

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

Université A.MIRA Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} Lydia OUAREZ

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Nano – Composites

Intitulé

**Analyse combinée appliquée à l'étude de la
biominéralisation de carbonate de calcium
CaCO₃**

Soutenu le 29/06/2015 devant le jury composé de :

Mr : Azzedine CHELOUCHE	Président	M.C.A	UAMB
Mr : Salim OUHENIA	Rapporteur	M.C.A	UAMB
Mr : Abdelhafid SOUCI	Examineur	M.C.A	UAMB
Mr : Imad BELABBAS	Examineur	M.C.A	UAMB

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier le bon DIEU tout puissant qui nous a accordé santé et courage pour réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur Salim OUHENIA enseignant et chercheur à l'université de A. Mira Bejaia, sans qui ce travail n'aurait vu le jour. Je le remercie d'avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques ainsi que son expérience qui m'ont guidée tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Azzedine CHELOUCHE en tant que président de jury et Messieurs Abdelhafid SOUICI et Imad BELLABAS qui m'ont bien voulu s'investir dans la lecture du manuscrit et faire parti du jury.

Je voudrais faire maintenant une place toute particulière à mes parents. Je profite en cette occasion pour exprimer mon attachement profond et ma très sincère reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenu au cours de ces longues années d'études. Enfin, je saurais oublier mes sœurs Razika et Warda et mon frère Lyes, mes amies Houda et Hakima , et les deux doctorantes Lydia et Sara qui par leur présence, leur joie de vivre m'a permis de remettre toutes choses à leur juste valeur.

C'est à mes parents et NANA Aicha l'Allah yerhemha que je dédie ce travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE1

CHAPITRE I LA BIOMINERALISATION DE CARBONATE DE CALCIUM

I-1 La biominéralisation	3
I-1-1 La biominéralisation contrôlée	3
I-1-2 La biominéralisation induite	4
I-2 Les biomatériaux	4
I-3 Les étapes de formation des biomatériaux	5
I-3-1 La sursaturation	5
I-3-2 La nucléation	6
I-3-3 La croissance du cristal	8
I-4 Procédé de synthèse : la précipitation	8
I-5 Le carbonate de calcium	9
I-5-1 Les polymorphes de carbonate de calcium	9
I-5-2 La biominéralisation de carbonate de calcium	13
I-6 Conclusion	14

CHAPITRE II LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

II-1 Introduction	16
II-2 La diffraction des rayons X (DRX)	16
II-3 Principe général de la diffraction des rayons X par poudres	16
II-3-1 Description du montage Bragg-Brentano	17
II-3-2 Condition de diffraction	18
II-4 Origine des raies de diffraction	28
II-4-1 Origine de $g(x)$	19

II-4-2 Origine de $f(x)$	19
II-5 La méthode RIETVELD	20
II-6 La modulation des paramètres	20
II-6-1 Modélisation de la fonction profil	21
II-6-2 Modélisation du fond continu	22
II-6-3 Le facteur de structure	22
II-6-4 La correction du déplacement systématique des pics	22
II-6-5 Facteur Lorentz Polarisation	23
II-6-6 Modélisation de la microstructure	24
II-7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement	24
II-8 l'analyse quantitative de phase par la méthode Rietveld	26
II-9 Conclusion	27

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Introduction	28
III-2 La synthèse	29
III-3 La caractérisation	30
III-4 Les résultats	31
III-5 L'effet de la concentration des additifs à 25 °C	31
III-5-1 Sans additifs	31
III-5-2 L'effet de l'EDTA	32
III-5-3 L'effet de la vitamine D2	33
III-5-4 L'effet de l'alizarine	33
III-6 L'effet de la concentration des additifs à 50 °C	39
III-6-1 Sans additifs	39
III-6-2 L'effet de l'EDTA	39
III-6-3 L'effet de la vitamine D2	40
III-6-4 L'effet de l'alizarine	41
III-7 L'effet de la concentration des additifs à 80 °C	47
III-7-1 Sans additifs	47
III-7-2 L'effet de l'EDTA	47

III-7-3 L'effet de la vitamine D2	48
III-7-4 L'effet de l'alizarine	49
III-8 Discussion	55
III-8-1 L'effet de l'EDTA	55
III-8-2 L'effet de la vitamine D2	55
III-8-3 L'effet de l'alizarine	56
III-5 Conclusion	56
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	57

Liste de figures

Figure I.1 : Énergie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du germe.....	7
Figure I.2 : (a) La structure de polymorphe de la calcite dessinée avec le logiciel VESTA. (b) Vue de la direction [100] de l'ensemble des mailles de la calcite.....	10
Figure I.3 : (a) La structure de polymorphe de l'aragonite dessinée avec le logiciel VESTA. (b) Vue de la direction [100] de l'ensemble des mailles de l'aragonite	11
Figure I.4 : deux structures proposées de la vatérite. (a) orthorhombique, (b) hexagonale, en gris foncé les ions de calcium et le gris clair les ions carbonate	11
Figure I.5 : La nacre d'Haliotis sp. A) Représentation schématique de l'empilement des tablettes de nacre (épaisseur 0,5 m ; largeur 20 m). (B-C) Observations au MEB de l'arrangement des tablettes de nacre mature sur cassure fraîche de coquille, en vues intérieure et transversale, respectivement.....	14
Figure II.1 : Condition de diffraction des rayons X sur des plans cristallins (loi de Bragg) ..	17
Figure II.2 : (a) Montage ($\theta - \theta$), (b) montage ($\theta - 2\theta$)	18
Figure III.1 : Le diffractomètre X pert Pro Panalytical avec une géométrie Bragg-Brentano	30
Figure III.2 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C sans ajout d'additifs	31
Figure III.3 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C avec ajout de 0,1 g/l d'EDTA	32
Figure III.4 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C avec ajout de 0,1 g/l de la vitamine D2.....	33
Figure III.5 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C avec ajout de 0,2 g/l d'alizarine	34
Figure III.6 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 25 °C	35
Figure III.7 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases à 25 °C.....	35

Figure III.8 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 25 °C.....	36
Figure III.9 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 25 °C	36
Figure III.10 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vatérite à 25 °C.....	37
Figure III.11 : La variation de la taille moyenne des cristallites d'aragonite à 25 °C	37
Figure III.12 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C sans ajout d'additifs	39
Figure III.13 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,2 g/l d'EDTA	40
Figure III.14 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,2 g/l de la vitamine D2.....	41
Figure III.15 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,1 g/l d'alizarine	42
Figure III.16 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 50 °C.....	43
Figure III.17 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases à 50 °C.....	43
Figure III.18 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 50 °C.....	44
Figure III.19 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 50°C	44
Figure III.20 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vatérite à 50°C.....	45
Figure III.21 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 50°C	45
Figure III.22 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C sans ajout d'additifs	47
Figure III.23 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,2 g/l d'EDTA	48
Figure III.24 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,1 g/l de la vitamine D2.....	49
Figure III.25 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,2 g/l d'alizarine	50

Figure III.26 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 80 °C.....	51
Figure III.27 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases à 80 °C.....	51
Figure III.28 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 80 °C.....	52
Figure III.29 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 80°C	52
Figure III.30 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite à 80°C.....	53
Figure III.31 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 80°C	53

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La diversité des formations biominéralisées et leurs fonctions au sein du vivant	5
Tableau I.2 : Les données cristallographiques et physiques des différentes polymorphes anhydres de carbonate de calcium	12
Tableau II.1 – Fonctions de profils communément utilisées pour l’analyse Rietveld.....	21
Tableau III-1 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l’analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 25 °C.....	38
Tableau III-2 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l’analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 50 °C.....	46
Tableau III-2 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l’analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 80 °C.....	54

Introduction générale

Au cours de leur évolution, les organismes vivants ont développé la capacité de transformer les ions minéraux en structures minérales rigides, c'est la biominéralisation. Les formes de ces cristaux biogéniques, ainsi que leurs propriétés sont différentes de celles de cristaux de même composition chimique formés en milieu inorganique. Chez les mollusques, la biominéralisation se produit à l'interface entre le manteau et la coquille, qui est formée d'environ 95 % de carbonate de calcium, mais également de 5 % au plus de matrices organiques. Les interactions existantes entre les constituants de la matrice organique et les cristaux minéraux de la coquille, contrôlent la structure, la microstructure et la texture cristalline de ce biomatériau et déterminent les propriétés mécaniques.

Les cristaux produits industriellement doivent répondre à des spécifications bien déterminées en fonction de l'application envisagée. À cause de ces limites, les techniques chimiques, précisément les techniques de précipitation, sont préconisées en raison de leur facilité d'exécution et de leur faible coût énergétique. Le carbonate de calcium est un modèle très approprié pour l'investigation de ce processus. Les paramètres physico-chimiques (solvants, additifs, pH...) peuvent orienter la cristallisation vers certaines formes polymorphiques. Les paramètres du procédé (température, concentration, mode de création de sursaturation...) jouent également un rôle très important sur la maîtrise du polymorphisme.

Le carbonate de calcium de par son abondance, mais surtout pour ces différentes formes cristallographiques a suscité beaucoup d'intérêts. Il existe principalement sous trois formes qui sont par ordre de stabilité thermodynamique décroissante la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ces minéraux se placent parmi ceux qui sont les plus utilisés dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, dans l'industrie de la céramique, du papier, des peintures et de la construction. La maîtrise du polymorphisme peut être effectuée en incluant des matrices organiques (solubles ou insolubles).

Dans le but de comprendre le rôle de certaines macromolécules secrétées par certains organismes dans la détermination de la forme et du polymorphe des biominéraux, nous avons

synthétisé du carbonate de calcium en présence de l'EDTA, l'alizarine et la vitamine D2. L'effet de la concentration de chaque additif sur la présence et la taille des cristallites CaCO_3 sera étudié.

Le premier chapitre de ce mémoire consistera en une étude bibliographique portant sur deux grands axes. Tout d'abord, il permettra de décrire qualitativement la biominéralisation. Ensuite, l'accent sera également mis sur le carbonate de calcium et ces polymorphes. Dans le second chapitre, la méthodologie utilisée pour la caractérisation, voir la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X, suivie d'une analyse quantitative de Rietveld implémentée dans le programme MAUD sont développés. Une étude approfondie du précipité CaCO_3 fera l'objet du troisième chapitre, consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale et nous proposons un certain nombre de points à développer comme perspectives.

Chapitre I :

Biominéralisation de carbonate de calcium

I-1 La biominéralisation

L'homme utilise son habitat comme une protection contre les dangers extérieurs. Pour la même raison, un grand nombre d'espèces vivantes produisent des minéraux fonctionnels, sous forme de structures calcaires en utilisant la biominéralisation, qui commence au début de leur développement et continue pendant leur vie entière. La biominéralisation est un domaine multidisciplinaire qui concerne à la fois les biologistes, les médecins, les chimistes, les géologues et les physiciens.

La biominéralisation est le processus par lequel certains organismes vivants sont capable de produire des dépôts de minéraux souvent associés à des constituants organiques. Ces minéraux sont dits « biogéniques » car ils sont synthétisés par des êtres vivants [1]. Ce processus peut être contrôlé ou induit.

I-1-1 La biominéralisation contrôlée

Quand la formation du minéral est intrinsèque à l'organisme qui dispose pour cela des mécanismes particuliers, on parle alors de biominéralisation contrôlée. Former un biomatériau peut être résumé en trois étapes essentielles développées ultérieurement :

- i. La génération des espèces de croissance.
- ii. La diffusion des ions vers les lieux de la minéralisation.
- iii. Le contrôle et l'arrêt de la croissance.

La formation contrôlée de minéraux implique la mise en place chez l'organisme, de mécanismes de délimitation d'un espace (dans la cellule, entre les cellules ou entre l'organisme et le milieu externe), afin d'isoler le compartiment dans lequel la cristallisation va se produire. Les coquilles calcaires des mollusques et les os des vertébrés en sont de bons exemples [2].

I-1-2 La biominéralisation induite

La biominéralisation est induite lorsque l'activité organique modifie les conditions physico-chimiques du milieu ambiant afin de favoriser la précipitation de minéraux [3]. Une minéralisation biologiquement induite se déroule dans un environnement ouvert, et non dans un espace délimité, et sans cellule ou macromolécule spécialisée. Si les minéraux obtenus sont cristallins, ils sont assez similaires à leurs homologues inorganiques [4]. Les caractéristiques des minéraux induits par un organisme dépendent plus de son environnement que de ses caractéristiques biologiques propres. Un même organisme forme des minéraux différents dans chaque environnement.

I-2 Les biominéraux

Le terme biominéral se réfère non seulement à un minéral produit par des organismes, mais également à des matériaux composites comportant des composants minéraux et simultanément organiques. Les biominéraux organiquement synthétisés ont leurs propres propriétés spécifiques de compositions, de formes, de taille et de cristallinité en comparaison avec les mêmes matériaux inorganiquement produits [5].

Les animaux, les plantes, les champignons et les bactéries élaborent environ 70 types de biominéraux différents [6], amorphes ou cristallins, majoritairement à base de calcium, qui joue des rôles variés dans la structure de l'organisme, la défense, la perception sensorielle ou encore la prise de nourriture [7]. Le tableau I.1 montre la diversité des de biominéralisation et leurs fonctions au sein du vivant.

Tableau I.1: La diversité des formations biominéralisées et leurs fonctions au sein du vivant [8].

<i>Minéral</i>	<i>Structures</i>	<i>Organismes</i>	<i>Fonctions</i>
Carbonate de calcium Ca-CO₃	<ul style="list-style-type: none"> - coccolithophorides - coquillages - coquille d'œuf - pancréas 	<ul style="list-style-type: none"> - algues - mollusques - oiseaux - humains 	<ul style="list-style-type: none"> - protection - exosquelette - protection - pathologique
Oxalates de calcium CaC₂O₄ .nH₂O	<ul style="list-style-type: none"> - reins 	<ul style="list-style-type: none"> - humains - plantes 	<ul style="list-style-type: none"> - pathologique - défense contre les parasites
Phosphate de calcium Ca₁₀(PO₄)₆ (OH)₂	<ul style="list-style-type: none"> - os - dents 	<ul style="list-style-type: none"> - vertébrés - mammifères 	<ul style="list-style-type: none"> - endosquelette - découpage/ mouture
Dioxyde de silicium SiO₂. nH₂O	<ul style="list-style-type: none"> - parois des cellules - spicule 	<ul style="list-style-type: none"> - diatomées - éponges 	<ul style="list-style-type: none"> - exosquelette - protection / support
Oxyde de fer Fe₃O₄	<ul style="list-style-type: none"> - magnétique 	<ul style="list-style-type: none"> - bactéries 	<ul style="list-style-type: none"> - capteur de champ magnétique

I-3 Les étapes de formation des biominéraux

Au sein d'un organisme vivant, la formation d'un biominéral passe par trois étapes importantes, qui sont par ordre :

I-3-1 La sursaturation

Pour une température et une pression données, il existe une quantité maximale de soluté qu'est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant : c'est la solubilité. Si la limite de solubilité est dépassée, on parle alors d'une solution sursaturée [9]. On peut générer la sursaturation de différentes façons, et c'est ce choix qui va déterminer le type de procédé de cristallisation [10] soit par:

- i. Évaporation du solvant et la concentration en soluté augmente.
- ii. Refroidissement ou réchauffement de la solution, montant la température pour dissoudre le soluté et de laisser la solution refroidir pour cristalliser.

- iii. Addition d'un Co-solvant dans lequel la solubilité du soluté est très basse ou nulle.
- iv. Réaction chimique de deux réactifs qui donne un produit de plus faible solubilité, qui va donc précipiter.
- v. Soit par variation de pH.

D'un point de vue thermodynamique, lors d'une sursaturation, l'énergie libre de Gibbs est très élevée, et la matière a tendance à passer spontanément à un état d'énergie le plus bas, par ségrégation du soluté de la solution [11].

ΔG_v : La variation de l'énergie libre de Gibbs par unité de volume du solide formé dépend de la concentration.

$$\Delta G_v = \frac{-KT}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{-KT}{\Omega} \ln(\sigma + 1) \quad (I.1)$$

Où :

C : Est concentration du soluté.

C_0 : La concentration à l'équilibre.

K : La constante de Boltzmann.

T : La température.

Ω : Le volume atomique.

σ : La sursaturation définie par : $\sigma = \frac{(C-C_0)}{C_0}$

Pour un germe de forme sphérique et de rayon r, $\Delta\mu_v$ la variation de l'énergie libre de Gibbs, la figure 1.1, est définie par :

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (I.2)$$

La formation d'une nouvelle phase engendre une augmentation de l'énergie superficielle (tension superficielle), $\Delta\mu_s$ du système :

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (I.3)$$

Où γ est la tension superficielle par unité de surface. ΔG représente la variation du potentiel chimique du système pour la formation du germe (figure I.1), tel que :

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (I.4)$$

I-3-2 La nucléation

D'une façon générale on appelle nucléation tout processus de transformation de phase gazeuse ou liquide, à un solide de structure régulière et organisée. Alors, on parle de cristallisation au sens large du terme [12]. On distingue deux types de nucléation:

- **Nucléation homogène** : dans une solution pure et aux fortes valeurs de sursaturation, la nucléation homogène l'emporte.
- **Nucléation hétérogène** : se réalise lorsque des espèces étrangères (c.-à-d. de nature différente de celle du soluté) catalysent la génération des espèces de croissance. Ces espèces étrangères jouent le rôle de support à la nucléation.

La seule façon d'avoir un équilibre thermodynamique est, la nucléation, le processus au cours duquel des cristaux ayant une taille critique r^* naissent. Ces cristaux appelés germes cristallins se développent par croissance ou se dissolvent. Pour une nucléation homogène et à la limite c'est-à-dire $r = r^*$, on a :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2\Delta G_v = 0 \quad (I.5)$$

Et
$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

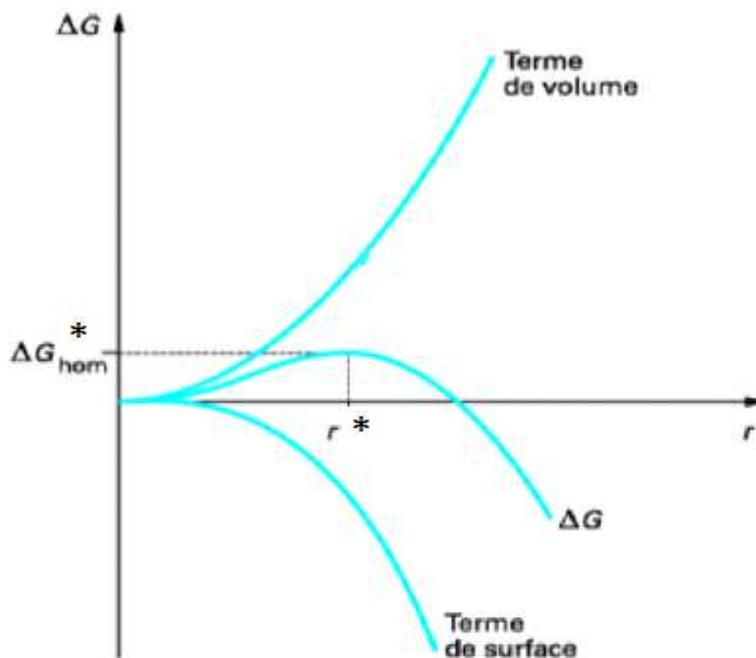


Figure I.1: Énergie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du germe.

Pour que la nucléation ait lieu, le processus doit vaincre une barrière d'énergie ΔG^* définie par [13] :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{(3\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r^{*2}}{3} \quad (I.6)$$

La plus petite particule synthétisée a un rayon r^* .

I-3-3 La croissance du cristal

Après la formation de germes dans la solution, la croissance cristalline se poursuit tant que la phase liquide reste sursaturée. C'est cette étape qui influe sur la qualité du produit final, c'est-à-dire la morphologie, la taille des cristallites, les proportions massiques de phases mises en jeu si les réactifs donnent plusieurs polymorphes... etc. La croissance cristalline peut être décomposée en trois étapes successives [9]:

- Le transfert du soluté vers la surface de croissance;
- L'adsorption des espèces sur la surface du réseau cristallin formé;
- Incorporation irréversible d'espèces de croissance sur la surface.

La vitesse du processus de croissance est limitée par la vitesse la plus faible de l'une des étapes citées plus haut. L'état de surface des cristaux, donc la morphologie, est déterminé par la vitesse de croissance cristalline et la présence de défauts ou d'impuretés sur la surface de croissance. Ainsi, les surfaces dites rugueuses croissent plus vite que les surfaces dites lisses. L'extinction de l'un des constituants formant le biominéral, ou l'intégration des espèces occupant les sites de croissance met fin au processus de cristallisation.

I-4 Procédé de synthèse : la précipitation

C'est un procédé qui n'a cessé de se développer depuis 1970. La précipitation consiste en une réaction chimique entre deux espèces solubles dans un solvant qui forment un produit peu soluble, qui peut alors cristalliser. Il se forme ainsi un cristal solide au sein de la solution. À l'échelle industrielle, de nombreux procédés de synthèse permettent la formation du carbonate de calcium précipité. Les procédés de synthèses industriels les plus connus sont [14] :

- **La sélection** : transformation d'un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO_3 ; MgCO_3) en carbonate de calcium commerciale.
- **La coprécipitation** : le procédé le plus utilisé en industrie papetière, permet de fabriquer au même temps du carbonate de calcium et de la soude.
- **L'émulsion** : l'introduction des bulles de gaz dioxyde de carbone CO_2 dans une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$; conduit à une précipitation de carbonate de calcium [15].
- **La recomposition** : elle permet d'obtenir un composé d'une grande pureté de 99 %, mais l'inconvénient majeur est que la synthèse nécessite des températures très élevées.
- **La double décomposition** : on peut considérer ce procédé comme étant un des procédés de la chimie douce, vu les faibles températures utilisées pour la synthèse [14].

I-5 Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un minéral présent au niveau des roches de la croûte terrestre, des océans, des coquilles, œufs et os de plusieurs espèces animales. Les cristaux de carbonate de calcium sont disponibles sous diverses tailles et morphologies. Ce minéral peut cristalliser sous plusieurs structures, on parle alors de variétés polymorphiques ou polymorphes.

I-5-1 Les polymorphes de carbonate de calcium

La notion de polymorphisme¹ a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788 à propos du carbonate de calcium CaCO_3 qui peut précipiter en six polymorphes de structures différentes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vaterite, le carbonate de calcium monohydraté, le carbonate de calcium hexahydraté et le carbonate de calcium amorphe [16].

En fonction des conditions expérimentales de précipitation, on peut obtenir l'un ou l'autre de ces polymorphes. Toutes formes métastables se transforment en passant par une phase moins stable à une phase stable qui a la plus faible solubilité.

Ce paragraphe s'intéresse de manière plus détaillée aux trois formes anhydres de carbonate de calcium impliquées dans les différentes études qui sont présentées dans les chapitres suivants. Nous ne présenterons donc pas les polymorphes hydratés.

La calcite

C'est la variété la plus fréquemment observée dans la nature à température ordinaire. Elle cristallise dans le système rhomboédrique figure I.2 (groupe d'espace $R\bar{3}c$) [17]. Les paramètres de maille de la calcite, à température et pression ambiantes sont [18] : $a = b = 4,991 \text{ \AA}$ et $c = 17,062 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$. La calcite est anhydre et on la retrouve dans les roches sédimentaires comme le calcaire et la craie.

¹ Dans le cas du polymorphisme, chaque variété polymorphique a la même composition chimique mais présente des variations dans l'arrangement interne des atomes, ions ou molécules qui constituent le réseau cristallin.

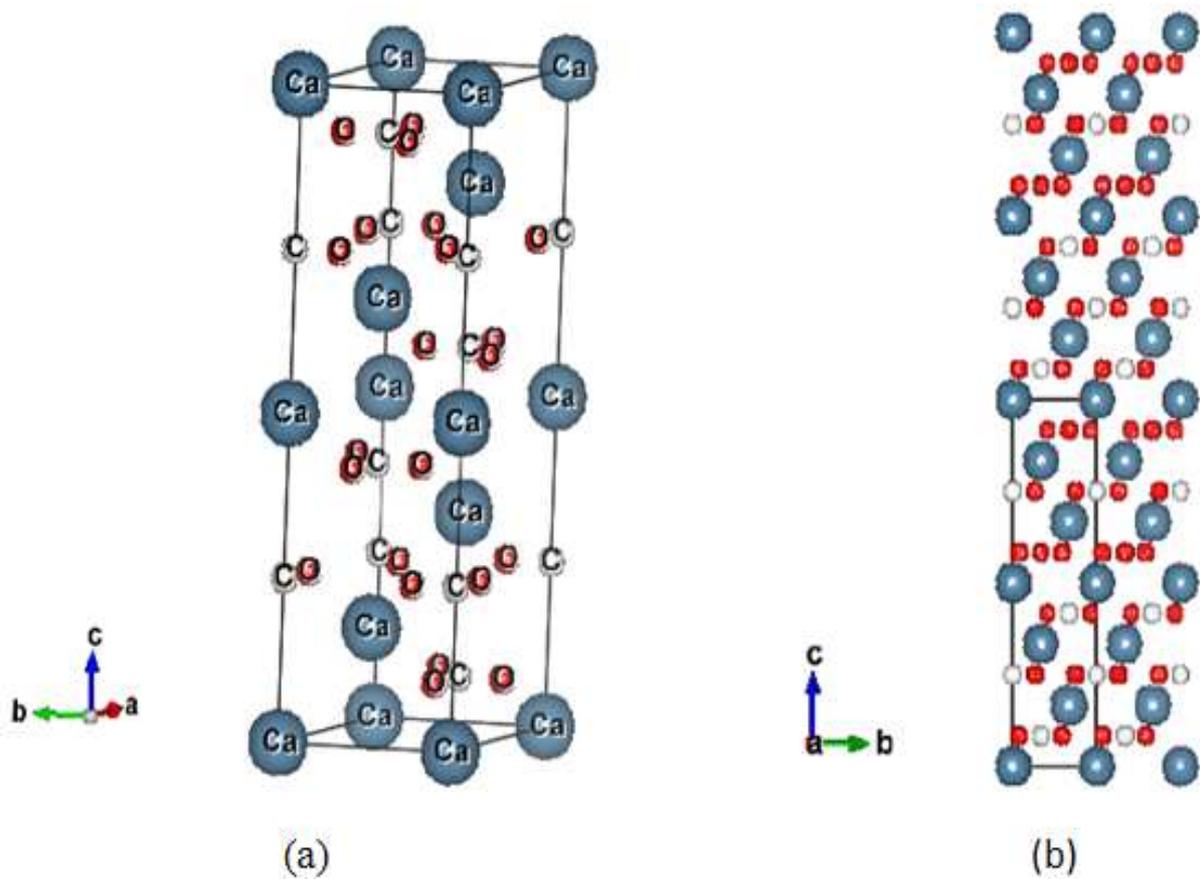


Figure I.2: (a) La structure de polymorphe de la calcite dessinée avec le logiciel VESTA.
(b) Vue de la direction $[100]$ de l'ensemble des mailles de la calcite [19].

L'aragonite

Cette forme métastable du carbonate de calcium est la composante principale de la perle, du corail, et des coquilles des mollusques [20]. Elle se cristallise dans le système orthorhombique la figure I.3 (groupe d'espace $Pm\bar{c}n$) et se présente en général sous forme d'aiguilles, dont la maille cristalline possède les paramètres suivants [21] : $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$, $c = 5,72 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

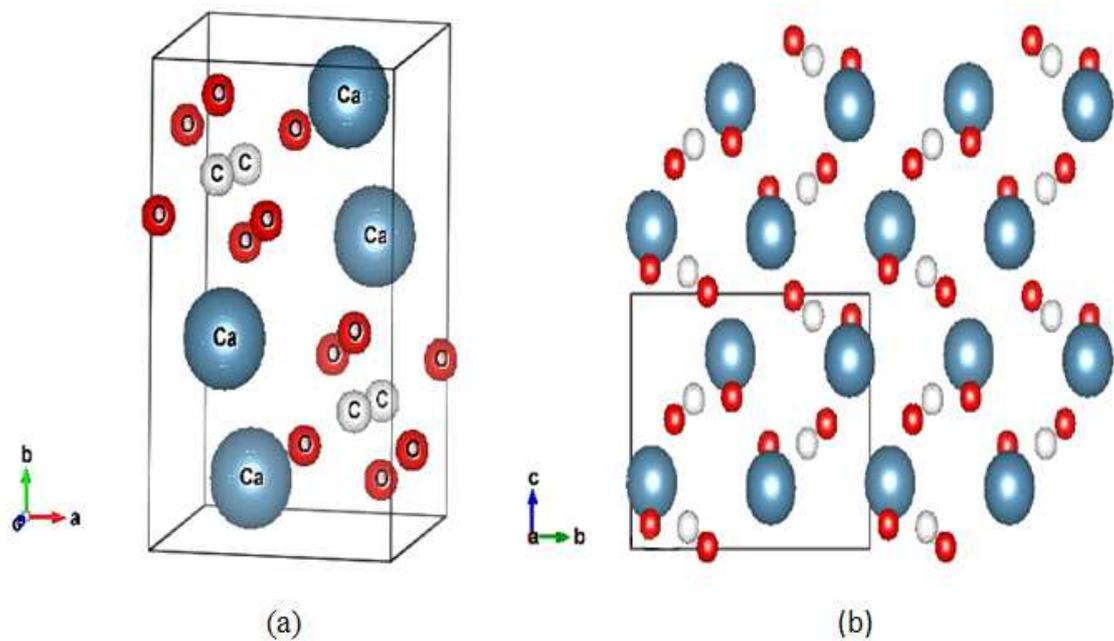


Figure I.3: (a) La structure de polymorphe de l'aragonite dessinée avec le logiciel VESTA. (b) Vue de la direction [100] de l'ensemble des mailles de l'aragonite [19].

La vaterite

Il s'agit encore de CaCO_3 anhydre. Vue de sa grande instabilité au contact de l'eau à l'ambiante ses caractéristiques sont mal connues. La structure de la vaterite est encore objet de controverse (plus de 13 modèles) sont proposés [22].

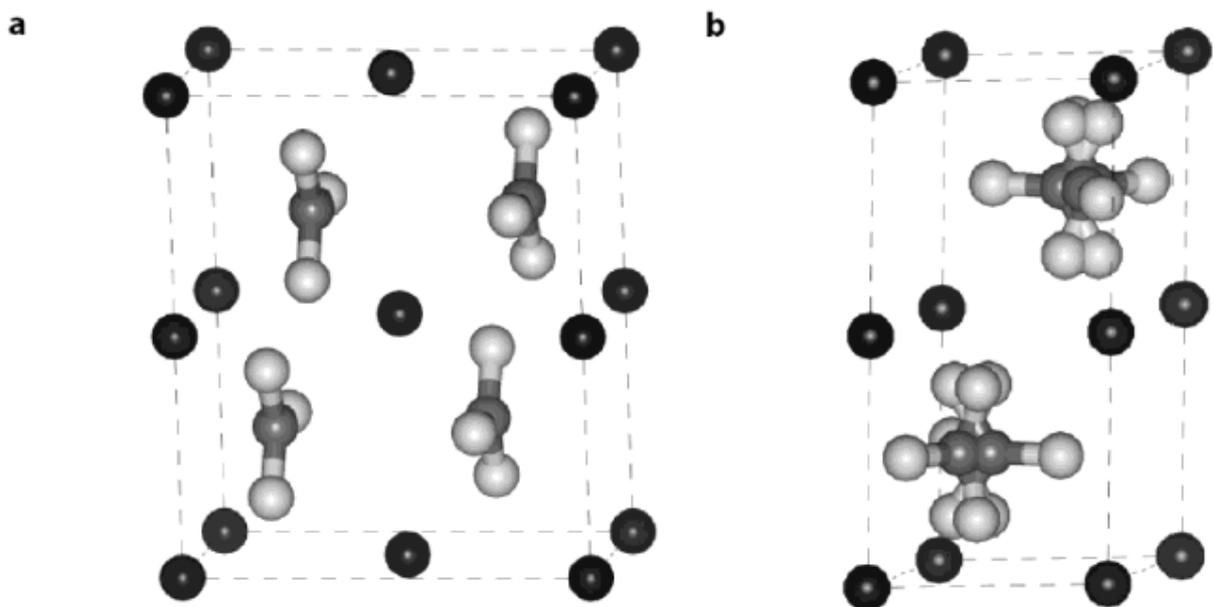


Figure I.4: deux structures proposées de la vaterite. (a) orthorhombique, (b) hexagonale, en gris foncé les ions de calcium et le gris clair les ions carbonate [23].

Elle présente un intérêt particulier pour comprendre les mécanismes de nucléation des biominéraux de carbonate de calcium. En effet, la vaterite peut être la première phase formée dans certains exosquelettes invertébrés dans certaines conditions spécifiques [24].

Le tableau I.2 récapitule les données cristallographiques et physiques des formes anhydres de carbonate de calcium.

Tableau I.2: Les données cristallographiques et physiques des différentes polymorphes anhydres de carbonate de calcium [23].

Propriétés	Calcite	Aragonite	Vatérite
Formule	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	Pmcn	P63/mmc
Système cristallin	Trigonal	Orthorhombique	Hexagonal
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,991$ $b = 4,991$ $c = 17,062$ $\gamma = 120^\circ$	$a = 4,959$ $b = 7,964$ $c = 5,738$ $\alpha = \beta$ $= \gamma = 120^\circ$	$a = 4,13$ $b = 4,13$ $c = 8,490$ $\gamma = 120^\circ$
Densité (g/cm ³)	2,71	2,93	2,65
Abondance	Très abondant	abondant	rare

I-5-2 La biominéralisation de carbonate de calcium

La biominéralisation est un domaine de recherche actif, nourri par de nombreuses manifestations scientifiques internationales et par un rythme croissant de publications. Dans l'histoire de la discipline biominéralisation, les mollusques occupent une place privilégiée.

En général les mollusques ont la réputation d'être des organismes experts en minéralisation, grâce à leurs solides coquilles, qui protègent avec succès leur corps mou depuis plus de 540 millions d'années, Lowenstam et Weiner (1989) ont dénombré chez les mollusques pas moins de 21 types de minéraux impliqués dans plus de 17 fonctions biologiques différentes [2].

Le carbonate de calcium est non seulement le composant principal du marbre, de la chaux et de la dolomite, il est aussi présent dans les os et les dents ainsi que dans le squelette des crustacés, le corail, les coquilles et les protozoaires...etc.

Des études portant sur des organismes tels que les mollusques et les coraux montrent leur capacité de sélectionner un ou plusieurs polymorphes du CaCO_3 [25].

Le cas des mollusques : la nacre

La nacre constitue un modèle de choix pour l'étude de la biominéralisation. En raison de ses remarquables propriétés mécaniques et plastiques, son succès évolutif au sein des mollusques, son apparente simplicité structurale.

Les nacres sont en fait des matériaux composites formés de couches très complexes (la figure I.5), ont une microstructure toujours aragonitique, délimitées par une matrice organique insoluble (protéines) [26]. La couche nacrée correspond à la couche coquillière la plus interne. L'unité microstructurale de base de la nacre est la tablette. Les tablettes peuvent être de formes hexagonales, rectangulaires ou arrondies et semblent se comporter comme des monocristaux.

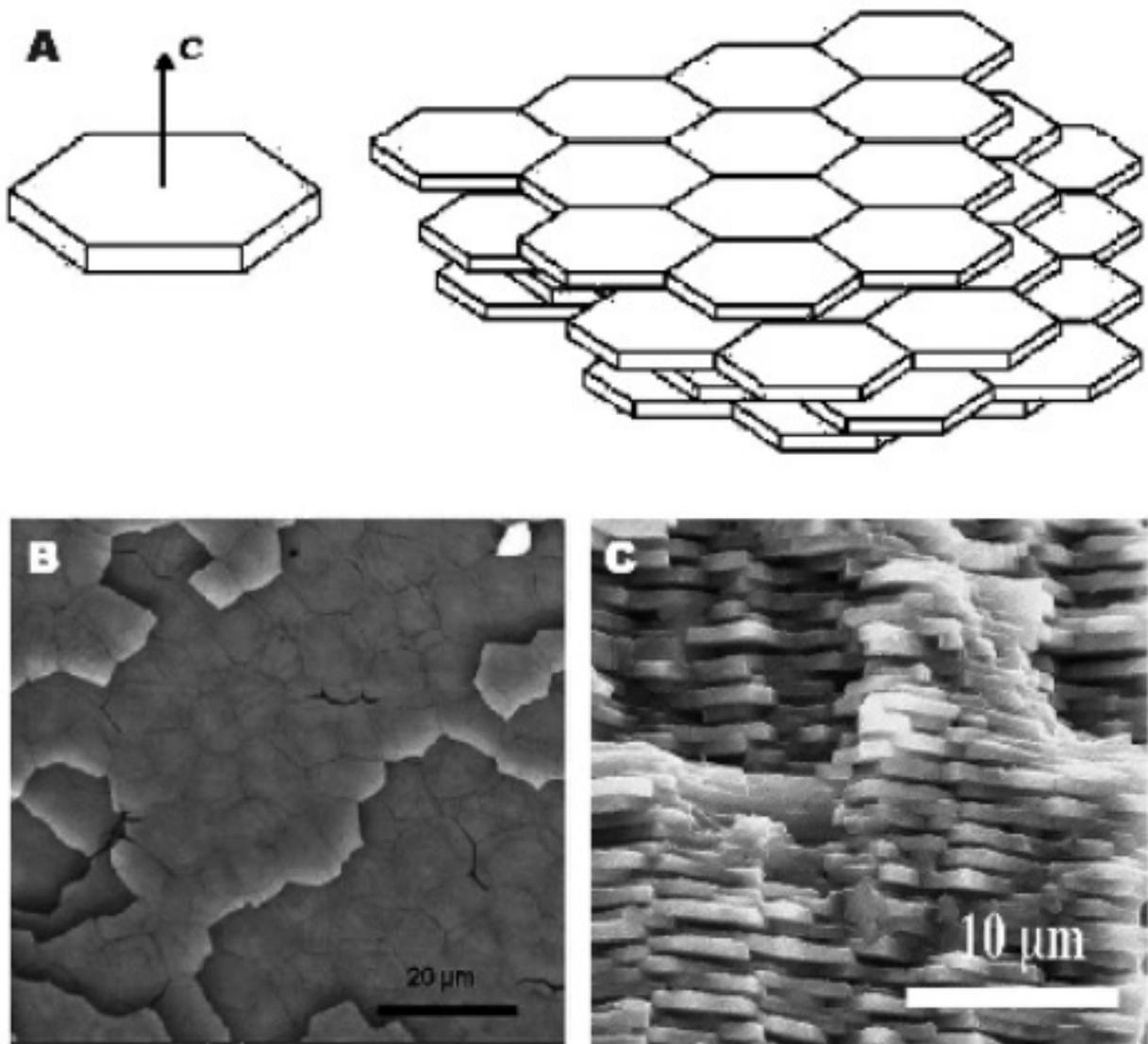


Figure I.5: La nacre d'*Haliotis* sp. A) Représentation schématique de l'empilement des tablettes de nacre (épaisseur 0,5 µm ; largeur 20 µm). B-C) Observations au MEB de l'arrangement des tablettes de nacre mature sur cassure fraîche de coquille, en vues intérieure et transversale, respectivement [2].

I-5 Conclusion

Les processus de biominéralisation constituent pour les sciences des matériaux une nouvelle source d'inspiration. La meilleure façon d'élaborer les matériaux les plus performants par les organismes vivants, suffira à l'homme pour apporter une solution aux problèmes liés au développement industriel durable.

Le carbonate de calcium comme composé polymorphique très connu, ses polymorphes calcite, aragonite et vaterite, ont été très étudiés dans le cadre de la biominéralisation.

Dans le monde du vivant, la matrice organique influe sur plusieurs paramètres définissant le biominéral. Les propriétés des matériaux biogéniques obtenues sont optimales et définissent les propriétés observées chez leurs homologues géologiques.

En fait, la formation du minéral (morphologie et structure cristallographique) est rigoureusement contrôlée par la sécrétion de protéines spécifiques par le mollusque. C'est pourquoi de nombreuses études sont effectuées actuellement afin de déterminer la nature des biomolécules pourraient être responsables des propriétés tout à fait uniques que l'on observe sur les carbonates de calcium biogéniques.

Chapitre II :

Techniques expérimentales de caractérisation

II-1 Introduction

Face à un problème d'analyse qui peut être lié à une étude scientifique ou technique, la connaissance des différentes techniques de caractérisation et de ce qu'elles peuvent nous apprendre est indispensable. Ces informations permettront de déterminer et de choisir la ou les techniques expérimentales qui permettront de résoudre efficacement le problème.

Comme la résolution de la microscopie optique est assez limitée ($0.2\mu m$), d'autres outils ont été créés afin de détecter les détails les plus petits. Pour ce faire, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde du rayonnement émis [1].

Dans le chapitre suivant, nous allons développer la technique d'analyse permettant la caractérisation de nos échantillons élaborés, la diffraction des rayons X (DRX).

II-2 La diffraction des rayons X

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques de très courte longueur d'onde, fait découvert par Röntgen en 1895, leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von laüe [2]. Ce qu'il les distingue, dans leurs interactions avec la matière, d'autres rayonnements électromagnétiques est le paramètre qui caractérise chacune: la longueur d'onde λ ou leur énergie E, tel que:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12400}{E(\text{eV})} \quad (\text{II.1})$$

II-3 Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode permet d'obtenir des informations à l'échelle de l'Angström(\AA).

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique, rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec une incidence θ ; les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} vont se comporter

comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, c'est le phénomène de diffraction [3].

Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires d_{hkl} d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg (figure II.1) donnée par :

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

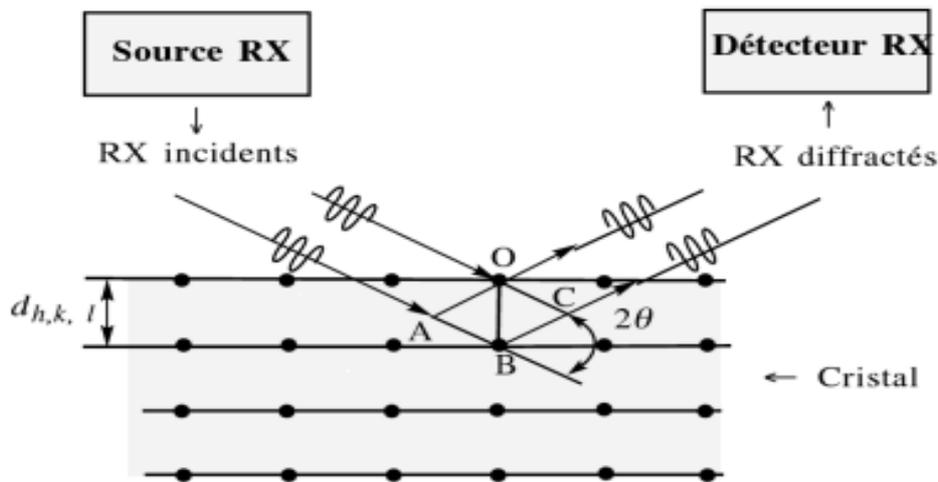


Figure II.1: Condition de diffraction des rayons X sur des plans cristallins (loi de Bragg) [4].

(hkl) représente la famille de plans parallèles, équidistants et équivalents en vertu de la symétrie de translation.

D'un point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages pour la diffraction des rayons X sur poudres, la plus utilisée est la géométrie Bragg-Brentano (figure II.2).

II-3-1 Description du montage Bragg-Brentano

La plupart des applications de caractérisation par diffraction des rayons X sont effectuées à l'aide du diffractomètre Bragg-Brentano. Pour une poudre, l'échantillon se présente comme une coupelle remplie avec un niveau bien plan. Dans ce montage il existe deux configurations distinctes ($\theta - \theta$) et ($\theta - 2\theta$) [5] :

Dans la configuration dite ($\theta - \theta$); l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement.

Étant donné que le tube est la partie la plus lourde du diffractomètre, pour la configuration ($\theta - 2\theta$) le tube à rayons X est fixe et le porte-échantillon est motorisé, l'angle que parcourt le porte-échantillon par rapport à la déviation 0 vaut θ ; tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ .

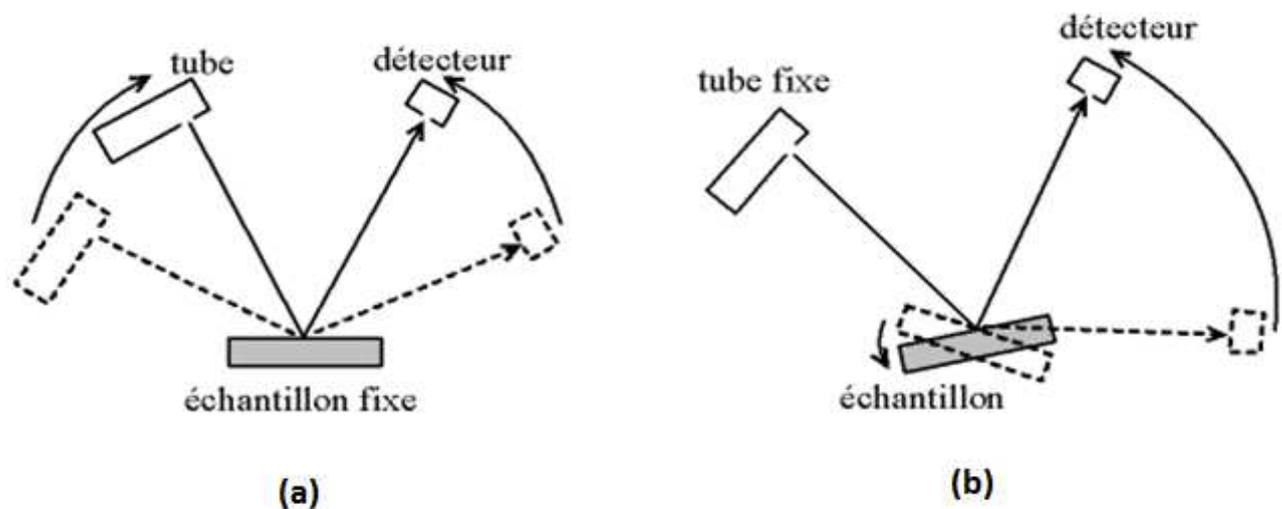


Figure II.2 : (a) Montage $(\theta - \theta)$, (b) montage $(\theta - 2\theta)$.

II-3-2 Condition de diffraction

En pratique, la présence des défauts ou d'impuretés, la dimension non finie des cristaux et la contribution de l'appareillage influent sur les profils d'enregistrement de raies de diffraction.

Les conditions idéales de diffraction par un domaine cohérent peuvent se résumer dans les points suivants [6] :

- La tridimensionnalité de la totalité du volume diffractant.
- Dimensions des cristaux comparables aux distances séparant deux centres diffractant adjacents.
- Correction des aberrations existantes.
- La mono chromaticité du faisceau des rayons X.

II-4 Origine des raies de diffraction

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est défini par deux fonctions, $f(x)$ représentant les imperfections de l'échantillon et $g(x)$ les imperfections instrumentales ou fonction instrumentale.

L'opération mathématique qui relie ces trois fonctions de profils est un produit de convolution [7].

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x - y) dy \quad (\text{II. 3})$$

Où les variables x et y définissent la position¹ angulaire de chaque point de profil.

¹ Ont les mêmes dimensions que 2θ ; θ étant l'angle de Bragg.

II-4-1 Origine de g(x)

La fonction instrumentale g(x) est la résultante de plusieurs aberrations, de type géométriques² ou physique³, dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti et al [8]

$$FXHM^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W \quad (\text{II. 4})$$

Où U, V et W sont des constantes. Par ailleurs, la fonction g(x) est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le solide étudié.

II-4-2 Origine de f(x)

Pour des diffractomètres à haute résolution, il est aisé de constater que les largeurs des profils de raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale d'un échantillon de référence. Deux effets sont à l'origine de cet élargissement :

– L'élargissement dû à la taille des domaines cohérents : l'hypothèse courante du réseau réciproque infini n'est plus valable pour une poudre à particules de petite taille. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (\text{II. 5})$$

K : est constante de Scherrer (sans dimension) dépend de la forme des cristallites.

T : est l'épaisseur du domaine cohérent.

– L'élargissement de distorsion défini dans l'espace réel par les variations produites par les micros contraintes cristallines non uniformes générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins...etc.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas précédent avec :

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan \theta \quad (\text{II. 6})$$

Où ε est la déformation relative.

² La divergence du faisceau, la dispersion en longueur d'onde de la source, la mauvaise planéité de l'échantillon...etc.

³ La largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon.

II-5 La méthode de RIETVELD

La plupart des méthodes d'analyse se basent sur la hauteur ou la surface des pics de diffraction individuels. La méthode Rietveld consiste à calculer le profil de diffraction à partir d'un modèle structural et ensuite tenter de minimiser la différence avec le profil réel en utilisant la méthode des moindres carrés. L'affinement consiste à minimiser l'expression suivante [9] :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{II. 7})$$

Où :

- W_i est un coefficient dépendant du taux de comptage.
- Y_i est l'intensité observée au point i .
- Y_{ci} est l'intensité calculée pour le point i .

Un diagramme de diffraction par poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles. Les intensités calculées sont déterminées par la contribution de tous les pics à laquelle s'ajoute la contribution du bruit de fond :

$$Y_{ci} = Y_{bi} \sum_{\phi=1}^{Phases} S_{\phi} \sum_{K=K_1}^K J_{\phi K} \cdot L_{P\phi K} \cdot O_{\phi K} \cdot M |F_{\phi K}|^2 \cdot \Omega_{i\phi K} \quad (\text{II. 8})$$

- Y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au point i .
- S est facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée.
- J_k facteur de multiplicité de la $K^{\text{ième}}$ réflexion.
- L_{pk} est le facteur de Lorentz (incluant le Facteur de polarisation pour les rayons X).
- O_K est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.
- $|F_K|$ est le module du facteur de structure (incluant la contribution des vibrations thermiques).
- Ω_{ik} décrit la fonction de profil des pics.

II-6 Modulation des paramètres

L'affinement consiste donc en la minimalisation par la méthode des moindres carrés de M , dans l'équation (II.7), avec Y_{ci} donné par l'équation (II.8). En plus des paramètres liés à la position des atomes, cette méthode permet d'ajuster un bon nombre de paramètres. Les différents paramètres pouvant être affinés par la méthode Rietveld sont les suivants :

II-6-1 Modélisation de la fonction profil

Le choix d'une fonction de description du profil des raies est un élément important de la simulation. Initialement, la méthode Rietveld était utilisée pour la diffraction neutronique ; pour la diffraction des rayons X, des fonctions de profil très complexes ont été introduites dans les affinements de structure, les plus utilisées étant la pseudo Voigt (PV) et les Pearson VII. Les fonctions de profils proposées sont nombreuses, mais elles sont en général dérivées des fonctions Gaussiennes (G) et Lorentzienne (L). Le tableau (II.1) énumère quelques- une d'entre elles [10].

Tableau II.1 : Fonctions de profils communément utilisées pour l'analyse Rietveld.

Fonction	Expression mathématique
Gaussienne (G)	$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp\left(-\frac{C_0(2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right)$
Lorentzienne (L)	$\frac{2}{\pi H_K} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{(2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right)^2}$
Pseudo-Voigt (PV)	$PV = \eta L + (1 - \eta)G$

Où :

- $C_0 = 4/\ln(2)$ et
- H La largeur à mi-hauteur du pic définie comme la fonction de résolution de diffractomètre est donnée par la fonction de Cagliotti

$$H = [U \tan^2\theta + V \tan\theta + W]^{1/2} \quad (II.9)$$

Pour la fonction de profil utilisé (notamment la pseudo-Voigt) une largeur Gaussienne⁴ H_G et une Lorentzienne⁵ H_L sont donnée par ces relations [11]:

$$H_G = \left[U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \right]^{1/2} \quad (II.10)$$

⁴ La fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...) H_G induit une forme plutôt gaussienne.

⁵ La fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement tailles des grains et les micros contraintes accentue le "caractère Lorentzien" du pic.

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (\text{II. 11})$$

II-6-2 Modélisation du fond continu

Il est toujours préférable de modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution dû au dispositif de celle due à l'échantillon. Le fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas peut être modélisé selon l'un des procédés suivants [8]:

- a- par une table de valeur donnée par l'utilisateur;
- b- par extrapolation linéaire entre des points sélectionnés des diagrammes ;
- c- par une fonction analytique spécifiée du fond continu.

II-6-3 Le facteur de structure

Le facteur de structure est donné par [12]:

$$F_K = \sum_j N_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (\text{II. 12})$$

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

$$M_j = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta \overline{U_s^2}}{\lambda^2} \quad (\text{II. 13})$$

Où :

- U_s est le déplacement moyen de l'atome j dans la direction du vecteur de diffraction.
- N_j est le taux d'occupation de site.

II-6-4 La correction du déplacement systématique des pics

Lors d'une analyse de poudre faite par un diffractomètre, les diagrammes de diffraction obtenus peuvent être affectés par des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon lui-même, soit d'un montage inapproprié de l'échantillon ou du dérèglement du diffractomètre [13]. Les aberrations les plus courantes lorsqu'on utilise des diffractomètres de poudre ($\theta - 2\theta$) de ce type sont le décentrement et la transparence de l'échantillon, sont discutées ci-dessous :

- 1) Le décentrement de l'échantillon :

Le déplacement des raies $\Delta 2\theta$ correspondant, fonction de θ , peut-être simulé avec l'expression de Matulis et al [11] :

$$\Delta(2\theta) = -2s(R)^{-1} \cos \theta \quad (\text{II. 14})$$

s le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

R le rayon du cercle goniométrique.

2) Transparence de l'échantillon plan :

Dans le cas d'un échantillon mince, le déplacement de transparence correspondant varie avec la valeur de θ . Ce déplacement peut être simulé par l'expression d'Alexandre [14] :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (\text{en radian}) \quad (\text{II. 15})$$

3) La planéité de l'échantillon :

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon est habituellement plane et tangente au cercle de focalisation du goniomètre. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité, il est donné par l'équation suivante :

$$\Delta(2\theta) = (\alpha^2/6)^{-1} \cot \theta \quad (\text{II. 16})$$

α : Désigne la divergence du faisceau incident.

II-6-5 Facteur de Lorentz Polarisation

Le facteur de Lorentz⁶-Polarisation⁷ tient compte du fait que le faisceau de rayons X se polarise lors de sa diffraction sur le monochromateur puis sur l'échantillon. De façon générale, la correction de cette polarisation du monochromateur se fait au moyen de l'expression suivant :

$$Lp = L \cdot p = \left[1 + \frac{CTHM \cdot \cos(2\theta)^2}{2(\sin \theta)^2 \cdot \cos \theta} \right] \quad (\text{II. 17})$$

Où :

L est le facteur de Lorentz.

P est le facteur de polarisation.

Avec $CTHM = \cos(2\theta_m)^2$, θ l'angle de mesure de l'intensité ; θ_m l'angle du monochromateur par rapport au faisceau de rayons X. Dans le cas d'un monochromateur de graphite, $CTHM=0,998$.

⁶ Le facteur de Lorentz est proportionnel au "temps de dépôt de photons" de la réflexion concernée. Il dépend de la géométrie de la technique expérimentale utilisée.

⁷ Le facteur de polarisation est proportionnel au faisceau de RX par réflexion sur les plans réticulaires des Cristallites et une réflexion sur le monochromateur.

II-6-6 Modélisation de la microstructure

On explique la présence des deux termes $\tan \theta$ et $\cos \theta$, dans les expressions (II.10) et (II.11), donnant la largeur des composantes Gaussienne et Lorentzienne d'un profil pseudo-Voigt par les déformations et la taille des cristallites dans l'échantillon.

Les micros distorsion peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes:

$$\varepsilon_G(\%) = \left(\frac{\pi}{1,8}\right) [U - U_0]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 18})$$

$$\varepsilon_L(\%) = \left(\frac{\pi}{1,8}\right) [X - X_0]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 19})$$

Où U_0 et X_0 dénotent les contributions instrumentales à la largeur des raies. Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi. La taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement Lorentzien :

$$T_L = \frac{180K\lambda}{\pi Y} \quad (\text{II. 20})$$

Et/ou du dernier terme de la composante gaussienne :

$$T_G = \frac{180K\lambda}{\pi P} \quad (\text{II. 21})$$

K désigne la constante de Scherrer.

En général, les distorsions donnent un élargissement Gaussien alors que les effets de taille des cristallites conduisent à un élargissement Lorentzien [15, 16, 17].

II-7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

Afin d'évaluer la qualité de l'affinement c'est-à-dire connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé, de nombreux facteurs ont été introduits [18, 19] et les plus utilisés sont :

$$\text{R-pattern} \quad R_p = \frac{\sum |Y_i - Y_{ci}|}{\sum Y_i} \quad (\text{II. 22})$$

$$\text{R-weighted pattern} \quad R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 23})$$

R_p quantifie la différence entre les points observés et les points calculés en utilisant un calcul point par point.

-Le R_{wp} fait un calcul similaire mais donne plus d'importance aux points d'intensité plus élevée et moins d'importance aux points de faible intensité.

Pour que ces indices puissent avoir des valeurs adéquates, une bonne qualité de données est nécessaire. R_{Bragg} est très utile pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure, basée sur les intensités intégrées.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{calc}|}{\sum_K I_K} \quad (II. 24)$$

Où :

I_K Représente l'intensité intégrée (observée) calculée à partir du modèle structural, est calculée par la relation :

$$I_K = \sum_i I_K^{calc} \Omega_{iK} \frac{Y_i - Y_{bi}}{Y_{ci} - Y_{bi}} \quad (II. 25)$$

On peut aussi utiliser le "R- structure factor " défini comme suit :

$$R_F = \frac{\sum_K \left| I_K^{\frac{1}{2}} - I_K^{calc \frac{1}{2}} \right|}{\sum_K (I_K)^{\frac{1}{2}}} \quad (II. 26)$$

Les facteurs R_{Bragg} et R_F sont utilisés pour juger la qualité du modèle structural. D'autres indices peuvent être calculés, en particulier :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{(N - P + C)} \quad (II. 27)$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i W_i (Y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II. 28)$$

Avec :

- $N - P + C$ est le nombre de degré de liberté.
- N : nombre de points de relevé.
- P : est le nombre de paramètres ajustés.
- C : est le nombre de contraintes entre ces paramètres.
- M : est la fonction à minimiser.
- Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou g.o.f : (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

II-8 L'analyse quantitative de phase par la méthode Rietveld

Le facteur d'échelle défini dans l'équation (II.8) correspond à une géométrie Bragg-Brentano est donné dans l'expression suivante :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} \left(\frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C' \rho'}{\mu'} \left(\frac{V}{\rho V_c^2} \right)_j \quad (\text{II. 29})$$

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

* ρ' et μ' représentent la densité et le coefficient 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 phase j a une masse donnée par $m_i = \rho' V_j$ pour une maille élémentaire (ρV_c). En introduisant la masse formulaire pour la phase j et le nombre Z_j d'unités formulaires par maille, on arrive à la relation générale :

$$S_j \propto \frac{m_j}{(Z M V_c)_j} \quad (\text{II. 30})$$

Cette expression montre que dans le cas des échantillons à faible absorption, les masses m_j de chacune des phases constituantes sont proportionnelles au produit $(Z M V_c)_j$ 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 présentes dans l'échantillon à l'unité, on obtient alors :

$$W_j = \frac{S_j (Z_j M_j V_{cj})}{\sum_{i=1}^N S_i (Z_i M_i V_{ci})} \quad (\text{II. 31})$$

* S_j est le facteur d'échelle de la phase j .

* Z_j le nombre d'unités formulaires par maille unitaire pour la phase j .

* M_j la masse de l'unité formulaire.

* V_{cj} le volume de la de la phase j .

Cette relation donne la masse relative de chaque phase constituante et la fraction massique absolue, si un standard interne est introduit en quantité connue dans le mélange.

Si l'affinement du profil est une méthode d'analyse quantitative plus pratique et en principe plus précise que la méthode usuelle utilisant une seule réflexion, il ne faut pas oublier qu'elle ne supprime pas nombre d'erreurs systématiques qui peuvent venir entraver la précision des mesures. En particulier, la différence entre les coefficients d'absorption des différents

composants d'une poudre doit être soigneusement prise en considération pour effectuer une correction de micro-absorption.

II-9 Conclusion

La diffraction des rayons X a rapidement été identifiée comme étant la technique de choix pour l'identification et la différenciation des phases cristallines rencontrées, dans notre travail, telle que la calcite, l'aragonite et la vaterite.

Dans le domaine de la DRX, La méthode Rietveld est la plus utilisée. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diagramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental.

Chapitre III :

Résultats et Discussion

III-1 Introduction

Dans le monde des matériaux produits par l'organisme vivant, les tissus biologiques durs ont attiré l'attention des chercheurs notamment pour leur rigidité. C'est le cas du carbonate de calcium qui est le composant essentiel de la coquille des mollusques, essentiellement sous forme de calcite et d'aragonite.

En effet, plusieurs recherches ont été faites pour élaborer de biomatériaux en imitant des processus biogéniques. L'incorporation d'additifs (matrice organique) au cours de la synthèse de ces matériaux donne lieu à des résultats intéressants en termes de contrôle de la croissance des cristallites ou même l'inhibition de certains polymorphes.

E. Altay et al ont rapporté que la présence de Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) à 1,0 g/l de concentration et à T=30 et 50 °C, favorise la formation de la calcite tout en empêchant la formation d'autres polymorphes du CaCO₃. [1]. Xingbo et al ont montré que la présence de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) au cours de la précipitation du carbonate de calcium a une influence sur la morphologie des particules du CaCO₃ à 25 °C et à différentes concentrations de cet additif [2].

K. J. Westin et A. C. Rasmuson ont montré que l'inhibition n'est pas transmissible d'un polymorphe à un autre. La croissance de la calcite n'est pas affectée de la même façon que la croissance de l'aragonite en présence de l'acide citrique (CIT) [3]. Les mêmes auteurs ont réalisé la synthèse du carbonate de calcium par précipitation en phase aqueuse en présence de polyéthylène glycol (PEG) et ont conclu que le PEG n'avait aucune influence sur la taille et la morphologie des cristallites à 25 °C, mais à 80 °C, les extrémités et cotés des particules se dissolvaient lentement, résultant en des particules de morphologie irrégulière, mais sans changement de leur diamètre. De plus, les observations en MEB faites par Yu et al.[4] ont

montré que les particules de CaCO_3 obtenues à $80\text{ }^\circ\text{C}$, ont une forme rectangulaire et rhomboédrique et leur taille a diminué légèrement.

Dans ce chapitre, nous avons étudié par analyse quantitative de Rietveld, l'effet de l'EDTA de formule chimique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, la vitamine D2 ou Ergocalciférol de formule chimique $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ et l'alizarine ou 1,2-dihydroxy-9,10-anthracenedione, sur la croissance des polymorphes du carbonate de calcium.

Les échantillons ont été élaborés par précipitation à partir de solutions aqueuses dans les laboratoires de chimie de la faculté des sciences de l'université de Bejaïa. Une attention a été accordée à l'effet de la concentration de chaque additif sur les proportions massiques, la taille moyenne des cristallites, structures des particules de CaCO_3 pour des températures qui varient entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$.

III-2 La synthèse

Les produits utilisés comme précurseurs sont le chlorure de calcium et le carbonate de sodium. Ces produits proviennent de la société Biochem Chemopharma d'une pureté à 99 %.

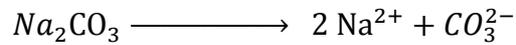
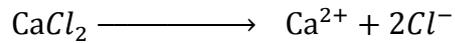
La synthèse nécessite la préparation de deux solutions de 0,1M. Une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 , dont la masse molaire est de 105,99 g/mol, et de chlorure de calcium di hydraté ($\text{CaCl}_2, (\text{H}_2\text{O})_2$), dont la masse molaire est égale à 147,02 g/mol. Cette procédure a été réalisée en absence ou en présence des additifs choisis. Dans 500 ml d'eau distillée, les masses correspondantes aux concentrations des réactifs de synthèse ont été dissoutes, à savoir la masse de chlorure de calcium et le carbonate de sodium.

Sans additif

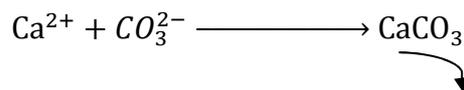
100 ml de chaque solution¹ ont été agités et chauffés à trois températures différentes 25, 50 et $80\text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque les deux solutions atteignent la température voulue, les deux quantités ont été mélangées sous agitation à même température pendant 15 min les précipités formés, ont été récupéré après filtration, sur un filtre cellulosique, de la solution finale par aspiration à l'aide d'une pompe à vide, ensuite lavé avec de l'acétone puis abondamment avec l'eau distillée. Le carbonate de calcium obtenu a été séché dans une étuve pendant 1 heure à

¹ La solution, ayant atteint la première température désirée, est mise dans un bain marie qui est fixé auparavant à la température de synthèse.

110 °C. Le mécanisme d'obtention des cristaux de CaCO_3 est résumé par les réactions de dissociation et de précipitation données ci-dessous :



Le mélange donne :



Pour les échantillons avec additifs

0,1 g/l et à 0,2 g/l de chaque additif ont été incorporés dans la solution de chlorure de calcium et la synthèse de la poudre de CaCO_3 a été effectuée dans les mêmes conditions pour la synthèse sans ajout d'additif.

III-3 La caractérisation

L'acquisition des spectres de diffraction relatifs aux poudres de CaCO_3 a été réalisée à température ambiante, en utilisant un diffractomètre de type X'pert Pro Panalytical montré dans la figure III.1, opérant avec une géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur X-celator, en utilisant un tube de cuivre fournissant un rayonnement $\text{Cu-}\lambda\text{K}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$, une tension accélératrice de 40 kV et un courant de 30 mA.



Figure III.1 : Le diffractomètre X'pert Pro Panalytical avec une géométrie Bragg-Brentano.

L'analyse des spectres de diffraction a été menée en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction). La taille moyenne des cristallites est affinée en choisissant le modèle isotrope.

III-4 les résultats

Dans ce travail, nous avons étudié, avec la méthode combinée et la diffraction des rayons X, la biominéralisation du carbonate de calcium en présence et absence de trois molécules organiques introduites avec deux concentrations différentes et à différentes températures.

III-5 L'effet de la concentration des additifs à 25 °C :

III-5-1 Sans additif

L'affinement Rietveld du diagramme observé donne une qualité raisonnable des facteurs de fiabilité, la figure III.2 donne la courbe observée et calculée ainsi que la courbe différence. En absence d'additifs et à 25 °C, les résultats de l'affinement montrent que seules deux phases coexistent, la vaterite avec 38,22 % et la calcite de 61,78 %. On constate que la taille des cristallites de la calcite est supérieure à celle de la vaterite, avec 2281 Å pour la calcite et 293 Å pour la vaterite. À cette température aucune apparition de l'aragonite n'est enregistrée.

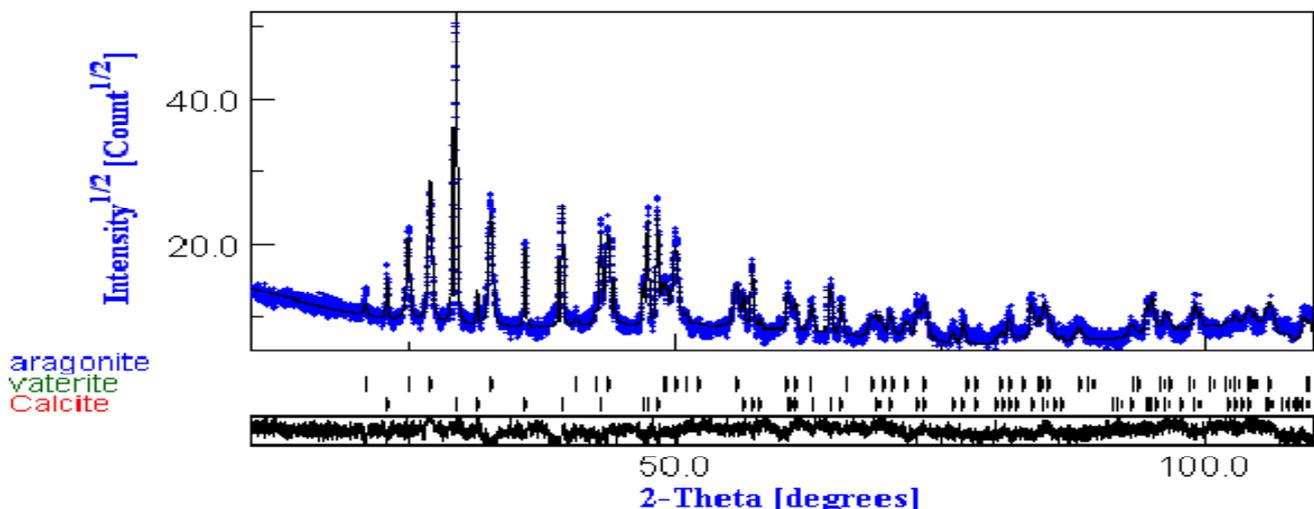


Figure III.2 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C sans ajout d'additifs.

III-5-2 L'effet de l'EDTA:

L'analyse quantitative converge vers une solution raisonnablement bonne avec des facteurs de fiabilité faibles (tableau III.1) et une courbe différence assez plate est obtenue (figure III.3). Les données obtenues par l'affinement Rietveld montrent que l'incorporation de l'EDTA conduit à une diminution de la fraction de la calcite en faveur de l'augmentation de celle de la vaterite. En effet à 0,1 g/l d'EDTA, nous obtenons 39,37 % de la vaterite, et 60,63 % de la calcite et à 0,2 g/l d'EDTA, nous enregistrons l'augmentation de la fraction de la vaterite qui atteint 68,44 % et d'une diminution de celle de la calcite 31,56 % voir la figure III.6.

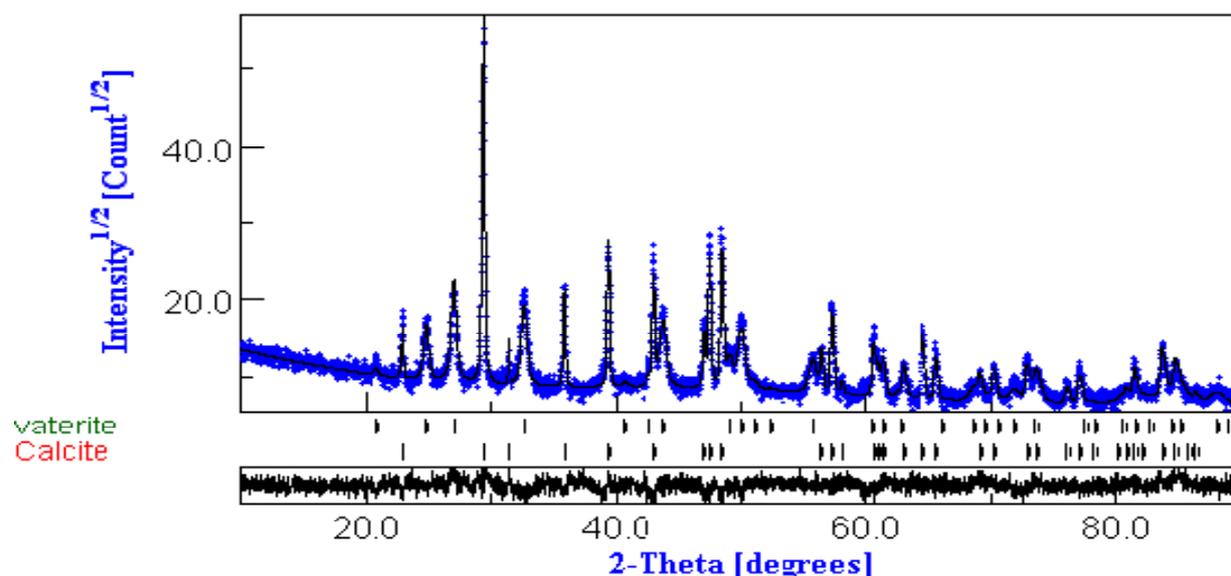


Figure III.3 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C avec ajout de 0,1 g/l d'EDTA.

La taille des cristallites est influencée par la présence de l'additif. En augmentant la concentration de ce dernier, la taille de la calcite diminue passant de 2281 Å (en absence d'EDTA) jusqu'à 2094 Å pour une concentration de 0.2g/l d'EDTA. Cependant, la taille de la vaterite augmente avec la concentration de l'EDTA passant de 293 Å (en absence d'EDTA) pour atteindre 376 Å.

III-5-3 L'effet de la vitamine D2 à 25 °C

L'affinement par méthode de Rietveld converge vers une solution raisonnablement bonne (figure III.4). Les résultats de l'affinement après l'intégration de 0,1 g/l de la vitamine D2 ont montré une diminution de la fraction de la vaterite au profit de l'augmentation de celle de la calcite. Avec une concentration de 0,2 g/l de la vitamine D2, nous enregistrons l'augmentation de la fraction de la vaterite qui atteint 62,58 % et une diminution de la fraction massique de la calcite 37,42 % (valeurs comparatives à celle sans ajout d'additif) voir la figure III.7.

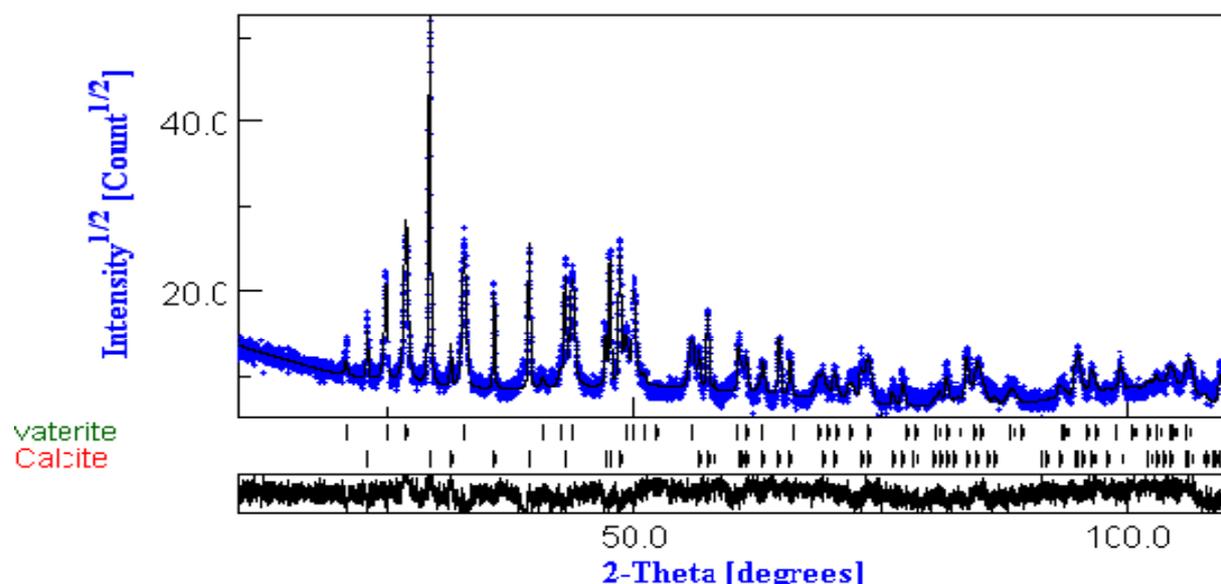


Figure III.4 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25 °C avec ajout de 0,1 g/l de la vitamine D2.

La taille des cristallites de la vaterite est influencée par la présence de l'additif, mais pas sa concentration, elle vaut au moyen 467 Å . Néanmoins, la taille moyenne des cristallites de la calcite diminue pour une concentration de 0,2 g/l de la vitamine D2 de 2281 Å à 1175 Å.

III-5-4 L'effet de l'alizarine

La figure III.5 montre que l'analyse quantitative converge vers une solution raisonnable avec des facteurs de reliabilité faibles et une courbe différence assez plate. Après incor-

poration de l'alizarine on obtient un mélange des trois polymorphes. En augmentant la concentration de l'alizarine, la fraction massique de l'aragonite diminue de 4,8 % à 0,38 %.

A 0,1 g/l près d'alizarine, nous enregistrons l'augmentation de la fraction de la vaterite qui atteint 83,38 % suivit d'une diminution de celle de la calcite 11,82 %. Pour 0,2 g/l d'alizarine, c'est le contraire, on note une augmentation de la fraction de la calcite qui atteint 39,08 % suivit d'une diminution de celle de la vaterite 60,54 % par rapport à la concentration 0,1 g/l de l'additif, le résultat est visualisé dans la figure III.8.

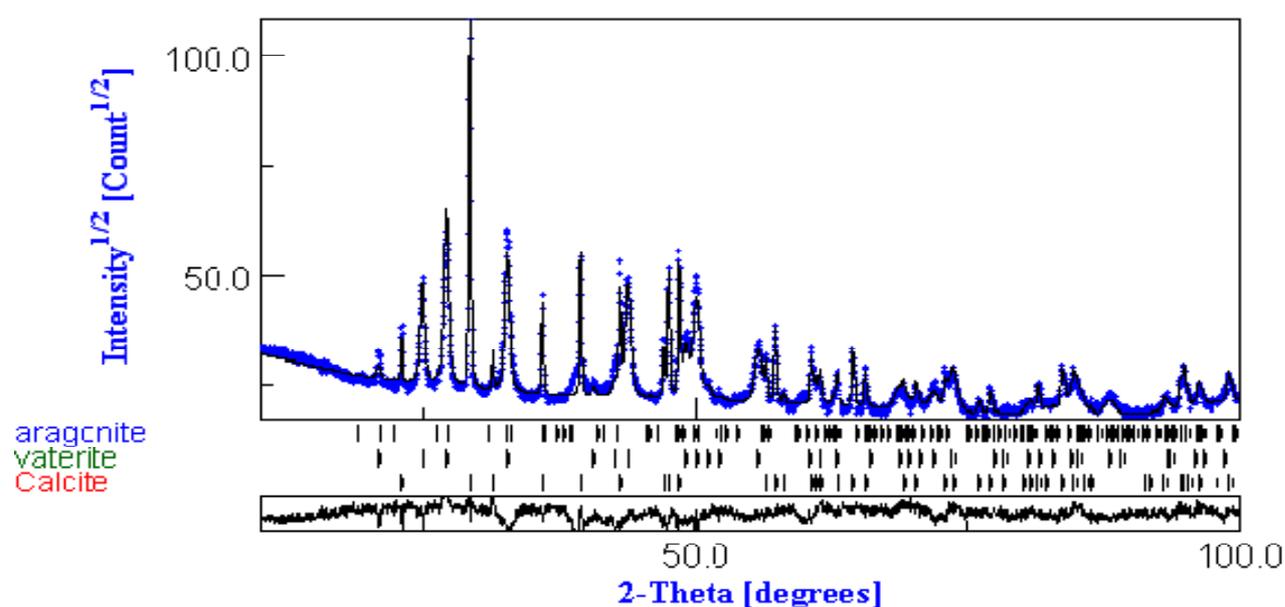


Figure III.5 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 25°C avec ajout de 0,2 g/l d'alizarine.

La taille des cristallites est influencée par la présence de l'additif. En augmentant la concentration de ce dernier, L'analyse quantitative (tableau III.1) montre que la taille de la vaterite augmente de plus en plus, elle vaut 450 Å pour 0,2 g/l d'alizarine. Cependant, la taille de la calcite reste la même pour 0,2 g/l d'alizarine. La taille moyenne des cristallites de l'aragonite reste la même pour les deux concentrations de l'additif, est vaut 684 Å .

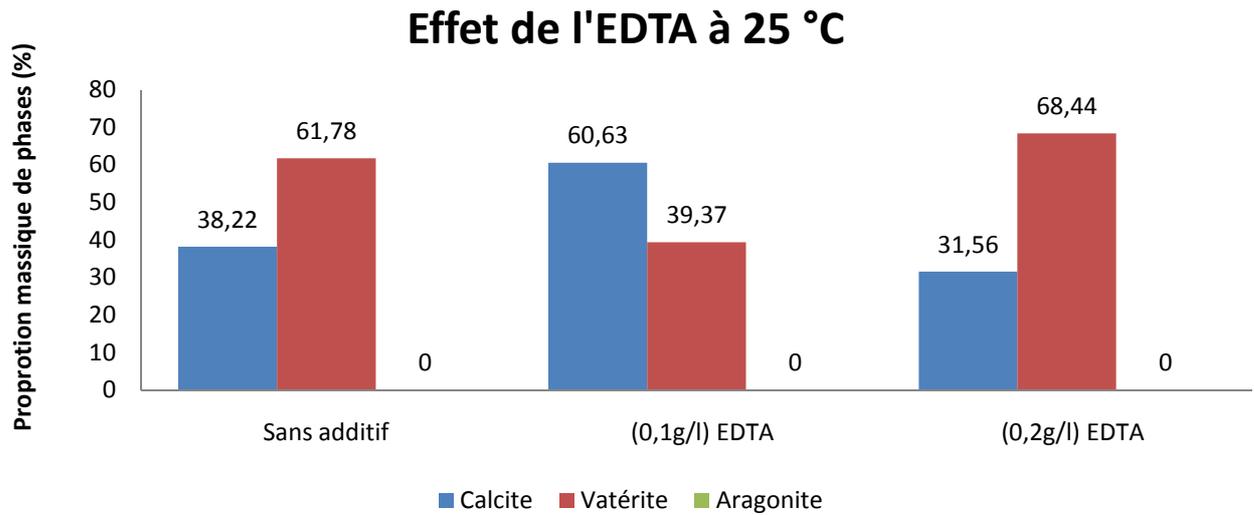


Figure III.6 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases   25  C.

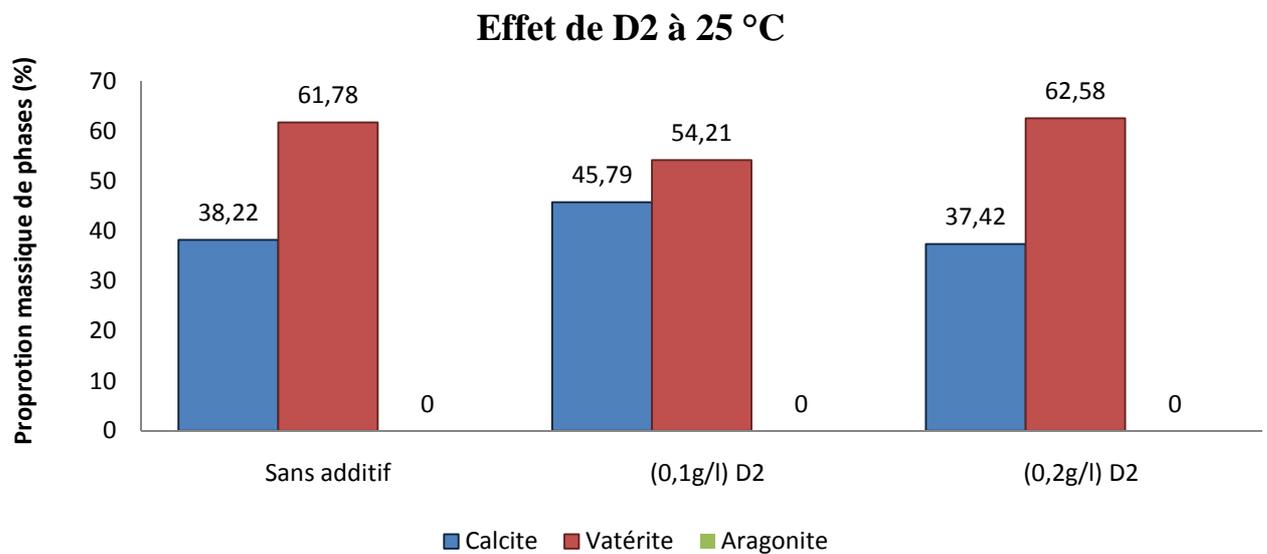


Figure III.7 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases   25  C.

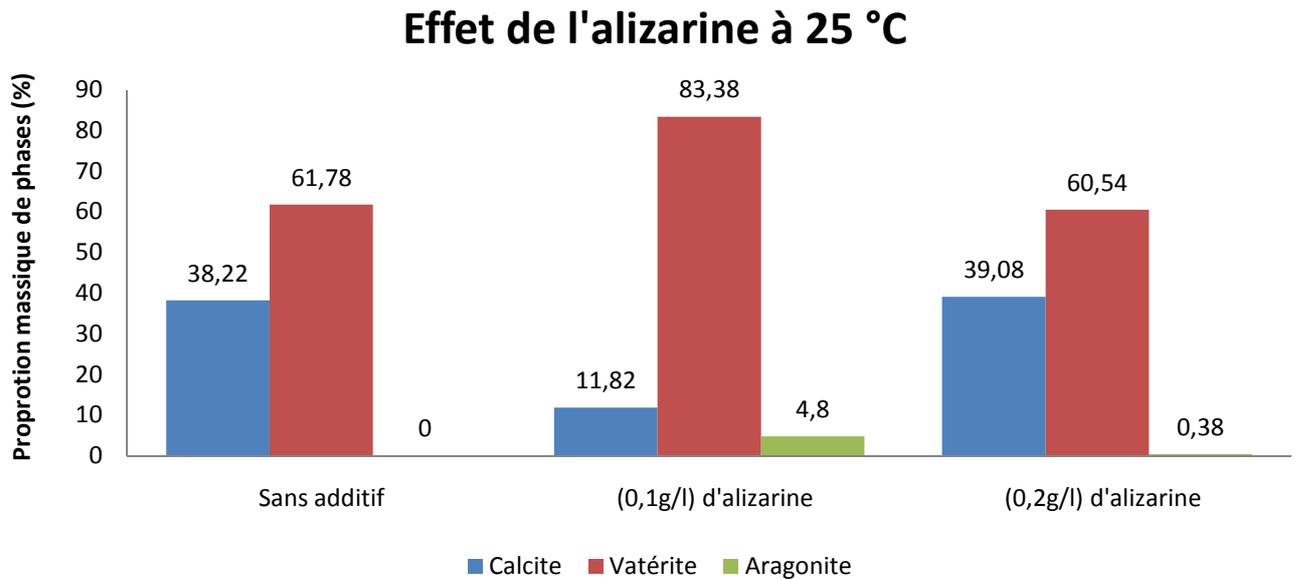


Figure III.8 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 25 °C.

Les figures III.9, III.10 et III.10, montrent la variation de la taille (en Å) de la calcite, la vatérite et de l'aragonite respectivement, en fonction de l'ajout des additifs pour les deux concentrations à 25 °C.

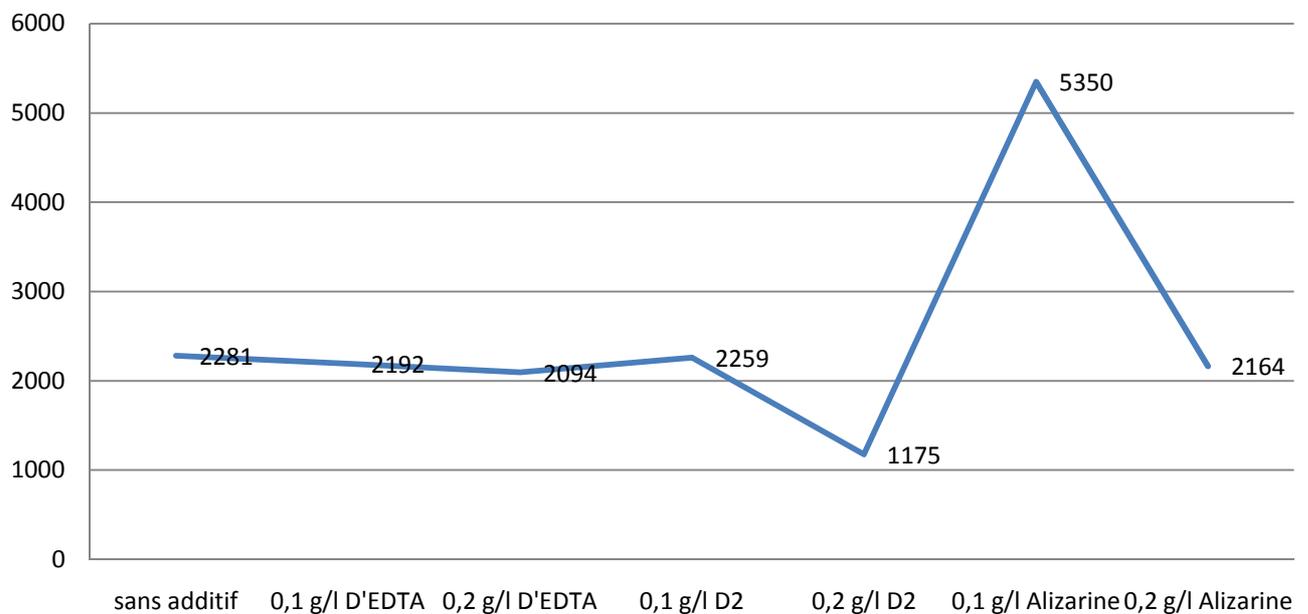


Figure III.9 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 25 °C.

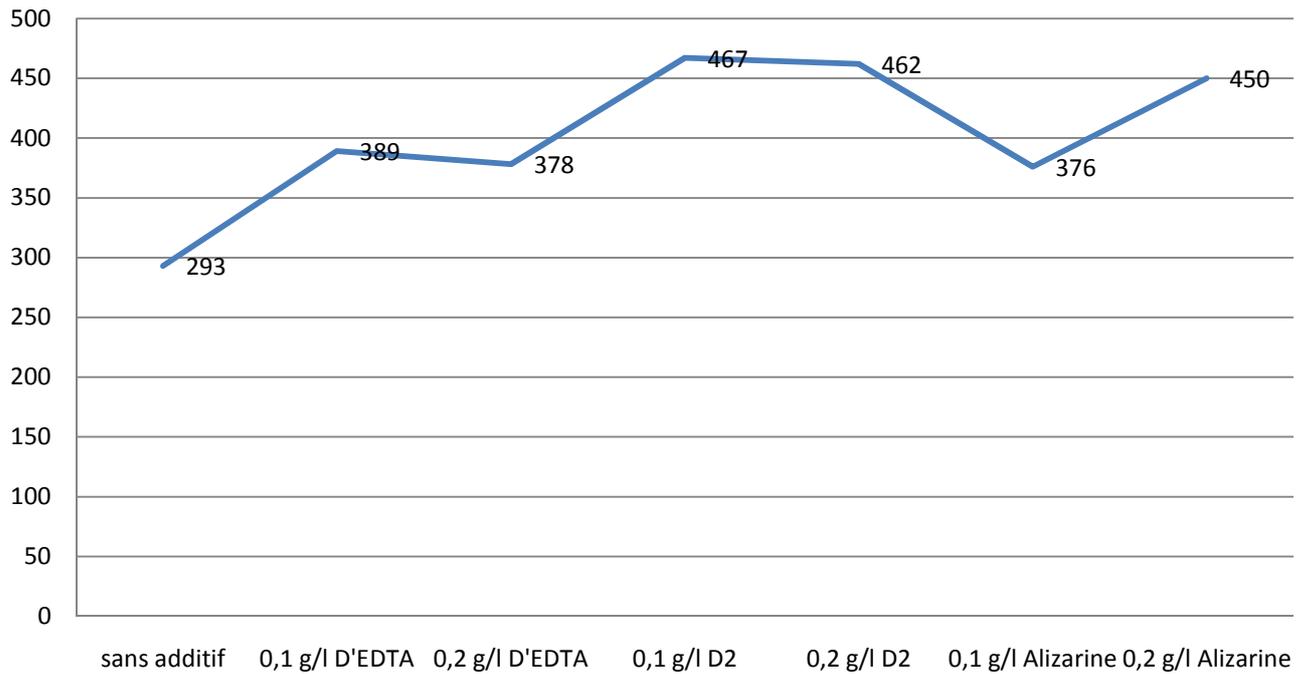


Figure III.10 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite à 25 °C.

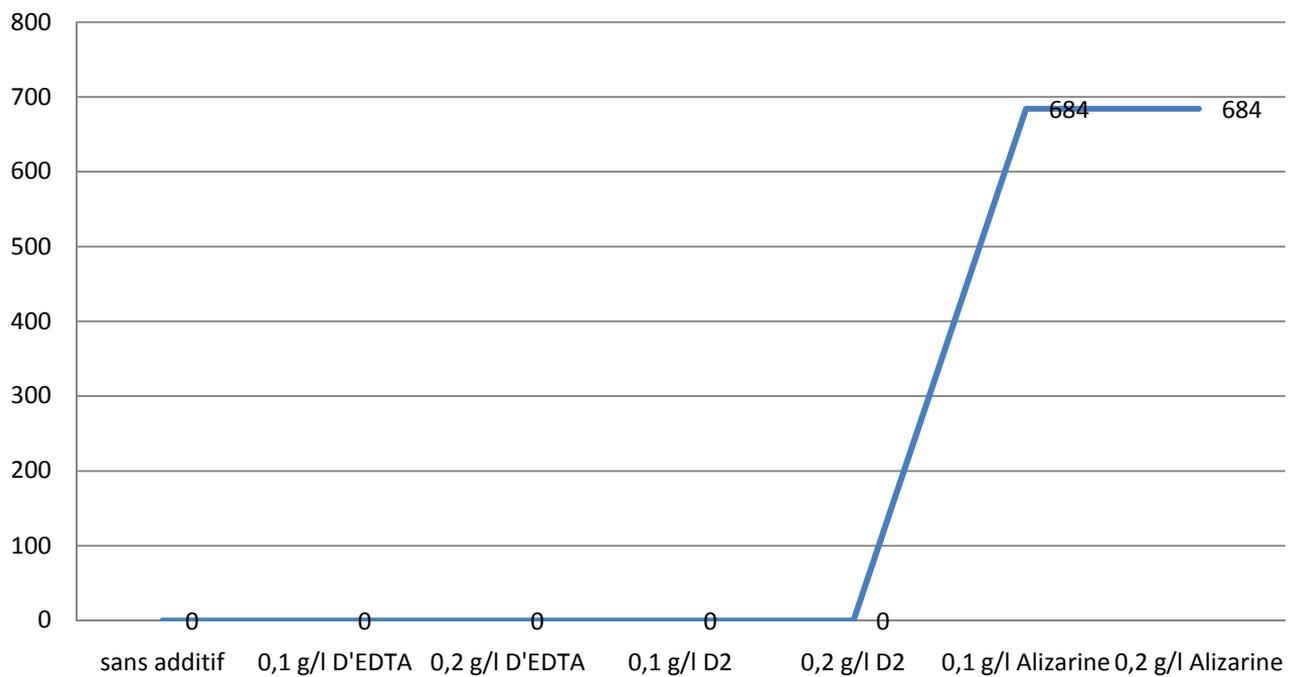


Figure III.11 : La variation de la taille moyenne des cristallites d'aragonite à 25 °C.

Tableau III-1 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD :des échantillons avec et sans additifs à 25 °C.

T=25°C	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction massique	Taille moyenne des cristallites (Å)	R _w (%) R _w nb(%) R _b (%)
sans additifs	Calcite	4,9952(5)	a = b	17,057(2)	0,382(2)	2281(341)	23,67 31,25
	Vatérite	4,1263(9)	a = b	8,477(1)	0,617(8)	293(18)	18,74
0,1g/l EDTA	Calcite	4.9982(1)	/	17.0600(6)	0,606(3)	2192(72)	13,46 13,27
	Vatérite	4,1292(3)	/	8,477(1)	0,393(7)	389(13)	10,07
0,2g/l EDTA	Calcite	5,0011(2)	/	17.0828(9)	0,315(6)	2094(92)	16,16 16,50
	Vatérite	4,1328(3)	/	8,487(1)	0,684(4)	376(5)	12,73
0,1g/l D2	Calcite	4.9980(1)	/	17.0647(9)	0.457(9)	2259(89)	15,23 14,37
	Vatérite	4,1308(2)	/	8,4761(9)	0,542(1)	467(12)	12,02
0,2g/l D2	Calcite	4.9942(2)	/	17,050(1)	0,374(2)	1175(19)	15,85 16,29
	Vatérite	4,1274(2)	/	8,4818(9)	0,625 (8)	462(8)	12,40
0,1g/l Alizarine	Calcite	4,998(1)	/	17,058(5)	0,118(2)	5350(2520)	26,67 41,47
	Vatérite	4,1260(9)	/	8,478(4)	0,833(8)	376(39)	20,46
	aragonite	4,968(3)	7,977(1)	5,752(2)	0.048(0)	684(7)	
0,2g/l Alizarine	Calcite	4,9982(2)	a = b	17,0576(8)	0,390(8)	2164(99)	10,13 11,46
	Vatérite	4,1279(3)	a = b	8,477(1)	0,605(4)	450(12)	8,14
	aragonite	4,9682	7,9779	5,7527	0.003(8)	684(11)	

III-6 L'effet de la concentration des additifs à 50 °C :

III-6-1 Sans additifs

L'augmentation de la température à 50 °C, enregistre l'apparition de l'aragonite avec 67,59 % et entraîne une diminution de la fraction de la calcite et de la vaterite par rapport aux valeurs obtenus à 25 °C. La courbe des différences visualisée dans la figure III.12, indique que la courbe calculée et la courbe expérimentale après affinement.

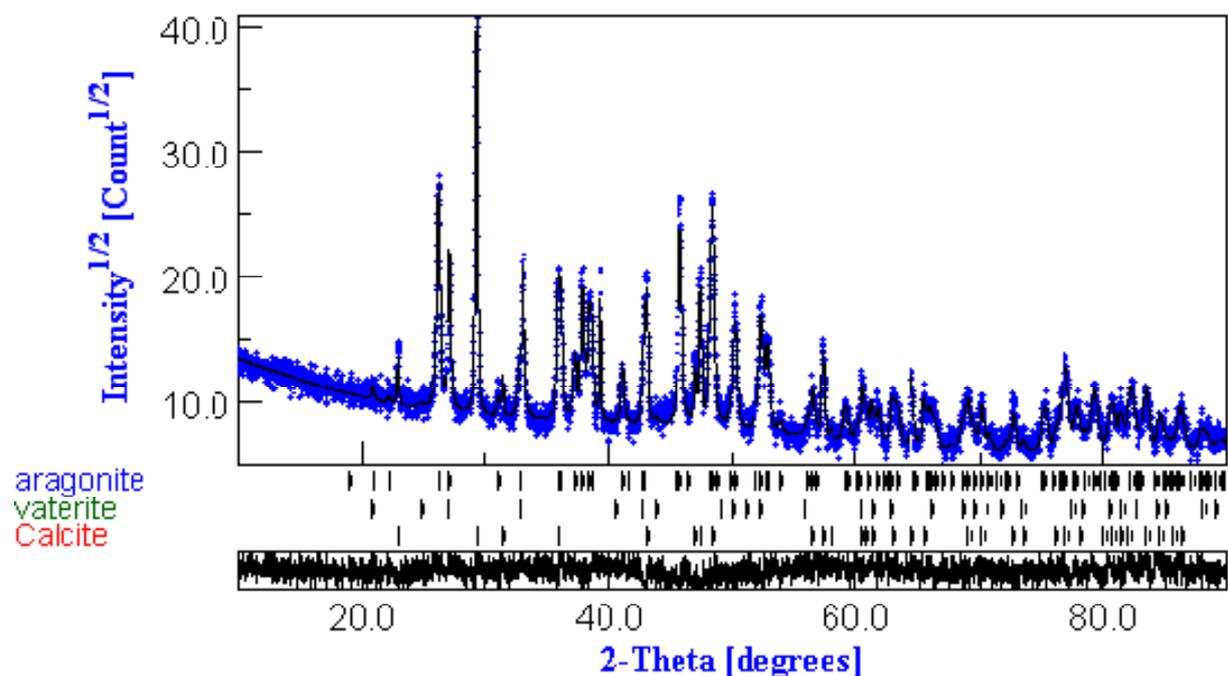


Figure III.12 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C sans ajout d'additifs.

L'augmentation de la température engendre une diminution de la taille moyenne des cristallites de la calcite vers 2042 Å, et une augmentation considérable de taille cristalline de la vaterite vers 394 Å.

III-6-2 L'effet de l'EDTA

L'ajout de 0,1 g/l de l'EDTA provoque une diminution de la fraction massique de l'aragonite à 26,98 %, contrairement à la calcite et la vaterite qui augmente jusqu'à 37,09 %

et 35,93 % respectivement. À 0,2 g/l de l'EDTA marque une augmentation considérable de la fraction massique de la calcite qui atteint 65,73 %, et une diminution drastique de la fraction de l'aragonite estimée à 1,15 % (figure III.16). Après affinement, la courbe des différences visualisée dans la figure III.13 indique que la courbe calculée et la courbe expérimentale s'épousent parfaitement.

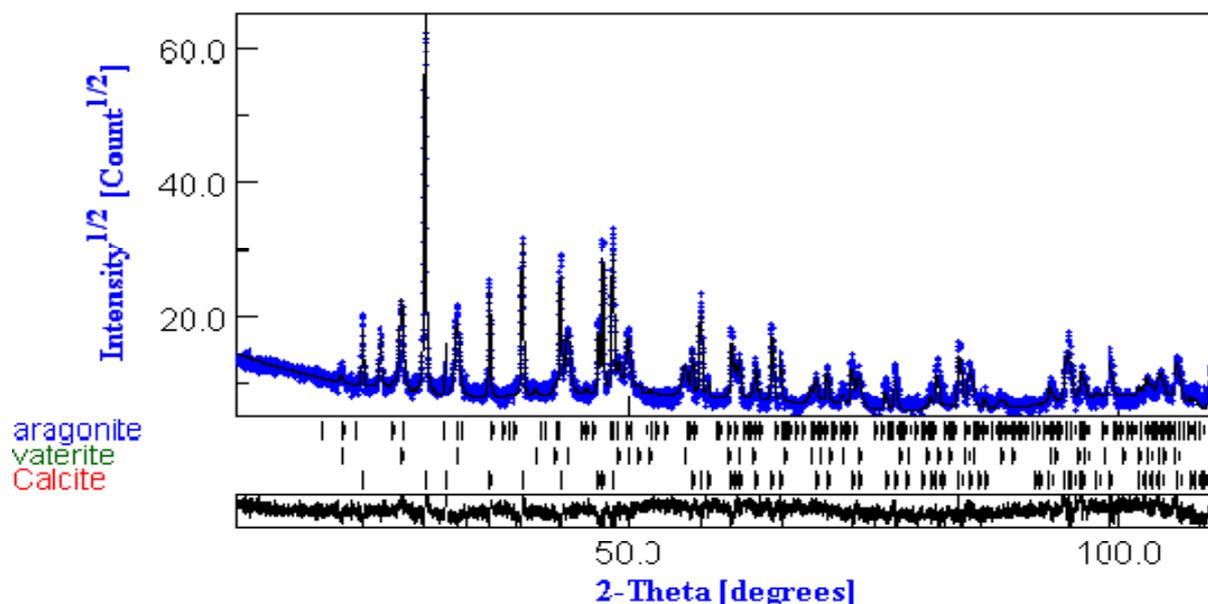


Figure III.13 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,2 g/l d'EDTA.

L'adjonction de 0,1 g/l de l'EDTA entraîne une faible diminution de la taille moyenne des cristallites de la calcite et de celle de l'aragonite, mais une augmentation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite de 394 Å à 691 Å. L'addition de 0,2 g/l de l'EDTA conduit à un accroissement dans la taille moyenne des cristallites de la calcite de 2042 Å à 2760 Å. une similitude des tailles moyennes des cristallites de la vaterite et de l'aragonite en comparaison avec la première concentration de l'EDTA.

III-6-3 L'effet de la vitamine D2

L'analyse quantitative converge vers une solution raisonnable avec des facteurs de reproductibilité faibles (tableau III.2) et une courbe différence assez plate, est obtenue figure III.14. Les résultats de l'affinement après l'incorporation de l'additif, montrent une diminution de la

fraction de l'aragonite en faveur de l'augmentation de celle de la calcite pour les deux concentrations utilisées en comparaison avec les proportions de ces deux polymorphes sans ajout d'additif. La fraction massique de la vatérite augmente pour la première concentration de 1,47 % vers 32,65 %, et diminue considérablement pour la deuxième concentration de l'additif vers 0,25 %, voire la figure III.17.

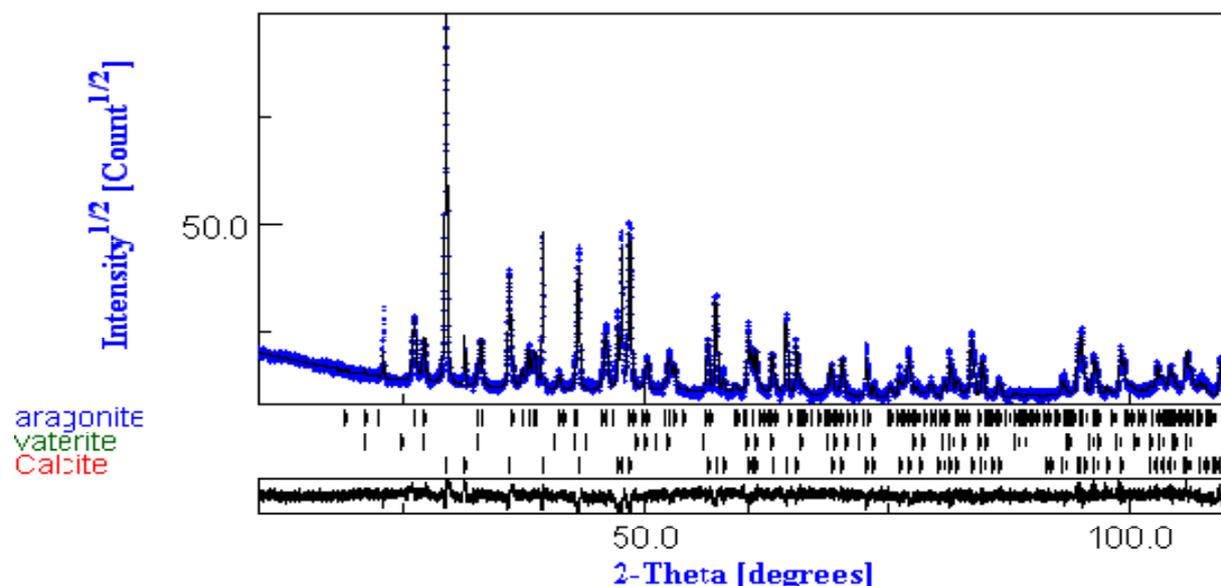


Figure III.14 : Spectre après Analyse quantitative D2 par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,2 g/l de la vitamine.

La taille des cristallites des trois polymorphes augmente pour 0,1 g/l de la vitamine D2 jusqu'à 2937 Å pour la calcite, 727 Å pour la vatérite et 611 Å pour l'aragonite. En comparaison avec cette première concentration, la taille moyenne des cristallites des trois polymorphes diminue vers 2423 Å pour la calcite, 394 Å pour la vatérite et 487 Å pour l'aragonite.

III-6-4 L'effet de l'alizarine

L'augmentant de la concentration d'alizarine provoque un accroissement de la fraction massique de la vatérite de 1,47 % à 61,25 %, et un abaissement de la proportion massique de l'aragonite de 67,59 % à 9,07 % pour les deux concentrations de l'additif. Pour 0,1 g/l d'additif, la proportion massique de la calcite augmente pour atteindre 68,48 %, et diminue vers 29,68 % pour 0,2 g/l d'alizarine (figure III.18).

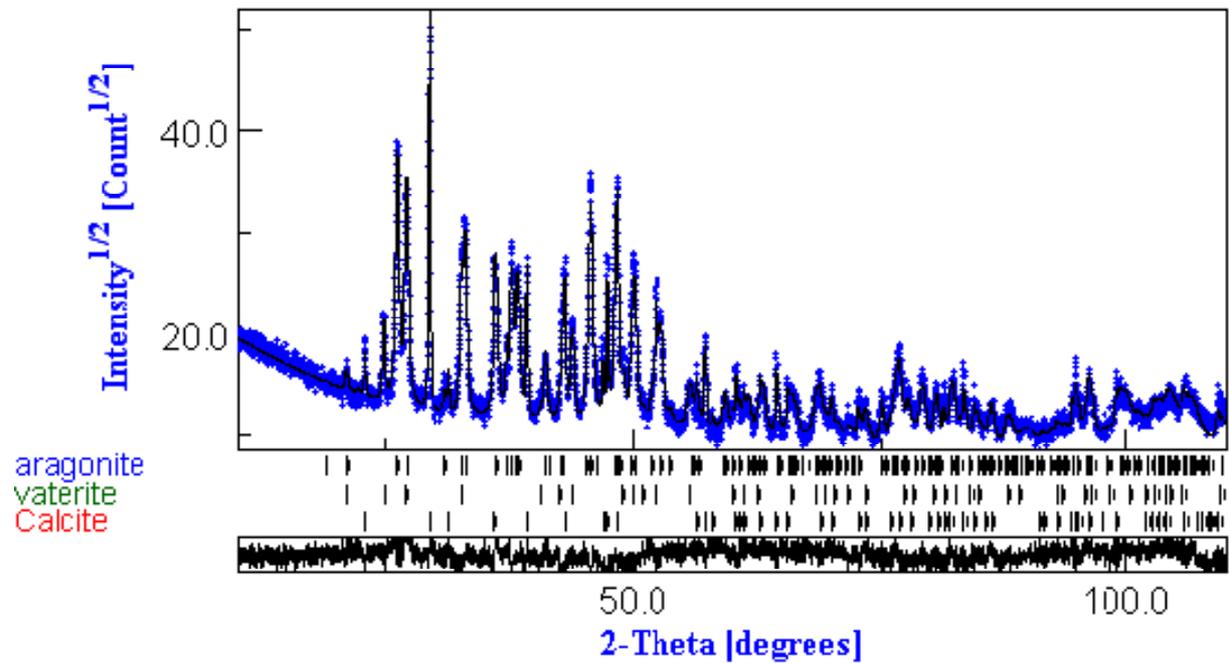


Figure III.15 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 50 °C avec ajout de 0,1 g/l d'alizarine.

Les résultats de l'affinement de la figure III.15 montrent que l'adjonction de 0,1 g/l de l'alizarine entraîne une diminution de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite vers 439 Å, mais une augmentation de la taille moyenne des cristallites de la calcite de 2042 Å à 2364 Å. L'addition de 0,2 g/l de l'alizarine conduit à un accroissement dans la taille moyenne des cristallites de la vaterite de 394 Å vers 499 Å. une similitude des tailles moyennes des cristallites de la calcite et de l'aragonite en comparaison avec les valeurs obtenues sans ajout d'additif.

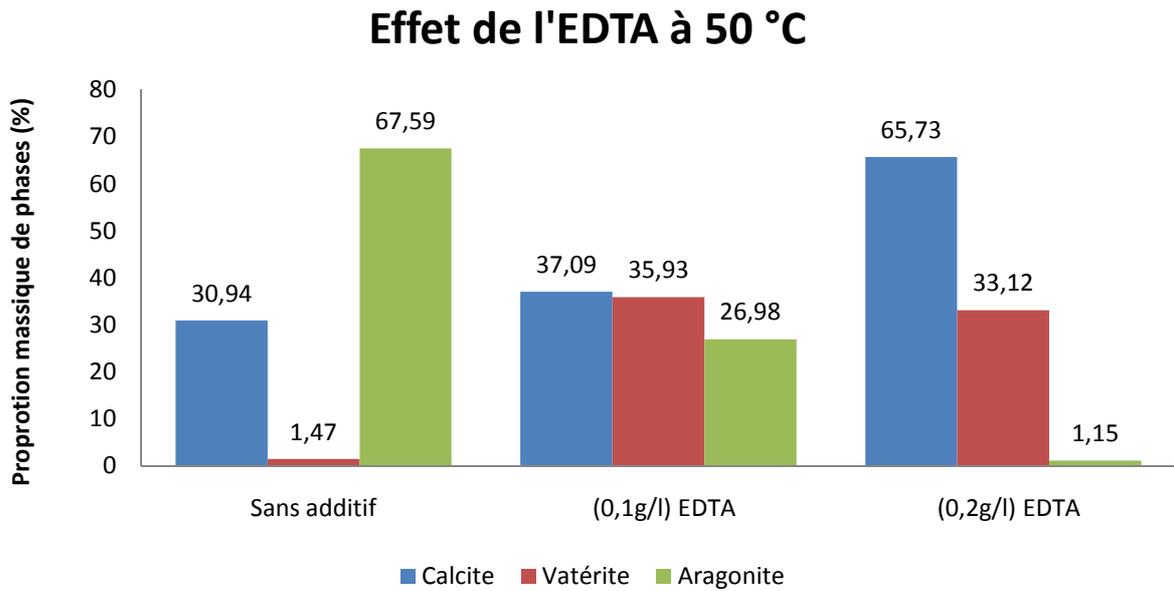


Figure III.16 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 50 °C.

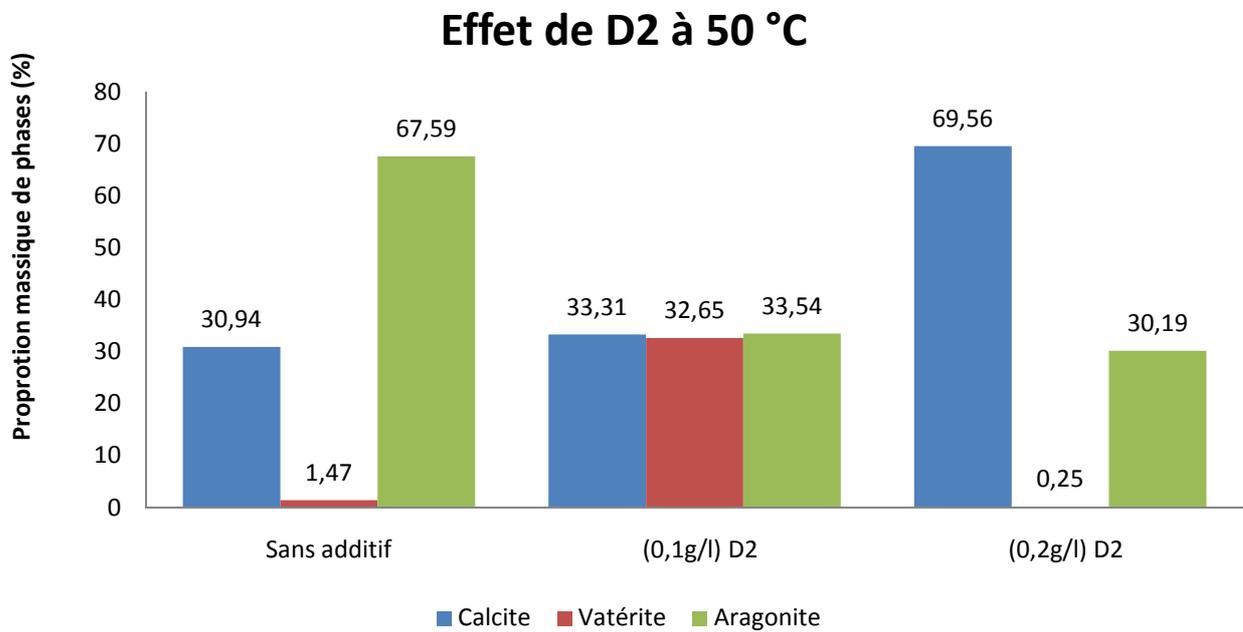


Figure III.17 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases à 50 °C.

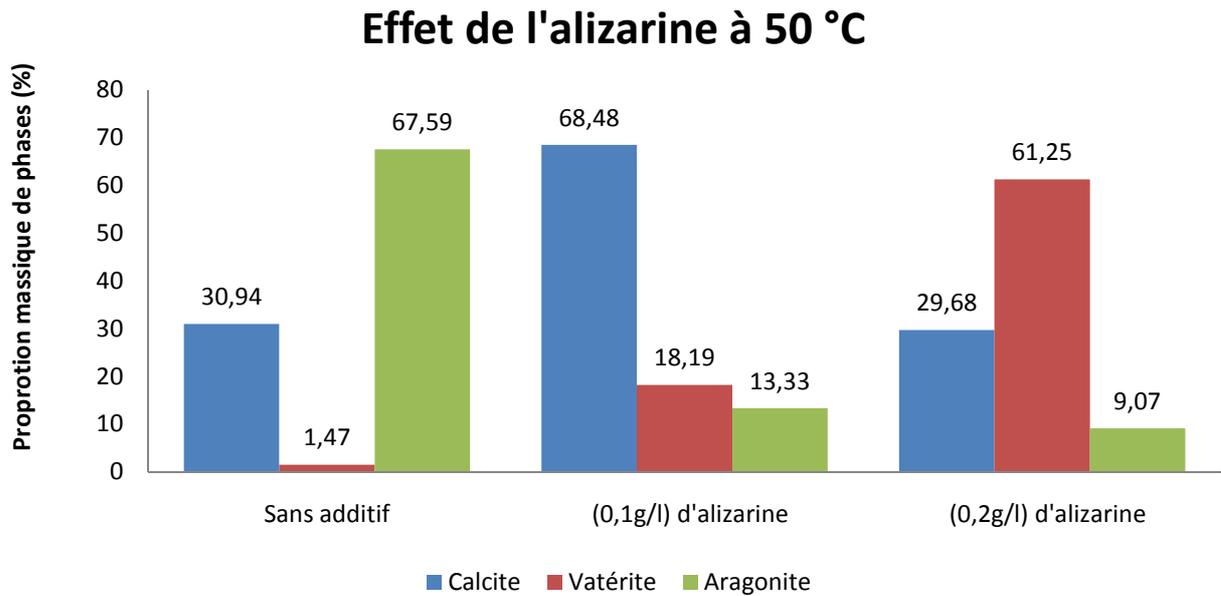


Figure III.18 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 50 °C.

Les figures III.19, III.20 et III.21, montrent la variation de la taille (en Å) de la calcite, la vatérite et de l'aragonite respectivement, en fonction de l'ajout des additifs pour les deux concentrations à 50 °C.

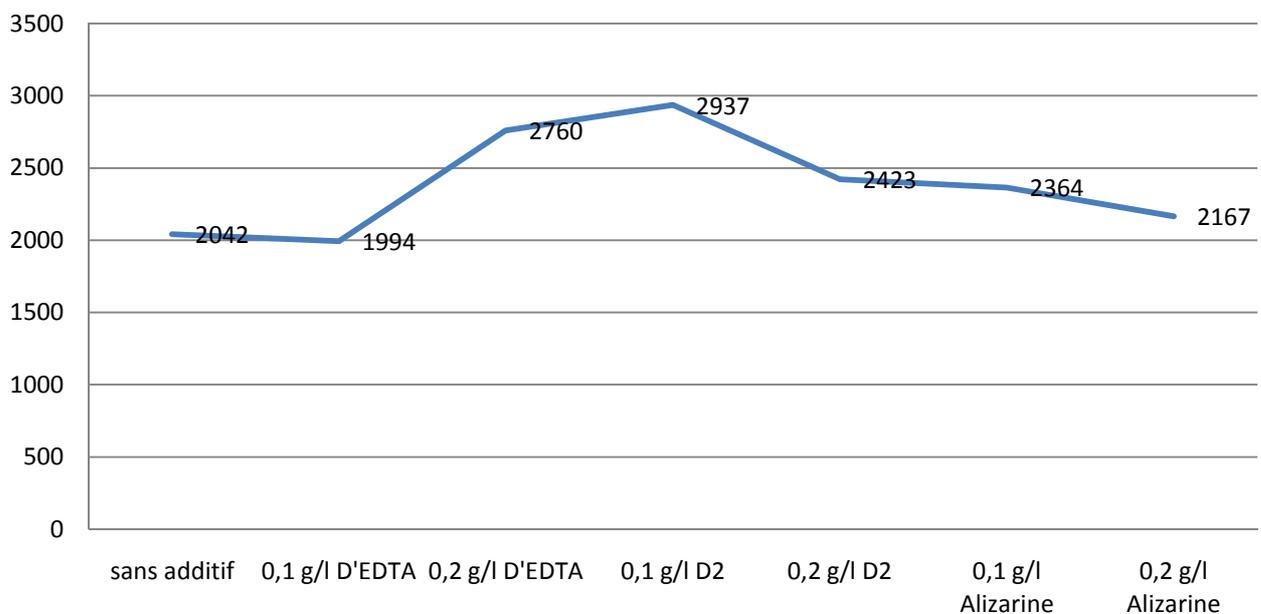


Figure III.19 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 50°C.

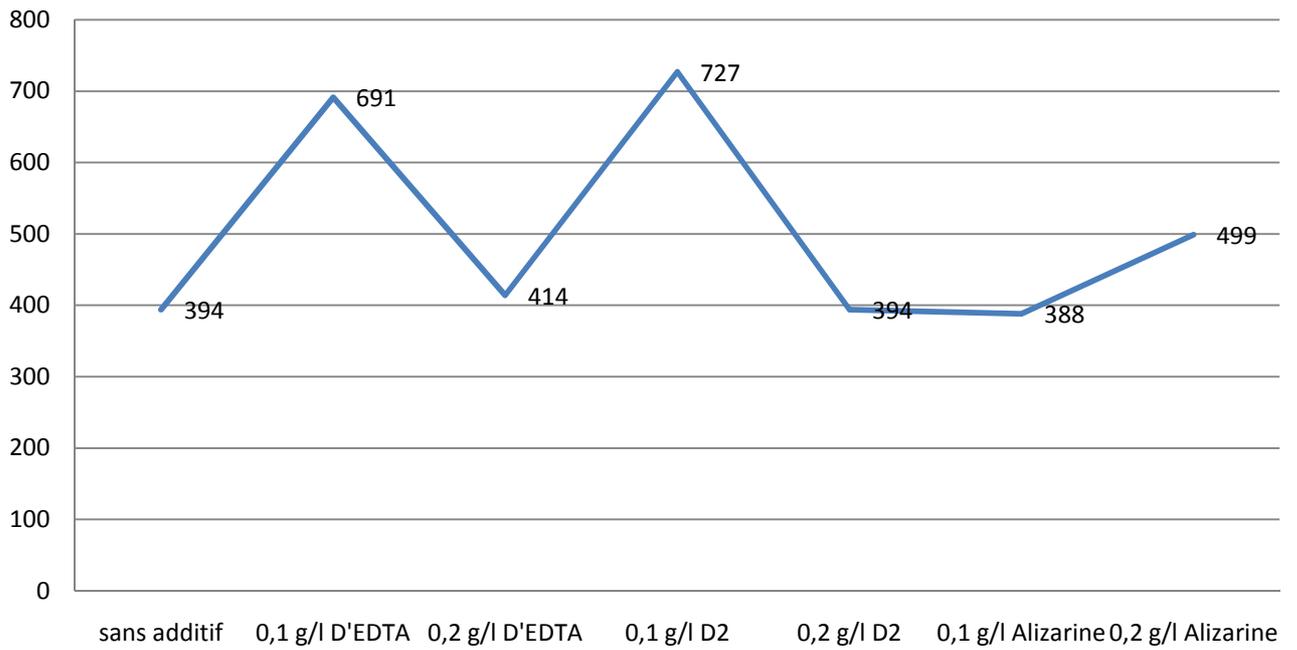


Figure III.20 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite à 50°C.

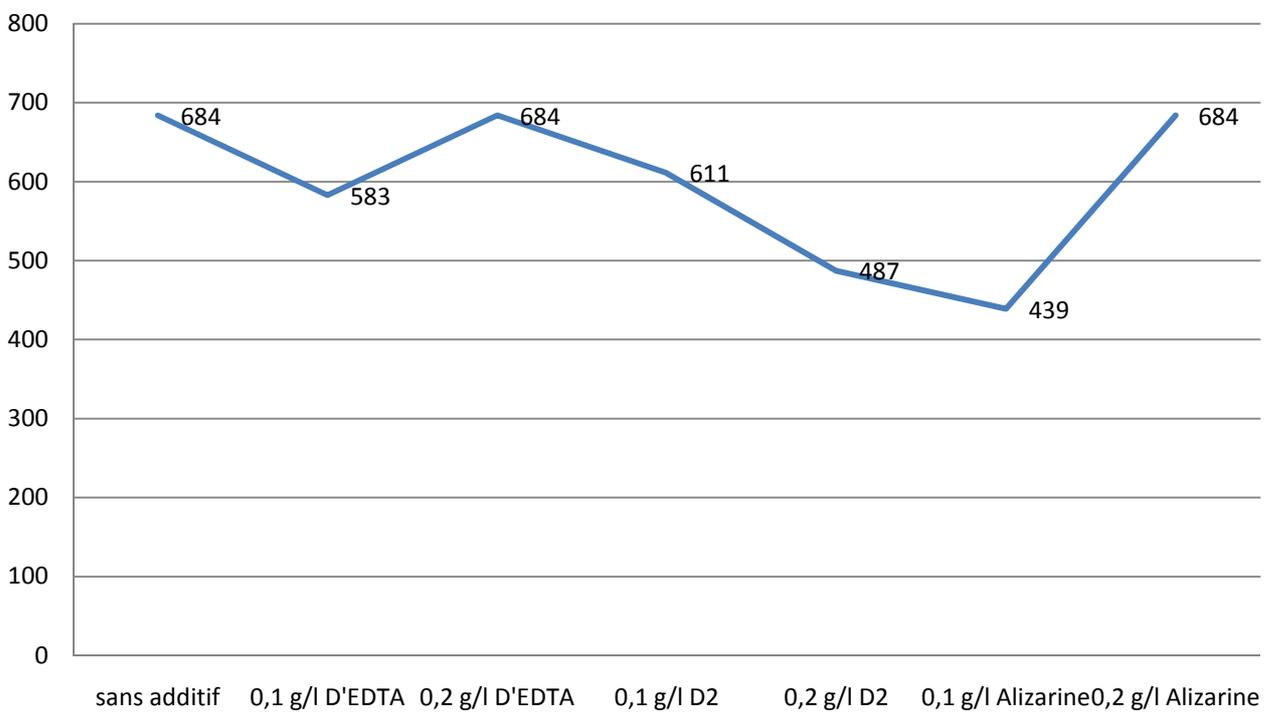


Figure III.21 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 50°C

Tableau III-2 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 50 °C.

T=50°C	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction massique	Taille moyenne des cristallites (Å)	R _w (%) R _{wnb} (%) R _b (%)
sans additifs	Calcite	5,0012(2)	a = b	17,0852(8)	0,309(4)	2042(94)	12,52 11,58 9,74
	Vatérite	4,129(0)	a = b	8,477(0)	0,014(7)	394(0)	
	aragonite	4,9682(3)	7,9780(5)	5,7527(3)	0,675(9)	684(11)	
0,1g/l EDTA	Calcite	4,9996(2)	/	17,0706(7)	0,370(9)	1994(68)	13,33 13,74 10,66
	Vatérite	4,1314(3)	/	8,484 (1)	0,359(3)	691(37)	
	aragonite	4,968(1)	7,977(2)	5,752(1)	0,269(8)	583(25)	
0,2g/l EDTA	Calcite	4,9999(1)	/	17,0703(5)	0,657(3)	2760(98)	17,92 18,53 14,18
	Vatérite	4,1322(4)	/	8,484(1)	0,331(2)	414(12)	
	aragonite	4,9682(3)	7,9780(3)	5,7527(3)	0,011(5)	684(11)	
0,1g/l D2	Calcite	4,9958(1)	/	17,0579(6)	0,333(1)	2937(132)	14,38 13,74 11,27
	Vatérite	4,1258(3)	/	8,477(1)	0,326 (5)	727(36)	
	aragonite	4,9632(5)	7,9694(9)	5,7456(6)	0,335(4)	611(8)	
0,2g/l D2	Calcite	4,99835(6)	/	17,0669(3)	0,695(6)	2423(41)	12,29 13,27 9,51
	Vatérite	4,129(0)	/	8,477(0)	0,002 (5)	394(0)	
	aragonite	4,9653(6)	7,9766(9)	5,7531(6)	0,301(9)	487(8)	
0,1g/l Alizarine	Calcite	4,9997(1)	/	17,0688(9)	0,684(8)	2364(100)	26,67 41,47 20,46
	Vatérite	4,1320(4)	/	8,478(1)	0,181(9)	388(87)	
	aragonite	4,9656(3)	7,9787(5)	5,7549(4)	0,133(3)	439(4)	
0,2g/l Alizarine	Calcite	4,9969(4)	/	17,060(2)	0,296(8)	2167(273)	26,84 42,15 20,29
	Vatérite	4,1262(9)	/	8,481(4)	0,612(5)	499(50)	
	aragonite	4,9682(3)	7,9780(5)	5,7527(3)	0,090(7)	684(11)	

III-7 L'effet de la concentration des additifs à 80 °C :

III-7-1 Sans additifs

À T= 80 °C seuls la calcine et l'aragonite coexistent, avec 10,27 % pour la calcite et 89,73 % pour l'aragonite. L'augmentation de la température donne une taille moyenne des cristallites, de la calcite de 1776 Å et une taille de 890 Å pour les cristallites de l'aragonite.

Le diagramme calculé ne fit pas bien le diagramme observé de la figure III.22, à cause de l'anisotropie de la taille des cristallites de l'aragonite.

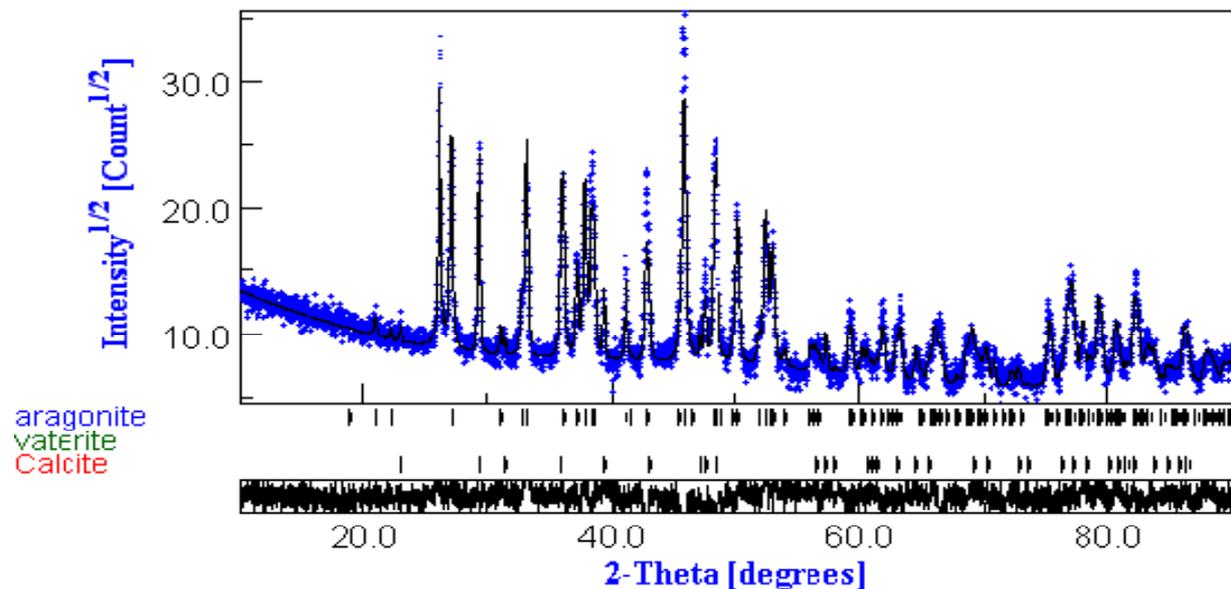


Figure III.22 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C sans ajout d'additifs.

III-7-2 L'effet de l'EDTA

L'affinement converge vers une solution raisonnable avec des facteurs de reliabilité faible et une courbe différence relativement lisse (figure III.23). L'ajout de 0,1 g/l de l'EDTA augmente la fraction massique de la calcite à 46,54 %. Pour 0,2 g/l d'additif, la proportion massique de la calcite augmente encore pour atteindre 52,12 %, et celle de l'aragonite diminue passant de 89,73 % vers 47,88 % voir la figure III.26.

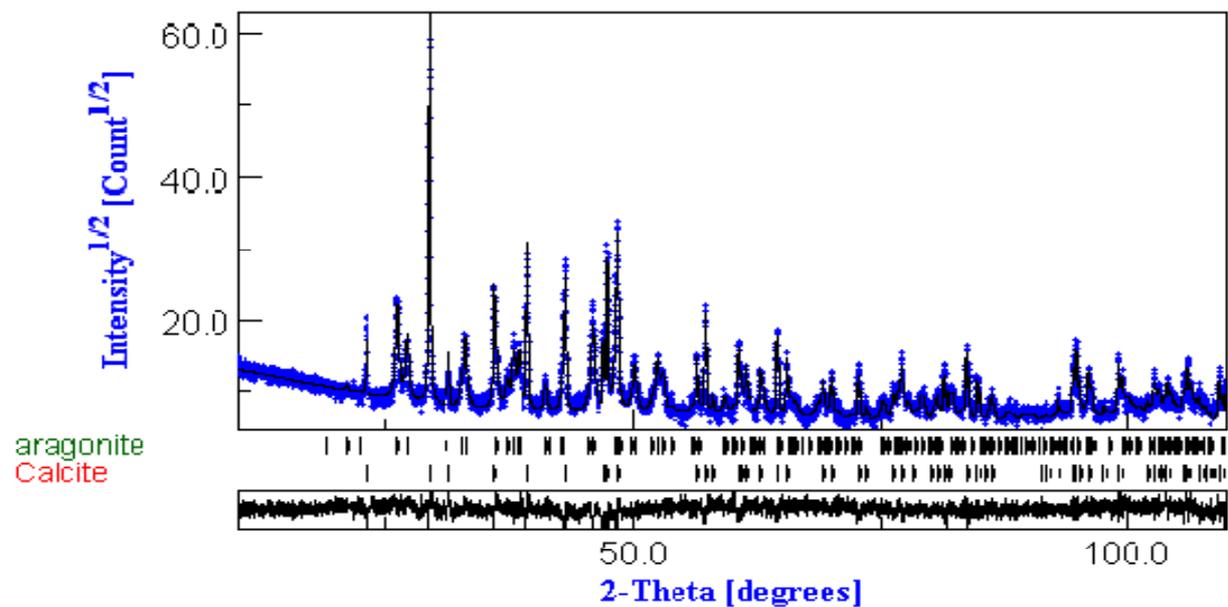


Figure III.23 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,2 g/l d'EDTA.

L'affinement Rietveld indique que la taille moyenne des cristallites de la calcite augmente de 1776 Å à 3048 Å en augmentant la concentration de l'additif. Par contre, la taille moyenne des cristallites de l'aragonite diminue passant de 890 Å à 421 Å.

III-7-3 L'effet de la vitamine D2

L'analyse quantitative (figure III.24) après incorporation de l'additif nous montre qu'à 80 °C seules la calcite et l'aragonite coexiste. On remarque une légère diminution de la fraction de l'aragonite au profit de celle de la calcite la figure III.27. La taille moyenne des cristallites de la calcite et de l'aragonite s'accroît avec la concentration de l'additif, de 1776 Å à 2752 Å pour la calcite, et de 684 Å à 802 Å pour l'aragonite.

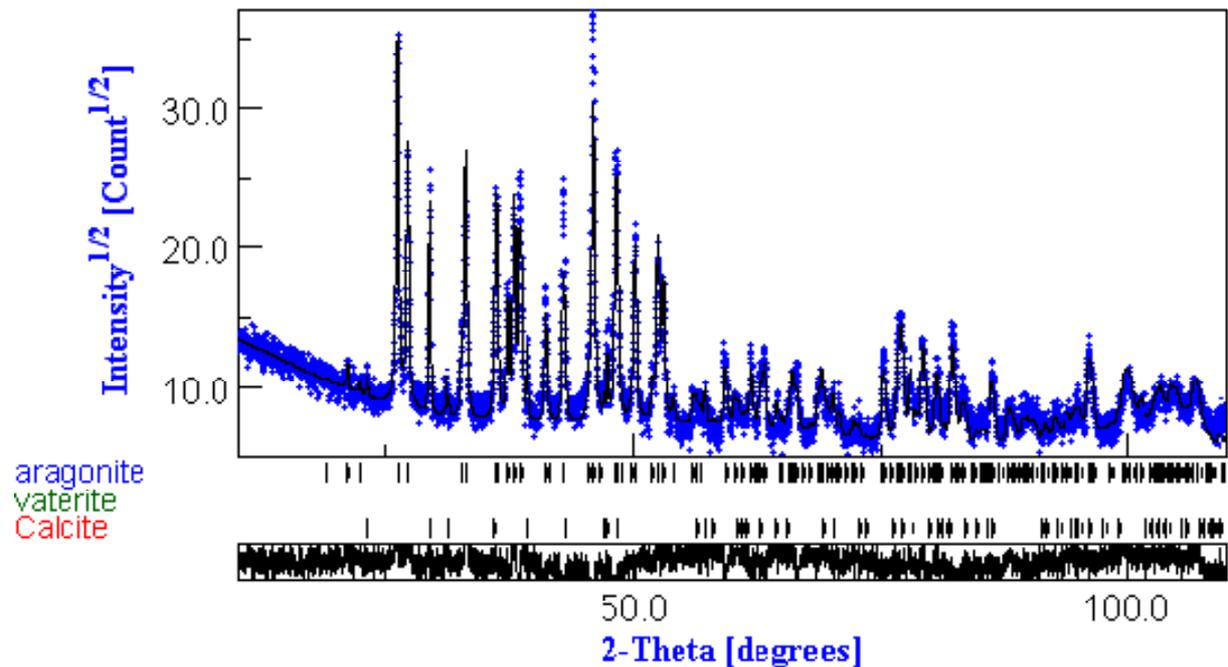


Figure III.24 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,1 g/l de la vitamine D2.

III-7-4 L'effet de l'alizarine

Après incorporation de l'additif, on remarque une augmentation de la fraction de la vaterite pour les deux concentrations utilisées, pour atteindre 18,03 % en comparaison avec ses proportions sans ajout d'additif. La fraction massique de l'aragonite reste constante pour la première concentration, et diminue pour la deuxième concentration de l'additif vers 60,55 %. Pour la calcite, notant une diminution de sa fraction vers 2,92 % pour 0,1 g/l d'alizarine, et une augmentation par rapport à la première concentration atteignant 21,42 % pour 0,1 g/l de concentration (voir la figure III.28).

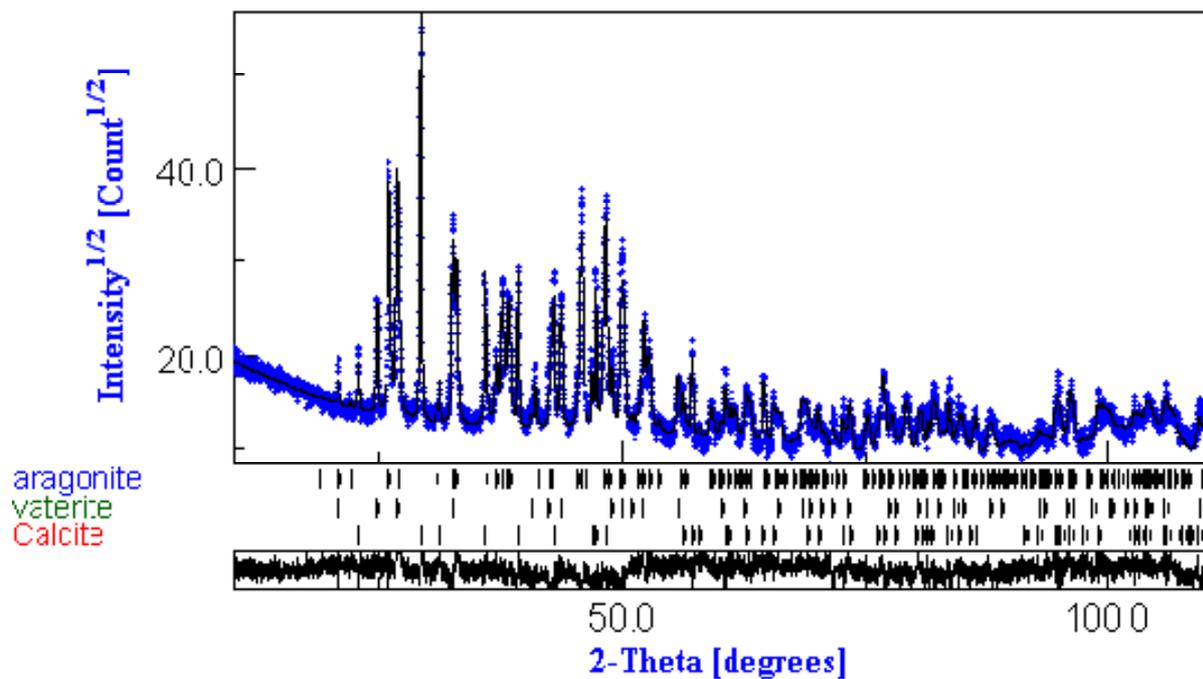


Figure III.25 : Spectre après Analyse quantitative par le logiciel MAUD d'un échantillon à 80 °C avec ajout de 0,2 g/l d'alizarine.

L'affinement Rietveld indique que la taille moyenne des cristallites de la calcite et de la vaterite augmente de 1776 Å à 3017 Å et de 394 Å à 1585 Å respectivement avec l'augmentation de la concentration de l'additif. Par contre, la taille moyenne des cristallites de l'aragonite diminue passant de 890 Å à 549 Å.

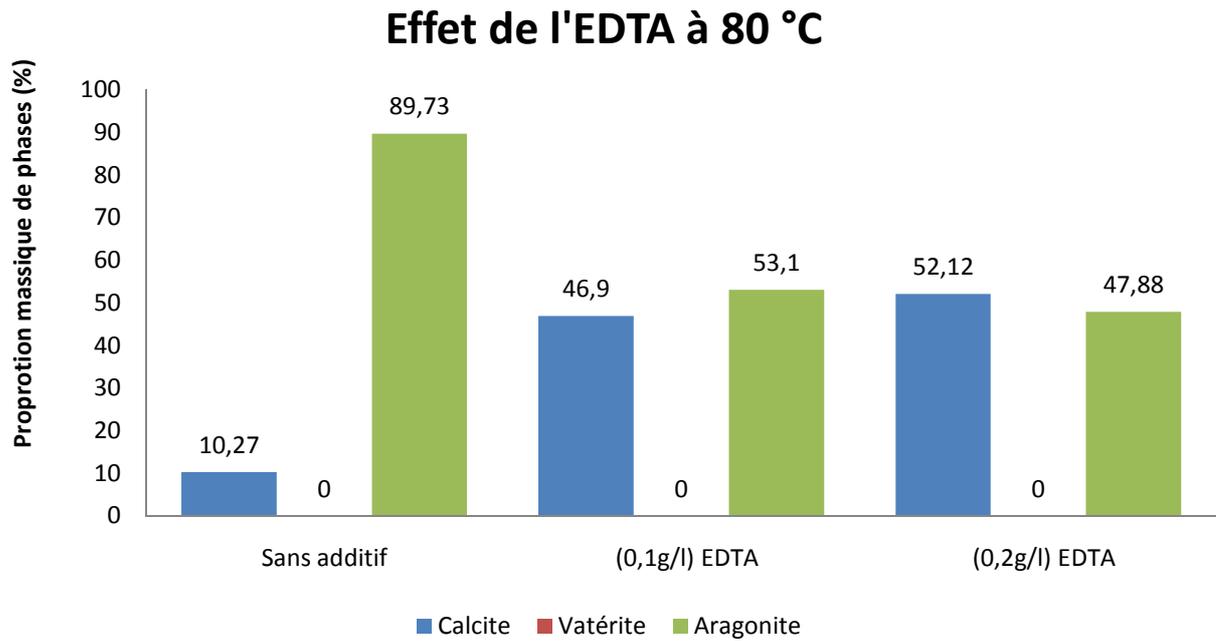


Figure III.26 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 80 °C.

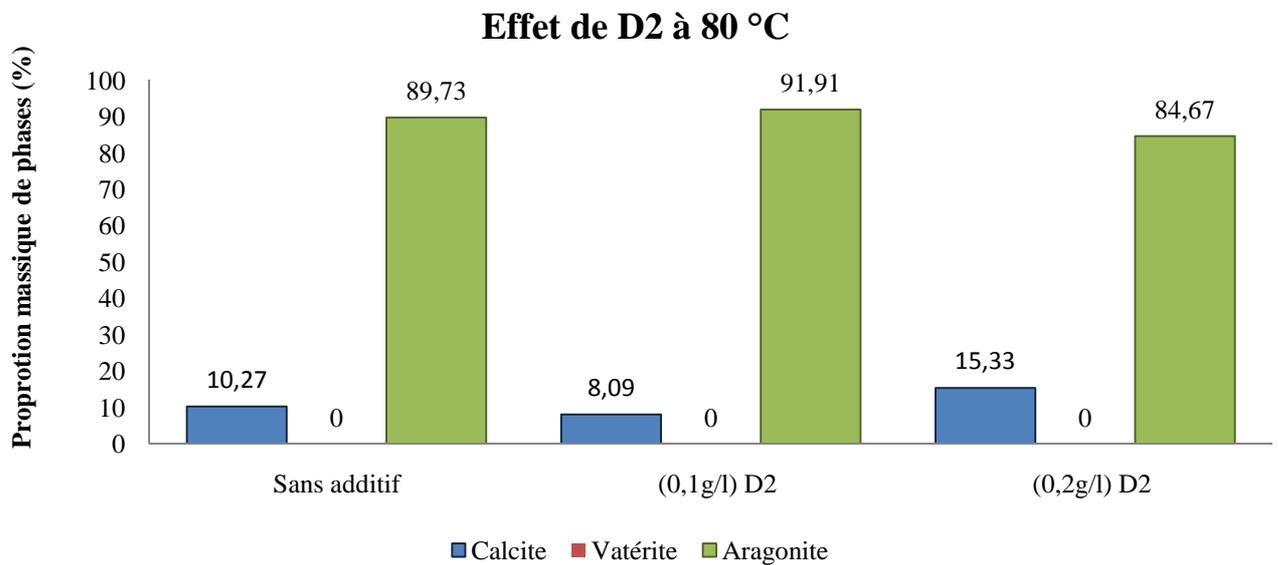


Figure III.27 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de la vitamine D2 sur les proportions de phases à 80 °C.

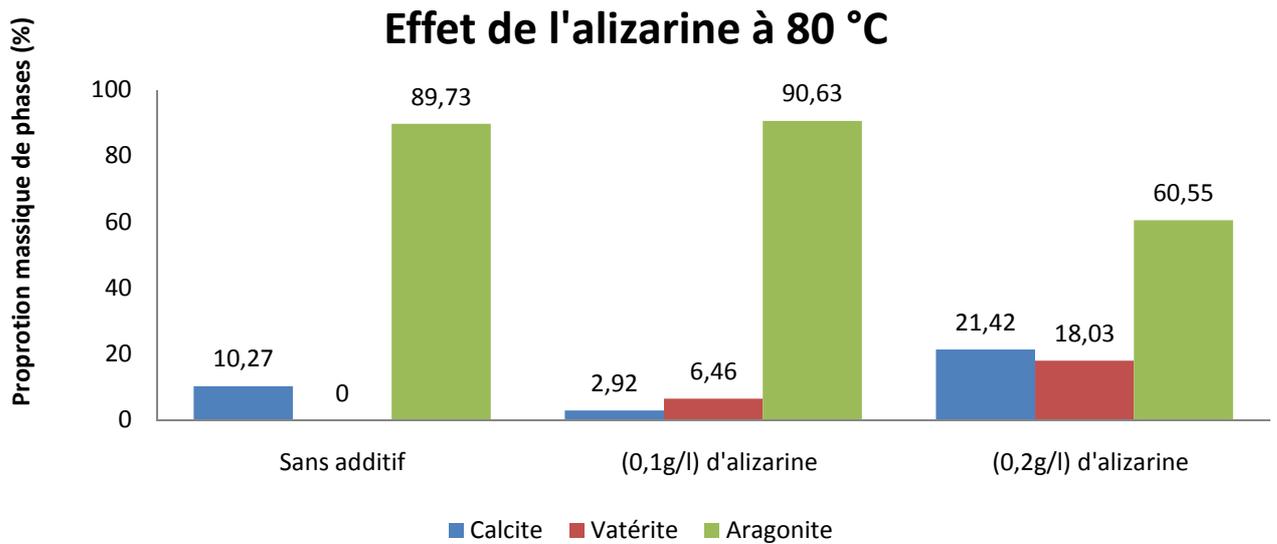


Figure III.28 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'alizarine sur les proportions de phases à 80 °C.

Les figures III.29, III.30 et III.31, montrent la variation de la taille (en Å) de la calcite, la vatérite et de l'aragonite respectivement, en fonction de l'ajout des additifs pour les deux concentrations à 80 °C.

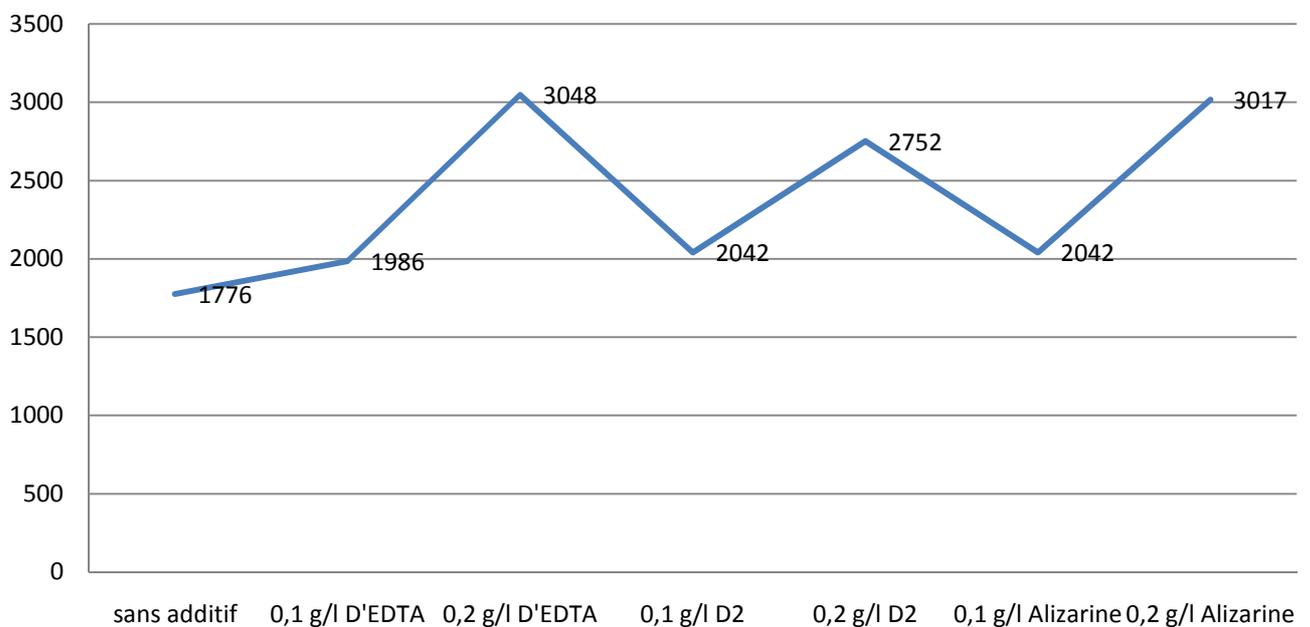


Figure III.29 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 80°C.

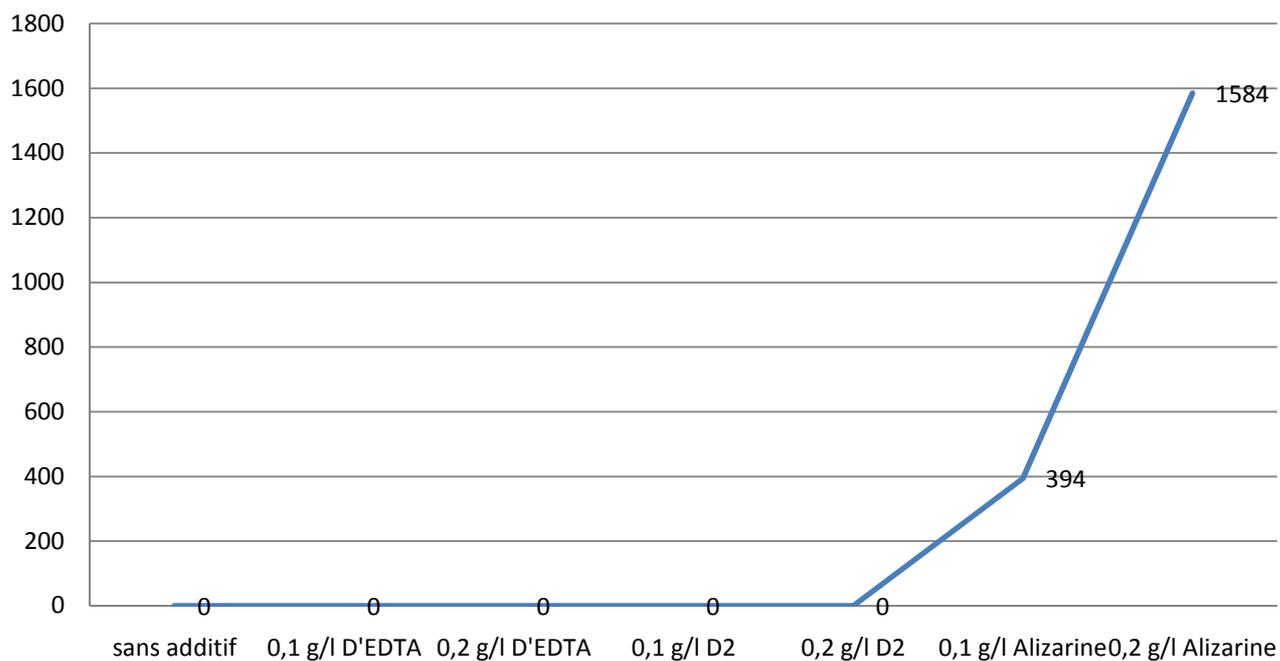


Figure III.30: La variation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite à 80°C.

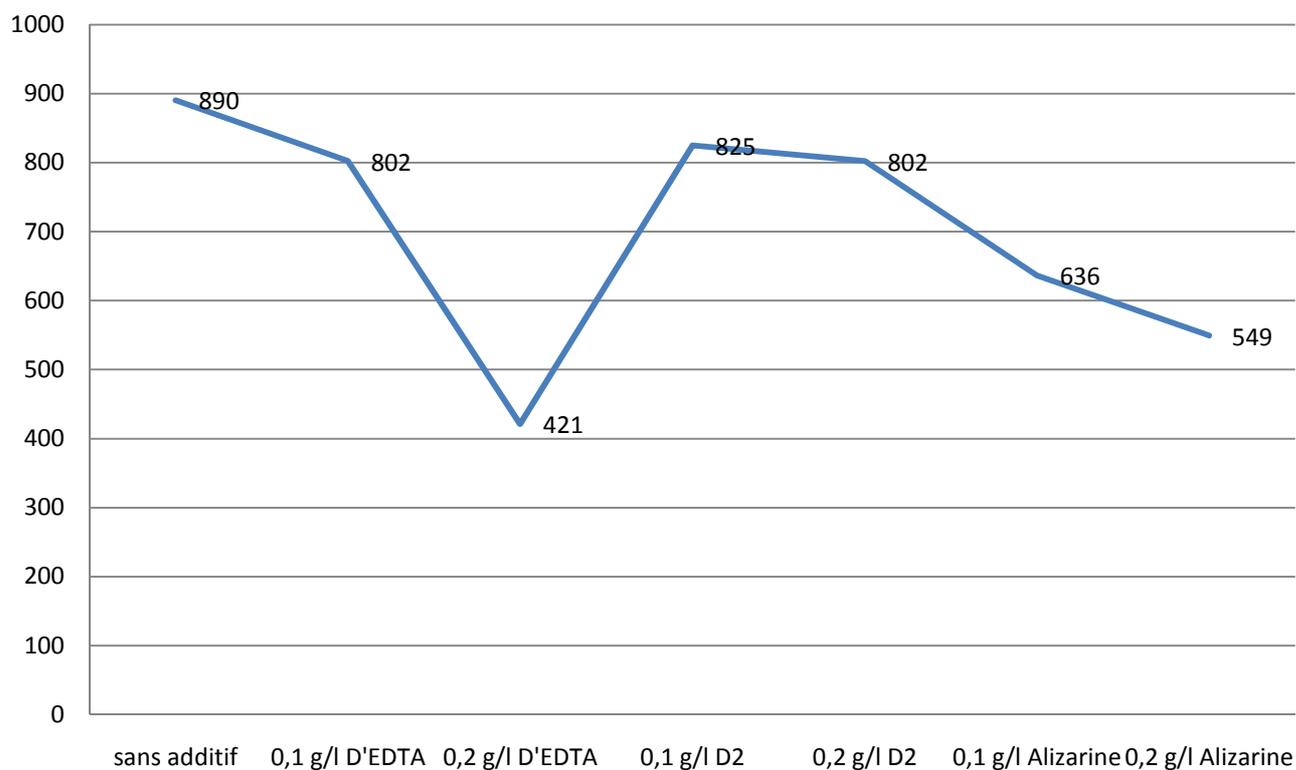


Figure III.31 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 80°C.

Tableau III-3 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 80 °C.

T=80°C	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction massique	Taille moyenne des cristallites (Å)	R_W (%) R_{wnb}(%) R_b (%)
sans additifs	Calcite	4,9959(6)	a = b	17,066(2)	0,102(7)	1776(161)	15,62 18,30
	aragonite	4,9636(3)	7,9756(4)	5,7484(2)	0,897(3)	890(19)	12,13
0,1g/l EDTA	Calcite	4,9980(2)	/	17,0648(9)	0,469(0)	1986(82)	15,36 16,08
	aragonite	4,9615(4)	7,9810(9)	5,7519(5)	0,531(0)	802(37)	12,33
0,2g/l EDTA	Calcite	4,9952(7)	/	17,0749(4)	0,521(2)	3048(83)	15,28 15,46
	aragonite	4,9636(5)	7,9814(9)	5,7536(6)	0,478(8)	421(3)	12,00
0,1g/l D2	Calcite	5,0012(2)	/	17,0802(8)	0,080(9)	2042(94)	17,80 20,48
	aragonite	4,9632(3)	7,9771(4)	5,7506(3)	0,919(1)	825(13)	13,94
0,2g/l D2	Calcite	4,9958(3)	/	17,065(1)	0,153(3)	2752(250)	12,17 13,48
	aragonite	4,9646(2)	7,9765(4)	5,7510(3)	0,846(7)	802(12)	9,60
0,1g/l Alizarine	Calcite	5,0012(2)	/	17,0802(8)	0,029(2)	2042(94)	11,75 12,17
	Vatérite	4,129(2)	a = b	8,477(1)	0,064(6)	394(0)	9,37
	aragonite	4,9617(2)	7,9757(3)	5,7503(2)	0,906(3)	636(8)	
0,2g/l Alizarine	Calcite	4,9979(2)	/	17,0864(7)	0,214(2)	3017(183)	11,83 12,61
	Vatérite	4,1319(2)	/	8,4851(9)	0,180(3)	1585(157)	9,45
	aragonite	4,9667(3)	7,9804(5)	5,7579(3)	0,605(5)	549(8)	

III-8 Discussion

Malgré un grand nombre d'études relatives à l'utilisation des additifs lors de la synthèse du carbonate de calcium, les mécanismes de formation de ces différents polymorphes et leurs relations avec les conditions de synthèse restent compliquées à expliquer. La composition des échantillons a été abordée dans ce travail à travers l'analyse quantitative par la méthode Rietveld des spectres obtenus par la DRX. Les différents résultats obtenus montrent une relation entre la croissance du carbonate de calcium et la présence de l'additive alizarine, EDTA et vitamine D2 à différentes concentrations.

Sans adjonction d'additif et à 25 °C, la prédominance de la vaterite est remarquée avec 61,78 %, ce qui signifie qu'elle est stable à température ambiante. En augmentant la température à 50 et 80 °C, l'aragonite est devenue le polymorphe le plus stable avec un taux élevé jusqu'à 89,73 % pour T= 80 °C.

III-8-1 L'effet de l'EDTA

L'EDTA contient quatre groupes carboxyliques et deux groupes aminés, il est bien connu comme un agent complexant des ions Ca^{2+} . Sa présence dans la solution fait diminuer la quantité des ions libres.

À faible comme à haute température, la concentration de l'EDTA dans la solution influe sur la fraction des polymorphes existants. Dans certaines conditions, à faible température, l'EDTA joue le rôle d'un stabilisant pour la forme vaterite, ce qui se traduit par l'augmentation de sa taille cristalline. Les diagrammes de la DRX ont montré que à T = 50 °C et à 0,1 g/l et 0,2 g/l d'EDTA le précipité de CaCO_3 est majoritairement composé de calcite. À 50 °C toujours, l'augmentation de la taille cristalline de la calcite et la diminution des proportions de phases de l'aragonite implique que l'EDTA est un stabilisant de la calcite, et joue le rôle d'un inhibiteur de la forme aragonite.

III-8-2 L'effet de la vitamine D2

À 25 °C, la vitamine D2 n'a pas une influence claire sur les proportions de phases existantes, la vaterite est la phase majoritaire. À 50 °C, la diminution de la proportion de la vaterite et l'augmentation de proportion de la calcite indiquent que la vitamine D2 joue le rôle de stabilisant de la calcite et bloque les deux autres polymorphes. À haute température,

l'aragonite et le polymorphe le plus répondu avec un taux de 91,91 % pour une concentration de 0,1 g/l.

III-8-3 L'effet de l'alizarine

À 25 °C, avec et sans ajout de l'alizarine, la vaterite est le polymorphe le plus observé, avec un taux élevé pour 0,1 g/l d'additif qui tend vers 83,38 %, l'alizarine dans ce cas stabilise ou favorise, de plus, la formation de la vaterite. L'aragonite est aussi observée à cette température, une chose qui n'a jamais été observée auparavant.

À 50 °C sans adjonction d'additif on obtient 67,59 % d'aragonite, l'utilisation de l'alizarine diminue la fraction de celle-ci au détriment de l'augmentation de la fraction de la calcite.

À 80 °C l'aragonite, avec et sans ajout d'alizarine, l'aragonite demeure le polymorphe majoritairement présent. A cette température, ce polymorphe est stable thermodynamiquement, et l'ajout de l'additif bloc la formation des deux autres formes de CaCO_3 .

III-9 Conclusion

La présence des molécules EDTA, alizarine et vitamine D2 a été étudié en utilisant l'analyse quantitative de Rietveld, ainsi que l'influence de la température sur les proportions de phases des cristaux du CaCO_3 . Les résultats obtenus indiquent que les additifs utilisés peuvent changer l'équilibre chimique entre les trois formes allotropiques de CaCO_3 . La fraction ajoutée de l'EDTA entraîne des changements dans les fractions massiques ainsi que des tailles des particules CaCO_3 . On arrive aussi à synthétiser l'aragonite hors de son domaine de stabilité en utilisant l'alizarine comme additif.

Une forte interaction existe donc entre ces trois additifs et les particules CaCO_3 qui serve dans la compréhension de la croissance des biomatériaux.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'acide éthylène diamine tétra-acétique, la vitamine D2 et l'alizarine sur la formation des trois formes allotropiques du carbonate de calcium. L'influence sur la taille cristalline ainsi que l'équilibre chimique des trois formes de CaCO_3 est abordé par l'analyse quantitative par la méthode Rietveld.

En l'absence d'additif et à température ambiante, la formation de la vaterite est privilégiée. Tandis que l'aragonite est plutôt favorisée à haute température. Cependant, l'influence des molécules organiques a été observé.

La présence des trois additifs à 25 °C favorise la formation de la vaterite, cela est dû à un effet stabilisant de ces derniers. À cette même température, l'aragonite apparaît avec une faible teneur en ajoutant l'alizarine. Pour les trois additifs, la taille moyenne des cristallites de la calcite, la vaterite et l'aragonite, plus ou moins, augmente avec l'augmentation de leur concentration.

À 50 °C l'adjonction de l'EDTA ou de la vitamine D2 empêche la formation de l'aragonite et stabilise la forme calcite. D'une part, incorporation de l'alizarine fait diminuer la taille et la proportion de l'aragonite, d'autre part elle stabilise la forme vaterite.

À 80 °C l'aragonite demeure le polymorphe prédominant. La taille moyenne des cristallites de la calcite et de l'aragonite augmente avec la concentration des additifs, mais la taille des cristallites de la vaterite diminue de plus en plus.

Une analyse avec le microscope électronique à balayage de différentes poudres synthétisées est demandée, pour visualiser l'effet des trois additifs utilisés. Prendre en compte les paramètres influençant la cristallisation (comme le pH, l'agitation, le solvant utilisé...). Faire varier les concentrations des additifs, ainsi que élargir la gamme des températures utilisées.

Au final, la nature ne sera pas seulement notre modèle mais aussi notre standard auquel nous pourrons comparer nos innovations. Cela nous transposera dans une ère nouvelle, basée sur ce que nous pourrons extraire ainsi comprendre la nature.

Bibliographies

CHAPITE I

- [1] Lowenstam, H. A, Weiner, S. “*On biominéralisation*”. Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [2] Benjamin Marie. “*Evolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaire des matrices coquillières du céphalopode nautiloïde Nautilus macromphalus et du bivalve paléohétérodonte Unio pictorum*”. Thèse DOCTORAT. Université de BOURGOGNE, 2008.
- [3] Cobat, Aragno, Matthey. “*Le sol vivant*”. Base de pédagogie- biologie des sols 3^{ème} édition, press polytechniques et universitaires ROMANDES.
- [4] Lijun Dai. “*Mechanistic study of the polymer-induced liquid-precursor (pilp) process: relevance to biomineralization*”. Thèse DOCTORAT. Université de FLORIDA, 2005.
- [5] R.S. Perry et al. “*Defining biominerals and organominerals: Direct and indirect indicators of life*”. Journal of Sedimentary Geology, 201, 2007, 157–179.
- [6] Zhirui Lian. “*Modification of calcite crystal morphology by desined phosphopeptides and primary structures and substrate specificities of crysteine proteases MEXICAIN and chymomexicain*” Thèse DOCTORAT. Université de BOSTON, 1999.
- [7] C. Dupraz et al. “*Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats*”. Earth-Science Reviews, 2008.
- [8] Germaine Fu. “*Calcium Carbonate Biomineralization: Characterizing the Molecular Mechanisms of Protein-Mineral Interaction* “. Université de CALIFORNIA, 2005.
- [9] Sellami Jawahar. “*Conception, Mise en œuvre, Développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés*”. Thèse DOCTORAT. Institut national polytechnique de Lorraine. 2008.
- [10] Revalor Eve. “*Nucléation en présence de champs externes : Application aux principes actifs pharmaceutiques* “ Thèse DOCTORAT. Université de PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III, 2009.
- [11] Gouzhong Cao. “*Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties and application*”. Université de WASHINGTON, USA. 2004, 51–57.
- [12] Laferrere Laurent. “*Nucléation et transitions de phases en Chimie pharmaceutique*”. Thèse DOCTORAT. Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III, 2002.

Bibliographies

- [13] Patrick Paul Emmerling “ *Bisphosphonates in the control of biomineralization: an in-vitro study of apatite zeta potential and growth inhibition*”. These DOCTORAT. Université de New York, 2007.
- [14] Morel. F. “ *comprehension des phenomena interfaciaux dans les composites à base de charge carbonates de calcium précipité, influence sur traitement surface et du procédé mis en œuvre*.” Thèse Université de Lyon1, 2006
- [15] Amer Lydia. “ *Etude de l’effet de l’EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO₃* “. Mémoire master. Université A.Mira- Bejaia, 2013.
- [16] Romuald, B. B. K. “ *Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium*“. Université Laval QUEBEC, 2010.
- [17] Tadier Solène. “ *Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*“. Université de TOULOUSE, 2009.
- [18] Deer, W. A, Howie, R. A, Zussman, J. “ *Introduction to the rock forming minerals*“. Longman: Harlow, UK. 1992.
- [19] Mahrouche Fayssal. “ *Simulation des diagrammes de diffraction par la Méthode combinée : application aux systèmes CaCO₃* “. Mémoire master, Université A.Mira- Bejaia, 2013.
- [20] Thomas J., Geffen A.J. “ *Morphometry and composition of aragonite and vaterite otoliths of deformed laboratory reared juvenile herring from two populations*”. *Journal of fish biology*, 63,2003, 1383–1401.
- [21] Tadier, S. “ *Etude des propriétés physicochimique et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : Apport du procédé de Co-broyage*“. Thèse DOCTORAT. Université de TOULOUSE, 2009.
- [22] Armel Le Bail, Salim Ouhenia, Daniel Chateigner. “ *Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model* “. *Powder Diffraction* 26 (1), 2011.
- [23] Bots Pieter. “ *Experimental investigation of calcium carbonate mineralogy in past and future oceans* “. Thèse DOCTORAT. Université de Leeds, 2011.
- [24] Ouhenia salim. “ *Simulation des diagrammes de diffraction par la Méthode combinée : application aux systèmes CaCO₃* “. Thèse DOCTORAT. Université d’ Abderrahmane Mira-Bejaia (Algérie), 2008.
- [25] Girinsky Olivier. “ *Pré-industrialisation d’un procédé de consolidation de sol par bio-calcification in situ* “. Thèse DOCTORAT. Université de D. Angers UFR sciences, 2009.

[26] Collino Sebastiano. “ *Inorganic Crystal Formation Directed by Biomineral Proteins: Characterization and Biophysical Studies of Mollusk-Nacre and Tooth-Enamel Polypeptide Sequences* “.Thèse DOCTORAT. Université de New York, 2008.

CHAPITE II

[1] Nolwenn Trinkler. “ *La guérison coquillière: un mécanisme de défense de la palourde japonaise Ruditapes philippinarum face au Vibrio tapetis dans le cadre de la maladie de l'anneau brun* “. Université de Bretagne occidentale, 2010.

[2] Gravereau pierre “*Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par poudres*“ Université Bordeaux, 2012.

[3] Christophe Chlique. “ *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive* “.Thèse DOCTORAT. Université Rennes, 2012.

[4] Jean.P.Mercier, Gérald Zembelli, Wilfried Kurz. “ *Introduction à la science des matériaux* “. troisième édition.

[5] Zater Mounia. “*Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes a base de cuivre, de titane et de plomb* “. Mémoire magister, Université Mentouri de Constantine, 2007.

[6] Bouhali Amira. “ *Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium* “. Mémoire magister, Université Mentouri de Constantine, 2005.

[7] Bekhbekh SOUHILA. “ *Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique* “. Mémoire magister, Université Mentouri de Constantine, 2012.

[8] Bensaddek Ali. “ *Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium* “. Mémoire magister, Université Mentouri de Constantine, 2012.

[9] Joannie Martin. “ *Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons x combinée à la méthode Rietveld* “. Mémoire Université du QUÉBEC à MONTRÉAL, 2012.

[10] Ouhenia salim. “ *Simulation des diagrammes de diffraction par la Méthode combinée : application aux systèmes CaCO₃* “. Thèse DOCTORAT. Université d' Abderrahmane Mira-Bejaia (Algérie), 2008.

[11] Mahrouche Fayssal. “ *Simulation des diagrammes de diffraction par la Méthode combinée :*

application aux systèmes CaCO₃ “. Mémoire master Université A.Mira- Bejaia, 2013.

[12] Eberhart , J.P. “ *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides* “. Doin Editeur, 1976.

[13] Wilson A. J. C., “*Mathematical theory of X-ray powder diffraction* “. Philips Technical Library: Eindhoven.

[14] Alexander L. E. “*the synthesis of X-ray spectrometer line profiles with application to crystallite size measurement* “. J. Appl. Phys, 25, 1948, 155.

[15] Lutterotti L. Matthies S. Wenk H. R. “*MAUD: (Material analysis Using Diffraction) : a user friendly java program for Rietveld texture analysis and more* “. National research Council of CANADA, Ottawa 1999, 1599-1604.

[16] J. I. Langford, Proc. Int. Cont. “*On Accuracy in powder diffraction II* “. Nist special publ., 846, 110 1992.

[17] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer E. J.Sonneveld, “*Rietveld Method, Monograph on crystallography on crystallography*“, 5, 1993.

[18] Ait abdelouhab Zina. “*Etude de quelques aspects de la biominéralisation du carbonate de calcium*“ Mémoire magister. Université A.Mira- Bejaia, 2012.

[19] Hill R. J, Flack H. D. “*The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis*“. J. Appl Cryst 20, 1987, 356.

CHAPITE III

[1] E. Altay, T. Shahwan, M. Tanoğlu. “*Morphosynthesis of CaCO₃ at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability* “. Powder Technology 178, 2007, 194–202.

[2] Xingbo Shi, JulinWang, and Xiaoping Cai. “*Effects of EDTA and Boric Acid on the Morphology of CaCO₃ Particles* “. Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 532847, 5 pages.

[3] K. J. Westin, 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. 282, 2005, 359-369.

[4] Jianguo Yu, Ming Lei, Bei Cheng, Xinjian Zhao. “*Effect of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particules via precipitation reaction* “. Materials Letters, 58 (10), 1565-1570.