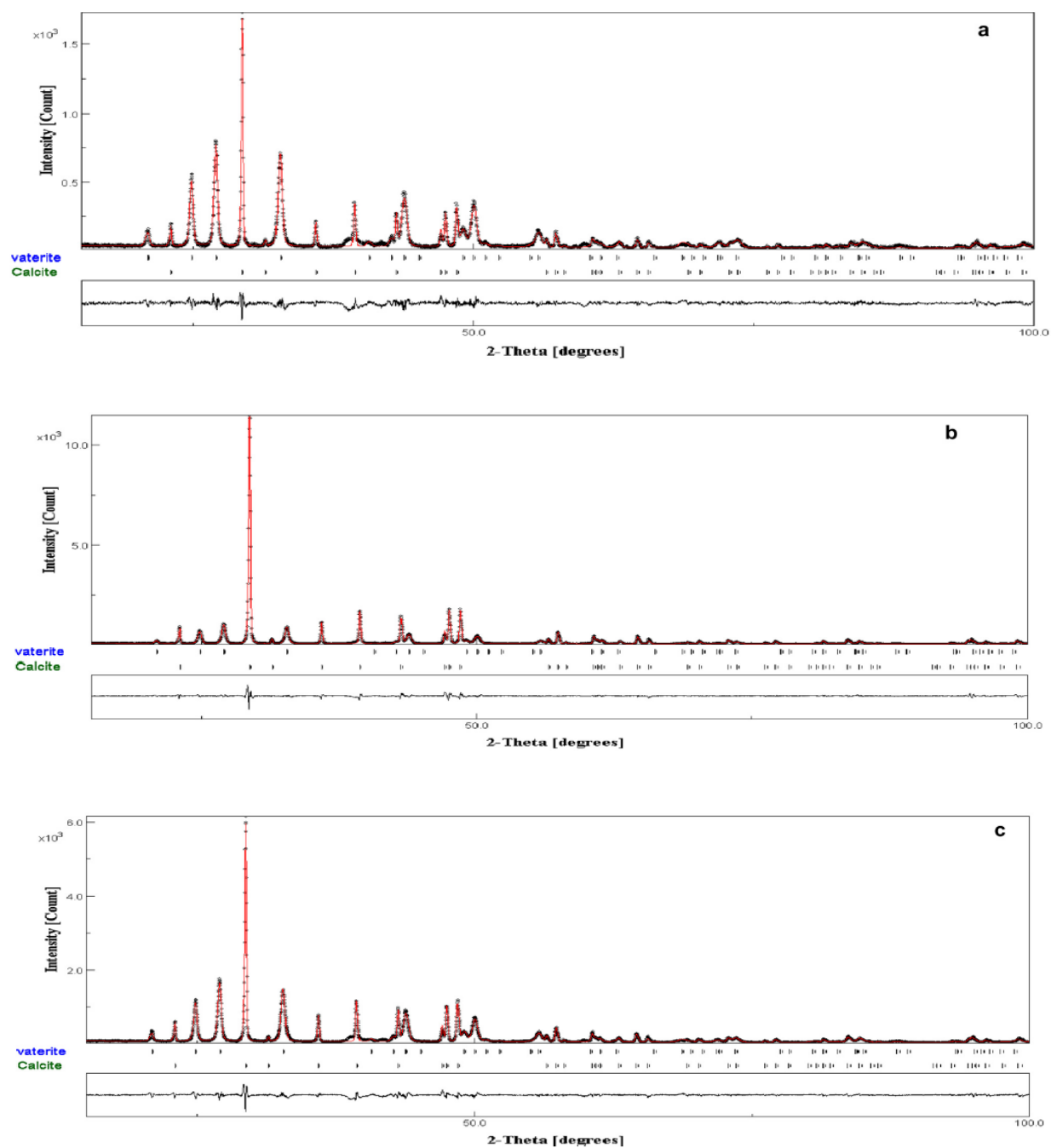
95. Huang, L., et al., *The preparation of CaCO₃/wood composites using a chemical precipitation method and its flame-retardant and mechanically beneficial properties*. BioResources, 2018. **13**(3): p. 6694-6706.
96. Yu, H.-D., et al., *Bioinspired fabrication of 3D hierarchical porous nanomicrostructures of calcium carbonate for bone regeneration*. Chemical communications, 2010. **46**(35): p. 6578-6580.
97. Tang, J., et al., *Properties of vaterite-containing tricalcium silicate composited graphene oxide for biomaterials*. Biomedical Materials, 2019. **14**(4): p. 045004.
98. ROUESSAC, F. and A. ROUESSAC, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} édition, 1997, DUNOD.
99. Poilblanc, R., *Spectroscopies infrarouge et Raman*. 2006.
100. Vierende, R. and R. Brunel, *Spectre de réflexion infrarouge de minéraux monocristallins ou en poudre III: Carbonates*. Bulletin de Minéralogie, 1973. **96**(1): p. 55-62.
101. Chen, J. and L. Xiang, *Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures*. Powder Technology, 2009. **189**(1): p. 64-69.
102. Ma, Y. and Q. Feng, *Alginate hydrogel-mediated crystallization of calcium carbonate*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(5): p. 1008-1015.
103. Tseng, Y.-H., et al., *CaCO₃ nanostructured crystals induced by nacreous organic extracts*. CrystEngComm, 2014. **16**(4): p. 561-569.
104. Zhao, L. and J. Wang, *Biomimetic synthesis of hollow microspheres of calcium carbonate crystals in the presence of polymer and surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **393**: p. 139-143.
105. 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.
106. Brisset, F., *Microscopie électronique à balayage et microanalyses* 2012: EDP sciences.
107. Martin, J.-L. and A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*. Vol. 2. 1998: PPUR presses polytechniques.
108. Ouahes, R., *JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9. Clay Minerals, 1990. **25**(2): p. 245-245.
109. Atkins, P.W., *Éléments de chimie physique* 1998: De Boeck Supérieur.
110. Kittel, C., P. McEuen, and J. Dion, *Physique de l'état solide: cours et problèmes* 2007: Dunod.
111. Guymont, M., *Structure de la matière: atomes, liaisons chimiques et cristallographie* 2003: Belin.
112. Rousseau, J.-J. and A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* 2007: Dunod Paris.
113. Guinebreière, R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins* 2002: Hermès.
114. Gravereau, P., *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 2011.
115. Smart, L., *Introduction à la chimie du solide*. 1997.
116. Pecharsky, V. and P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials* 2008: Springer Science & Business Media.
117. Rietveld, H., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**(1): p. 151-152.
118. Song, X., et al., *Recent advances of shell matrix proteins and cellular orchestration in marine molluscan shell biomineralization*. Frontiers in Marine Science, 2019. **6**: p. 41.
119. Yang, D., et al., *A basic protein, N25, from a mollusk modifies calcium carbonate morphology and shell biomineralization*. Journal of Biological Chemistry, 2019. **294**(21): p. 8371-8383.
120. Jin, C., et al., *Hichin, a chitin binding protein is essential for the self-assembly of organic frameworks and calcium carbonate during shell formation*. International journal of biological macromolecules, 2019. **135**: p. 745-751.
121. Pan, C., et al., *A novel acidic matrix protein, PfN44, stabilizes magnesium calcite to inhibit the crystallization of aragonite*. Journal of Biological Chemistry, 2014. **289**(5): p. 2776-2787.
122. Roque, J., et al., *Crystal size distributions of induced calcium carbonate crystals in polyaspartic acid and Mytilus edulis acidic organic proteins aqueous solutions*. Journal of crystal growth, 2004. **262**(1-4): p. 543-553.

123. Gbenebor, O., et al., *Role of CaCO₃ in the physicochemical properties of crustacean-sourced structural polysaccharides*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **184**: p. 203-209.
124. Arias, J.L. and M.a.S. Fernández, *Polysaccharides and proteoglycans in calcium carbonate-based biomineralization*. Chemical reviews, 2008. **108**(11): p. 4475-4482.
125. Henriksen, K., et al., *Tailoring calcite: Nanoscale AFM of coccolith biocrystals*. American Mineralogist, 2003. **88**(11-12): p. 2040-2044.
126. Yang, M., S.S. Stipp, and J. Harding, *Biological control on calcite crystallization by polysaccharides*. Crystal Growth and Design, 2008. **8**(11): p. 4066-4074.
127. Saharay, M. and R.J. Kirkpatrick, *Ab initio and metadynamics studies on the role of essential functional groups in biomineralization of calcium carbonate and environmental situations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(48): p. 26843-26854.
128. Sand, K., et al., *Binding of ethanol on calcite: The role of the OH bond and its relevance to biomineralization*. Langmuir, 2010. **26**(19): p. 15239-15247.
129. Liu, Q., et al., *Controlled crystallization of lamellar calcium carbonate crystals induced by solution of sticky rice polysaccharide (from Oryza sativa)*. CrystEngComm, 2014. **16**(48): p. 11042-11049.
130. Dickinson, S.R. and K. McGrath, *Aqueous precipitation of calcium carbonate modified by hydroxyl-containing compounds*. Crystal growth & design, 2004. **4**(6): p. 1411-1418.
131. Kim, Y.-Y., et al., *Hydroxyl-rich macromolecules enable the bio-inspired synthesis of single crystal nanocomposites*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 1-15.
132. Westin, K.-J. and Å.C. Rasmuson, *Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid*. Journal of colloid and interface science, 2005. **282**(2): p. 359-369.
133. Okhrimenko, D., et al., *Energies of the adsorption of functional groups to calcium carbonate polymorphs: the importance of– OH and– COOH groups*. Langmuir, 2013. **29**(35): p. 11062-11073.
134. Cooke, D.J., et al., *Interaction of ethanol and water with the {1014} surface of calcite*. Langmuir, 2010. **26**(18): p. 14520-14529.
135. Wang, J., et al., *The preparation of calcium carbonate with different morphologies under the effect of alkanolamide 6502*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **588**: p. 124392.
136. Lee, J.R., et al., *Structural development of mercaptophenol self-assembled monolayers and the overlying mineral phase during templated CaCO₃ crystallization from a transient amorphous film*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(34): p. 10370-10381.
137. Konopacka-Łyskawa, D., B. Kościelska, and J. Karczewski, *Effect of some organic solvent–water mixtures composition on precipitated calcium carbonate in carbonation process*. Journal of crystal growth, 2015. **418**: p. 25-31.
138. Colombo-Pallotta, M., A. Rodríguez-Román, and R. Iglesias-Prieto, *Calcification in bleached and unbleached Montastraea faveolata: evaluating the role of oxygen and glycerol*. Coral Reefs, 2010. **29**(4): p. 899-907.
139. Ataman, E., et coll., *Functional group adsorption on calcite: II. Nitrogen and sulfur containing organic molecules*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(30): p. 16597-16607.
140. Kim, S., M.C. Marciano, and U. Becker, *Mechanistic study of wettability changes on calcite by molecules containing a polar hydroxyl functional group and nonpolar benzene rings*. Langmuir, 2019. **35**(7): p. 2527-2537.
141. Chun, B.J., et al., *Adsorption of carboxylate on calcium carbonate (101⁻4) surface: Molecular simulation approach*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **474**: p. 9-17.
142. Fathi, A., et al., *Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate*. Water Research, 2006. **40**(10): p. 1941-1950.
143. Kobe, S., et al., *The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2001. **236**(1-2): p. 71-76.

144. Gryta, M., *The influence of magnetic water treatment on CaCO₃ scale formation in membrane distillation process*. Separation and purification technology, 2011. **80**(2): p. 293-299.
145. Tai, C.Y., et al., *Magnetic effects on crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment*. Journal of crystal growth, 2008. **310**(15): p. 3690-3697.
146. Szkatula, A., M. Balanda, and M. Kopeć, *Magnetic treatment of industrial water. Silica activation*. The European Physical Journal-Applied Physics, 2002. **18**(1): p. 41-49.
147. Alabi, A., et al., *Advances in anti-scale magnetic water treatment*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2015. **1**(4): p. 408-425.
148. Lipus, L. and D. Dobersek, *Influence of magnetic field on the aragonite precipitation*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(7): p. 2089-2095.
149. Higashitani, K., et al., *Effects of a magnetic field on the formation of CaCO₃ particles*. Journal of colloid and interface science, 1993. **156**(1): p. 90-95.
150. Barrett, R.A. and S.A. Parsons, *The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation*. Water Research, 1998. **32**(3): p. 609-612.
151. Hołysz, L., M. Chibowski, and E. Chibowski, *Time-dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **208**(1-3): p. 231-240.
152. Gabrielli, C., et coll., *Magnetic water treatment for scale prevention*. Water Research, 2001. **35**(13): p. 3249-3259.
153. Knez, S. and C. Pohar, *The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO₃ precipitated from carbonized aqueous solutions*. Journal of colloid and interface science, 2005. **281**(2): p. 377-388.
154. Szcześ, A., et al., *Effects of static magnetic field on water at kinetic condition*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011. **50**(1): p. 124-127.
155. Chibowski, E., L. Hołysz, and A. Szcześ, *Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces*. Water Research, 2003. **37**(19): p. 4685-4692.
156. Coey, J. and S. Cass, *Magnetic water treatment*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2000. **209**(1-3): p. 71-74.
157. Gránásy, L., et al., *Phase field theory of crystal nucleation and polycrystalline growth: A review*. Journal of materials research, 2006. **21**(2): p. 309-319.
158. Andreassen, J.-P., *Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite—nano-aggregation or crystal growth?* Journal of crystal growth, 2005. **274**(1-2): p. 256-264.
159. Gránásy, L., et al., *Growth and form of spherulites*. Physical Review E, 2005. **72**(1): p. 011605.
160. Qi, J.Q., et al., *Electric Field-Controlled Crystallizing CaCO₃ Nanostructures from Solution*. Nanoscale research letters, 2016. **11**(1): p. 120.
161. Sand, K.K., et al., *Crystallization of CaCO₃ in water–alcohol mixtures: spherulitic growth, polymorph stabilization, and morphology change*. Crystal growth & design, 2011. **12**(2): p. 842-853.
162. Ojaniemi, U., et al., *Wall function model for particulate fouling applying XDLVO theory*. Chemical Engineering Science, 2012. **84**: p. 57-69.
163. Zeta-Meter, I., *Zeta-potential: A complete course in 5 minutes*. Zeta-Meter Inc, 1997: p. 1-8.
164. Moulin, P. and H. Roques, *Zeta potential measurement of calcium carbonate*. Journal of colloid and interface science, 2003. **261**(1): p. 115-126.

Annexe

Annexe 1: Les spectres observés et affinés, avec les courbes différences, des analyses quantitatives par Rietveld : (a) 25 °C sans additif; (b) 25 °C /0.1g/L D2; (c) 25 °C /0.2g/L D2 (d) 50°C sans additif; (e) 50°C/ 0.1g/L D2; (f) 50°C/0.2g/L D2;(g) 80°C sans additif ; (h) 80°C/0.1g/L D2;(i) 80°/0.2g/L D2



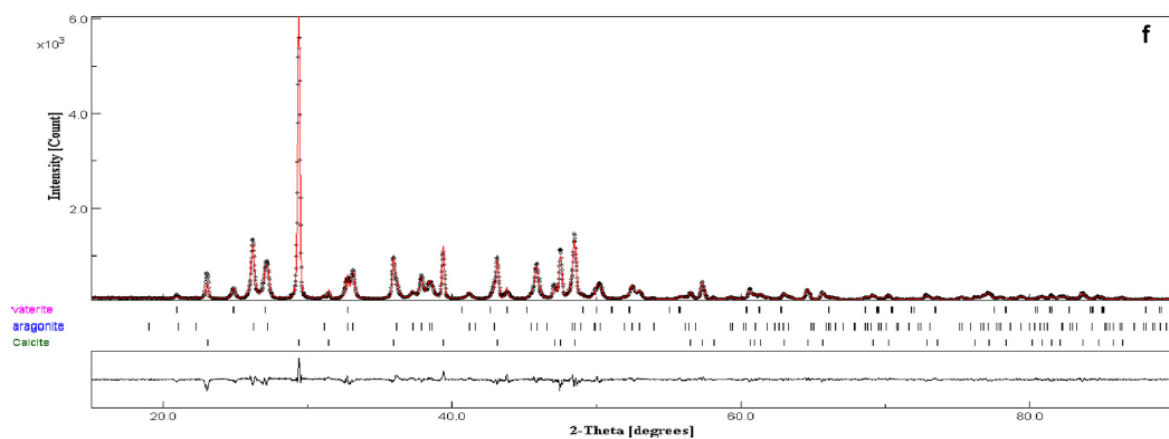
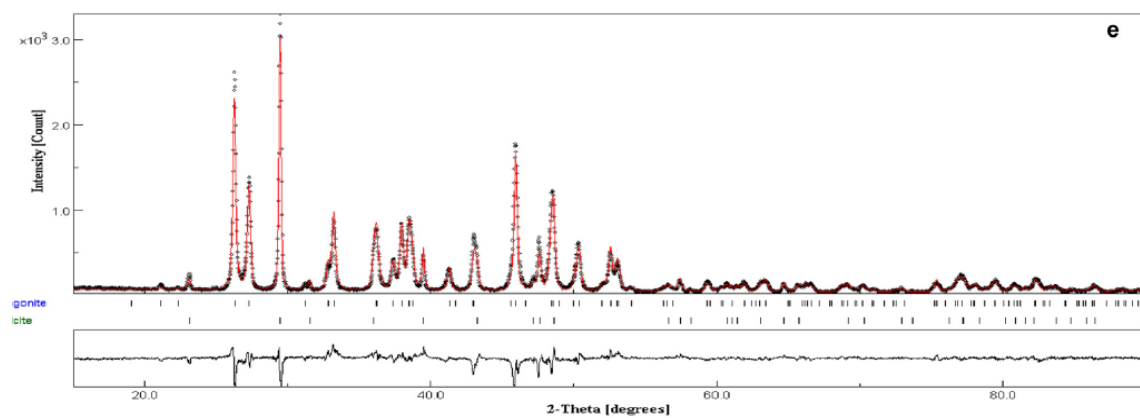
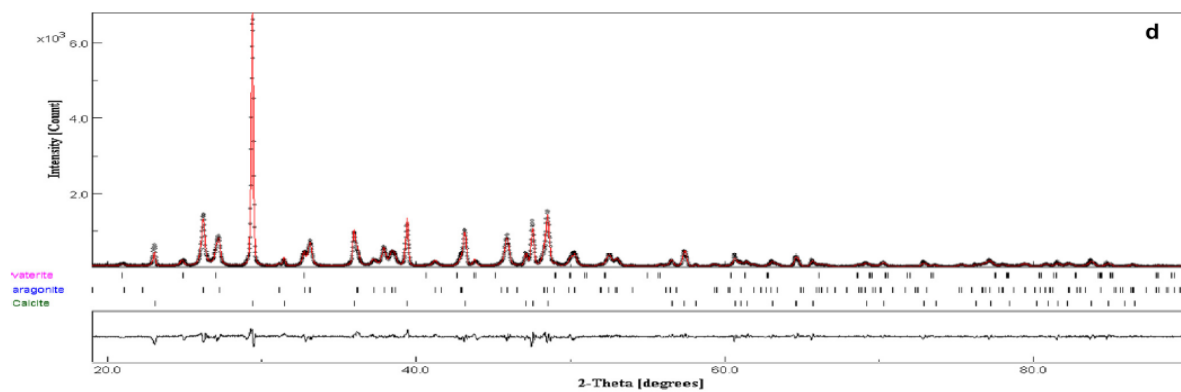
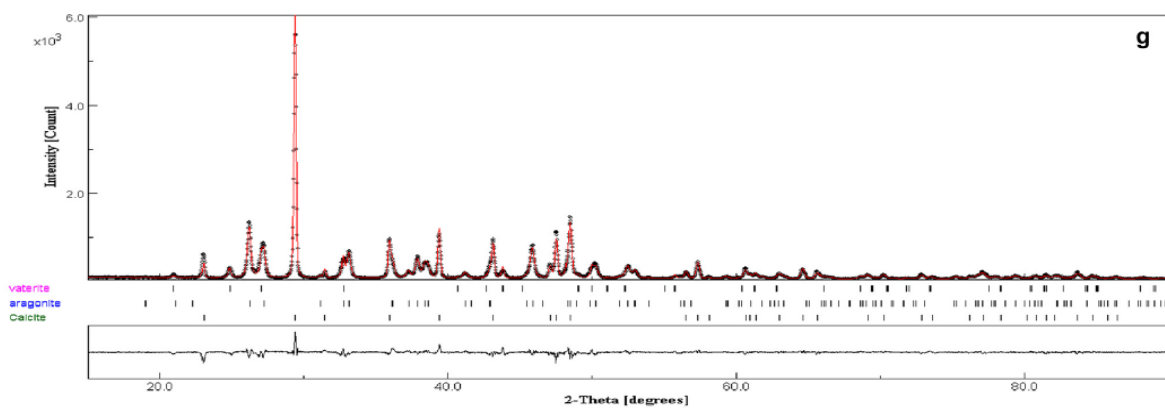
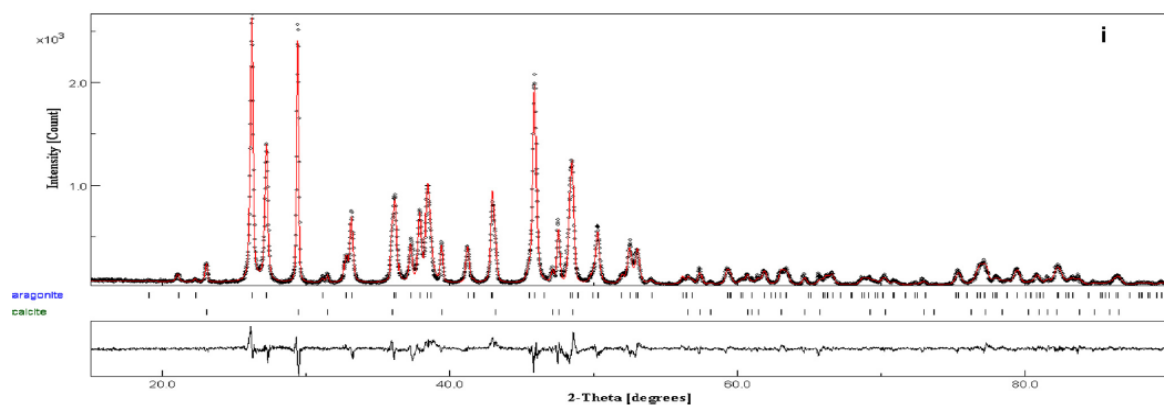
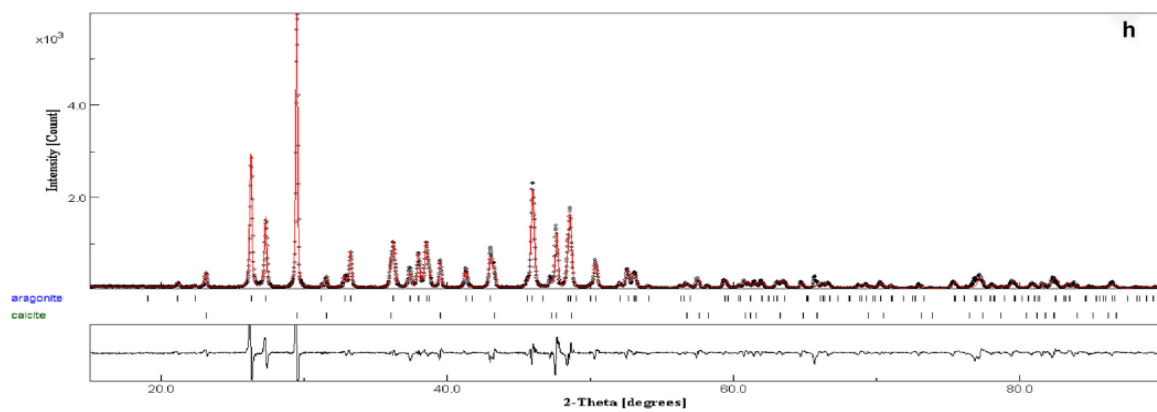


Fig. 2 (continued)



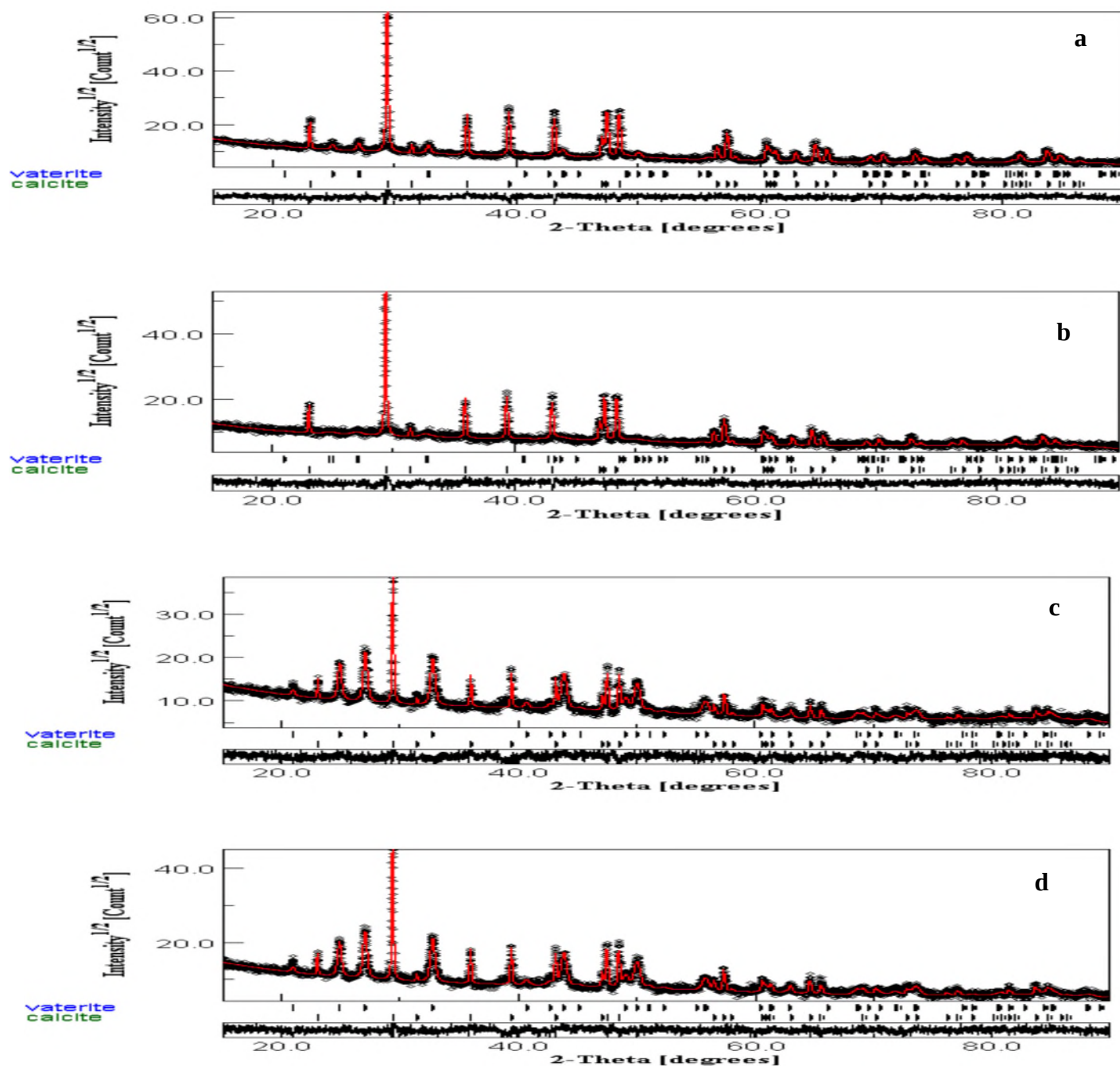


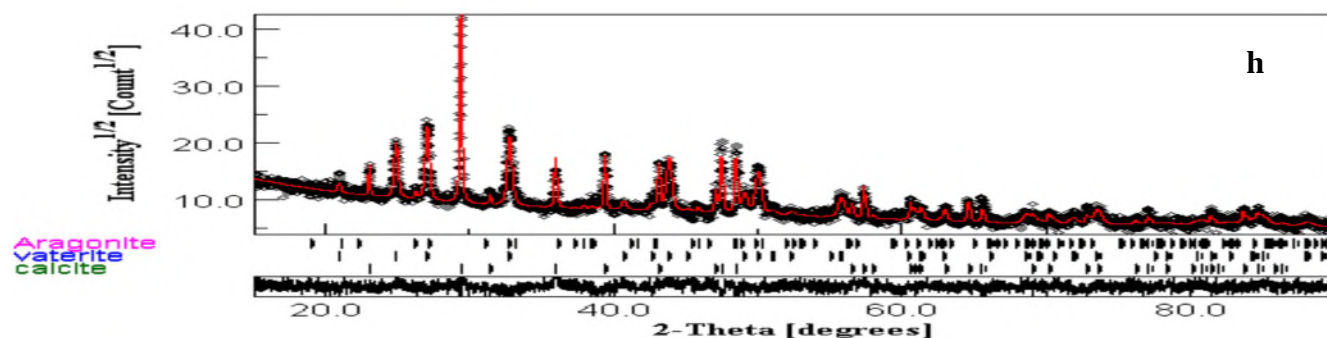
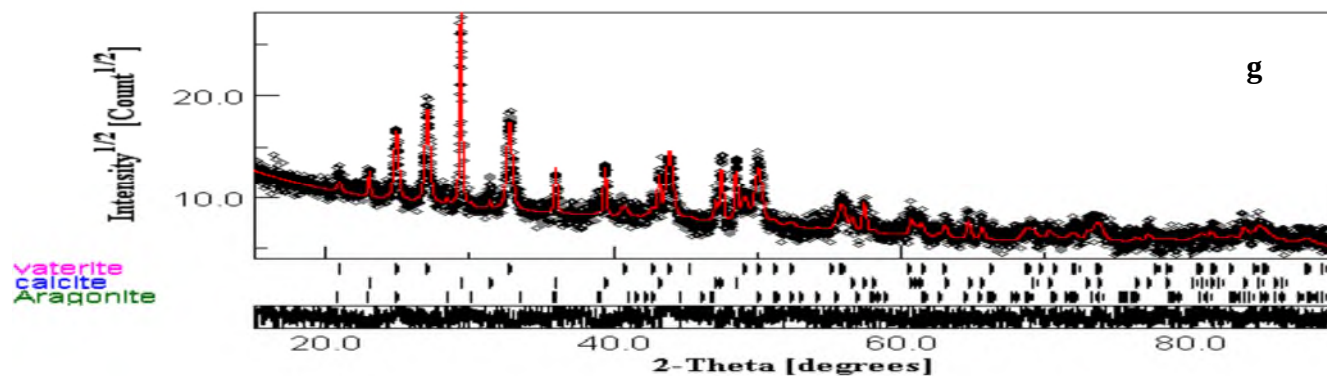
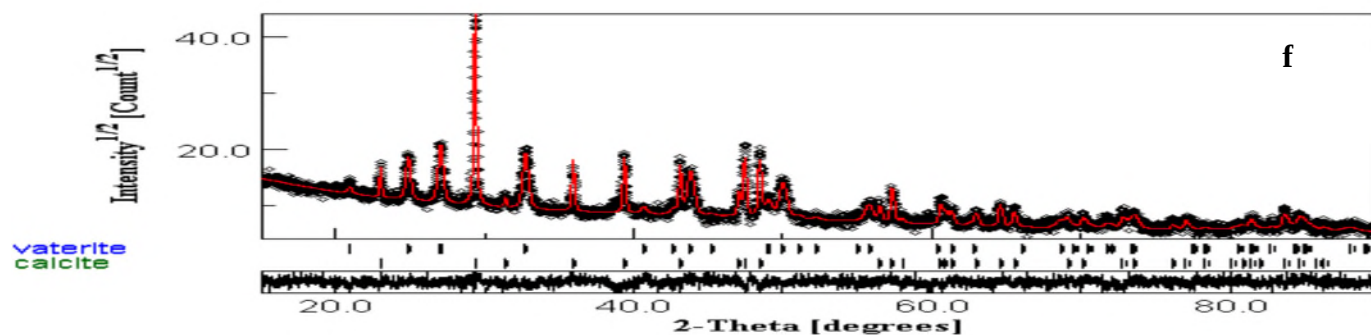
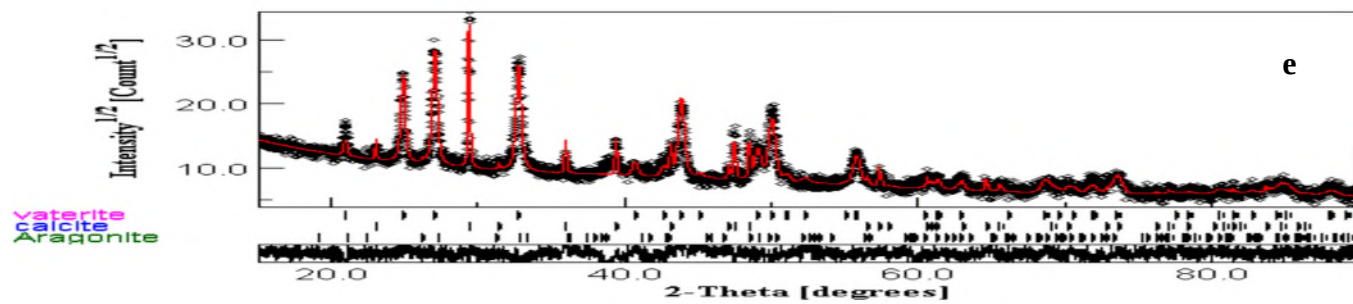
Annexe2 : Paramètres affinés obtenus par raffinement Rietveld et analyse quantitative de phase à l'aide de MAUD .

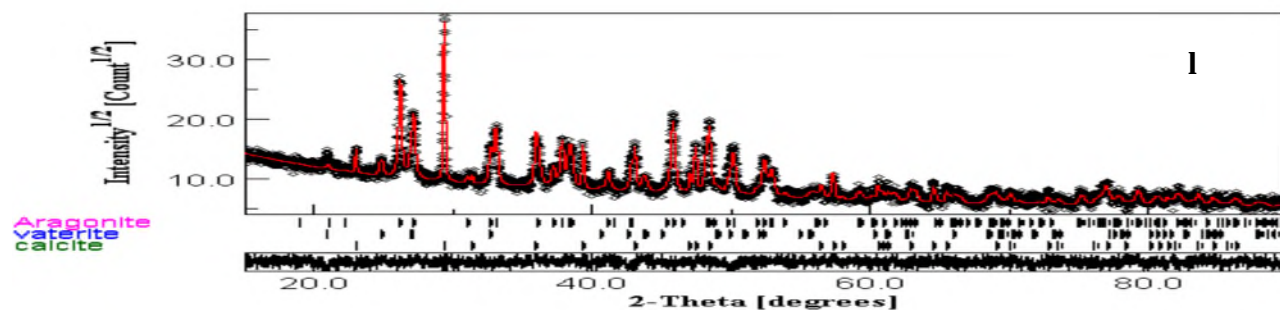
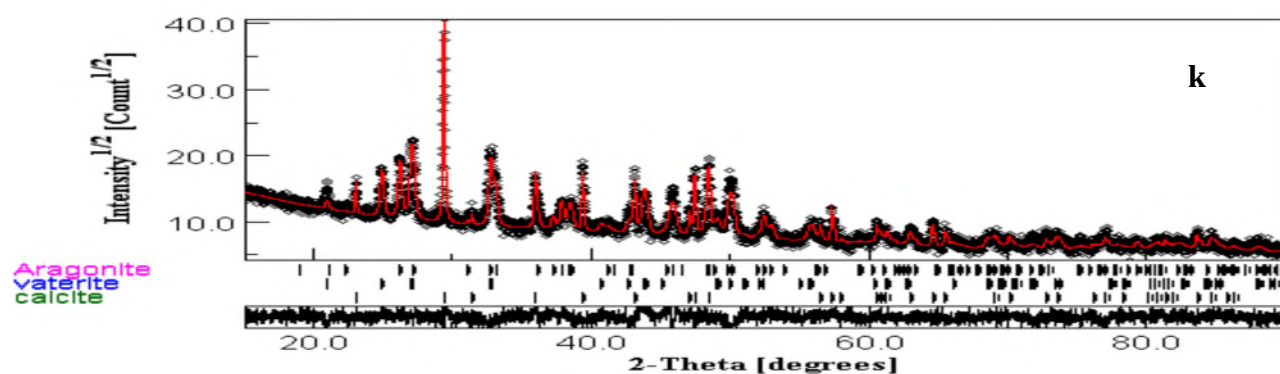
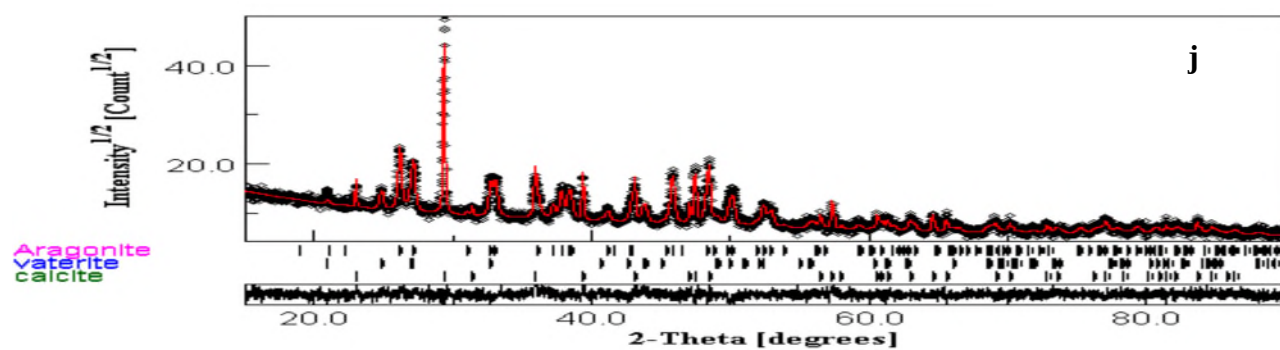
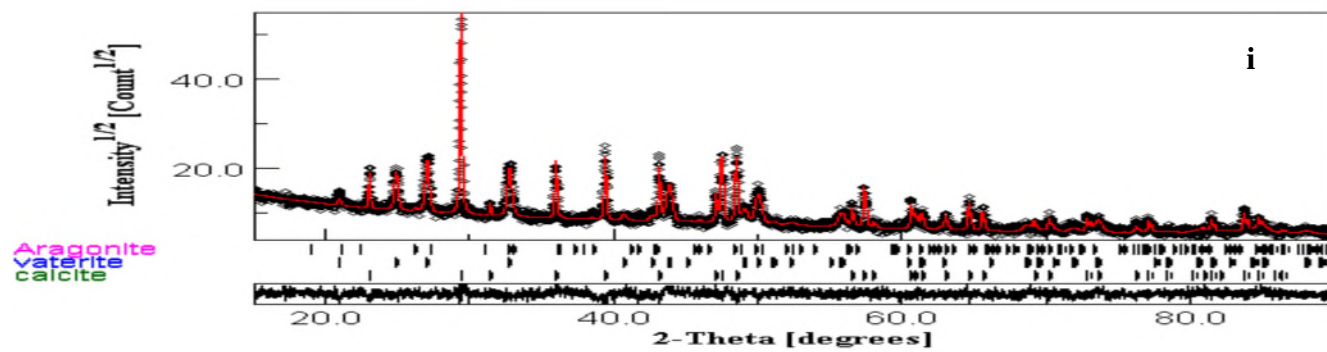
	Phase	a (Å)	b(Å)	C(Å)	Fraction volumique%	La taille des cristallite (Å)	Rb(%), Rwp (%), Rexp (%)
T=25°C Sans additif	Calcite	4.9875(3)		17.041(1)	32.1(3)	1758 (49)	9.9, 12.9 9.8
	Vaterite	8.4614(8)	7.149(1)	4.1214(9)	67.4(6)	569 (13)	
T=25°C / 0.1g/l de D2	Calcite	5.01213(7)		17.0959(4)	70.2(6)	2029(35)	9.2, 12.8, 7.5
	Vaterite	8.4994(8)	7.17685(3)	4.1440(3)	29.7(9)	570(8)	
T=25°C / 0.2g/l de D2.	Calcite	4.9905(1)		17.0477(8)	45..(3)	1977(37)	12.3, 7.9, 7.1
	Vaterite	8.4614(6)	7.1673(7)	4.1150 (4)	54.7 (9)	569 (10)	
T=50°C Sans additif	Calcite	4.98938(9)		17.0418(4)	46.6 (9)	2062(39)	11, 8.2, 8.1
	Vaterite	8.473(2)	7.163(1)	4.126(3)	8.0 (9)	569 (9)	
	Aragonite	4.9538(3)	7.9743(6)	5.7404 (3)	45.4(9)	568(7)	
T=50°C / 0.1g/l de D2		4.9814(3)		17.015(1)	17 (2)	1261(24)	11.9, 10.2, 7.3
	Calcite						
	Vaterite						
T=50°C / 0.2g/l de D2	Aragonite	4.9487(2) 619(1) T=	7.9517(4)	5.7306(3)	83.1(6)	619(1)	12.1, 8.99, 8.2
	Calcite	5.0379 (1)		17.2128(6)	44 (3)	1775(42)	
	Vaterite	8.545(4)	7.235(1)	4.151(5)	9.6(1)	561(8)	
T=80°C Sans additif	Aragonite	5.0016(3)	8.0560(7)	5.7965(1)	46.6 (6)	652(30)	12.2, 10.4, 7.9
	Calcite	4.9823(5)		17.0412(7)	14(2)	2067(137)	
	Aragonite	4.9539(1)	7.9617(3)	5.7409(3)	86.2 (5)	1072(1)	
T=80°C / 0.1g/l de D2	Calcite	4.9727(3)		17.0109(9)	33(3)	1735(22)	12.8, 10.9, 8.4
	Aragonite	4.9480(2)	7.9447 (5)	5.7256(3)	67.1 (8)	899(7)	
	Calcite	4.9943(1)		17.0583(6)	20(2)	1737(40)	

T=80°C / 0.2g/l de D2	Aragonite	4.9610(1)	7.9725(3)	5.7464(2)	80(1)	716(2)	8.5
-----------------------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-------	--------	-----

Annexe 3: Les spectres observés et affinés, avec les courbes différences, des analyses quantitatives par Rietveld : (a) 25 °C sans MF; (b) 25 °C /50mT; (c) 25 °C /100mT (d) 25°C/175mT; (e) 50°C sans MF; (f) 50°C/50mT ;(g) 50°C/100mT ; (h) 50°C/175mT;(i) 80°C sans MF;(j) 80°C/50mT;(K) 80°C/100mT ;(l) 80°C/175mT.







Annexe 4 : Paramètres affinés obtenus par raffinement Rietveld et analyse quantitative de phase à l'aide de MAUD.

Champ magnétique	Phase	a (Å)	b(Å)	C(Å)	fraction%	Tailles des cristallites(Å)	Rb(%),Rwp (%), Rexp (%)
T=25°C SAMF	Calcite	4.9953(1)		17.084(8)	90(1)	2315 (59)	10.2 11.6 10.4
	Vaterite	8.469(3)	7.168(4)	4.119(3)	10(1)	335 (23)	
T=25°C/50mT	Calcite	4.9909(2)		17.073(1)	87(2)	2601 (62)	10.1, 12.8, 10.2
	Vaterite	8.44 (1)	7.19(2)	4.16 (1)	13(1)	90(8)	
T=25°C /100mT	Calcite	4.9904 (2)		17.067(1)	40(2)	2740 (1)	10.7, 12.3, 10..9
	Vaterite	8.474(1)	7.150(2)	4.127 (1)	60(3)	481 (10)	
T=25°C/175mT	Calcite	4.9942 (2)		17.081(1)	45(2)	2841 (12)	10.06, 12.6, 10.3
	Vaterite	8.476(1)	7.155 (2)	4.143 (1)	55(3)	519 (10)	
T=50°C sans	Calcite	4.992(2)		17.073(1)	20.(1)	2933. (18)	10.7, 11.9 10.2
	Vaterite	8.4724 (9)	7.151(1)	4.125 (1)	78(2)	565 (10)	
	Aragonite	4.97 (1)	7.94(3)	5.72(1)	2(1)	1002(1)	
T=50°C/50 mT	Calcite	4.9944(2)		17.081(1)	56(2)	1555 (44)	10.01,11.2,10.4
	Vaterite	8.473 (1)	7.147(2)	4.131 (1)	44(1)	511(19)	
	Aragonite						
T=50°C/100 mT	Calcite	4.9903 (5)		17.071(2)	37(2)	1557(13)	11.07, 12.4, 11.6
	Vaterite	8.471(1)	7.140 (2)	4.127(1)	61(1)	499(19)	
	Aragonite	4.611 (1)	7.142(1)	5.353(1)	2 (1)	1029(1)	
T=50°C/175 mT	Calcite	4.9933(2)		17.034(1)	46 (4)	2254 (77)	10.7, 12.5,10.7
	Vaterite	8.474(1)	7.153(1)	4.126(1)	51(4)	625 (18)	
	Aragonite	4.623 (1)	7.140(1)	5.352(2)	3(1)	1000(10)	
T=80°C sans	Calcite	4.9965(3)		17.099 (1)	47(2)	2291 (11)	12.0,12.6,10.4.
	Vaterite	8.481(1)	7.168 (2)	4.122 (1)	33(2)	586 (29)	
	Aragonite	4.965 (1)	7.990 (3)	5.750 (2)	20(3)	950(30)	
T=80°C/50 mT	Calcite	4.9953 (2)		17.097 (1)	36(2)	2606 (101)	10.7, 12.8 10.2
	Vaterite	8.483 (2)	7.173(2)	4.117(1)	14(1)	594 (49)	
	Aragonite	4.9646 (5)	7.978(1)	5.753 (7)	49(3)	412(10)	

	e						
T=80°C/100 mT	Calcite	4.994(2)		17.082 (1)	34(2)	2463 (111)	10.4, 12.4, 10.3
	Vaterite	8.480(1)	7.165 (1)	4.116 (1)	31(1)	780 (51)	
	Aragonit e	4.9625 (7)	7.972 (1)	5.7487 (8)	35(1)	431(12)	
T=80°C/175 mT	Calcite	4.9963 (3)		17.086 (1)	26(2)	2928 (191)	9.6, 12.5, 10.3
	Vaterite	8.487 (3)	7.181(3)	4.119 (2)	9 (1)	964 (186)	
	Aragonit e	4.9648(4)	7.9817 (7)	5.7534(4)	64(2)	490(15)	

Contributions

Contributions :

Article publié :

Amer, S. Ouhenia, I. Belabbas, D. Chateigner, The effect of ergocalciferol on the precipitation of calcium carbonate, Journal of Crystal Growth (2018),501,49-59.

Article en phase de soumission :

L. Amer, S. Ouhenia, I. Belabbas, D. Chateigner, S.Gascoin. The effect of magnetic field on the precipitation of calcium carbonate.

Conférences :

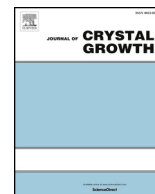
L.Amer,S. Ouhenia, I. Babbas. Effet de l'EDTA sur la précipitation du CaCO_3 . 11ème Congrès Nationale de la Physique et ses Application CNPA, 21-23 Décembre (2014), Blida, Algérie.

L.AMER,S. OUHENIA, I. BELABBAS, D.CHATEIGNE. Effect of glutamic acid on CaCO_3 precipitation. Meeting4th international school on the determination of crystal structure from diffraction data.4-7 April(2017).Tunisie

L.Amer,S. Ouhenia, I. Belabbas.Effect of aspartic acid on CaCO_3 precipitation. 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING (ICCESEN-2017). 4-9octobre(2017).Turquie

L.AMER, S.OUHENIA, I. BELABBAS, D.CHATEIGNE. Effect de la glycine sur la précipitation du CaCO_3 . Le 9 ème congrès national de la société algérienne de chimie (SAC). 8-10 mai (2018) Université de l'USTHB, Algérie.

L.AMER,S. OUHENIA, I. BELABBAS, D.CHATEIGNE Biomineralisation of CaCO_3 : Effect of D2 vitamin .Condensed matter congresses JMC2018. 27-31 Aug(2018) Grenoble. France.



The effect of ergocalciferol on the precipitation of calcium carbonate

Lydia Amer^a, Salim Ouhenia^{a,*}, Imad Belabbas^a, Daniel Chateigner^b

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algeria

^b Normandie Université, Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), IUT Caen, Université de Caen Normandie, 6 bd M. Juin, 14050 Caen, France

ARTICLE INFO

Communicated by S. Veessler

Keywords:

A1. Biomineralisation
B1. Calcium carbonate
A1. Rietveld method
B1. Ergocalciferol

ABSTRACT

We have conducted the first study on the effect of ergocalciferol (vitamin D₂) on the polymorphism of calcium carbonate. CaCO₃ particles are synthesised from aqueous solutions of sodium carbonate and calcium chloride, in the presence of vitamin D₂ with different concentrations, at temperatures ranging from 25 to 80 °C. The effect of the additive on the polymorphism and the morphology of the CaCO₃ crystallites are characterised using X-ray quantitative phase analysis, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Our results show that the presence of vitamin D₂ has an impact on the morphology and composition of the CaCO₃ crystallites. Vitamin D₂ was demonstrated to promote the formation of aragonite at 50 °C with a volume fraction that can reach 83%. Such effect can be attributed to the formation of D₂-Ca⁺² ion solution complexes and their adsorption on the surfaces of the CaCO₃ crystallites.

1. Introduction

It is well known that nature is able to produce a variety of biogenic minerals, which are often characterised by their hierarchical structure and their remarkable properties [1]. The formation of such materials in living organisms is based on the biomineralisation process [2]. In mollusc shells, several researches have demonstrated that this physico-chemical process is controlled by an organic matrix which consists mainly of proteins and polysaccharides [3,4]. Although it represents only 5 wt% of the total composite [5,6], this organic matter induces an oriented nucleation of crystals [7] and gives rise to the exceptional properties of the resulting biocomposite [8,9]. During the last years, a great effort has been devoted to investigate biomineralisation [10]. Understanding this biogenic process would open a promising way to find new synthetic processes for elaborating high performance materials from soft chemistry, which will be indeed a scientific and economic challenge [10].

For these reasons, biomaterials have been the subject of extensive researches [11]. Most of these studies are concerned about the influence of additives on the crystallisation of calcium carbonate (CaCO₃) [12]. This mineral has an important biogeochemical role [13], being the constituent of coral [14,15] and the most important building material in living organisms like mollusc shells [16–18] and pearls [19]. Furthermore, calcium carbonate has a major role in storage of CO₂ in nature and has thus an impact on global warming and sea-water deacidification [20,21]. Being non-toxic and biocompatible towards body

fluids [22], CaCO₃ particles offer interesting applications and therapeutic potential in the medical field [23,24].

Calcium carbonate particles are easy to synthesise at specific sizes and morphologies. Moreover, their presence in several allotropic forms makes them good candidates for studying and understanding the mechanisms of biomineralisation adopted by living organisms [25]. Calcium carbonate has three anhydrous crystalline polymorphs: calcite is the most thermodynamically stable phase at ambient conditions of pressure and temperature [26], aragonite is stable at higher temperatures [27] and vaterite is the rarest and the most unstable phase. While the crystal structures of calcite and aragonite have been determined long time ago, the vaterite structure is still subject of continuous controversy [28].

Previous investigations have demonstrated that the crystallisation of the three polymorphs of CaCO₃ can be modified by different types of organic additives such as polymers, self-assembly monolayers, Langmuir monolayers, and soluble and insoluble matrices [29,30]. It was found that functional groups like –OH, –COOH and –NH₂ can modify the equilibrium of the formation of the three polymorphs of CaCO₃ [31]. The cooperative organic-inorganic imprecation may lead to interesting results such as the formation of vaterite phase at 200 °C in the presence of ADTPA acid [32]. Vaterite is also stabilised in the presence of pectin [33], while aragonite is formed in the presence of Mg²⁺ ions [34,35]. Reddy et al. [36,37] investigated the growth of calcite crystals in the presence of 1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic (CPTCA) and tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxylic (THFTCA) acids

* Corresponding author.

E-mail address: salim.ouhenia@gmail.com (S. Ouhenia).

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2018.08.032>

Received 2 June 2018; Received in revised form 27 August 2018; Accepted 29 August 2018

Available online 30 August 2018

0022-0248/ © 2018 Published by Elsevier B.V.

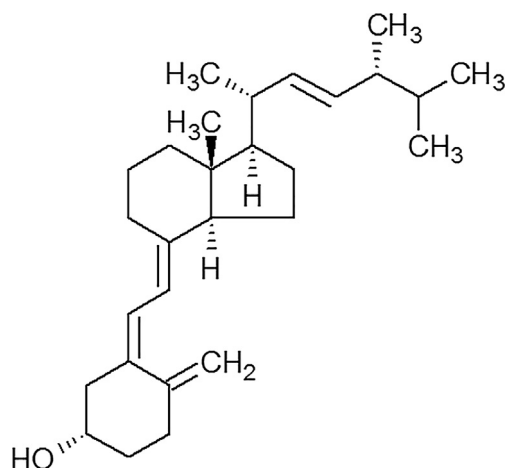


Fig. 1. Ergocalciferol D2.

and showed that they are good inhibitors of their growth.

The presence of additives also influences the morphology of CaCO_3 crystals, as it was reported by Zhu et al. [37]. These authors have obtained calcite with different morphologies, such as pseudo-dodecahedrons, rods and rosettes, by varying the concentration of the β -cyclodextrin-b-polypeptide. By studying the amphiphilic effect of organic matter like a polysaccharide alginate, Leng et al. [38] obtained rhombohedral calcite which transforms into lens-shapes. Murai et al. [39] suggested that the morphology of aragonite crystals obtained on β -sheet-peptide substrate was regulated by the rate of growth, which was influenced by the arrangement of the functional groups of peptides. They concluded that hybrid organic-inorganic materials could be selectively produced under mild conditions by designing peptide models. Recently, Shi et al. [40] have successfully synthesised porous nanoparticles of CaCO_3 -PAA (Poly Acrylic Acid) that have proved their effectiveness in decreasing the propagation of cancer cells. The same result was reported by Dong et al. [31,41] using mono-dispersed CaCO_3 nanoparticles modified with polyethylene glycol (PEG). Very recently, Liu et al. [42] have succeeded to control the shape of lateral CaCO_3 crystals, a substrate – poly(ϵ -caprolactone) (PCL), by taking advantage

of the effect of the lateral orientation degree of PCL and the concentration of the PAA additive. Chen et al. [43] have provided a new idea to introduce silk fibroin into the microbial mineralization system.

In the present paper, we investigate the effect of ergocalciferol (vitamin D_2) on the precipitation of CaCO_3 in the [25–80 °C] temperature range. The choice of vitamin D_2 as additive is motivated by its ability to complex Ca^{2+} ions and its importance in the mineralisation of bones in the metabolism of living organisms. Such feature is expected to have an impact on the formation of CaCO_3 crystallites from solution. The effects of the additive on the morphology and the composition of the formed CaCO_3 crystals are investigated using scanning electron microscopy, FT-IR and X-ray diffraction quantitative phase analysis using the Rietveld method.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

Calcium chloride CaCl_2 and sodium carbonate Na_2CO_3 from Prolabo were used as reactants. All chemicals were of analytical grades and used without further purification. The crystallisation of the different samples was obtained by mixing two 0.1 M equimolar solutions of CaCl_2 and Na_2CO_3 at three different temperatures: 25 °C, 50 °C and 80 °C. After mixing, the solution was maintained at a fixed temperature under magnetic stirring for 15 min. Vitamin D_2 (Fig. 1), from Acros Organics, was added to the solution of CaCl_2 with two different concentrations, i.e. 0.1 g/L and 0.2 g/L. The powder precipitate obtained after filtration was rinsed with acetone and doubly distilled water. Finally, the CaCO_3 precipitates were dried at 60 °C for 1 h, resulting in finely grained powders.

2.2. Characterisation

All samples were characterised by using X-ray diffraction (XRD). The XRD diagrams of the prepared samples were measured on a Rigaku Mini flex-II diffractometer using the $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$) and a scan step of 0.02° (2 θ). The volume fraction of each CaCO_3 polymorph was refined using the Rietveld method as implemented in the MAUD software [44]. In this procedure, the standard rhombohedral ($R\bar{3}C$) and orthorhombic (Pmcn) crystal structures were adopted for

Table 1
Refined parameters obtained by Rietveld refinement and quantitative phase analysis using MAUD.

	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume fraction %	Crystallite size (Å)	Rb(%), Rwp (%), Rexp (%)
T = 25 °C Without additive	Calcite	4.9875(3)		17.041(1)	32.1(3)	1758 (49)	9.9, 12.9, 9.8
	Vaterite	8.4614(8)	7.149(1)	4.1214(9)	67.4(6)	569 (13)	
T = 25 °C with 0.1 g/l of D2	Calcite	5.01213(7)		17.0959(4)	70.2(6)	2029(35)	9.2, 12.8, 7.5
	Vaterite	8.4994(8)	7.17685(3)	4.1440(3)	29.7(9)	570(8)	
T = 25 °C with 0.2 g/l of D2	Calcite	4.9905(1)		17.0477(8)	45..(3)	1977(37)	12.3, 7.9, 7.1
	Vaterite	8.4614(6)	7.1673(7)	4.1150 (4)	54.7 (9)	569 (10)	
T = 50 °C Without additive	Calcite	4.98938(9)		17.0418(4)	46.6 (9)	2062(39)	11, 8.2, 8.1
	Vaterite	8.473(2)	7.163(1)	4.126(3)	8.0 (9)	569 (9)	
	Aragonite	4.9538(3)	7.9743(6)	5.7404 (3)	45.4(9)	568(7)	
T = 50 °C with 0.1 g/l of D2	Calcite	4.9814(3)		17.015(1)	17 (2)	1261(24)	11.9, 10.2, 7.3
	Aragonite	4.9487(2)	7.9517(4)	5.7306(3)	83.1(6)	619(1)	
T = 50 °C with 0.2 g/l of D2	Calcite	5.0379 (1)		17.2128(6)	44 (3)	1775(42)	12.1, 8.99, 8.2
	Vaterite	8.545(4)	7.235(1)	4.151(5)	9.6(1)	561(8)	
	Aragonite	5.0016(3)	8.0560(7)	5.7965(1)	46.6 (6)	652(30)	
T 80 °c without Additive	Calcite	4.9823(5)		17.0412(7)	14(2)	2067(137)	12.2, 10.4, 7.9
	Aragonite	4.9539(1)	7.9617(3)	5.7409(3)	86.2 (5)	1072(1)	
T = 80 °C with 0.1 g/l of D2	Calcite	4.9727(3)		17.0109(9)	33(3)	1735(22)	12.8, 10.9, 8.4
	Aragonite	4.9480(2)	7.9447 (5)	5.7256(3)	67.1 (8)	899(7)	
T = 80 °C with 0.2 g/l of D2	Calcite	4.9943(1)		17.0583(6)	20(2)	1737(40)	9.8, 7.8, 8.5
	Aragonite	4.9610(1)	7.9725(3)	5.7464(2)	80(1)	716(2)	

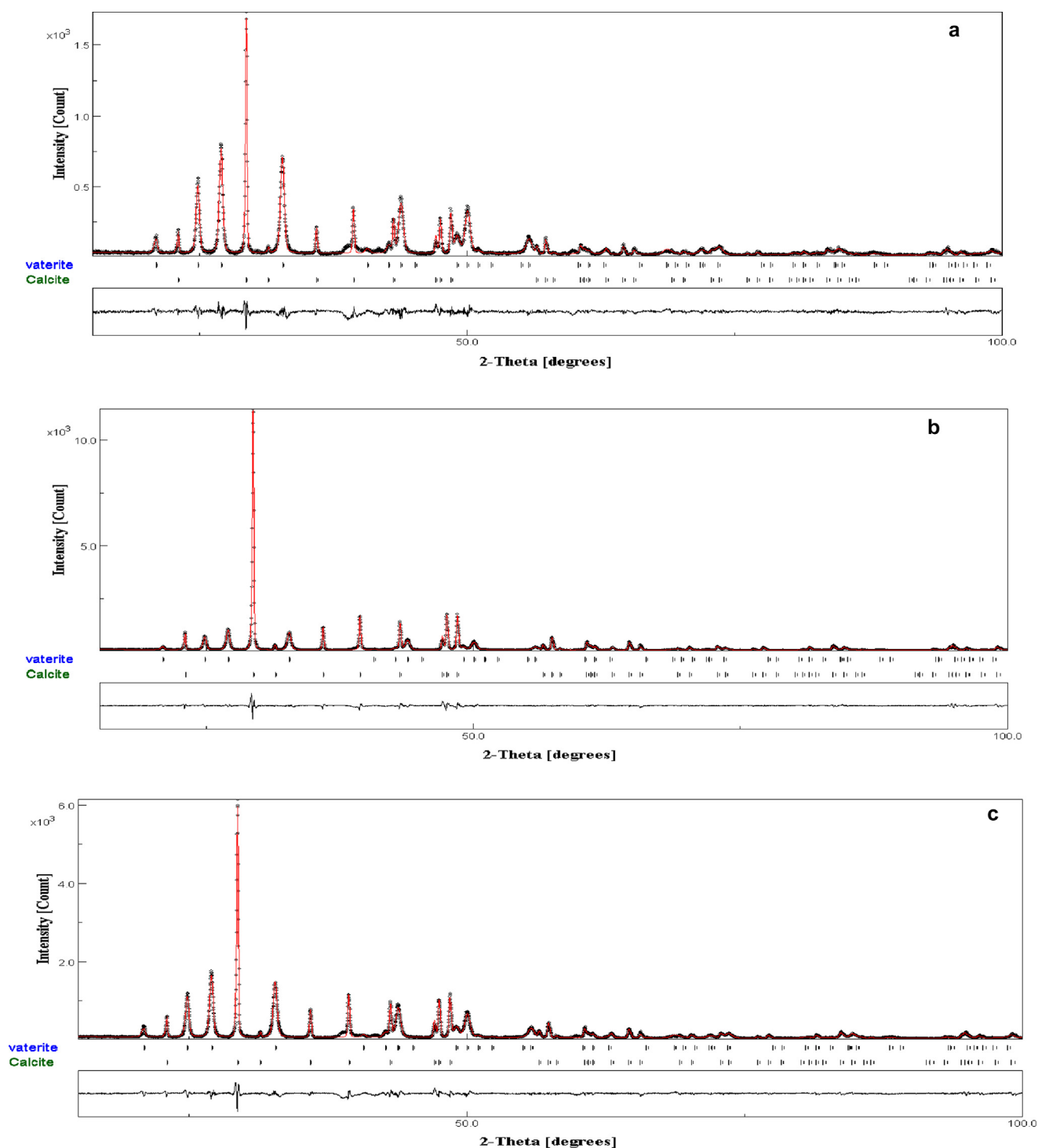


Fig. 2. Calculated (lines), observed (dots), and difference curves after the last cycle of Rietveld refinement for quantitative phase analysis: (a) Sample at 25 °C without D₂ vitamin addition (b) 25 °C with 0.1 g/L of vitamin D₂; (c) 25 °C with 0.2 g/L of vitamin D₂; (d) 50 °C without vitamin D₂; (e) 50 °C with 0.1 g/L of vitamin D₂; (f) 50 °C with 0.2 g/L vitamin D₂; (g) 80 °C without vitamin D₂; (h) 80 °C with 0.1 g/L of vitamin D₂; (i) 80 °C with 0.2 g/L of vitamin D₂.

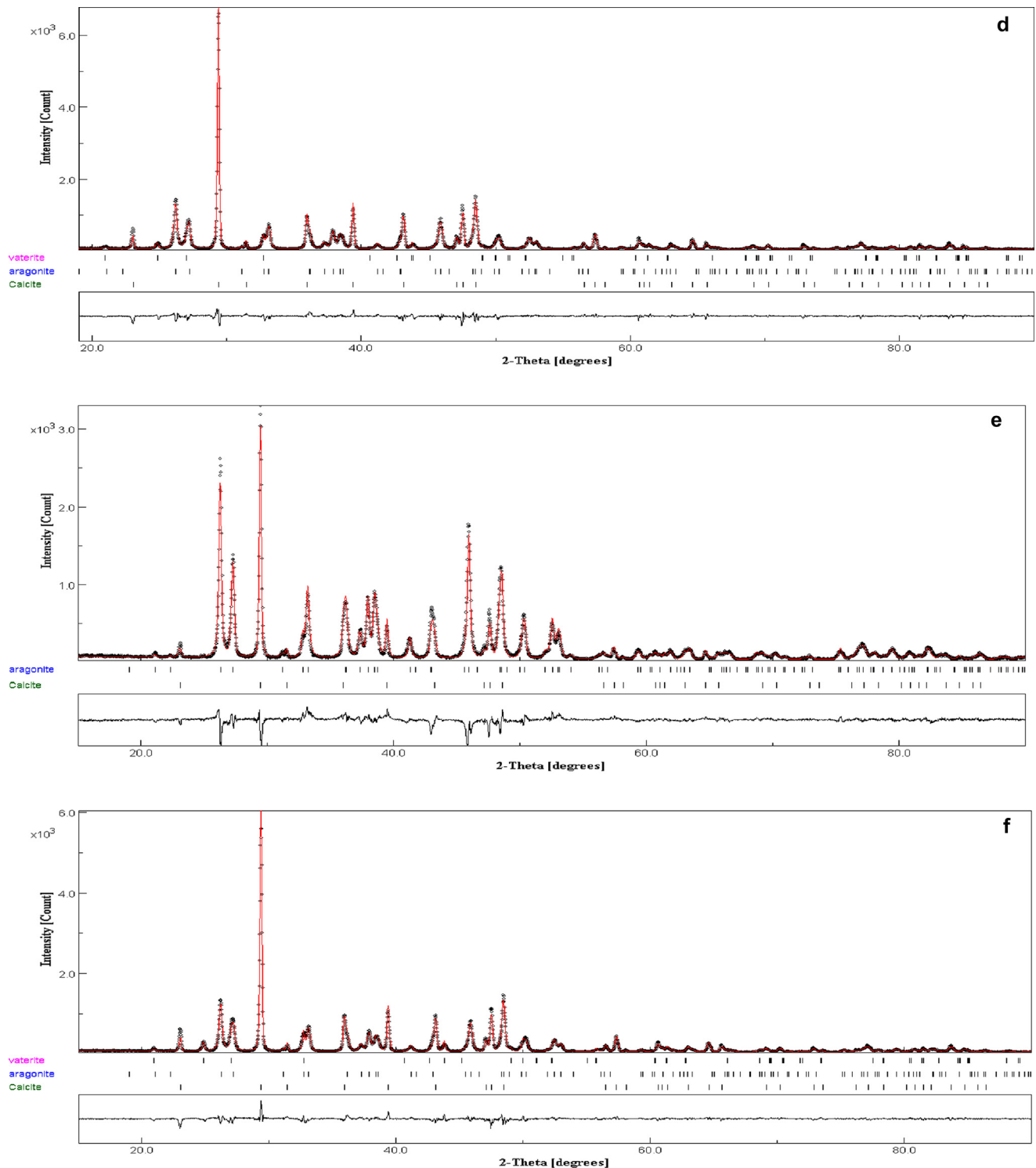


Fig. 2. (continued)

calcite and aragonite (COD n° 9007689 and n° 2100187 respectively [45]). For the vaterite phase, the orthorhombic (Ama2) crystal structure, proposed by Le Bail et al. [28] (COD n° 3000000) was used. The mean crystallite sizes were refined using an isotropic model without micro-strain. The instrument broadening was calibrated using the LaB6 660 srma standard. The three phases were declared in the diagrams, and the phase content parameters were released for two of them, constraining the sum to 100% in volume. During the Rietveld refinement, the cell parameters were also released to get the best reliability factors. No preferred orientation was detected in the diagrams. The

microstructure of the CaCO_3 assemblies obtained from the solutions was imaged using a scanning electron microscope (SEM, JSM-6700F, JEOL). Fourier transform infrared spectra (FT-IR) were measured on a Shimadzu IR Infnity-1S instrument in transmission mode.

3. Results and discussion

3.1. Effect of vitamin D_2 at 25 °C

At 25 °C, in the absence of additive, quantitative phase analysis

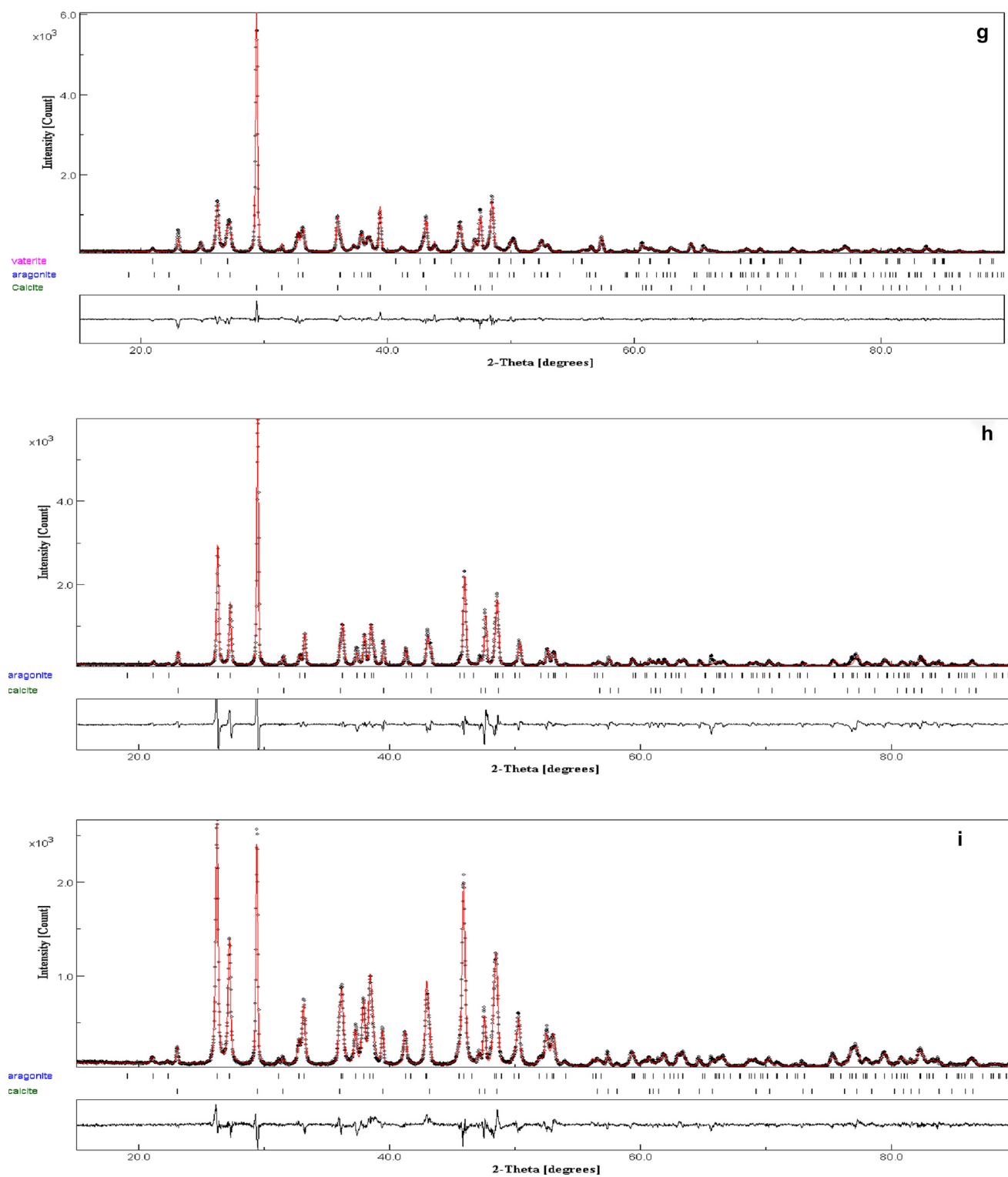


Fig. 2. (continued)

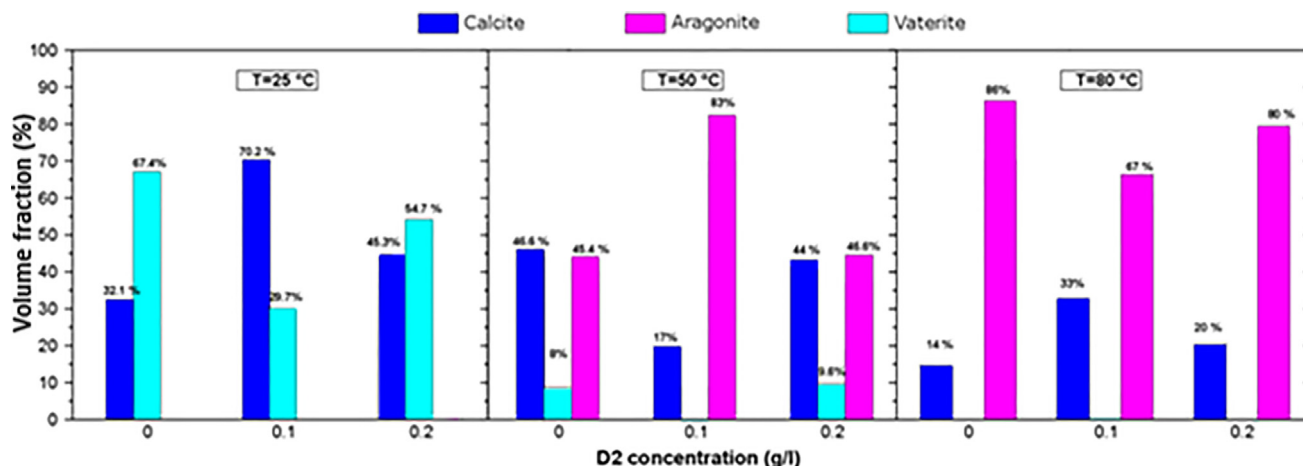


Fig. 3. Volume fraction of CaCO₃ polymorphs in the presence or not of vitamin D₂ at different temperatures and concentrations.

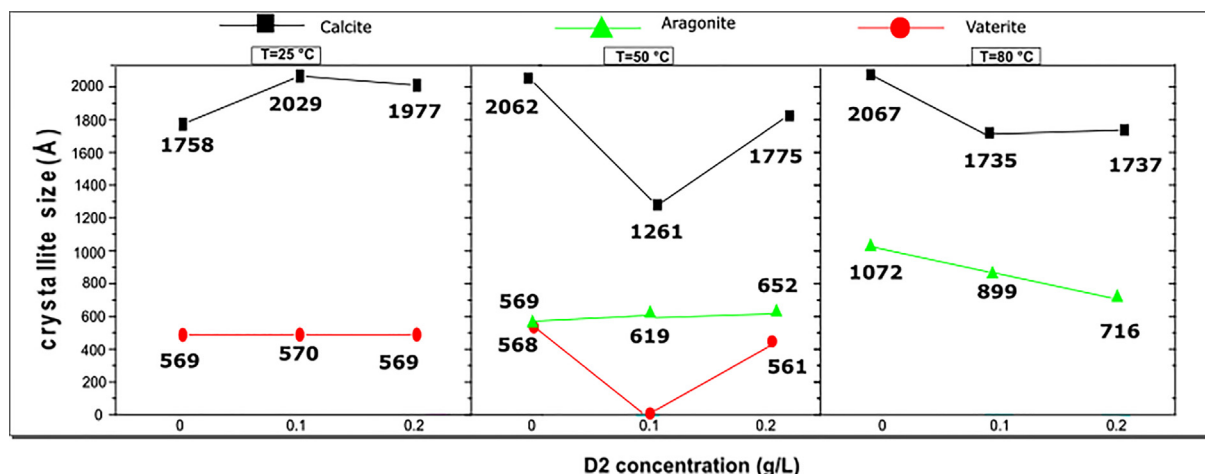


Fig. 4. Mean crystallite sizes of polymorphs in the presence or not of vitamin D₂ at different temperatures and concentrations.

using the Rietveld method converges to a reasonably good solution (Table 1) with a pretty flat difference curve (Fig. 2a). The volume fraction of calcite is 32.6(3)%, the complement to 100% being only associated to vaterite, with 67.4(6)%, without any detectable amount of aragonite (Fig. 3). The mean crystallite sizes are 1758(49) Å for calcite and 569(13) Å for vaterite (Fig. 4). FT-IR analysis (Fig. 5) confirms the sole presence of calcite and vaterite in this sample, through their characteristic bands at 712 cm⁻¹ and 873 cm⁻¹ [46], and at 744 cm⁻¹ and 1084 cm⁻¹ [41] respectively. SEM images (Fig. 6a, b and c) reveal a mixture of spherical vaterite and calcite rhombs which are the usual morphologies of the two polymorphs at this temperature. The average diameter and edge particles are 4 μm for the porous vaterite and 4.5 μm for calcite. The crystallite mean size of vaterite and calcite crystals, obtained by using XRD, is found smaller than the sizes revealed by SEM. This is attributed, in the case of vaterite, to the fact that the spherical-like particles are composed of radially disposed nano-acicular crystallites and to the presence of crystal imperfections, visible as straight lines, in the case of calcite. From the point of view of x-ray diffraction, this means that the coherent domains (crystallites) are smaller than the

grains as seen from SEM.

In the presence of 0.1 g/L of vitamin D₂, quantitative phase analysis shows an evolution of polymorph fractions; we note an enhancement of the volume fraction of calcite to 70.2(6)% and a decrease of that of vaterite to 29.7(6)% (Fig. 3). Furthermore, the additive increases the crystallites size of calcite phase to 2029(35) Å (Fig. 4). This indicates that the presence of vitamin D₂ promotes the growth of the calcite phase. The SEM images reveal a modification of the crystals morphology for the interpenetrated rhombic particles with an average edge of 6 μm for calcite (Fig. 6d and e). Such morphology was also observed by Ouhenia et al. [47] who investigated the precipitation of CaCO₃ in the presence of Poly Acrylic Acid (PAA). Otherwise, no change is observed in the morphology of the vaterite particles with an average diameter of particles of 5 μm (Fig. 6f).

By increasing the concentration of the additive to 0.2 g/L, the calcite and vaterite volume fractions become 45.3(3)% and 54.7(9)%, respectively. The presence of the two phases are also confirmed by the FT-IR spectrum with the appearance of the absorption peak of vaterite at 744 cm⁻¹ [41] and that of calcite at 712 cm⁻¹ (Fig. 5). Fig. 6g shows

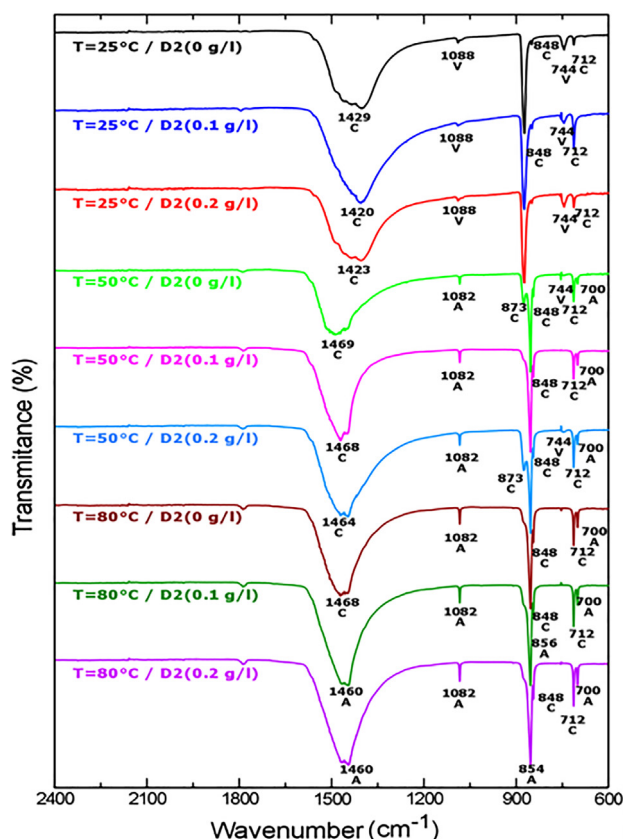


Fig. 5. FT-IR spectra of CaCO_3 synthesised at different temperatures in the presence or not of vitamin D_2 .

a hierarchical morphology of the calcite with an average edge of $5.5 \mu\text{m}$ and Fig. 6h shows that the morphology of the vaterite has changed from spherical-like to cauliflower shape with an average diameter of $4.5 \mu\text{m}$. This structure is the result of an aggregation of small crystallites which are limited in growth after the nucleation step. No change is observed in the morphology of the calcite particles, while an increase in their average edge to $9 \mu\text{m}$ is noted. This indicates that the presence of vitamin D_2 increases the calcite particle sizes which can be explained by the affinity of the vitamin D_2 with the ion Ca^{2+} which gives binding sites to the growing crystal after the nucleation stage.

3.2. Effect of vitamin D_2 at 50°C

Without vitamin D_2 , in addition to calcite and vaterite which occur with volume fractions of 45.4(9)% and 8.0(9)%, respectively, aragonite is also present with a volume fraction of 46.6 (9)% (Fig. 3). This is consistent with the thermodynamic stability of the three phases at this temperature. Otherwise, the presence of the three phases was further confirmed by FT-IR spectra, with a peak at 712 cm^{-1} for calcite, at 700 cm^{-1} for aragonite and at 744 cm^{-1} for vaterite (Fig. 5). SEM images show rhombs with regular and smooth faces of calcite with an average edge of $7.5 \mu\text{m}$ (Fig. 7a), raspberry-like particles of vaterite (Fig. 7b) and whiskers of aragonite with an average length of $10.5 \mu\text{m}$ (Fig. 7b).

By incorporating 0.1 g/L of additive, XRD Rietveld refinement revealed an enhancement of the volume fraction of aragonite to 83.1(6)%, while that of calcite and vaterite drop down to 17(2)% and 0%, respectively (Fig. 3). Although, no influence of the additive on the morphology of calcite particles is observed, the average edge of these particles decreases to $5 \mu\text{m}$ (Fig. 7c). In presence of additive, the morphology of the aragonite crystallites changes to needle-shaped with a rough surface (Fig. 7c). From Fig. 6e, we can see also that the needles are linked to the surface of the spheres. Gopi et al. [32] attributed this to the porosity of the vaterite which facilitates the bending of the needle-like particles of the aragonite; by contrast to our present work, no vaterite phase is detected. We estimate the lower detectable limit for this phase to less than 0.1% with our measurements. This indicates that the sphere-like particles of $2 \mu\text{m}$ in the middle of the whisker shown in the figure are not composed of vaterite using our elaboration conditions.

By increasing the concentration of vitamin D_2 to 0.2 g/L, the aragonite content strongly decreases in favour of calcite and vaterite (Fig. 5), which is also accompanied by an increase in calcite crystallite sizes from $1279 \text{ \AA}$ with 0.1 g/L to $1775 (\text{ \AA})$ with 0.2 g/L. In these conditions, aragonite crystallites size increases to $652(30) \text{ \AA}$ with 0.2 g/L of vitamin D_2 (Fig. 4). Still FT-IR spectra confirm the presence of the three phases: calcite (712 cm^{-1}), aragonite (700 cm^{-1}) [18] and vaterite (744 cm^{-1}) [48] (Fig. 5). The morphology of aragonite particles has changed using the additive to cauliflower-like with an average diameter of $12 \mu\text{m}$ (Fig. 7d) and vaterite still showing raspberry-like shapes which can be formed by the aggregation of several spheres.

3.3. Effect of vitamin D_2 at 80°C

For the highest temperature considered in this work, i.e. 80°C , 14(2)% of calcite and 86.2(5)% of aragonite are obtained without vitamin D_2 addition. FT-IR measurements do not detect any other phases than these two polymorphs. The SEM images (Fig. 8b) show needle-shaped particles of the aragonite with an average length of $7.3 \mu\text{m}$. This shape is the common shape of aragonite, with the crystallite c -axes parallel to the needle axes [49]. The calcite particles also exhibit a usual rhomb shape with smooth faces and an average edge of $4 \mu\text{m}$ (Fig. 8a).

Incorporating 0.1 g/L of vitamin D_2 induces a little increase in the volume fraction of calcite to 33(3)% while that of aragonite decreases to 67.1(8)% (Fig. 4). We observe face-centred erosion of the calcite particles. This could come from a larger solubility due to temperature, and it is likely helped by the decrease in the amount of free calcium ions in the solution, which limits the growth of this polymorph (Fig. 8c and d). The aragonite phase still exhibits needle-shaped particles but with a much shorter average length of $2.4 \mu\text{m}$. The presence of vitamin D_2 induces also a decrease of the crystallite size of the aragonite from $1072(1) \text{ \AA}$ to $899(7) \text{ \AA}$, in accordance with the overall decrease of aragonite particles seen in SEM images (Fig. 4d). This indicates that the vitamin D_2 adsorbs on the aragonite crystals in a direction parallel to the c -axis, where the active sites are located. Consequently, the growth of this polymorph is blocked and its transformation into calcite phase is restricted.

By adding 0.2 g/L of vitamin D_2 , the quantitative analysis shows the formation of 80(1)% of aragonite and 20(2)% of calcite. These results are confirmed by FT-IR measurements with the corresponding 712 cm^{-1} and 700 cm^{-1} absorption bands of calcite and aragonite, respectively.

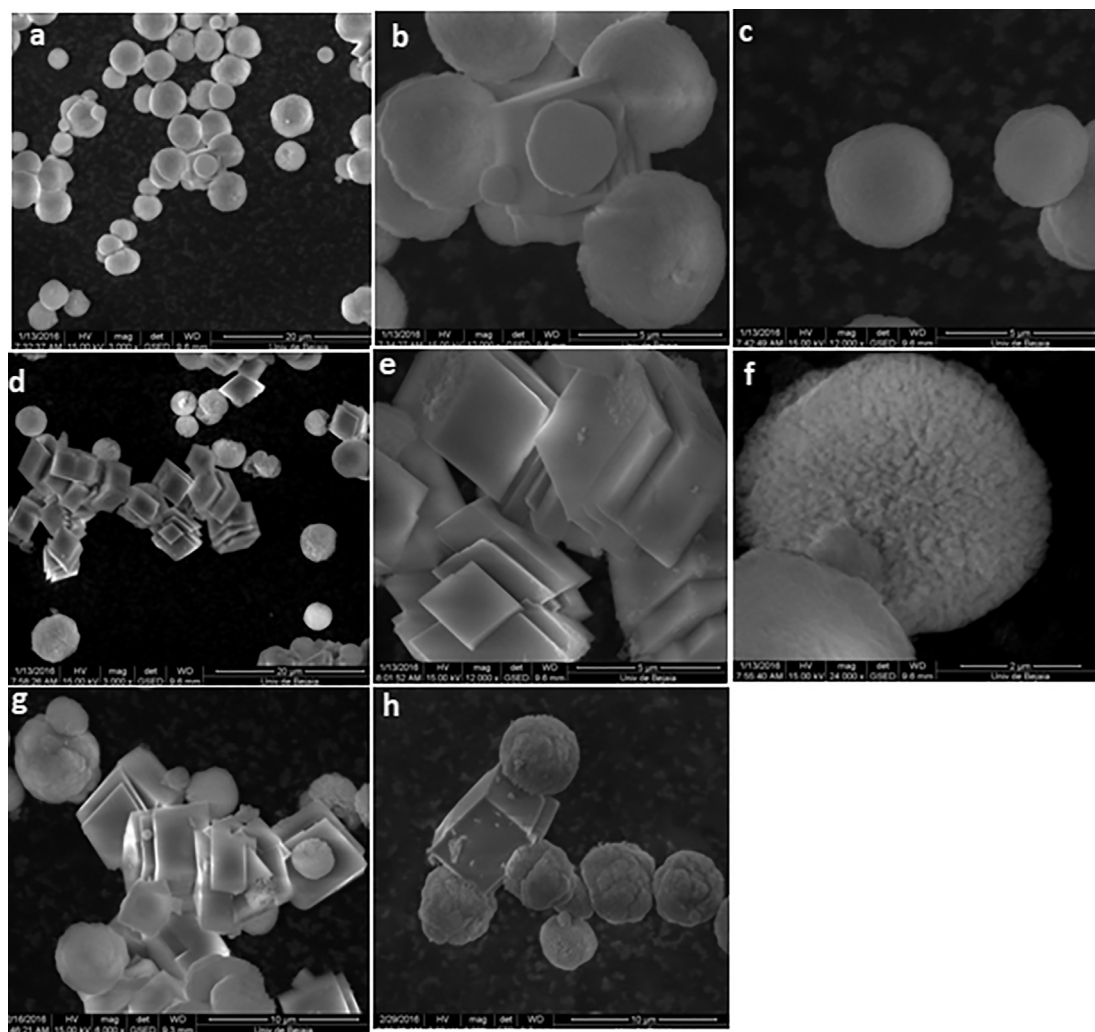


Fig. 6. SEM images of CaCO_3 particles synthesised at 25 °C. (a) calcite rhombs and spherical vaterite without additives. (b) calcite rhombs (c) spherical-like vaterite. (d) calcite and vaterite at 0.1 g/L of D_2 vitamin. (e) interpenetrated rhombs of calcite with 0.1 g/L of D_2 vitamin. (f) spherical-like vaterite with 0.1 g/L of D_2 . (h and g) hierarchical morphology of the calcite and cauliflower shape of vaterite at 0.2 g/L of D_2 .

3.4. Discussion

Our results show that the incorporation of vitamin D_2 with a concentration of 0.1 g/L gives rise to aragonite stabilisation at a temperature of 50 °C, where its volume fraction reaches 83.1%. The incorporation of the additive also influences the morphology of the aragonite phase, transforming the whiskers into needle-shaped particles. Vitamin D_2 promotes the nucleation and the precipitation of both aragonite and calcite crystallites.

Several hypotheses were proposed in literature for the processes by which organic additives control CaCO_3 growth for the three polymorphs [50]. In the specific case of vitamin D_2 , the action on the precipitation of calcium carbonate operates through the hydroxyl functional group. This is in accordance with a previous report on the growth of calcium carbonate on the surface of a titania-modified filter paper where Niu et al. [49] have attributed the formation of aragonite to an interaction between the OH groups and the Ca^{2+} ions. Other authors have also supported the previous idea, such as, Hosoda et al. [51] who have obtained aragonite thin films formed on crystalline poly(vinyl

alcohol) matrices, and Chen et al. [52] who have obtained pure aragonite with ethanol as solvent.

The effective action of vitamin D_2 takes place mainly at two different stages: (i) in solution during the nucleation step, and (ii) at the surfaces of the formed CaCO_3 crystallites. Let's represent vitamin D_2 as R-OH , where R is the radical that forms the molecule along with the hydroxyl group. Calcium (Ca^{2+}) and carbonate (CO_3^{2-}) ions are available in the solution, as described by the following reactions:



Part of the vitamin D_2 molecules is likely to release the protons of the hydroxyl groups into the solution, and thus (R-O^-) radicals will be produced according to:



The produced negatively charged radicals (R-O^-) will react with part of the free Ca^{2+} ions available in the solution, and thus form

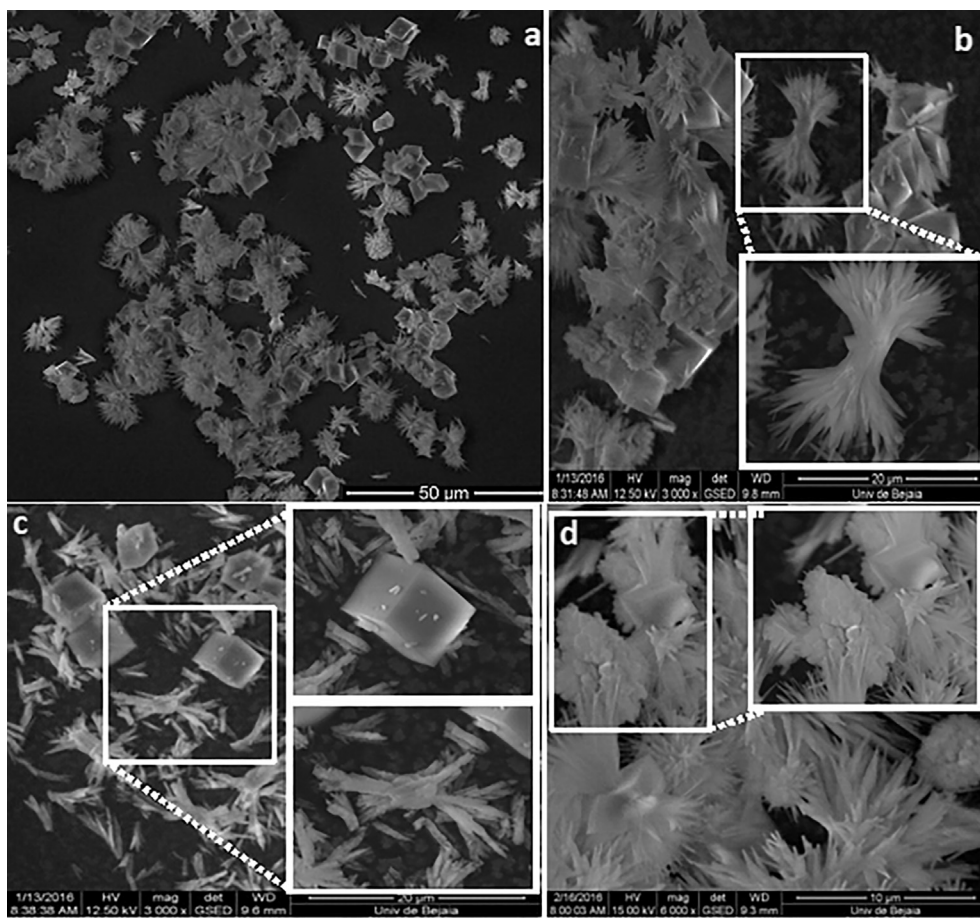
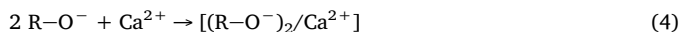


Fig. 7. SEM images of CaCO_3 particles synthesised at 50°C . (a and b) calcite rhomb-like, raspberry-like particles of vaterite without additive and whisker-like particle of aragonite without additive. (c) The three phases at 0.1 g/L of D_2 vitamin. (d) Regular rhomb-like particle of calcite at 0.1 g/L of D_2 vitamin. (e) cauliflower-like particles of aragonite at 0.2 g/L of D_2 vitamin. (f) raspberry-like particles of vaterite at 0.2 g/L of D_2 vitamin.

$[(\text{R}-\text{O}^-)_2/\text{Ca}^{2+}]$ complexes:



The other part of the vitamin D_2 molecules, which were not deprotonated, will attract calcium ions anyway and interact through the oxygen donor at the hydroxyl groups [53] by forming $[\text{R}-\text{OH}/\text{Ca}^{2+}]$ complexes:



The formation of such complexes reduces thereby the number of nucleation centers and then impacts the kinetics of the CaCO_3 precipitation in solution, independently from the polymorph.

The other relevant effect of the vitamin D_2 takes place at the surface of the formed CaCO_3 crystallites and this effect depends on the nature of the polymorph. During the growth, the crystallites of each CaCO_3 polymorph exhibit facets that are formed by the surfaces of the lowest formation energies or those of the lowest hydration energies. It was demonstrated from atomistic simulations that for calcite, the surfaces with the lowest formation energy are $\{104\}$ [54]. These contain both calcium and carbonate ions. The crystallites of aragonite, with a needle-like shape, exhibit elongated $\{110\}$ and $\{101\}$ surfaces with a $\{011\}$ prism at each end. Atomistic simulations carried out by Leeuw et al. [54] have shown that, when terminated by calcium, the $\{110\}$ and $\{101\}$ surfaces have the lowest hydration energy.

The growth inhibiting effect of a given polymorph by the additive results from the adsorption of $(\text{R}-\text{O}^-)$ radicals or vitamin D_2 molecules on the free surfaces exhibited by the crystallites. The nature of interaction of the radicals with the surface is predefined by the morphology of the CaCO_3 crystallites and the crystal structure of their surfaces. Moreover, both affinity, between the different species, and the steric hindrance involved by the radicals and the atoms at surfaces may play also an important role in defining these interactions. This makes the inhibiting effect of the additive not transferable from one polymorph to another.

4. Conclusion

In the present work, a co-precipitation process was used to elaborate CaCO_3 crystals in the presence of vitamin D_2 , with different concentrations, at different temperatures. Our results showed that the incorporation of the additive can shift the chemical equilibrium between the allotropic forms of CaCO_3 , thereby increasing calcite and aragonite fractions. Noticeably, vitamin D_2 increases aragonite volume fraction at 50°C . Various morphologies of CaCO_3 were observed, such as needle-, sphere- and cauliflower-like particles. A mechanism of interaction between OH groups of vitamin D_2 and Ca^{2+} ions to form $\text{D}_2\text{-Ca}^{+2}$ complexes is suggested to explain both the stabilisation of the aragonite particles and the restriction of their crystallite growth.

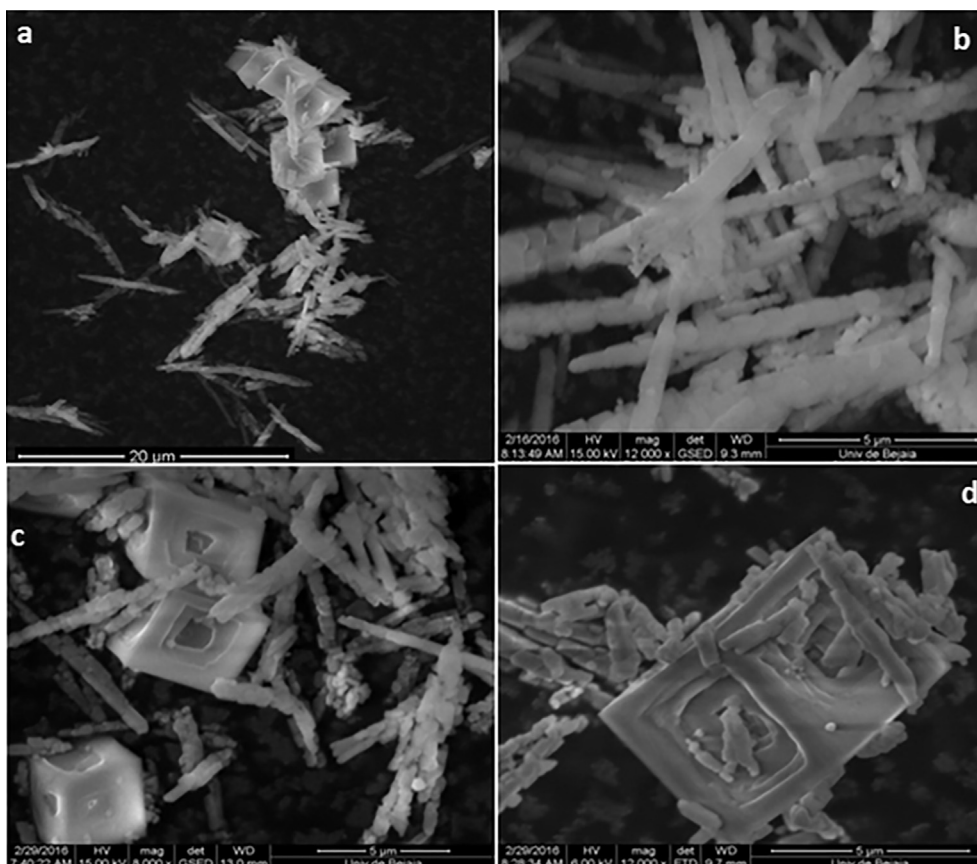


Fig. 8. SEM images of CaCO_3 particles synthesised at 80°C . (a) calcite rhombs and needle of aragonite without vitamin D_2 . (b) needle shape of aragonite without vitamin. (c and d) calcite porous rhombs with 0.1 g/L of vitamin D_2 .

References

- [1] A. Zhang, H. Xie, N. Liu, B.-L. Chen, H. Ping, Z.-Y. Fu, B.-L. Su, Crystallization of calcium carbonate under the influences of casein and magnesium ions, *RSC Adv.* 6 (2016) 110362–110366.
- [2] A. Schulz, H. Wang, P. van Rijn, A. Böker, Synthetic inorganic materials by mimicking biomineralization processes using native and non-native protein functions, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18903–18918.
- [3] F. Heinemann, M. Gummich, M. Radmacher, M. Fritz, Modification of CaCO_3 precipitation rates by water-soluble nacre proteins, *Mater. Sci. Eng., C* 31 (2011) 99–105.
- [4] A. Liang, C. Paulo, Y. Zhu, M. Dittrich, CaCO_3 biomineralization on cyanobacterial surfaces: Insights from experiments with three *Synechococcus* strains, *Colloids Surf. B* 111 (2013) 600–608.
- [5] D. Chateigner, S. Ouhenia, C. Krauss, M. Belkhir, M. Morales, Structural distortion of biogenic aragonite in strongly textured mollusc shell layers, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 268 (2010) 341–345.
- [6] A. Sengupta Ghatak, M. Koch, C. Guth, I.M. Weiss, Peptide induced crystallization of calcium carbonate on wrinkle patterned substrate: implications for chitin formation in molluscs, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 11842–11860.
- [7] P.J. Smeets, K.R. Cho, R.G. Kempen, N.A. Sommerdijk, J.J. De Yoreo, Calcium carbonate nucleation driven by ion binding in a biomimetic matrix revealed by in situ electron microscopy, *Nat. Mater.* 14 (2015) 394–399.
- [8] J.L. Arias, M. Fernandez, Biomimetic processes through the study of mineralized shells, *Mater. Charact.* 50 (2003) 189–195.
- [9] S. Tambutté, M. Holcomb, C. Ferrier-Pagès, S. Reynaud, É. Tambutté, D. Zoccola, D. Allemand, Coral biomineralization: from the gene to the environment, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 408 (2011) 58–78.
- [10] Z. Qin, X. Ren, L. Shan, H. Guo, C. Geng, G. Zhang, S. Ji, Y. Liang, Nacrelike-structured multilayered polyelectrolyte/calcium carbonate nanocomposite membrane via Ca-incorporated layer-by-layer-assembly and CO_2 -induced biomineralization, *J. Membr. Sci.* 498 (2016) 180–191.
- [11] T. Zhang, Y. Ma, L. Qi, Bioinspired colloidal materials with special optical, mechanical, and cell-mimetic functions, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 251–264.
- [12] R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šašek, P. Máčová, Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives, *Powder Technol.* 284 (2015) 265–271.
- [13] E. Peh, C. Liedel, A. Taubert, K. Tauer, Composition inversion to form calcium carbonate mixtures, *CrystEngComm* 19 (2017) 3573–3583.
- [14] M. Sancho-Tomás, S. Fermani, S. Goffredo, Z. Dubinsky, J. García-Ruiz, J. Gómez-Morales, G. Falini, Exploring coral biomineralization in gelling environments by means of a counter diffusion system, *CrystEngComm* 16 (2014) 1257–1267.
- [15] G. Falini, S. Fermani, S. Goffredo, Coral biomineralization: a focus on intra-skeletal organic matrix and calcification, *Seminars in Cell & Developmental Biology*, Elsevier, 2015, pp. 17–26.
- [16] A. Arakaki, K. Shimizu, M. Oda, T. Sakamoto, T. Nishimura, T. Kato, Biomineralization-inspired synthesis of functional organic/inorganic hybrid materials: organic molecular control of self-organization of hybrids, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 974–989.
- [17] Y. Ma, Q. Feng, X. Bourrat, A novel growth process of calcium carbonate crystals in silk fibroin hydrogel system, *Mater. Sci. Eng., C* 33 (2013) 2413–2420.
- [18] H. Jia, X. Bai, L. Zheng, Facile preparation of CaCO_3 nanocrystals with unique morphologies controlled by supramolecular complexes, *CrystEngComm* 13 (2011) 7252–7257.
- [19] F. Fu, L. Tian, X. Xu, X. Hu, Initial formation stage and succedent biomineralization of pearls, *Mater. Charact.* 90 (2014) 127–135.
- [20] M. Kellermeier, F. Glaab, R. Klein, E. Melero-Garcia, W. Kunz, J.M. García-Ruiz, The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: an on-line energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) study, *Nanoscale* 5 (2013) 7054–7065.
- [21] A.G. Stack, A. Fernandez-Martinez, L.F. Allard, J.L. Bañuelos, G. Rother, L.M. Anovitz, D.R. Cole, G.A. Waychunas, Pore-size-dependent calcium carbonate precipitation controlled by surface chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6177–6183.
- [22] Y. Boyjoo, V.K. Pareek, J. Liu, Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14270–14288.
- [23] D.B. Trushina, T.V. Bukreeva, M.V. Kovalchuk, M.N. Antipina, CaCO_3 vaterite microparticles for biomedical and personal care applications, *Mater. Sci. Eng., C* 45 (2014) 644–658.
- [24] S. Yamanaka, Y. Sugawara, T. Oiso, T. Fujimoto, Y. Ohira, Y. Kuga, Phase transformation of mesoporous calcium carbonate by mechanical stirring, *CrystEngComm* 17 (2015) 1773–1777.
- [25] Y. Ma, Q. Feng, A crucial process: organic matrix and magnesium ion control of amorphous calcium carbonate crystallization on β -chitin film, *CrystEngComm* 17 (2015) 32–39.
- [26] T. Kato, A. Sugawara, N. Hosoda, Calcium carbonate–organic hybrid materials, *Adv. Mater.* 14 (2002) 869–877.
- [27] R.M. Santos, P. Ceulemans, T. Van Gerven, Synthesis of pure aragonite by sono-chemical mineral carbonation, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 715–725.
- [28] A. Le Bail, S. Ouhenia, D. Chateigner, Microtwinning hypothesis for a more ordered

- vaterite model, Powder Diffr. 26 (2011) 16–21.
- [29] A. Dey, N.A. Sommerdijk, In situ techniques in biomimetic mineralization studies of calcium carbonate, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 397–409.
- [30] R.-Q. Song, H. Cölfen, Additive controlled crystallization, CrystEngComm 13 (2011) 1249–1276.
- [31] H. Deng, X.-M. Wang, C. Du, X.-C. Shen, F.-Z. Cui, Combined effect of ion concentration and functional groups on surface chemistry modulated CaCO_3 crystallization, CrystEngComm 14 (2012) 6647–6653.
- [32] S. Gopi, V. Subramanian, K. Palanisamy, Aragonite–calcite–vaterite: a temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO_3 in the presence of DTPA, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1906–1912.
- [33] M. Mihai, C. Steinbach, M. Aflori, S. Schwarz, Design of high sorbent pectin/ CaCO_3 composites tuned by pectin characteristics and carbonate source, Mater. Des. 86 (2015) 388–396.
- [34] E.M. Song, J.C. Lim, Effect of adsorption of lauric sulfonic acid type anionic surfactant on the wetting property of CaCO_3 substrate, J. Ind. Eng. Chem. 28 (2015) 351–358.
- [35] J. Su, F. Zhu, G. Zhang, H. Wang, L. Xie, R. Zhang, Transformation of amorphous calcium carbonate nanoparticles into aragonite controlled by ACCBP, CrystEngComm 18 (2016) 2125–2134.
- [36] M.M. Reddy, A.R. Hoch, Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids, J. Colloid Interface Sci. 235 (2001) 365–370.
- [37] W. Zhu, J. Lin, C. Cai, Y. Lu, Biomimetic mineralization of calcium carbonate mediated by a polypeptide-based copolymer, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 841–849.
- [38] B. Leng, F. Jiang, K. Lu, W. Ming, Z. Shao, Growth of calcium carbonate mediated by slowly released alginate, CrystEngComm 12 (2010) 730–736.
- [39] K. Murai, M. Higuchi, T. Kinoshita, K. Nagata, K. Kato, Calcium carbonate biomineralization utilizing a multifunctional β -sheet peptide template, Chem. Commun. 49 (2013) 9947–9949.
- [40] H. Shi, L. Li, L. Zhang, T. Wang, C. Wang, D. Zhu, Z. Su, Designed preparation of polyacrylic acid/calcium carbonate nanoparticles with high doxorubicin payload for liver cancer chemotherapy, CrystEngComm 17 (2015) 4768–4773.
- [41] A.-J. Xie, Y.-H. Shen, C.-Y. Zhang, Z.-W. Yuan, X.-M. Zhu, Y.-M. Yang, Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems, J. Cryst. Growth 285 (2005) 436–443.
- [42] M. Liu, Z. Lu, Z. Zhang, C. Xiao, M. Li, Y.-X. Huang, X.-Y. Liu, Y. Jiang, Correlations of crystal shape and lateral orientation in bioinspired CaCO_3 mineralization, CrystEngComm 20 (2018).
- [43] T. Chen, P. Shi, Y. Li, J. Zhang, T. Duan, Y. Yu, J. Zhou, W. Zhu, Crystallization of calcium carbonate mineral with hierarchical structures regulated by silk fibroin in microbial mineralization system, J. Cryst. Growth 493 (2018) 51–57.
- [44] L. Lutterotti, S. Matthies, H. Wenk, MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction, CPD Newslett. 21 (1999) 14–15.
- [45] S. Gražulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures, J. Appl. Crystallogr. 42 (2009) 726–729.
- [46] Y. Ma, Q. Feng, Alginate hydrogel-mediated crystallization of calcium carbonate, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1008–1015.
- [47] S. Ouhenia, D. Chateigner, M. Belkhir, E. Guilmeau, C. Krauss, Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid, J. Cryst. Growth 310 (2008) 2832–2841.
- [48] Y.-H. Tseng, C. Chevallard, Y. Dauphin, P. Guenoun, CaCO_3 nanostructured crystals induced by nacreous organic extracts, CrystEngComm 16 (2014) 561–569.
- [49] M.-G. Willinger, J. Polleux, M. Antonietti, H. Cölfen, N. Pinna, N. Nassif, Structural evolution of aragonite superstructures obtained in the presence of the siderophore deferrioxamine, CrystEngComm 17 (2015) 3927–3935.
- [50] J. Chung, I. Granja, M.G. Taylor, G. Mpourmpakis, J.R. Asplin, J.D. Rimer, Molecular modifiers reveal a mechanism of pathological crystal growth inhibition, Nature 536 (2016) 446–450.
- [51] N. Hosoda, A. Sugawara, T. Kato, Template effect of crystalline poly (vinyl alcohol) for selective formation of aragonite and vaterite CaCO_3 thin films, Macromolecules 36 (2003) 6449–6452.
- [52] S.-F. Chen, S.-H. Yu, J. Jiang, F. Li, Y. Liu, Polymorph discrimination of CaCO_3 mineral in an ethanol/water solution: formation of complex vaterite superstructures and aragonite rods, Chem. Mater. 18 (2006) 115–122.
- [53] K. Hegetschweiler, R.D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradolfer, V. Gramlich, H.W. Schmalle, 1, 3, 5-Triamino-1, 3, 5-trideoxy-cis-inositol, a ligand with a remarkable versatility for metal ions. 5. Complex formation with magnesium (II), calcium (II), strontium (II), barium (II), and cadmium (II), Inorg. Chem. 32 (1993) 5273–5284.
- [54] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2914–2922.

Résumé :

Les biominéraux sont caractérisés par leurs structures hiérarchiques et leurs propriétés remarquables. Le Carbonate de calcium est le biominéral le plus répandu, étant le constitutif majeur des coquilles des mollusques et des coraux. Sa formation est basée sur le procédé de biominéralisation, qui consiste à l'association d'une matière organique qui dirige la minéralisation et la croissance des polymorphes du CaCO_3 . En nous inspirant de ce modèle biogénique, dans ce travail, nous avons étudié la précipitation des différents polymorphes du CaCO_3 en présence d'un additif qui est la vitamine D2 en premier lieu et la présence d'un champ magnétique en deuxième lieu. Les échantillons du CaCO_3 sont synthétisés par précipitation sur une plage de température de $[25-80^\circ\text{C}]$. Les deux études sont menées par une analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld couplée à la diffraction des rayons X. celle-ci nous a permis d'accéder aux fractions volumiques et la taille des cristallites des polymorphes du CaCO_3 . La morphologie des particules est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : Biominéralisation, Carbonate de Calcium, Méthode de Rietveld, Diffraction rayons X, additif, Champ magnétique.

Abstract :

Biominerals are characterised by their hierarchical structure and remarkable properties. Calcium carbonate is the most common biomineral, being the major constituent of shells of molluscs and corals. Its formation is based on the biomineralization process, which consists of the association of organic matter that directs the mineralisation and growth of CaCO_3 polymorphs. Based on this biogenic model, in this work we studied the precipitation of CaCO_3 polymorphic in the presence of an additive which is vitamin D2 in the first place and the presence of a magnetic field in the second place. CaCO_3 samples are synthesised by precipitation over a temperature range of $[25-80^\circ\text{C}]$. The two studies are conducted by a quantitative analysis based on the Rietveld method coupled with X-ray diffraction which allowed us to access the volume fractions and crystallite sizes of the CaCO_3 polymorphs. The morphology of the particles is visualized by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : Biomineralization, Calcium Carbonate, Rietveld method, X-ray diffraction, additive, Magnetic Field.

ملخص

تتميز المعادن الحيوية بهيكلها وخصائصها الفيزيائية المتميزة. كربونات الكالسيوم هي أكثر المعادن الحيوية شيوعاً ، كونها المكون الرئيسي لأصداف الرخويات والشعاب المرجانية. يعتمد تكوينه على عملية التمعدن الحيوي ، وذلك عن طريق مواد عضوية تشرف على تشكل ونمو مختلف أنواع بلورات كربونات الكالسيوم . بناءً على هذا النموذج الحيوي درسنا تشكل مختلف أنواع كربونات الكالسيوم بوجود مادة مضافة وهي فيتامين D2 في دراسة الأولى ووجود مجال مغناطيسي في دراسة الثانية. يتم تصنيع عينات كربونات الكالسيوم عن طريق عملية الترسيب على مدى درجة حرارة تتراوح من $[25-80^\circ\text{C}]$. تمت دراسة العينات من خلال تحليل كمي متبعاً طريقة ريتفيلد مع حيود الأشعة السينية مما سمح لنا بالوصول إلى كمية و أحجام البلورات لمختلف أنواع CaCO_3 تم تصور مورفولوجية الجسيمات عن طريق مسح المجهر الإلكتروني. (SEM).

الكلمات المفتاحية: التمعدن الحيوي ، كربونات الكالسيوم ، طريقة ريتفيلد ، حيود الأشعة السينية ، المواد المضافة ، المجال المغناطيسي.