

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 Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} AMER Lydia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Etude de l'effet de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO₃

Soutenu le : 25/06/2013

Devant le jury composé de :

Mr. BENMERAD	BELKACEM	Président
Mr. SOUCI	ABDELHAFID	Examineur
Mr. BELABBAS	IMAD	Encadreur
Mr. OUHENIA	SALIM	Co-encadreur

2012-2013

Remerciements :

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant pour m'avoir donné santé et volonté pour achever ce travail.

Je remercie vivement mon encadreur M. Belabbas Imad, sans le quel ce travail n'aurait pas été possible. Je le remercie surtout pour tout ce qu'il m'a appris ainsi que sa patience et surtout sa disponibilité. Qu'il trouve ici ma reconnaissance et mon profond respect.

Je tiens aussi à remercier monsieur Ouhenia Salim pour ses conseils et son aide précieuse.

Tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation de chimie. Qu'ils trouvent ici, l'expression de mon profond respect.

Je remercie sincèrement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer le présent mémoire et pour l'honneur qu'ils me font de le soutenir devant eux.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace:

A la mémoire de mon défunt grand-père, djeddi tu as dit un jour que si tu pouvais tu ne ferais jamais un pas sans moi, hélas ton voyage dans ce monde a pris fin, mais je te promets grand père que tu continueras le mien dans mon cœur. Djeddi je t'aimerais toujours au tant.

A mes parents qui m'ont toujours protégé, qui n'hésitent pas à faire tous les sacrifices pour offrir une vie meilleure à leurs enfants. Qu'ils trouvent en ce mémoire de fin d'étude l'aboutissement de tout leur labeur d'éducation.

A Mes frères Kociela et Ouaghlis et à ma sœur assia qui sont toujours présents dans à mes cotés, je vous aime énormément avec un grain de plus pour koceila.

A MAMAHA (ma grande mère) et à mes grands-parents maternels ainsi que tous les tantes et oncles surtout Pipich.

Mon beau frère kaci ainsi que mes belles sœurs Siham et souhila.

A tous les cousins et cousines, mes plus vieux amis :Nawel,Katia et Liticia, Mouhand,Youba Mounir,Ghani,lyas et Koukous.

A djédji : la fille avec qui j'ai partagé des soupirs, des fous rires et beaucoup de souvenir, les Cinq années passées à coté de toi sont merveilleuses, elles sont que le début d'une amitié éternelle.

A tous les amis avec qui le quotidien devient plus léger et plus joyeux : Kahina,Ghenima, yasmina, Djamila, Kacia, Riad, takfa, dico, Foupil, Kouciela, sofiane , Akh ghilas Mbrouk et Hakim.

A la première promo chimie des matériaux surtout : Mounia, Kanza, Assia, samira et la merveilleuses Dida.

A toutes personnes qui a partagé avec moi un moment de ma vie.

Lydia.

Liste des figures :

Figure1 : (a) représente la structure rhomboédrique et la maille élémentaire hexagonal de la calcite. (b) la projection de la structure cristallographique de la calcite. (c) la calcite naturelle.

Figure2: (a) la projection de la structure d'aragonite (b) représente la structure orthorhombique de l'aragonite. (c) l'aragonite naturelle

Figure3: (a) la projection de la structure vatérite (modèle Le Bail) (b) vatérite naturelle

Figure4 : Croissance cristalline de la forme cubique

Figure5 : La croissance spirale d'un cristal

Figure6 : (a) Une présentation de la structure lamellaire du nacre.(b) une image MEB du nacre .

Figure7 : (a) et (b) des plage cristallisées d'une coupe transversale du vaisseau conducteur d'iroko.(C) Image réalisée avec MEB.

Figure 8: La précipitation de CaCO_3 à partir de l'oxalate de calcium.

Figure 9 :(A) interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. (B) Poire de diffusion des électrons dans l'échantillon.

Figure 10: Un schéma du microscope électronique à balayage

Figure11 : Tube a rayons X

Figure12 : Un schéma représentatif de la relation Bragg .

Figure13 : Montage Bragg-Brentano

Figure14 : Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière.

Figure15 : Affinement de l'échantillon T=25EDTA0.1.

Figure 16: Le diffractomètre Xpert pro paralytical avec une géométrie Bragg-Brentano.

Figure17 : Préparation d'un échantillon pour la DRX à géométrie Bragg-Brentano

Figure 18 : Microscope électronique à balayage MEB de la marque FEI Quanta 200.

Figure19 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes du CaCO_3 en fonction de la température.

Figure20 : Images MEB des échantillons sans incorporation de l'EDTA.(A) échantillons à $T=25^\circ\text{C}$. (B) échantillon à $T=45^\circ\text{C}$.(C) échantillons à $T=65^\circ\text{C}$.(D) échantillons à $T=85^\circ\text{C}$.

Figure21 : spectre après affinement de l'échantillon $T=25$ sans EDTA.

Figure22 : Spectre après affinement de l'échantillon à $T=25^\circ\text{c}$ avec 0.8g/l d'EDTA.

Figure23 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à $T=25^\circ\text{C}$.

Figure24 : Spectre après affinement de l'échantillon à $T=45^\circ\text{c}$ avec 0.8g/l d'EDTA.

Figure 25 : Spectre après affinement de l'échantillon à $T=45^\circ\text{c}$ avec 0.8g/l d'EDTA.

Figure26 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à $T=45^\circ\text{C}$.

Figure27: Spectre après affinement de l'échantillon à $T=65^\circ\text{c}$ avec 0.1g/l d'EDTA.

Figure28 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à $T=65^\circ\text{C}$.

Figure29 : le spectre après affinement de l'échantillon $T=85^\circ\text{C}$ avec 0.8g/l d'EDTA.

Figure30 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à $T=85^\circ\text{C}$.

Liste des tableaux :

Tableau1 : la disponibilité de carbonate de calcium dans la nature.

Tableau2 : Les différents polymorphes et leur fonction dans divers organisme.

Tableau3 : Fonctions de profils les plus utilisées.

Tableau4 : Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=25^\circ\text{C}$.

Tableau5: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=45^\circ\text{C}$.

Tableau 6: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=65^\circ\text{C}$.

Tableau 7: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=85^\circ\text{C}$.

Table des matières

Table des matières :

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Carbonate de calcium.

I Introduction.....	3
---------------------	---

II Carbonate de calcium	3
-------------------------------	---

III Le Polymorphisme	3
----------------------------	---

III.1 La calcite	4
------------------------	---

III.2 Aragonite	5
-----------------------	---

III.3 La vatérite	6
-------------------------	---

IV. Différentes méthodes de synthèses	7
---	---

IV.1 Procédé par sélection.....	8
---------------------------------	---

IV .2Procédé par co-précipitation.....	8
--	---

IV.3 Procédé par émulsion	8
---------------------------------	---

IV.4 Procédé par recomposition	8
--------------------------------------	---

IV.5 Procédé par double décomposition	9
---	---

V La précipitation	9
--------------------------	---

V.1 La solubilité	9
-------------------------	---

V.2 La sursaturation	10
----------------------------	----

V.3 La nucléation	11
-------------------------	----

V.3.1 La nucléation homogène	12
------------------------------------	----

V.3.2La nucléation hétérogène	12
-------------------------------------	----

V.4 Temps d'induction.....	12
----------------------------	----

V.5 La croissance	13
-------------------------	----

VI Biominéralisation du carbonate de calcium	14
--	----

VI.1 Le rôle de la matrice organique	15
--	----

VI.2 Le cas des mollusques et la nacre	15
VI.3 Chez les végétaux	16
V Conclusion.....	18

Chapitre II : Technique d'analyses :

I Introduction.....	19
II Microscope électronique à balayage.....	20
II.1 Principe de la méthode	19
II.2 Les électrons	20
II.2.1 Les électrons rétrodiffusés	20
II.1.2 Les électrons secondaires	20
II.2.3 L'émission X et électrons Auger	21
II.3 La description de l'appareil	21
III La diffraction des rayons X	22
III.1 Nature des rayons x	23
III.2 Phénomène de diffraction	23
III.3 Principe de la DRX	23
III.4 Relation de Bragg	24
III.5 La diffraction sur les poudres	24
III.5.1 Géométrie Bragg-Brentano	25
III.5.2 Conditions de diffraction	27

a) L'origine de $g(x)$	27
b) L'origine de $f(x)$	28
IV Modélisation des raies par diffraction des rayons x par méthode Rietveld	29
IV.1 Méthode de Rietveld.....	29
IV.2 Modulation de la forme des paramètres.....	30
IV.2.1 Modélisation de la forme des raies	30
IV.2.2 Modélisation du fond continu	31
IV.2.3 Facteur de structure.....	31
IV.2.4 La correction du déplacement systématique des pics	32
IV.2.5 Facteur de Lorentz polarisation.....	33
IV.2.6 Modélisation des microstructures	33
IV.2.7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement... 33	
IV.3 L'analyse quantitative de phase par la méthode Rietveld.....	34
V Conclusion	36

Chapitre III: Résultats et discussion.

I Introduction	37
II Synthèses	38
III Caractérisation.....	39
III.1 Préparation de l'échantillon	40
IV Résultats et discussion	41
IV .1 En l'absence de l'EDTA : effet de la température	41
IV.2 En présence de l'EDTA : effet de la concentration	43
IV.2.2 Echantillons à $T=25^{\circ}\text{C}$	43
IV.2.2 Echantillons à $T=45^{\circ}\text{C}$	46

IV.2.3 Echantillons à T=65°C	48
IV.2.4 Echantillons à T=85°C	50
V Discussion	51
VI Conclusion	52
Conclusion générale	53
Bibliographie	
Annexe	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) occupe une place importante dans la nature car il est l'un des composants importants de la croûte terrestre [Coumoul2000] et est le constituant principal des tissus de protection de certains êtres vivants. Son étude est indispensable aux géologues, biologistes, zoologistes et chimistes [Pobeguïn1954]. Par ailleurs, cette poudre blanche a suscité beaucoup d'intérêt dans l'industrie, vue son utilisation dans des domaines variés, tels que l'industrie du papier, alimentaire, le plastique, [kawano2009] le pharmaceutique et le biomédical. [Mori2009]

Le carbonate de calcium est synthétisé au laboratoire principalement par précipitation. Ce procédé consiste en la préparation d'une phase solide lors de mise en contact de solution contenant les réactifs. Le problème avec ce genre de procédé c'est que selon les conditions opératoires (PH, température, pression et concentration) on peut obtenir un mélange de plusieurs polymorphes. Pour le carbonate de calcium on parle de trois polymorphes [Adereassen2001], en l'occurrence la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ces polymorphes possèdent des structures cristallines différentes ce qui entraîne des différences dans leurs propriétés physico-chimiques. D'un point de vue thermodynamique la calcite représente le polymorphe le plus stable suivie de l'aragonite et puis la vaterite.

Comme le polymorphisme décide de la fonctionnalité du matériau il est intéressant de comprendre et d'essayer de maîtriser la croissance et l'orientation de ces polymorphes. Ceci permettra la préparation de manière reproductible de cristallites de polymorphes désirées avec des tailles et des orientations données. Cette démarche est très importante dans des domaines où on a pas le droit à l'erreur comme le biomédical et en pharmacie. C'est cette même stratégie qui est adoptée par certains êtres vivants, qui ont non seulement la capacité de choisir et d'employer ces polymorphes pour leurs propres fonctionnalités mais aussi le contrôle de la forme des cristaux de CaCO_3 , résultants par un procédé de précipitation biogénique appelé biominéralisation.

Les mollusques ainsi que les escargots ont cette capacité de synthétiser le carbonate de calcium pour leur protection ou bien pour leurs squelettes osseux [Ma 2012 b]. Le CaCO_3 ainsi synthétisé possède des caractéristiques mécaniques exceptionnelles qui le placent devant les meilleurs céramiques que les chimistes des matériaux sont capable de synthétiser [Pouget2009]. Il a été montré que la différence de composition entre le CaCO_3 géologique et le CaCO_3 biogénique est due à 1-5% de matière organique (macromolécules organiques)

-
[Chateigner2010]. Des études ont montré que c'est cette dernière qui confère aux mollusques ce pouvoir de choix et de contrôle de la croissance du CaCO_3 . De là a émergé une idée prometteuse, et qui s'avéra par la suite fructueuse, selon laquelle il est possible de reproduire en laboratoire le comportement des mollusques dans leur contrôle de la croissance du CaCO_3 , en ajoutant un additif organique, en générale de nature acide.

Notre travail s'inscrit dans la logique décrite plus haut. En effet, dans notre démarche on essayé de comprendre la formation du CaCO_3 biogénique en solution en utilisant l'acide éthyle diamine tétra-acétique (EDTA) comme additif. Nous avons ainsi étudié son effet sur la croissance des polymorphes du carbonate de calcium avec un procédé de chimie douce, à différentes températures. Pour l'analyse de nos précipités, on a eu recours à des techniques d'analyses qualitative et quantitative à savoir la diffraction des rayons X, couplé à la méthode Rietveld, et la microscopie électronique à balayage.

Le présent manuscrit est organisé en trois chapitres :

Chapitre 1 : Ce chapitre comporte des généralités sur le carbonate de calcium ainsi que ses différents polymorphes.

Chapitre II : Dans ce chapitre, sont décrites et détaillées les différentes techniques d'analyses utilisées dans cette étude. Notamment, la diffraction des rayons X, la méthode de Rietveld et la microscopie électronique à balayage.

Chapitre III : Ce chapitre comporte une description détaillée des résultats obtenus sur l'influence de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 .

Chapitre I :
Carbonate de calcium

I Introduction

Le carbonate de calcium est considéré comme résultant d'une réaction physico-chimique pure, par simple élévation de température, de pression ou d'évaporation. Il a fallu des années pour que la communauté scientifique accepte que le CaCO_3 présent dans la nature et dans les organismes des certains êtres vivants peut se former selon deux procédés de précipitation : une physico-chimique, dite abiotique, et une autre biogénique qui est utilisée par les mollusques. Ces deux processus se distinguent par la qualité du produit obtenu.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au carbonate de calcium sous ses différentes formes, son polymorphisme ainsi qu'aux différents procédés de sa synthèse.

II Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est l'un des minéraux les plus abondants à la surface du globe [Hadda 2009]. On le trouve sous un très grand nombre de formes : (i) biogénique où il constitue principalement les os et les coquilles et (ii) géologique où il rentre dans la constitution des roches de calcaire craie et du marbre [Jambon 2009]. Selon l'arrangement des ions de Ca^{2+} et les ions CO_3^{2-} on peut avoir six polymorphes. Ces derniers sont : le CaCO_3 monohydraté, le CaCO_3 hexahydraté, le CaCO_3 amorphe et trois autres anhydres dont la calcite, l'aragonite et la vaterite [Kammoe 2010].

III Le Polymorphisme

Selon les conditions de température et de pression, certains composés peuvent se présenter sous différentes formes cristallines. C'est le cas du carbone, qui en conditions normales se trouve sous forme graphite, et à pression extrêmement élevée, il se transforme en diamant. Le fer pur aussi passe d'une structure cubique centrée à température ambiante à une structure cubique à faces centrées à $T=912^\circ\text{C}$ [Will 2001]. Ce phénomène est appelé polymorphisme. La notion de polymorphisme a été induite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788, dans le cas du carbonate de calcium. Cependant, ce n'est qu'en 1965 qu'une définition plus rigoureuse de ce phénomène a été avancée par McCrone [Taychen 2004]. Ce dernier a déclaré que le polymorphisme consiste en la capacité qu'ont les molécules à exister sous au moins deux structures cristalline distinctes. Ces polymorphes présentent des propriétés différentes. Thermodynamiquement, on parle en général, du polymorphe le plus stable comme celui qui a une enthalpie, une entropie, une enthalpie libre les plus faibles.

III.1 La calcite

La calcite est le polymorphe le plus fréquent de CaCO_3 car il est le plus thermodynamiquement stable à température ambiante [Hadda 2009]. Elle est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires : 99% de la craie, les 80 à 90% du calcaire et du marbre, les stalactites et stalagmites [Cohen 2007]. Étant pure, la calcite est transparente mais elle est susceptible de contenir des impuretés (l'ion le plus fréquent est le magnésium) [cojan 2003] qui lui confèrent des colorations (rose : manganèse, bleu : cuivre, ...etc.). La calcite est peu soluble dans l'eau à température ambiante [Kammoe 2010] et possède une densité de 2.7 et sa dureté est égale à 3. La calcite dotée également de propriétés optiques remarquables, tel que le caractère de double réfraction lorsqu'elle est traversée par un rayon de lumière.

La calcite cristallise dans le système rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3c. A température et pression normales les paramètres de maille cristalline de la calcite sont : $a=4.991\text{\AA}$ et $c=17.068\text{\AA}$ [Ouhenia 2008]. La structure cristallographique de la calcite peut être vue comme constituée de plans de Ca^{2+} perpendiculaire à l'axe c, qui sont disposés en triangle équilatéraux [Ouhenia 2008] de 4.96\AA . La distance entre les plans précédents est de 3.028\AA et chaque deux plan de Ca^{2+} sont séparés par un plan de CO_3^{2-} avec une équidistance. Ainsi, chaque ion de Ca^{2+} est entouré de 6 atomes d'oxygène [Tadier 2009].

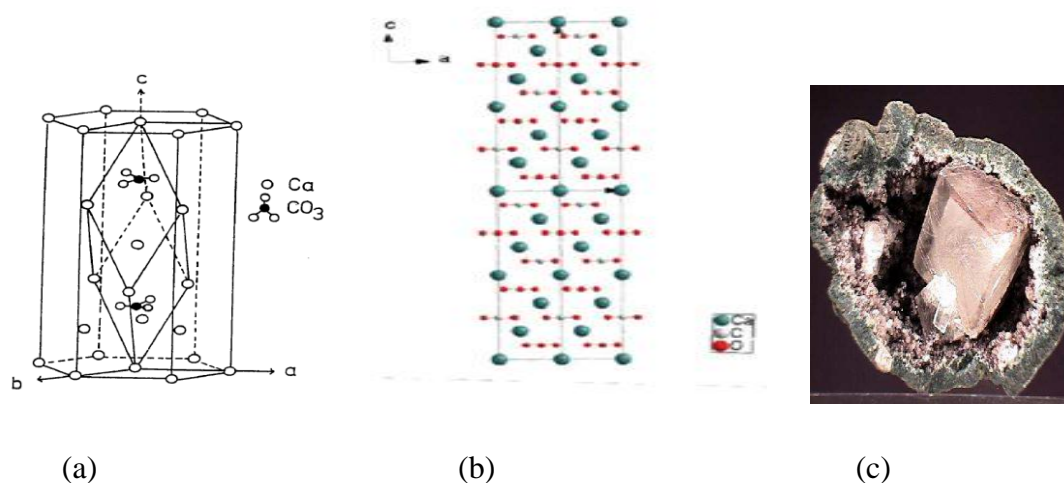


Figure1 : (a) représente la structure rhomboédrique et la maille élémentaire hexagonal de la calcite. (b) la projection de la structure cristallographique de la calcite [Ouhenia 2008]. (c) la calcite naturelle [Kotbia 2012].

III.2 Aragonite

Bragg fut le premier à déterminer la structure cristallographique de l'aragonite en 1924. L'aragonite a été découverte en région Argon en Espagne, d'où son nom [Krauss 2009]. Elle constitue principalement les coquilles des mollusques [Tomas 2003], la nacre et le corail [Cojan 2003]. L'aragonite se forme à température élevée [Andereassen 2001]. Comparée à la calcite, l'aragonite est moins stable, en revanche elle est plus pure, car elle ne peut être contaminée que par une seule espèce d'impureté, en l'occurrence l'ion strontium [cojan 2003, Lelabourss 2012]. Aussi, l'aragonite est plus soluble dans l'eau que la calcite, à température ambiante, elle possède une dureté estimée entre 3.5 à 4.

L'aragonite se cristallise sous une forme orthorhombique [Gerard 1987], dont la maille cristalline possède les paramètres suivants : $a=4.94\text{\AA}$, $b=7.94\text{\AA}$ et $c=5.72\text{\AA}$. Sa structure cristallographique peut être vue aussi comme une alternance des plans de Ca^{2+} , dont chaque deux plan sont séparés par deux plans de CO_3^{2-} . Ainsi, chaque ion Ca^{2+} est entouré par neuf 9 atomes d'oxygène [Tadier 2009].

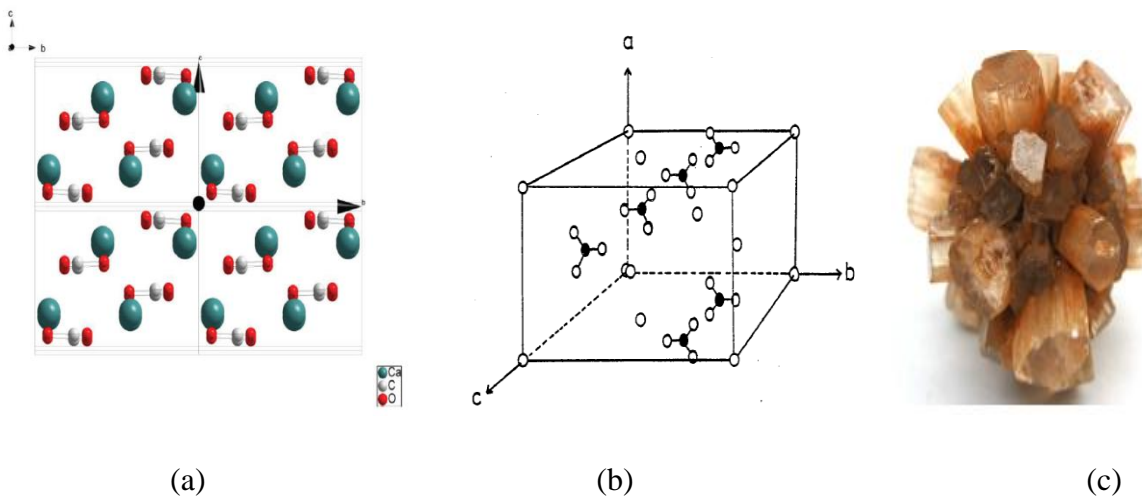


Figure2: (a) la projection de la structure d'aragonite [Ouhenia2008] (b) représente la structure orthorhombique de l'aragonite. (c) l'aragonite naturelle [Kotbia 2012]

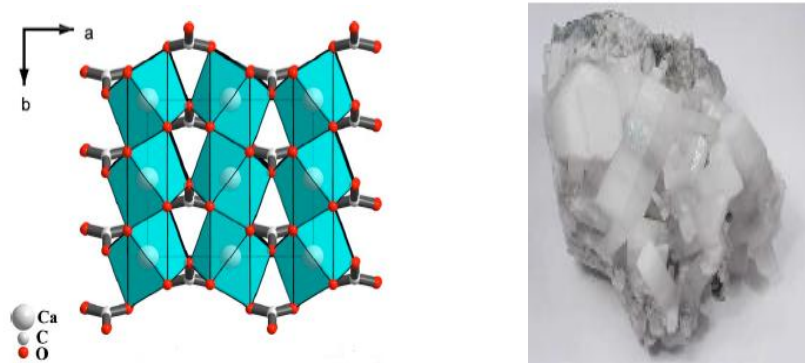
III.3 La vatérite

La vatérite est le moins stable des trois polymorphes du CaCO_3 [Alberht 1971]. Toutefois, en présence de l'eau ou par augmentation de la température, la vetérite se transforme en l'un des polymorphes les plus stable [Brecebié 2007, Peric 1995]. Ce qui fait que les propriétés de la vatérite sont très peu connues [Krauss 2009]. On trouve ce polymorphe dans les coquilles des escargots et des œufs de certains oiseaux, mais il est peu probable de le trouver sous forme minérale dans les roches [Nehreke 2006]. Cependant, des exceptions sont connues.

La structure cristalline de la vatérite fait l'objet d'une controverse. Dans la littérature, plusieurs modèles ont été proposés. En 1959, Mayer proposa un modèle cristallographique à structure orthorhombique [Demichelis 2011]. En 1963, Kamhi proposa un modèle cristallographique à structure hexagonale [Demichelis 2010, Le bail 2010]. L'ajustement avec la méthode Rietveld [Le Bail 2010] montre que le modèle de Mayer n'est pas satisfaisant, dans la mesure où il ne permet pas d'indexer toutes les positions des raies du spectre de diffraction des rayons X de la vaterite. Le test précédent a montré par ailleurs que le modèle de Kamhi constitue une meilleure approche de la structure cristalline de la vatérite que celui de Mayer.

Selon Kamhi, la vaterite cristallise dans le système hexagonal avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$ et possède une maille cristalline dont les paramètres sont : $a=4.12\text{Å}$, $c=8.556\text{Å}$ [Tadier 2009]. Le modèle de Kamhi est modèle désordonné. Bien que les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} occupent les positions définies par un réseau hexagonal, les ions CO_3^{2-} présentent un désordre d'orientation. Ainsi, il a été montré que trois orientations spatiales de l'ion CO_3^{2-} sont possibles [Le bail2010].

Très récemment, Le Bail et Ouhenia [Le Bail 2010] ont proposé un nouveau modèle cristallographique pour structure de la vatérite. Selon ces auteurs, la vatérite cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace $Ama2$. La maille cristalline de la vetérite possède comme paramètres : $a=8.7422\text{Å}$, $b=7.1576\text{Å}$ et $c=4.1265\text{Å}$.



(a)

(b)

Figure3: (a) la projection de la structure vaterite (modèle Le Bail) (b) vaterite naturelle [Kotbia 2010].

Et le tableau représente la disponibilité de ces polymorphes dans la nature et les organismes

Le polymorphe	Biologique	Non biologique
Calcite (C)	Très commun	Très commun
Aragonite (A)	Très commun	Rare
Vaterite (V)	Rare	Très rare
Carbonate de calcium amorphe	Rare	Non existant

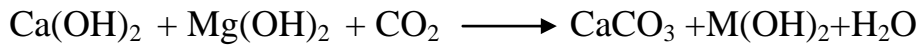
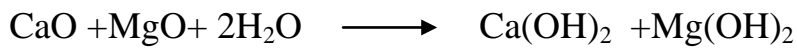
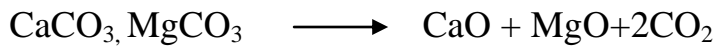
Tableau1 : la disponibilité de carbonate de calcium dans la nature.

IV. Différentes méthodes de synthèses

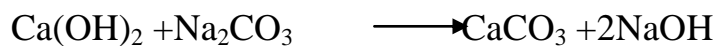
Le carbonate de calcium naturel issu des dépôts de calcaire est utilisé comme charge dans les polymères, bien qu'en industrie il est préférable d'utiliser le carbonate de calcium synthétique et ce, pour sa pureté chimique ainsi que pour le contrôle de ses conditions de synthèse. Dans ce qui suit, nous allons d'écrire brièvement les procédés de synthèse les plus répandus permettant la formation du carbonate de calcium synthétique, dont : la sélection, la co-précipitation, la double décomposition, l'émulsion et la recomposition [Morel 2006].

IV.1 Procédé par sélection

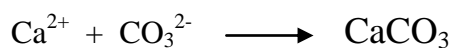
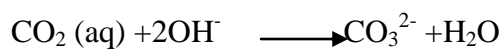
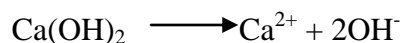
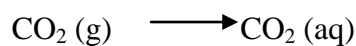
Ce procédé consiste en la transformation de produits d'un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO₃, MgCO₃) en carbonate de calcium commercialisable. Les réactions chimiques de ce procédé sont les suivantes :

**IV.2 Procédé par co-précipitation**

Cette technique a comme avantage de permettre de fabriquer en même temps, du carbonate de calcium et de la soude caustique, ce qui rend ce procédé plus utilisé en industrie papetière [Morel 2006]. La réaction globale qui régit le procédé de co-précipitation est la suivante :

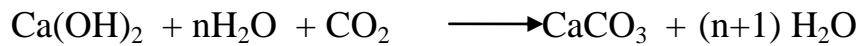
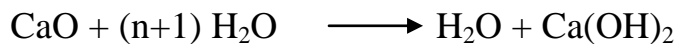
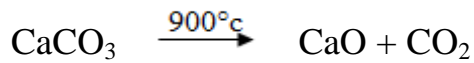
**IV.3 Procédé par émulsion**

L'introduction des bulles de gaz dioxyde de carbone CO₂ dans une solution d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ préalablement préparées, conduit à une précipitation de carbonate de calcium [Ariyaprayoon2009]. Ce procédé peut être résumé par les réactions suivantes :



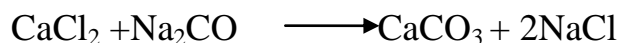
IV.4 Procédé par recomposition

Cette technique est très répandue en industrie. En effet, elle permet d'obtenir un composé d'une pureté de 99%. Toutefois, les températures élevées nécessaires à sa synthèse, présentent un inconvénient majeur. Les réactions qui régissent ce procédé sont les suivantes :



IV.5 Procédé par double décomposition

Cette technique permet d'obtenir des composés d'une grande pureté chimique et la taille des cristallites obtenues est de l'ordre de 5 μm à 150 μm ce qui les rend intéressant dans le domaine des composants électronique. On peut considérer ce procédé comme étant un des procédés de la chimie douce, vu les faibles températures utilisées pour la synthèse. La réaction globale est la suivante [Morel 2006].



Tous les procédés définis précédemment, sont des procédés de précipitation, il est donc nécessaire d'appréhender cette dernière.

V La précipitation

La précipitation est largement utilisée dans le secteur industriel. Elle est définie comme étant une réaction chimique entre deux espèces solubles dans un solvant qui forment un produit peu soluble.

La précipitation du carbonate de calcium est sous contrôle de trois facteurs physico-chimique : la concentration des ions calcium et carbonate, le PH et la disponibilité des sites de

nucléation [Ma 2012 a, Whiffin 2004]. L'apparition du solide est gouvernée par la sursaturation et elle se fait en deux étapes : (i) la nucléation, (ii) la croissance [Tychen 2007] qui seront développées par la suite.

V.1 La solubilité

La solubilité est définie par l'équilibre entre les concentrations d'une solution et une phase solide, elle se traduit par la quantité maximale d'un solide qu'un litre de solution peut dissoudre [Tychen 2006].

Pour un produit $A^x B^y$, la solubilité est définie par un produit de solubilité K_s ($K_s = [A^+]^x \cdot [B^-]^y$), on parle de solubilité si les quantités des ions présents dans la solution respectent ce produit. Si ce dernier est dépassé, il y a formation d'un précipité [Teghidet 2012].

Mais en pratique ce n'est pas toujours le cas car même si cette condition est atteinte on n'obtient pas forcément une précipitation. Cette dernière est gouvernée par un phénomène de sursaturation.

V.2 La sursaturation

La sursaturation représente la force motrice de la précipitation. Elle est définie comme étant l'écart entre le potentiel chimique de la solution sursaturée et celui d'une solution saturée. Cette différence de potentiel ($\Delta\mu$) s'exprime ainsi :

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

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

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

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

Par définition :

$S < 1$: solution sous-saturée.

$S = 1$: solution saturée.

$S > 1$: solution sur saturée.

Dans le cas où nous faisons intervenir des espèces ionique comme dans le cas de carbonate de calcium, l'expression de la sursaturation devient [sellami 2008] :

$$S = \frac{[a_{ca^{2+}} \cdot a_{co_3^{2-}}]}{[a_{ca^{2+}}^{eq} \cdot a_{co_3^{2-}}^{eq}]}$$

$$S = \frac{[a_{ca^{2+}} \cdot a_{co_3^{2-}}]}{K_{s,eq}}$$

D'ailleurs c'est cette constante qui détermine si une eau est calcifiante ou agressive (elle peut dissoudre le carbonate de calcium).

V.3 La nucléation

L'apparition du solide nécessite la création des nucléis notamment dans des sites de nucléation qui favorisent l'interaction entre les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} [Coudun 2006]. Ce sont ces derniers, qui, sous un réseau cristallin, forment les nucléis.

Dans la nucléation d'un cristal, le rôle l'énergie libre de la surface est très important. En effet pour la croissance d'un cristal dans une solution aqueuse, l'énergie libre de surface de la phase cristalline doit être inférieure de celle de la phase liquide. Et lorsque la taille cristalline atteint une taille donnée dite critique, la croissance se fait naturellement [Atlaye 2006].

D'ailleurs une étude menée par Kawano et son équipe en se basant sur le taux de la nucléation ils sont arrivés à déterminer la première phase cristalline qui se forme. Et cela, en utilisant la théorie de la nucléation homogène classique déterminée par l'expression suivante :

$$J_0 = w^* r z_i \exp\left(\frac{\Delta G^*}{T K_B}\right)$$

Avec

J_0 = Taux de nucléation.

w^* = La fréquence de l'attachement des molécules au noyau critique.

r = Facteur Zeldovich.

z_i = La concentration des molécules simple à l'état de l'équilibre.

ΔG^* = La formation du noyau critique.

T = Température.

k_B = Constante de Boltzman.

Pour évaluer l'apparition des deux phases métastable j et K Ils ont calculé $f(j/k)$ Si ce dernier est supérieur à 1, la phase j apparait la première [Kawano 2009].

Avec $f(j/k) = \ln[J_0(j)/J_0(k)]$

Dans le biogénique, la matrice organique joue un rôle très important dans la nucléation. Cette matrice organique peut soit, bloquer la croissance cristalline par adsorption sélective sur les sites de nucléation, soit elle agit comme base de nucléation en se fixant par des liaisons non covalente avec le carbonate de calcium [Marin 2009].

V.3.1 La nucléation homogène

Elle se produit rarement car elle implique l'absence d'impuretés. La nucléation homogène se réalise uniquement avec la formation d'amas moléculaire qui s'entrechoquent sous l'effet d'agitation thermique [Sellami 2008, Teychené 2004]. Ce genre de nucléation se fait aléatoirement, pas de sites préférentiels pour la nucléation.

V.3.2 La nucléation hétérogène

Elle se produit lorsqu'un corps étranger se présente comme un substrat où se produit la nucléation. Il peut être des impuretés, les parois du réacteur ou le mobil d'agitation donc elle se développe par rapport à ce corps étranger [Sellami 2008, Teychené 2004].

V.4 Temps d'induction

Il est déterminé comme étant le temps entre la sursaturation et l'apparition du premier nucleus [Taychen 2006]. Il est souvent utilisé comme mesure de la cinétique de la nucléation [Sellami 2008].

Ce temps est divisé en trois étapes : temps de relaxation, de nucléation et de croissance [Atelaye 2006] :

➤ Le temps de relaxation : c'est une étape instable où le produit des activités ioniques du système IPA est supérieur que la valeur de produit de solubilité K_{sp} de Acc.

- Le temps de nucléation : c'est une étape métastable, où l'IPA atteint une valeur du produit de solubilité de l'une des phases les moins stables.
- Temps de croissance : le produit d'activité ionique se stabilise à la valeur de produit de solubilité du polymorphe le plus stable.

V.5 La croissance

Lorsque le nuclei est formé il se met à croître tant que la solution est sursaturée, c'est dans cette étape que la taille et la morphologie du cristal se déterminent [Hadda 2009]. Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer la croissance cristalline mais aucune d'elles ne se présentent comme étant le mécanisme exact.

Dans la cristallisation, une formation de groupe d'atome établissent, en premier lieu, la composition du cristal [Atlaye 2006, Hadda 2009]. Puis ce dernier attire les atomes de soluté qui en intégrant le cristal engendre la croissance de celui-ci.

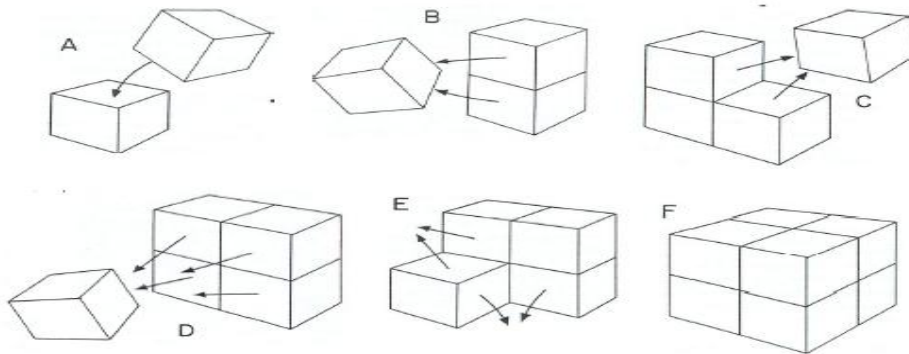


Figure4 : Croissance cristalline de la forme cubique [Atlaye 2006].

- **Croissance spirale :** Ce type de croissance est observé lorsque la surface du cristal contient un défaut dislocation. Ce dernier en se développant d'une manière spiral suivant un axe donnée engendre la croissance du cristal en question.

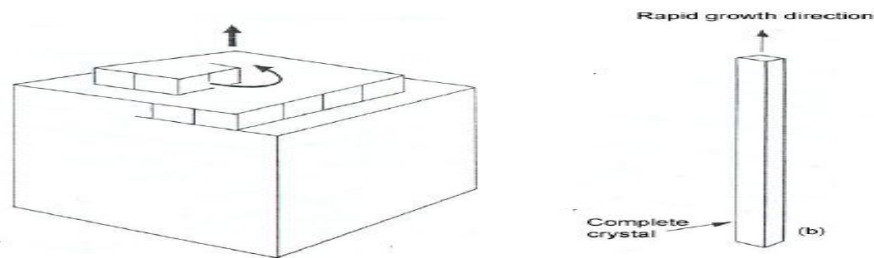


Figure5 : La croissance spirale d'un cristal [Atlaye 2006].

VI Biominéralisation du carbonate de calcium

Minéral	Formule	organismes	Localisation	Fonction
Calcite	CaCO ₃	Foraminifères	Coquille	Exosquelette
		Trilobites	Lentille oculaire	Vision
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Crustacés	Cuticule	Résistance
		Oiseaux	Coquille d'œuf	Mécanique
		Mammifères	Oreille interne	Résistance Mécanique Orientation
Aragonite	CaCO ₃	Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Céphalopodes	Coquille	Flottabilité
		Téléostéens	Statolithe	Orientation
Vatérite	CaCO ₃	Gastéropodes	Coquille	Exosquelette
		Ascidies	Spicules	Protection
Carbonate de calcium amorphe	CaCO ₃ , nH ₂ O	Crustacés	Organe de stockage divers	Stockage

Tableau2 : Les différents polymorphes et leur fonction dans divers organisme [Ait abdelouhab 2012].

La biominéralisation peut être définie comme le processus de minéralisation naturel par lequel des organismes vivants élaborent une variété de minéraux [Bauerlein 2007]. Ces organismes arrivent à précipiter ces minéraux, dont le carbonate de calcium, à température ambiante et dans des environnements où ils ne peuvent pas se précipiter normalement [Grinsky 2009]. Ceci implique que ces êtres vivants disposent d'un mécanisme cellulaire et moléculaire permettant d'élaborer des minéraux, souvent avec des propriétés supérieures à celles des matériaux géologiques [Powell 2006]. Des études portant sur des organismes tel que les mollusque et les coraux ont montré que ces êtres vivants ont la capacité de

sélectionner un ou plusieurs polymorphes du CaCO_3 , de contrôler sa croissance ainsi que son orientation [Grinsky 2009]. Le contrôle et l'orientation de la croissance se fait par le biais de molécules organique [Oxman 2007], secrétés par l'organisme a des faibles pourcentages, allant de 1% à 5% [Barik 2004]. Ce sont ces molécules organiques qui confèrent au CaCO_3 biogénique les propriétés remarquables dont ils se distinguent de leur analogue géologique [Ouhnia 2008].

On distingue deux types de biominéralisation. Ladite biominéralisation contrôlée dont la description a été présentée plus haut, nécessite un mécanisme tissulaire qui limite l'espace où la partie cristallisation se produit avec un transfert cellulaire d'ions minéraux qui participent à la production de la matière organique [Marie 2008]. Un autre type de biominéralisation est dite biominéralisation induite. Cette dernière résulte d'une interaction entre l'organisme et son environnement impliquant une extraction sélective des éléments de l'environnement et les incorporés dans des structures fonctionnelles avec des commandes biologiques [Ren 2010]. Ce procédé est répondu chez certains algues telles que ladite Padina, et certain mollusque notamment les Nautilus.

VI.1 Le rôle de la matrice organique

La matière organique sécrétée par l'organisme producteur de carbonate de calcium est en général décrite comme une association d'une fraction soluble et insoluble au composé d'extraction [Samarta 2004]. Elle est de nature acide riche en acides aminés [Jolivet 2009]. La fraction insoluble hydrophobe est la plateforme de la cristallisation pour la croissance du minéral, limitant la vitesse de la calcification par le nombre des sites de nucléation. La fraction soluble hydrophile est plutôt responsable de la formation de la fraction minérale et de la direction de la croissance en réglant le taux de dépôt du minéral, selon sa capacité de fixation du calcium. On attribue aussi d'autres fonctions à la fraction soluble dont : l'organisation spatiale des cristallines, la croissance et l'orientation de l'axe cristallographique privilégié, l'arrêt de la croissance et même les propriétés mécaniques qu'ils les rendent aussi remarquables [Jia 2011, Marin 2009].

VI.2 Le cas des mollusques et la nacre

Dans le domaine de la biominéralisation les mollusques et la nacre représentent le groupe moteur qui a conduit à son développement.

Des études sur la nacre ont montré qu'elle est formée par des tablettes de CaCO_3 aragonitique séparées d'une couche organique. Cette dernière joue le rôle d'une directrice de la minéralisation soit comme additif stabilisant de l'un des polymorphe ou inhibiteur d'une direction de croissance.

Cela peut être attribué au caractère amphiphile de la matière organique (association partie hydrophile et d'une autre hydrophobe). La partie hydrophile permet la réaction avec la solution aqueuse, dont les groupements anioniques résultants influencent sur la disposition des ions CO_3^{2-} par une gêne stéréochimique. Cela favorise une nucléation par rapport aux deux autres, ce qui explique le choix de la variété cristalline [Chevallard 2006].

La partie hydrophobe est responsable de la nucléation par le contrôle de la morphologie des cristaux (couche prismatique, granulaires homogènes ou lamellaires croisées), cela par adsorption sélective ; selon la structure cristalline favorable, bloquant ainsi la croissance de la structure elle-même [Marin 2009, Kato 2002].

En plus de ces deux contributions, la matière organique est suspectée d'être l'origine des propriétés remarquables des carbonates biogénique, cela par l'arrêt de la propagation des fractures dans le matériau. D'ailleurs une équipe de Tang et al, en s'inspirant de la structure lamellaire de la nacre, ils ont réussi à synthétiser un matériau avec des propriétés similaire à celles de la nacre naturelle [Pouget 2010].

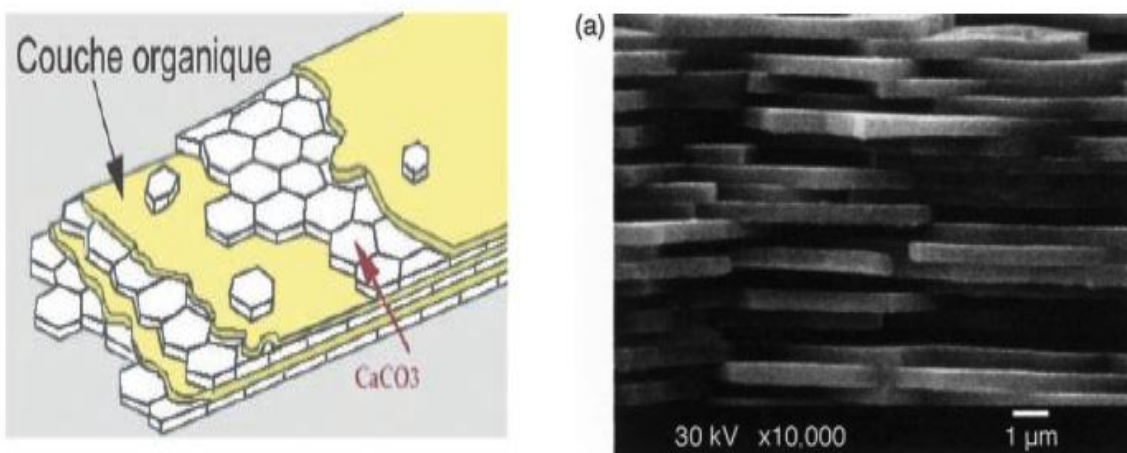


Figure6 : (a) Une présentation du la structure lamellaire de la nacre.(b) une image MEB de la nacre [Kato 2002].

A l'instar des mollusques et des nacres, il existe aussi, des récifs coralliens qui sont composés des polypes et qui sécrètent un exosquelette de CaCO_3 aragonitique. Ces derniers, précipitent, dans leurs ensembles, 4 Kg par m^2 de CaCO_3 par an [Bessat 2000].

VI.3 Chez les végétaux

Dans le règne végétal la précipitation du CaCO_3 se fait au niveau des vaisseaux conducteurs du bois. Il se trouve en incrustation dans les membranes cellulaires. Par ailleurs, les algues sont bien connues pour la précipitation de l'aragonite et de la calcite. La présence du CaCO_3 reste mystérieuse et aucune hypothèse quand à sa fonction n'a été avancée dans la littérature.

Une étude sur la biominéralisation chez l'Iroko (un arbre connu sous un nom latin *Milicia excelsa*, il peut atteindre 49 m de hauteur, il est plus répandu dans les forêts africaines, dans des zones lumineuses et sèches) a montré que lors de la blessure de l'arbre il y a formation d'une sève liquide qui sèche après 9 mois. Cette sève contient 1.4 % de CaCO_3 . Les conditions de précipitation du carbonate de calcium ne peuvent être expliquées que par le fait que dans la saison de sèche, le manque d'eau peut entraîner une sursaturation. Cependant, la formation du CaCO_3 peut être expliquée comme suit : l'iroko synthétise de l'oxalate lors de la photosynthèse sous forme d'oxalate de calcium hydraté qui en se dégradant il forme de l'oxalate et sous l'effet des bactéries il se transforme en oxalate carbonate puis en CaCO_3 (figure 8) [Cailleau 2005].

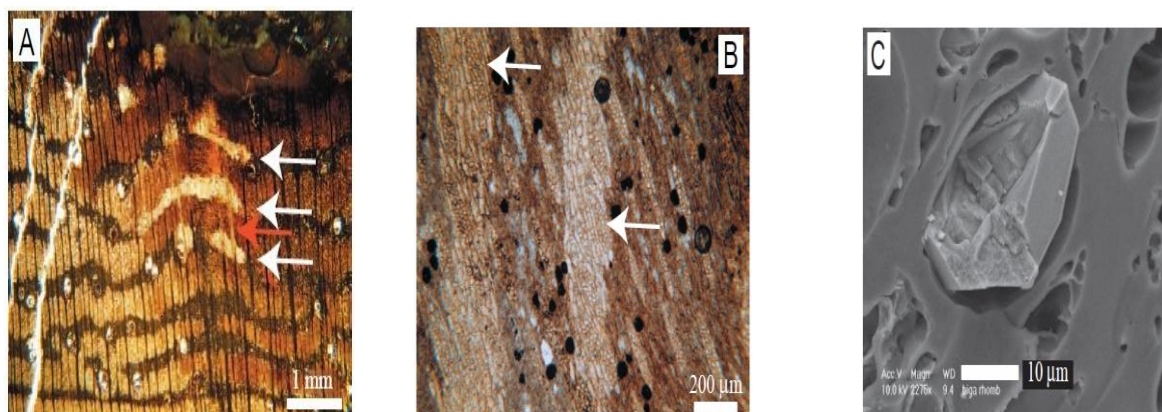


Figure7 : (a) et (b) des plage cristallisées d'une coupe transversale du vaisseau conducteur d'iroko.(C) Image réalisée avec MEB [Cailleau 2005].

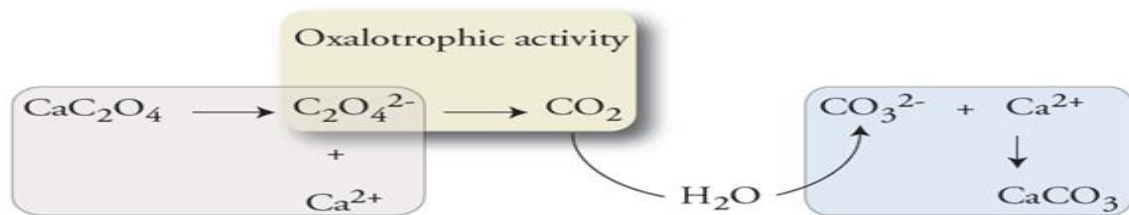


Figure 8: La précipitation de CaCO_3 à partir de l'oxalate de calcium [Cailleau 2005].

V Conclusion

Le carbonate de calcium est un composé polymorphe qui se cristallise en trois formes allotropiques: la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ce minéral a suscité l'intérêt des chercheurs vu le mécanisme remarquable avec lequel certains êtres vivants le synthétisent à l'instar des mollusques et des nacrés. Ces derniers en sécrétant des matières organiques arrivent à élaborer du carbonate de calcium avec une variété de formes cristallines et des propriétés mécaniques désirables, cela en contrôlant la croissance cristalline et la nucléation lors de la précipitation du minéral. Afin de démontrer l'apport de la matière organique, au cours de notre travail nous avons incorporé un additif lors de l'élaboration du carbonate de calcium, pour voir son influence sur l'évaluation des trois polymorphes à différentes températures. Dont les résultats obtenus seront exposés dans le chapitre III.

Chapitre II :

Techniques d'analyses

I Introduction

Lors d'une étude physico-chimique d'un échantillon solide, il est indispensable de passer par sa caractérisation, et cela afin de répondre à certaines questions telles que : quel est le type du composé ? Quelle est sa structure cristalline ? Quels sont ses paramètres cristallographiques et la taille de ses grains ? Eventuellement, on peut être intéressé par l'aspect morphologique de l'échantillon. Pour répondre à ces questions, plusieurs techniques d'analyses quantitatives et qualitatives peuvent être utilisées. Parmi les techniques les plus fréquentes, on peut citer : la diffraction des rayons X (DRX), couplée en générale à une méthode d'affinement, ainsi qu'une technique microscopique pour la visualisation de la morphologie, qui est la microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans ce chapitre nous allons présenter et décrire trois techniques d'analyse utilisées dans le cadre du présent travail. Celles-ci sont : la DRX, couplée à la méthode de Rietveld pour l'affinement des spectres, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

II Microscope électronique à balayage

Pour la visualisation de la morphologie des échantillons on utilise en générale le microscope électronique à balayage. Cet appareil est le fruit de nombreuse contribution au fil des années. En 1938, Anderre met en marche un microscope en utilisant un faisceau électronique pour balayer un échantillon, puis, en 1942, Zwrykin analyse une surface opaque. Cependant, le premier microscope électronique à balayage fut construit par Oatley et Sander en 1953. Huit ans après, Eberhart et Tholey installèrent un détecteur des électrons secondaire et rétrodiffusés dont la description se fera dans les paragraphes suivants.

II.1 Principe de la méthode

La microscopie électronique à balayage est une observation topographique de la surface d'un échantillon en balayant cette surface avec un faisceau d'électrons, l'image est obtenue d'une façon séquentielle [Martin 1998].

Le canon est la source du faisceau d'électrons. Ces derniers traversent une série de lentilles (condensateur) qui forment une image réduite. Les électrons ensuite passent à travers un système à balayage qui déplace le faisceau d'une manière périodique à l'aide des bobines électromagnétiques. Puis ils passent par une lentille appelée objectif. En balayant la surface de l'échantillon, le faisceau d'électrons génère au retour des électrons soit secondaire soit rétrodiffusés ou Auger. Ces électrons seront accélérés vers le détecteur. Suivant le type

d'électrons détectés le microscope électronique à balayage peut fournir de différentes informations [Martin 1998].

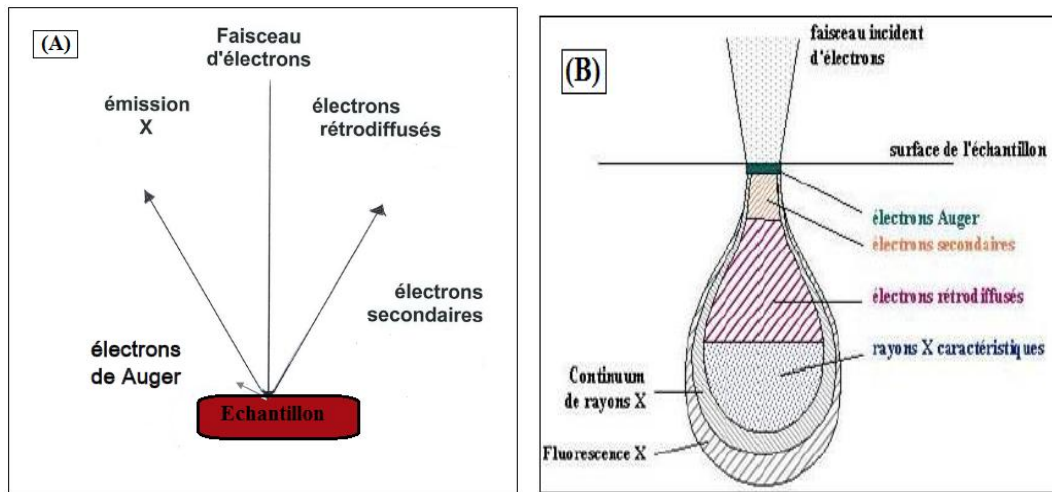


Figure 9 : (A) interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. (B) Poire de diffusion des électrons dans l'échantillon.

II.2 Les électrons

Avant d'aborder la description détaillée de la microscopie électronique à balayage, nous allons décrire les différents types d'électrons pouvant être exploités dans cette technique.

II.2.1 Les électrons rétrodiffusés

Les électrons incidents sur un échantillon sont réémis par les atomes de ce dernier, avec conservation de leurs énergies, donc on parle d'un choc élastique. Ces électrons ont une grande énergie qui leur permet de pénétrer aux atomes profonds de l'échantillon [Eberhart 1997, Martin 1998]. Donc l'image résultante de ce genre d'électrons peut donner des informations telles que la composition chimique, éventuellement la présence d'impuretés.

II.1.2 Les électrons secondaires

Les électrons secondaires cèdent une partie de leurs énergies pour les atomes de l'échantillon (choc inélastique). Ils ont une faible énergie donc les atomes concernés sont ceux de la surface de l'échantillon [Eberhart 1997, Martin 1998]. Ce qui fait que ce genre d'électrons est porteur d'informations sur la surface de l'échantillon. Et vu la grandeur de la surface on enregistre en générale un signal intense.

De fait leurs faible énergie, le détecteur spécifique de ce genre d'électrons sont équipés d'un scintillateur qui permet de collecter ces électrons. Ces scintillateurs émettent des photons qui seront multiplié par le photomultiplicateur.

II.2.3 L'émission X et électrons Auger

Lorsque le faisceau d'électrons cause une ionisation des atomes de l'échantillon, ces atomes donc passent à un état excité. Ces atomes pour leurs stabilités ils cherchent à retrouver leur état fondamental et pour cela ils doivent être désexcité soit par émission de rayons X soit par un électron Auger.

Les électrons Auger ont une faible énergie. Ils sont caractéristiques de l'atome qu'il les a émis donc ils offrent des informations sur la composition chimique de l'échantillon [Eberhart 1997, Martin 1998].

L'émission des rayons X de la même façon offrent des informations qualitatives par identification des éléments constituant l'échantillon et d'autres quantitatives sur les concentrations de ces éléments [Eberhart 1997, Martin 1998].

II.3 La description de l'appareil

Une description d'un microscope électronique à balayage est présentée dans la (figure 10). Ci-dessous, nous allons décrire chaque partie du dispositif.

- * **Canon** : il engendre l'anode et la cathode. Cette dernière contient un fil en tungstène ou de LB_6 , lorsqu'il est chauffé, il arrache les électrons à la cathode qui sont transférés vers l'anode. Ainsi on obtient un faisceau d'électrons.
- * **Le système de condensation** : permet de former une image réduite du cross-over suite, cette image est projetée par une lentille objectif sur l'objet.
- * **Système de balayage** : constitué d'une bobine qui permet le déplacement de la sonde sur l'objet.
- * **Echantillon** : portée par une platine qui effectue des mouvements.
- * **Détecteurs** : ils servent à compter les électrons émis de chaque rayonnement. Un pour les électrons secondaire, le deuxième pour les électrons rétrodiffusés et un troisième pour les rayons X.

* **Ecran** : les signaux provenant des détecteurs produisent une image noire et blanc sur un écran fluorescent.

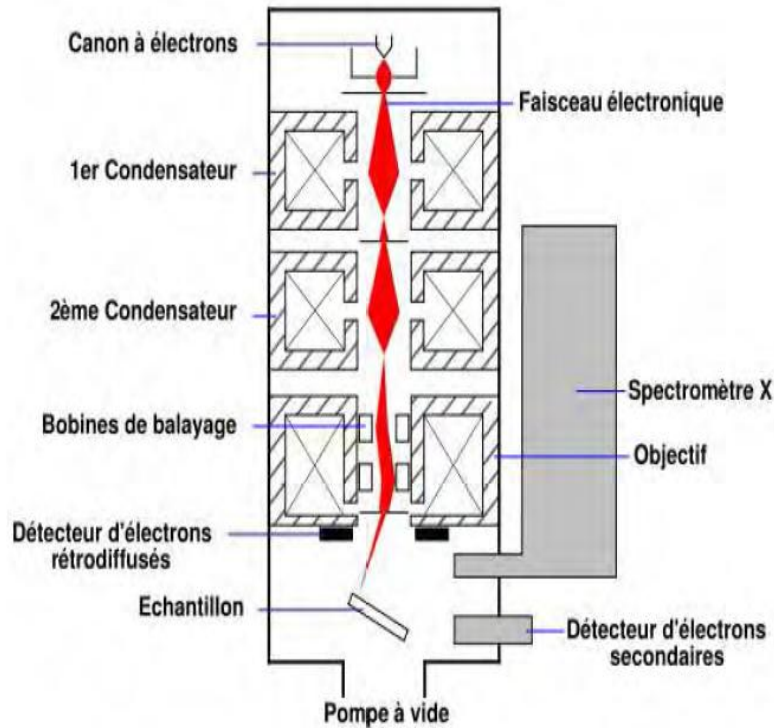


Figure 10: Un schéma du microscope électronique à balayage [Delhayé 2007].

III La diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895, mais il a fallu attendre jusqu'à 1912 pour que van Laue propose le cristal comme un réseau de diffraction. En effet, les rayons X ont une longueur d'onde dans l'ordre d'équivalence à la distance entre atomes dans un cristal, une des principales conditions pour qu'il y ait une diffraction d'un rayon. Et une année après, c'est-à-dire en 1913, le père et le fils Bragg observent les premières structures cristallines [Barraud 1960]. Depuis, cette technique ne cesse d'apporter à la science et beaucoup de domaines ont été développés grâce à elle.

III.1 Nature des rayons x

Les rayons x ont un double caractère : ondulatoire c'est-à-dire qu'ils sont considérés comme des radiations électromagnétique, qui consiste à une propagation simultanée d'un champ électrique et un autre magnétique [Rebbah 1993]. Et un autre comportement corpusculaire selon lequel on assimile un rayonnement X à un ensemble de particules se propagent à une vitesse donnée qui obéit à la loi de Broglie ($mc^2=hc/\lambda$) Les rayons X ont une longueur d'onde qui varie entre 0.1Å et 100Å qui se situe entre les rayons gamma et l'UV lointain.

III.2 Phénomène de diffraction

Ce phénomène est causé par la diffusion des ondes par un objet qui ne lui est pas transparent. Ce phénomène a eu lieu lorsque la longueur est comparable aux dimensions de l'objet. La diffraction est donc l'interférence de ces ondes diffusées [Atkins 1998].

III.3 Principe de la DRX

Le principe de cette technique repose sur un bombardement d'une cible métallique appelée anticathode par des électrons accélérés par un champ électrique. Pour une installation productible de ces rayons. Il faut un générateur à haute tension pour provoquer une différence de potentiel, accélérant la projection d'électrons de l'anode (un film en tungstène). Ces derniers bombardent l'anticathode produisant ainsi les rayons X. C'est cette dernière qui est l'origine de ces rayons, elle doit être conductrice de chaleur et assez réfractaire, pour supporter l'échauffement [Ouahes 1995].

➤ Tube à rayons X

C'est le tube générateur des rayons X percé à quatre fenêtres fermées par des feuilles de Béryllium (matériau transparent aux RX). Une cible métallique soudée sur un bloc en cuivre refroidit par un circuit d'eau, pour évacuer l'énergie perdue [Rousseau 2007].

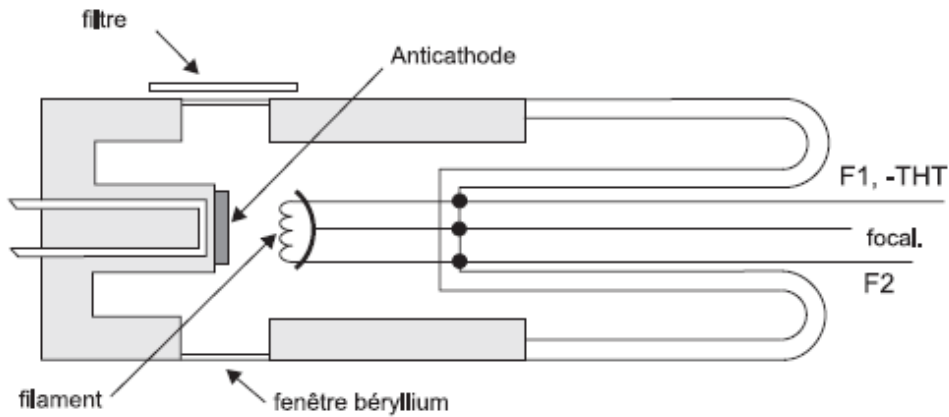


Figure11 : Tube a rayons X [Rosseau 2007].

III.4 Relation de Bragg

Les rayons X peuvent être diffractés car ils ont une longueur d'onde équivalente à la distance entre les atomes du cristal appelée distance interarticulaire. Pour déterminer la relation entre cette distance (d_{hkl}) et la longueur d'onde (λ), il est possible de procéder par une approche cristalline de positions atomiques A, B, C et D et considérer le cristal comme étant un empilement de plans réfléchissants. Donc une affinité de plans d'atome A parallèle au plan réticulaire (hkl) séparés par la même distance d (réticulaire d_{hkl}), peuvent être obtenus comme le montre la figure suivante.

$$\vec{R} = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \vec{n}$$

$$\vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 \cdot (\vec{K} - \vec{K}_0) = A_1 A_2 \cdot R$$

$$\lambda = 2 \sin \theta \cdot \vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 \cdot \vec{n}$$

Avec $A_1 \cdot A_2 \cdot n = d_{hkl}$

=> $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$ dite relation de Bragg.

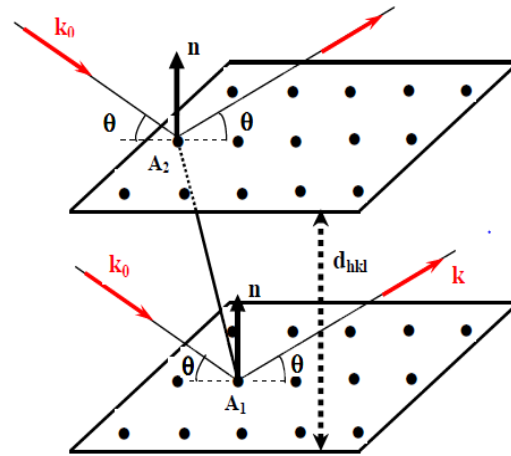


Figure12 : Un schéma représentatif de la relation Bragg [Gravereau 2012].

Une diffraction n'est observée que si le rayon incident et le plan réticulaire forment un angle bien précis dit de Bragg.

III.5 La diffraction sur les poudres

C'est une méthode non destructive inventée par Debaye et Sherrer. Elle reste, à ce jour, la technique la plus utilisée pour l'étude de l'état solide. Elle est devenue incontournable dans le domaine de la recherche surtout avec le développement d'outils informatiques qui facilitent l'exploitation des données qu'elle fournit.

Comme il a été déjà mentionné, pour qu'une diffraction se produise il faut une correspondance entre la longueur d'onde et la distance interarticulaire. Les rayons diffractés sont ceux qui possèdent un angle d'incidence bien particulier (relation de Bragg) [Ouhas 1995]. L'inconvénient du monocristal, est qu'il contient un seul réseau et ce dernier ne se trouve pas souvent en position de diffraction. Toutefois, la poudre composée d'un grand nombre de monocristaux orientés aléatoirement répond à ce problème car il existera forcément un nombre de famille de plans qui vérifient la loi de Bragg.

On distingue plusieurs montages pour une diffraction sur les poudres. Ceux-ci sont avec différentes chambres (Debye Sherrer, Guinier) et différentes géométries ; la plus utilisée est la géométrie Bragg-Brentano qui sera décrite ci-dessous.

III.5.1 Géométrie Bragg-Brentano

Ladite géométrie de Bragg-Brentano consiste en diffractomètre composé d' un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes et d'un détecteur, comme le montre la figure ci-dessous.

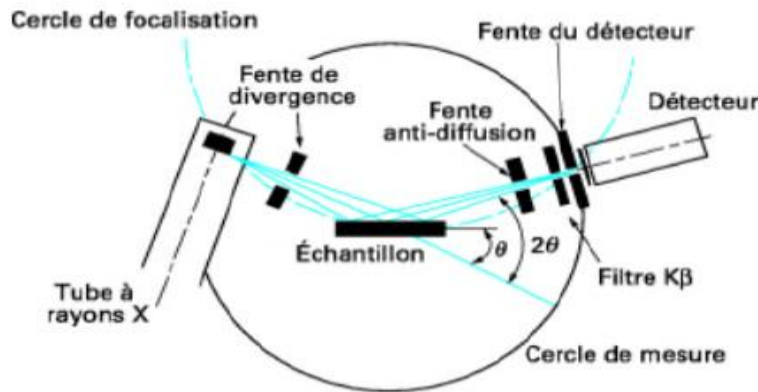


Figure13 : Montage Bragg-Brentano [Bensaddek 2010].

Dans cette géométrie, le faisceau incident qui provient du foyer F diverge jusqu'à l'échantillon E. Le détecteur est placé en f, point de focalisation symétrique par rapport à la normale de la surface de l'échantillon $FE=Ef=R= \text{cst}$. Ce qui fait que les réflexions obtenues sont celles des plans réticulaires qui sont parallèles à la surface de l'échantillon [Gravereau 2012].

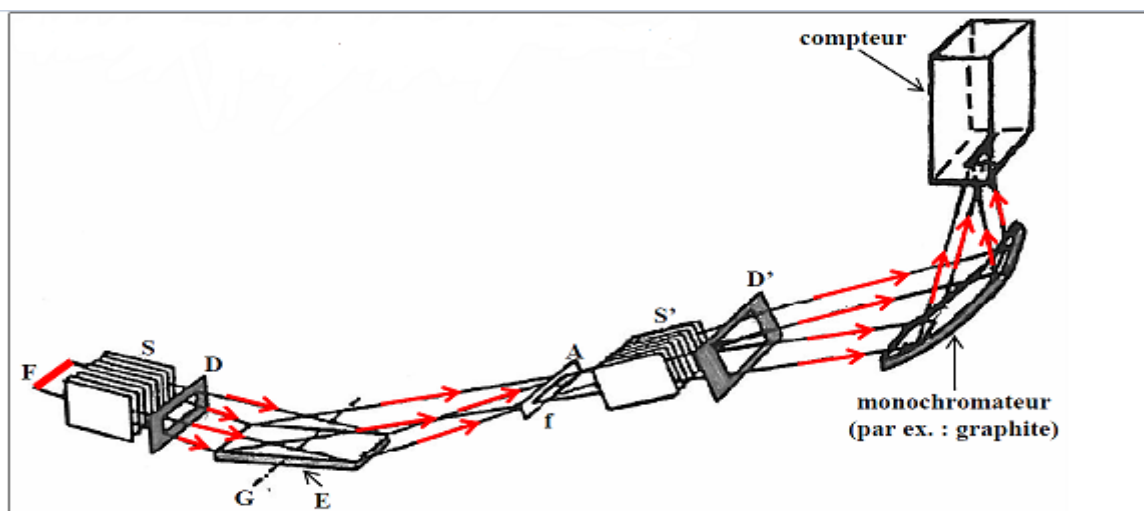


Figure14 : Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière.

F : source RX ; **S et S'** : fentes de Soller ("parallélisme" du faisceau) ; **D** : fente de divergence
G : axe goniométrique ; **E** : échantillon (plan) ; **f** : point de focalisation ; **A** : fente d'analyse (ou "réception") ; **D'** : fente de dispersion (ou "d'anti-divergence") ; **F, G et f** sont sur le cercle de focalisation de rayon $r = R/2\sin\theta$ (R étant le rayon constant du cercle goniométrique).

Le porte échantillon peut être rectangulaire ou bien sphérique avec des profondeurs de quelques mm. La rugosité de la surface lors de la préparation de l'échantillon peut provoquer une modification des valeurs d'intensité en créant une direction privilégiée [Gravereau 2012].

III.5.2 Conditions de diffraction

Pour avoir une diffraction il est nécessaire que la structure cristalline soit parfaite, que les distances du cristal soient très petites par rapport à la distance séparant deux centres de diffraction en positions adjacentes. De plus, l'appareil utilisé ne doit posséder aucune aberration [Bensaddek 2010]. En pratique, il est difficile voire impossible de réunir ces conditions car il n'existe pas d'instrument sans aberration, et un échantillon sans imperfection non plus. Par conséquent, le profil des raies observées $h(x)$ est le résultat de deux contributions : $f(x)$ est la fonction de profil due à la contribution de l'échantillon (imperfections) et $g(x)$ une fonction de la contribution de l'instrument. Les trois fonctions sont liées par la relation suivante :

$$h(x) = g(x) * f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y) dy \quad (1)$$

a) L'origine de g(x)

Les aberrations instrumentales diffèrent suivant les sources instrumentales et d'une géométrie à une autre (géométrie de Bragg-Brentano chambre de Guinier,...etc.). La fonction instrumentale g(x) représente la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, l'écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur de la fonte d'analyse, écart à la planéité de la source irradiée) et physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [Ouhenia2008, Ait abdelouhab 2012].

Il est à noter que la fonction g(x) 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* [Ait abdelouhab 2012]. Exprimée suivant l'équation (2):

$$FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W \quad (2)$$

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.

b) L'origine de f(x)

En observant de près un profil de raie d'un diagramme de diffraction de poudre et après avoir extrait ou déterminé la fonction de résolution instrumentale, on aperçoit la présence d'une largeur de profil inexplicé même en utilisant un diffractomètre à haute résolution. Cet élargissement ne peut provenir que de notre poudre et essentiellement par deux effets :

- L'élargissement dû au profil découle de la taille finie T des domaines cohérents. En effet, dans une poudre constituée de petites particules, l'hypothèse courante d'un réseau réciproque infini n'est plus valable. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne [Scherrer 1918] :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (3)$$

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

- L'élargissement de distorsion est défini dans un espace réel comme une variation produite par les distorsions cristallines non uniformes générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solution solide).

On a la relation suivante:

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

Où ε représente la déformation relative.

IV MODÉLISATION DES RAIES DE DIFFRACTION METHODE DE RIETVELD

En pratique, l'intensité des rayons diffractés sont enregistrées en fonction 2θ (θ est l'angle de diffraction) par conséquent on peut avoir une superposition des réflexions qui se situent à des angles proches. Donc pour la détermination de la structure cristalline, une résolution des raies de diffraction s'impose. Cette dernière est actuellement faite par un traitement mathématique qui est fondé sur un ajustement d'un modèle calculé et le diagramme obtenu. Parmi ces techniques, la méthode Rietveld. Celle-ci, fut proposée par H.M Rietveld à la fin des années 60. C'est une méthode des moindres carrés qui a comme principe l'affinement des diagrammes expérimentaux en les comparant à ceux calculés.

IV.1 Méthode de Rietveld

Cette méthode a été publiée par H Rietveld 1967 pour l'analyse des diagrammes des neutrons puis étendu aux diagrammes des rayons X [Rietveld 1967]. Elle a comme avantage de considérer l'intensité des pics de Bragg individuellement et aussi l'ajustement du diagramme de diffraction expérimental en utilisant: des paramètres structuraux (les paramètres de la maille et la position atomique) et des paramètres microstructuraux tels que les tailles des cristallites.

Cette méthode utilise une technique de minimisation des moindres carrés qui fait une approche du diagramme expérimental à partir d'un modèle structural [Ouhenia 2008]. Ainsi, la fonction minimisée appelé résidu s'exprime par M :

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

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

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

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

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

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

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

$$Y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi=1}^{phase} S_{\varphi} \sum_{k=1}^k j_{\varphi k} L_{\varphi k} O_{\varphi k} M |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{\varphi k} \quad (6)$$

- y_i est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$;
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée, il permet d'obtenir l'information sur le pourcentage de chaque phase dans le matériau étudié ;

- j_k est le facteur de multiplicité de la raie ;
- L_{kp} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X) ;
- O_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 ;
- Ω_{ik} décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

IV.2 Modulation de la forme des paramètres

IV.2.1 Modélisation de la forme des raies

Dans la simulation le choix de la fonction de description du profil des raies est très important. Ces fonctions ont comme objectif de prendre en considération les contributions instrumentales (l'aberration du dispositif).

Dans la DRX la fonction la plus utilisée est la fonction de type pseudo-voigt (PV), qui est une combinaison entre une fonction gaussienne (G) et une autre Lorentzienne (L).

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

Tableau3 : Fonctions de profils les plus utilisées [Ouhenia 2008].

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

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

$$H = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + w]^{1/2} \tag{7}$$

IV.2.2 Modélisation du fond continu

Le fond continu peut être modélisé soit par une interpolation linéaire entre des points des pics de diffraction, ou bien par un polynôme d'ordre cinq.

IV.2.3 Facteur de structure

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

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi[hx_j + Ky_j + Lz_j]) \exp(-M_j) \tag{8}$$

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

$$M_j = \frac{8\pi^2 U_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \tag{9}$$

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

* N_j est le taux d'occupation du site.

IV.2.4 La correction du déplacement systématique des pics

Dans d'une géométrie Bragg- Brentano, le diagramme de diffraction peut avoir des erreurs systématiques dues à l'échantillon ou le diffractomètre lui-même. Ces erreurs conduisent à un déplacement du pic de diffraction. Dans le cas de la géométrie citée ci-dessus, l'erreur est donnée par :

$$\Delta(2\theta) = -2s R^{-1} \cos\theta \quad (10)$$

Dans une géométrie Bragg-Brentano les principales erreurs sont dues à la transparence de l'échantillon ou au décentrement de l'échantillon [Bensaddek 2010, Ouhenia 2008] :

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

R le rayon de goniomètre

➤ **Transparence de l'échantillon :**

Dans le cas des échantillons minces, la correction de la transparence est donnée par :

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

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

θ en radians.

➤ **La planéité de l'échantillon :**

Dans une géométrie Bragg- Brenrano, la surface de l'échantillon est plane et tangente au cercle du goniomètre. Ce qui cause un élargissement asymétrique du profil de diffraction [Ait abdelouhab 2012].

$$\Delta(2\theta) = -\left(\frac{a^2}{6}\right)^{-1} \cot\theta. \quad (12)$$

IV.2.5 Facteur de Lorentz polarisation

Le facteur de Lorentz polarisation est donné par l'expression suivante :

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

L: est le facteur de Lorentz

P : facteur polarisation

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

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

IV.2.6 Modélisation des microstructures

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

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

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

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

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

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

Ou le dernier terme d'une composante gaussienne

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

Avec k la constant de Scherrer .

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

Pour évaluer la qualité d'un affinement, plusieurs facteurs ont été introduits pour connaitre le degré d'accord du modèle calculé avec le modèle observé [Will 2006]. Les facteurs les fréquemment employés sont les suivants :

- **R_p (R-Pattern):** Ce facteur s'obtient par un calcul point par point. Il permet de quantifier la différence entre les points observés et ceux calculés. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{\sum(y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (18)$$

- **R_{wp} (R-Weighted Pattern)**: Il s'évalue avec le même principe que R_p mais ce facteur prend en considération les points avec des intensités élevées. Sa formule est la suivante :

$$R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum w_i y_i^2} \right] \quad (19)$$

- **R_{Bragg}** : Permet de comparer entre les résultants obtenus et une technique traditionnelle, en utilisant des intensités intégrés.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (20)$$

Avec I_k : les intensités intégrées (observées) ,il est calculé par la formule suivante :

$$I_k = \sum_i I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (21)$$

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

Il a été vu précédemment que l'intensité calculée pour chaque pas de mesure, peut être exprimée par l'équation (5) et dans le cadre de notre étude, le facteur d'échelle correspondant à une géométrie Bragg-Brentano est donné par l'expression suivante :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} \left(\frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C' \rho'}{\mu'} \left(\frac{V}{\rho V_c^2} \right)_j \quad (22)$$

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

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

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

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

$$S_j \propto \frac{m_j}{(ZM V_C)_j}$$

Cette expression montre que dans le cas où les échantillons sont d'absorption pas trop élevée, les masses m_j de chacune des phases constituantes sont proportionnelles au produit $(ZM V_C)_j$ 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 :

$$W_j = \frac{S_j (Z_j M_j V_{Cj})}{\sum_{i=1}^N S_j (Z_i M_i V_{Ci})}$$

- ❖ 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 maille 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 de 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.

- ❖ Un exemple de spectre après affinement de l'échantillon T=25EDTA0.1, Les facteurs d'affinement de cet échantillon sont :

$$R_w (\%) = 14.358884, R_{wnb} (\%) = 14.010066, R_b (\%) = 11.797286 \text{ et } R_{exp} (\%) = 9.551371.$$

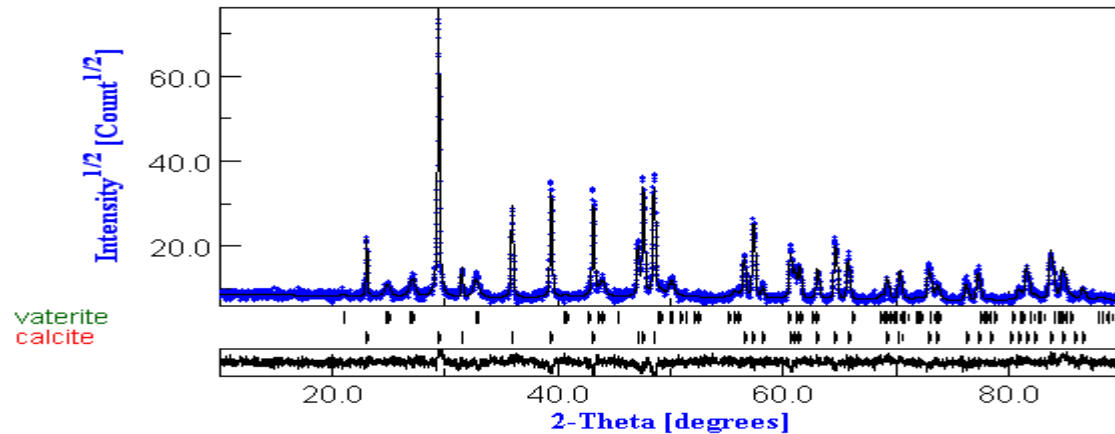


Figure15 : Affinement de l'échantillon T=25EDTA0.1.

V Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de notre travail. Nous avons ainsi décrit l'identification des phases cristallines par la DRX suivie d'un affinement par méthode Rietveld. Pour la morphologie nous avons utilisée une technique adéquate qui est la microscopie à balayage.

Chapitre III :
Résultats et Discussion

I Introduction

La biominéralisation a très vite mis en évidence le caractère organo-inorganique responsable des propriétés remarquables de certains organismes, notamment les coquilles des mollusques. Depuis, cette discipline a connu un réel essor vu les nombreuses publications et la taille de la communauté scientifique qu'elle a engendrée et qui ne cesse de grandir. En effet de nos jours, plusieurs recherches ont été faites en imitant ce processus biogénique pour l'élaboration des minéraux. Ceci, en incorporant des additifs pour étudier leurs influences sur la croissance de ces minéraux.

Le carbonate de calcium est, entre autres, le minéral qui a suscité le plus, l'intérêt de la part des chercheurs. Pour ce minéral, plusieurs molécules ont été testées afin de voir leurs effets sur la croissance de ses polymorphes (calcite, vaterite et aragonite).

Il a été montré que l'ajout de molécules organiques, au cours de la synthèse, donne lieu à des résultats intéressants, tels que le contrôle de la croissance de ces cristallites et l'inhibition de certains polymorphes [Kitano 1965 ; Wada 1999]. En effet, Westin *et al.* ont rapporté que la présence de l'acide citrique (CIT) favorise la formation de la calcite tout en empêchant la formation d'autres polymorphes du CaCO_3 [Westin 2003]. Par ailleurs, Wada *et al.* ont attribué le phénomène d'inhibition de la croissance du CaCO_3 , par des acides carboxyliques, à un effet d'adsorption [Wada 2001].

Il a été aussi montré que l'inclusion d'additifs organiques permet l'obtention de morphologies intéressantes. En effet, Yu *et al.* ont obtenu de la calcite rhomboédrique monodispersée, par simple précipitation de deux phases aqueuses, en présence de l'acide polyacrylique (PAA) à la température de 80°C [Yu 2004]. Des rhomboèdres de calcite ont été aussi élaborés par Shen *et al.* en présence du polyvinylpyrrolidone (PVP) [Shen 2004]. Nan *et al.* ont étudié l'effet du polyacrylamide (PAM) et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sur la croissance des carbonates de calcium [Nan 2008]. Ces auteurs ont observé la formation de bâtonnets d'aragonite, à température de 90°C et 120°C et sans additif, alors qu'en présence du PAM, un mélange de la calcite et de vaterite a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse. Xiang *et al.* ont observé que l'ajout de l'acide éthylènediaminetétraacétique l'EDTA dans le procédé de carbonatation a comme effet d'augmenter de la concentration des ions de Ca^{2+} soluble responsable de l'accélération de ce dernier et par conséquent la formation des particules ultrafines de carbonate de calcium [Xiang 2002]. Par ailleurs, Altay *et al.* ont noté que l'EDTA réduisait considérablement la

formation de l'aragonite et l'ampleur de cette réduction dépend de la concentration de l'additif organique. Ils ont aussi montré que l'EDTA avait aussi des effets marquants sur la morphologie des particules du CaCO_3 (calcite sous forme de noyau de pomme à $T=30^\circ\text{C}$ et $[\text{EDTA}]=1\text{g/l}$) sans y préciser le mécanisme responsable d'un tel phénomène [Altay 2006].

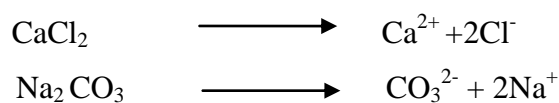
Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'effet de l'acide éthylène diamide tétra-acétique (EDTA) sur la croissance des polymorphes du carbonate de calcium (CaCO_3). Ce dernier a été synthétisé par précipitation à partir de solutions aqueuses. Une attention particulière a été accordée à l'effet de la température de synthèse ainsi qu'à la concentration de l'EDTA. Les poudres de CaCO_3 obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

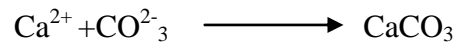
II. Synthèses

Les produits utilisés comme précurseurs sont le chlorure de calcium CaCl_2 et le carbonate de sodium Na_2CO_3 . Ces derniers proviennent de la compagnie Biochem Chermophatma et sont d'une pureté égale à 99%.

Deux solutions de 0.1M, ont été préparées séparément en mélangeant, d'une part, 0.555g de CaCl_2 dans 50 ml d'eau distillée, et, d'autre part, 0.529g de Na_2CO_3 dans la même quantité d'eau distillée. Avant d'être mélangées, les deux solutions sont chauffées séparément, à l'aide d'une plaque chauffante, et mélangées avec agitateur magnétique, à quatre températures différentes 25, 45, 65 et 85°C . La solution, ayant atteint la première la température désirée, est mise dans un bain marie qui est fixé auparavant à la température de synthèse. Lorsque les deux solutions atteignent la température voulue, nous les mélangeant en continuant l'agitation pendant 10 minutes. Puis nous filtrons la solution à l'aide d'une pompe à vides.

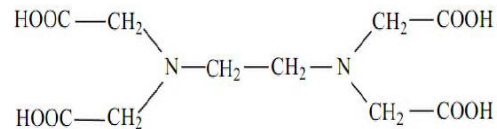
Les précipités sont ensuite lavés avec de l'acétone, puis abondamment avec de l'eau distillée. En fin, les poudres obtenues sont introduites dans une étuve pour 1 heure de séchage à 89°C . Le mécanisme d'obtention des cristaux de CaCO_3 est résumé par les réactions de dissociations et précipitation données ci-dessous





Pour les échantillons avec additif organique, L'EDTA (Produit Biochem Chermophatma 99% de pureté) a été incorporé dans la solution de chlorure de calcium des quantités de 0.1g/l, 0.2g/l, 0.4g/l, 0.8g/l. La synthèse a été aussi effectuée dans ce cas pour les quatre températures : 25, 45, 65 et 85°C.

L'EDTA est un acide organique simple de formule suivante. Le choix de cette molécule est dû à son caractère complexant des ions calcium.



III Caractérisation

Pour la caractérisation de nos échantillons nous avons utilisé la technique la plus couramment adoptée pour l'identification des phases cristallines, en l'occurrence la diffraction des rayons X. L'analyse des poudres de CaCO_3 a été effectuée à température ambiante, en utilisant un diffractomètre de marque Xpert Pro Paralytical (Figure16), équipé d'un détecteur X-celator opérant avec une géométrie Bragg-Brnetano, avec une longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$, et un pas de 0.0107 \AA en 2θ associé à un comptage d'environ 200 secondes par pas.



Figure 16: Le diffractomètre Xpert pro paralytical avec une géométrie Bragg-Brnetano.

III.1 Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons pour l'analyse par rayons X est importante dans une géométrie Bragg Brentano. L'échantillon en question est mis dans un port échantillons circulaire, avec une profondeur de quelques dixièmes de mm. Il faut assurer le niveau 0 de goniomètre et éviter de créer une rugosité et des orientations préférentielles. Comme le montre la figure ci-dessous.

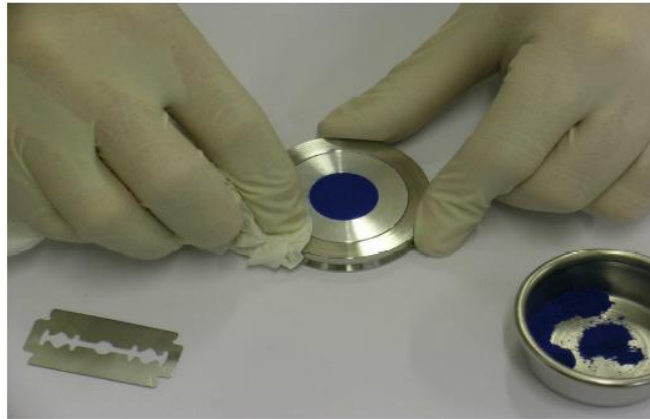


Figure17 : Préparation d'un échantillon pour la DRX à géométrie Bragg-Brentano [Gravereau 2012].

L'analyse quantitative pour déterminer les fractions volumique des différentes polymorphes du CaCO_3 (calcite, vaterite et aragonite) a été menée en utilisant la méthode de Rietveld, implémentée dans le programme MAUD [Lutterotti 1999]. La taille moyenne des cristallites est affinée en utilisant un modèle isotrope.

Pour l'étude de la morphologie des cristallites de CaCO_3 , nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de la marque FEI Quanta 200. La résolution de ce dernier est de 20 nm entre deux grains d'or mais, ce dernier n'atteint que 500nm. Les analyses ont été effectuées en appliquant une tension de 8 à 15 KV. Nous avons procédé sans métallisation. Les différents résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.



Figure 18 : Microscope électronique à balayage MEB de la marque FEI Quanta 200.

IV Résultats et discussion

Dans ce qui suit, nous allons présenter nos résultats relatifs à l'effet de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 . Nous avons, en premier lieu, étudié l'effet de la température sans incorporation de l'EDTA. En second lieu, nous avons examiné l'effet de l'EDTA, qui a été incorporé à différentes concentrations et à différentes températures.

IV .1 En l'absence de l'EDTA : effet de la température

La figure (Figure19) montre l'effet de la température sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 , en l'absence de l'EDTA. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la fraction de la calcite, accompagnée d'une diminution des tailles cristallites de celle-ci (Les tableaux 1,2, 3et4 annexe 1). La vaterite, bien que presque inexistante, elle enregistre une diminution de sa fraction volumique jusqu'à disparition à température élevées. Contrairement aux deux autres polymorphes, la température semble avoir un effet bénéfique sur l'aragonite. En effet, ce polymorphe devient de plus stable à hautes température (65-85°C) où on enregistre un taux élevé jusqu'à 93.3% à $T=65^\circ\text{C}$ (voir figure19).

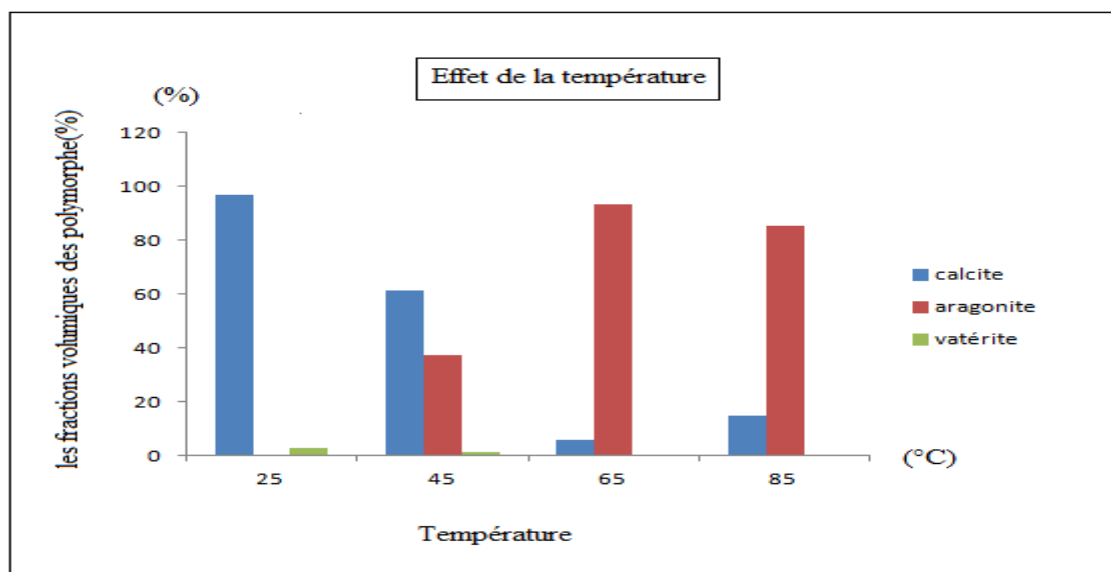
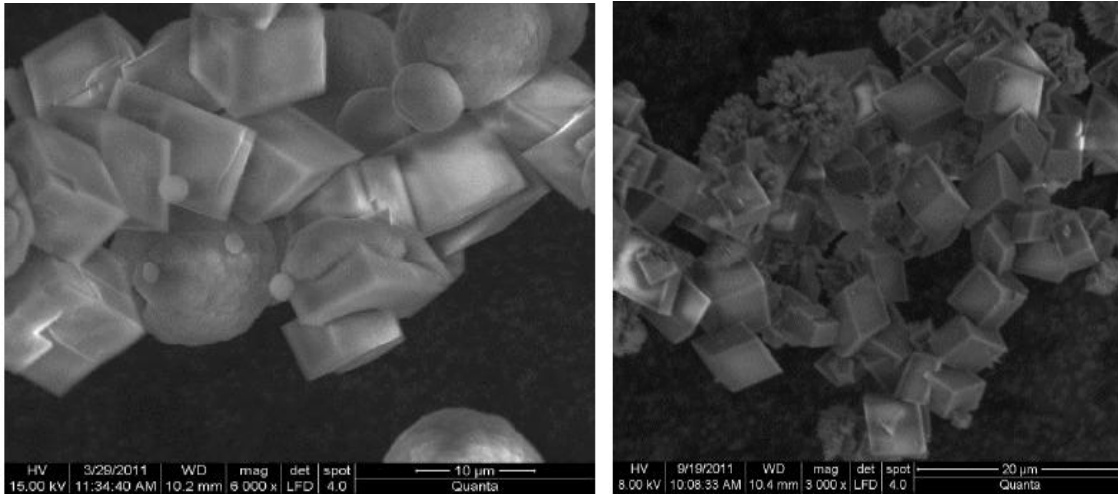


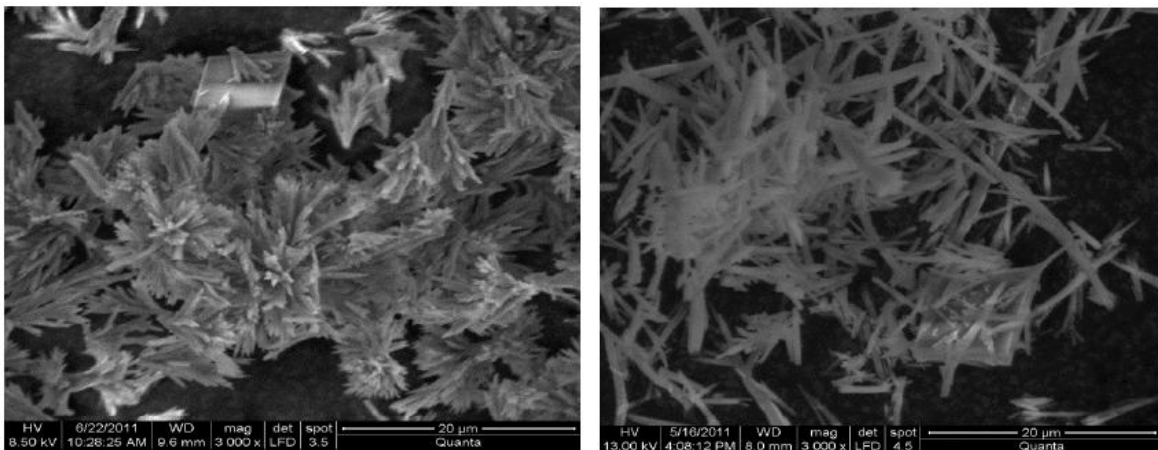
Figure19 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes du CaCO_3 en fonction de la température.

Les figures 20A, 20B, 20C et 20D, montrent des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons élaborés en l'absence de l'EDTA à certaines températures. La figure 2a, montre qu'à $T=25^\circ\text{C}$, il existe des cristallites avec deux morphologies distinctes : l'une cubique et l'autre sphérique. Ces dernières correspondent à la forme calcite et vatérite, respectivement. A $T=45^\circ\text{C}$ nous observons l'apparition de l'aragonite avec une forme chou-fleur (figure 20B). En augmentant la température à $T=65^\circ\text{C}$ la forme aragonite se transforme en agglomérat de dendrites (figure 20C). A $T=85^\circ\text{C}$, l'image MEB montre la présence de cristallites sous forme de bâtonnets et des aiguilles d'aragonite (figure 20D).



(A)

(B)



(C)

(D)

Figure20 : Images MEB des échantillons sans incorporation de l'EADTA.(A) échantillons à $T=25^{\circ}\text{C}$. (B) échantillon à $T=45^{\circ}\text{C}$.(C) échantillons à $T=65^{\circ}\text{C}$.(D) échantillons à $T=85^{\circ}\text{C}$.

IV.2 En présence de l'EDTA : effet de la concentration

Dans ce suit, nous allons présenter nos résultats relatifs à l'effet de la concentration de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 . L'évolution de cet effet a été également examinée en fonction de la température.

IV.2.1 Echantillons à $T=25^{\circ}\text{C}$:

Après affinement du spectre obtenu par la DRX de l'échantillon sans incorporation de l'additif, nous obtenons un mélange de deux polymorphes la vaterite et la calcite avec la prédominance de celle-ci avec un taux de 97% et seulement 2.8% de vaterite (Figure21).

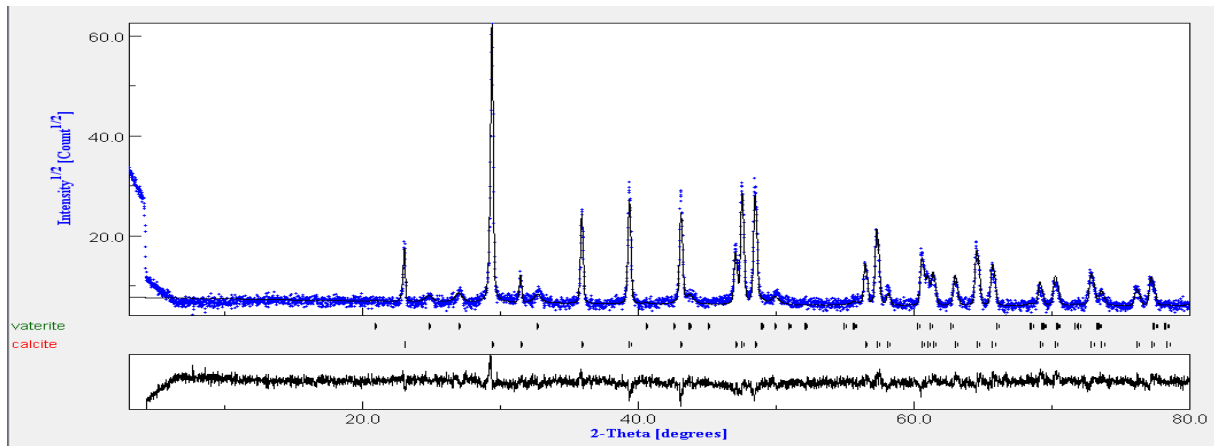


Figure21 : spectre après affinement de l'échantillon T=25 sans EDTA.

Après incorporation de l'additif nous enregistrons une diminution de la fraction de la calcite en faveur de l'augmentation de celle de la vaterite. En effet à 0.1g/l de l'EDTA nous obtenons 88.3% de calcite. Et la vaterite qui passe 2.8 jusqu'à 11.7%. A 0.2g/l et 0.4g/l nous enregistrons toujours le même phénomène d'augmentation de la fraction volumique de la vaterite qui atteint 46.6% et 56% respectivement suivit d'une diminution de celle de la calcite. En augmentant d'avantage la quantité de l'EDTA incorporé à 0.8g/L correspondant seulement à une quantité de 0.04g, nous donne une tendance carrément contraire de celle obtenue en absence de l'additif. En effet à cette concentration nous obtenons un mélange avec prédominance de la vaterite malgré son instabilité avec un taux de 84%. (voir figure23)

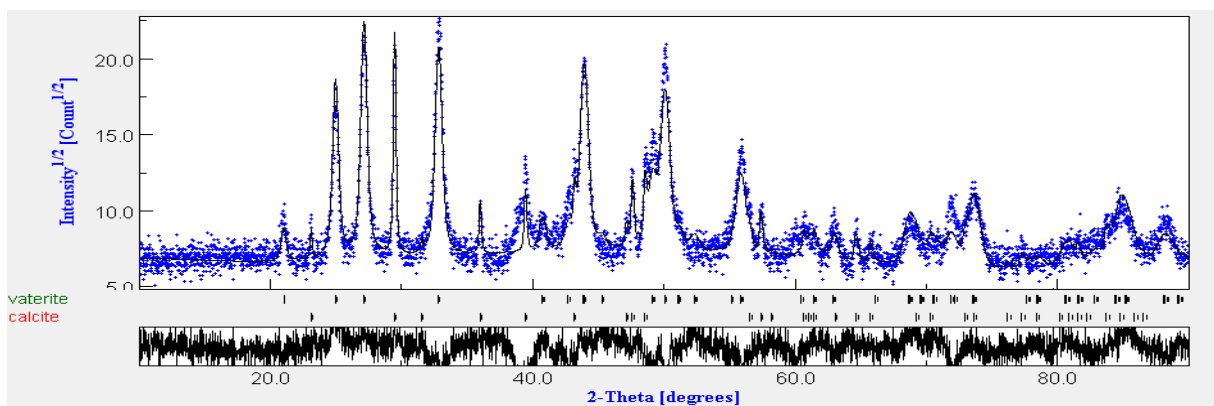


Figure22 : Spectre après affinement de l'échantillon à T=25°C avec 0.8g/l d'EDTA.

La taille cristalline est aussi influencée par la présence de l'additif organique où nous enregistrons une diminution de celle de la calcite en augmentant la concentration de l'additif. Contrairement à la taille de la vaterite qui enregistre une augmentation. (voir annex1). Nous n'enregistrons aucune apparition de la forme aragonite à cette température.

Les différents résultats à différents concentration sont résumés dans le tableau 1 et pour mieux illustrer l'évaluation des proportions des polymorphes un histogramme représentant des différents résultats. (figure23)

EDTA g/l	La nature du polymorphe	La fraction volumique (%)
Sans EDTA	Calcite	97.1
	Vatérite	2.8
0.1	Calcite	88.2
	Vatérite	11.7
0.2	Calcite	53.3
	Vatérite	46.6
0.4	Calcite	43.7
	Vatérite	56.1
0.8	Calcite	15.5
	Vatérite	84.4

Tableau4 : Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO₃ à différentes concentrations de l'EDTA, à T=25°C.

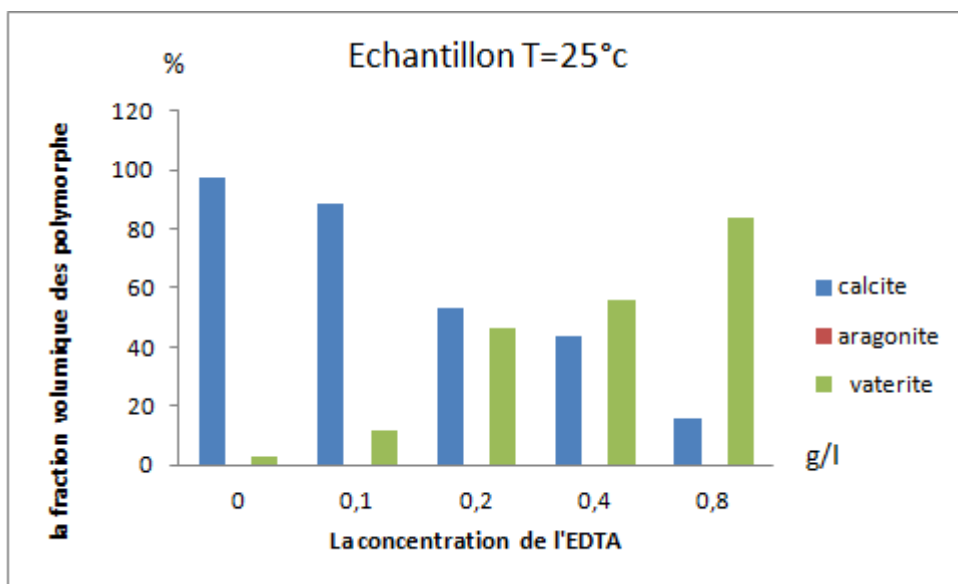


Figure23 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à T=25°C.

IV.2.2 Echantillons à T=45°C :

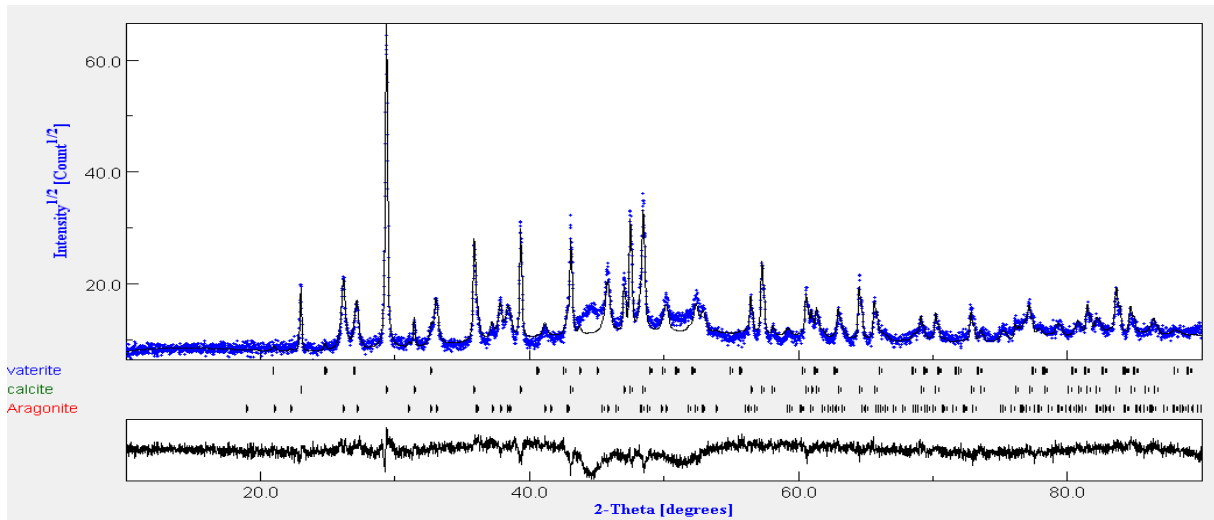


Figure24 : Spectre après affinement de l'échantillon à T=45°C avec 0.8g/l d'EDTA.

L'analyse quantitative sans incorporation de l'additif, nous révèle un mélange de 64.1% de la calcite, 1.4% de la vaterite et 37.1% d'aragonite. L'apparition de cette dernière débute à température égale à 40°C ce qui explique sa faible valeur relativement à celle de la calcite.

L'ajout de l'EDTA à 0.1g/l engendre une diminution de la fraction volumique de l'aragonite à 27% en faveur des deux autres avec 64% de calcite et 8% de vaterite. Cette dernière marque une augmentation remarquable à 0.2 g/l d'EDTA qui atteint 37.6% suivie d'une diminution drastique de la fraction de l'aragonite qui est estimée à 4% seulement. Par contre la calcite enregistre un léger changement. A 0.4 g/l de l'additif la fraction d'aragonite remonte jusqu'à 72% pour 17% de calcite et 10% de vaterite puis elle disparaît totalement à 0.8g/l. à la même concentration la calcite devient le polymorphe le prédominant avec 70% et 29% de la vaterite.

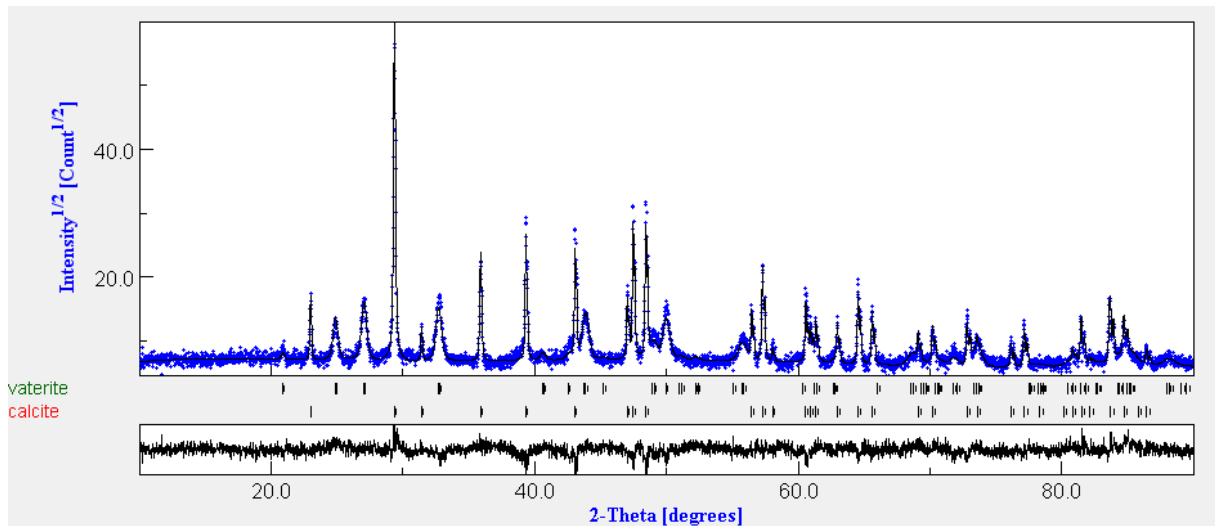


Figure 25 : Spectre après affinement de l'échantillon à $T=45^{\circ}\text{C}$ avec 0.8g/l d'EDTA.

EDTA g/l	polymorphe	La fraction volumique (%)
Sans	Calcite	61.3
	Aragonite	37.1
	Vatérite	1.4
0.1	Calcite	64.1
	Aragonite	27.6
	Vatérite	8
0.2	Calcite	59.9
	Aragonite	5.4
	Vatérite	34.6
0.4	Calcite	17.2
	Aragonite	72.7
	Vatérite	10
0.8	Calcite	70.9
	Vatérite	29.0

Tableau5: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=45^{\circ}\text{C}$.

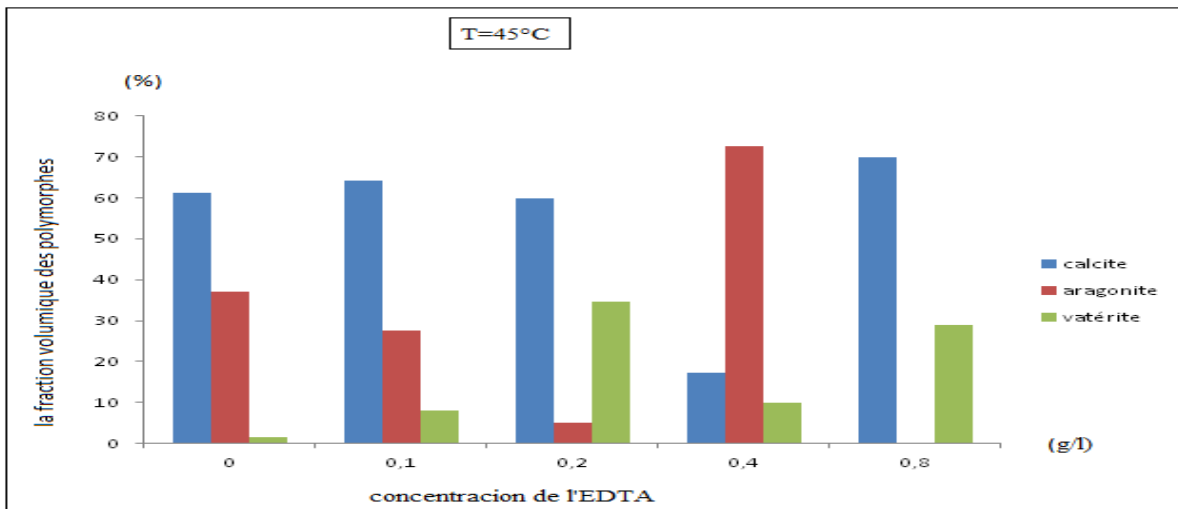


Figure26 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à T=45°C.

IV.2.3 Echantillons à T=65°C :

A cette température, sans ajout de l'EDTA, nous observons la présence de la forme calcite et l'aragonite avec des fractions égales à 6.6 et 93.3%, respectivement.

Après incorporation de l'additif à 0.1g/l nous observons la réapparition de la forme vaterite avec 10% avec une taille cristalline (832.06Å). Comme l'EDTA peut fixer les ions Ca²⁺ pour donner un complexe CaY²⁻ qui peut provoquer une gêne stéréochimique avec les ions carbonate CO₃²⁻ ces dernier en s'alignant favorisent une structure hexagonale.

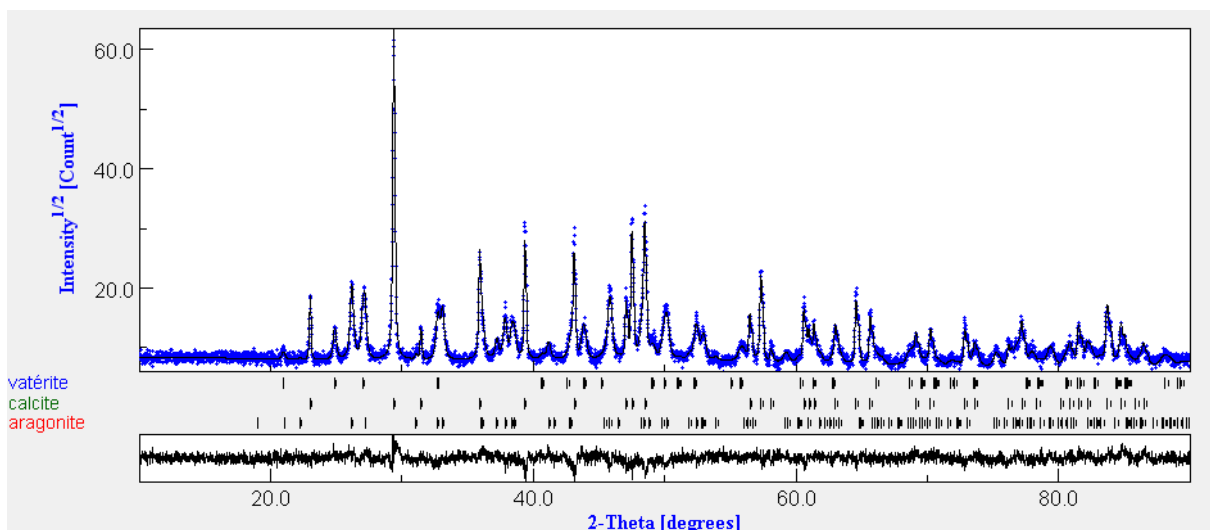


Figure27 : Spectre après affinement de l'échantillon à T=65°C avec 0.1g/l d'EDTA.

En augmentant la concentration de l'additif, on obtient une diminution de la fraction d'aragonite, malgré sa stabilité à cette température, en faveur de la calcite qui atteint 86% à 0.8g/l.

EDTA g/l	Polymorphe	La fraction volumique (%)
Sans	Calcite	6.6
	Aragonite	93.3
0.1	Calcite	57.7
	Aragonite	31.7
	Vatérite	10.4
0.2	Calcite	4.1
	Aragonite	95.8
0.4	Calcite	34.6
	Aragonite	64.8
0.8	Calcite	85.7
	Aragonite	14.2

Tableau 6: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO_3 à différentes concentrations de l'EDTA, à $T=65^\circ\text{C}$.

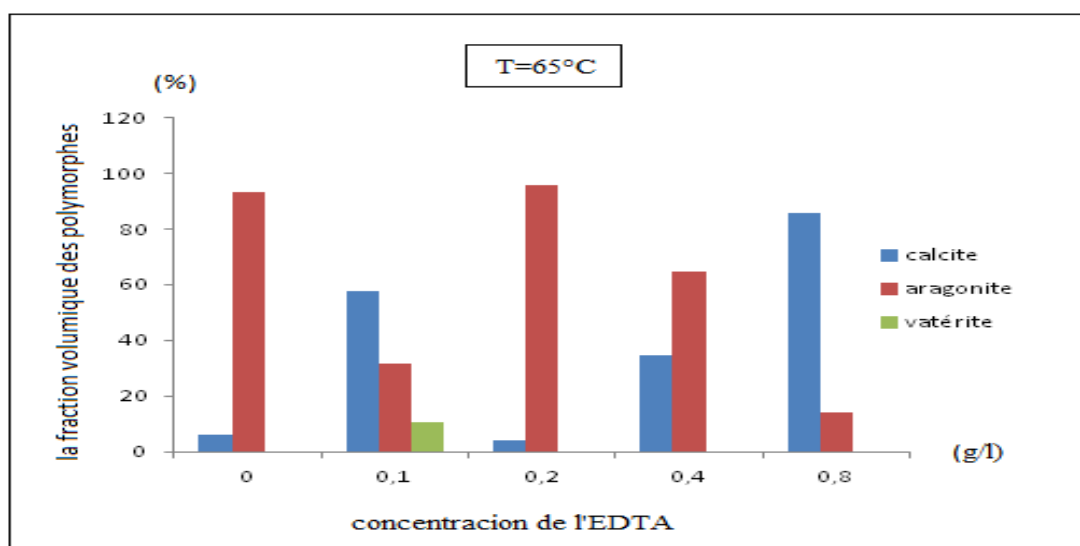


Figure28 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à $T=65^\circ\text{C}$.

IV.2.4 Echantillons à T=85°C :

Les résultats sans injonction de l'EDTA nous donnent deux polymorphe, dont l'aragonite qui présente la forme dominante avec 85.2% suivie de la calcite 14.7%.

L'incorporation de l'additif à des concentrations allant de 0.1 à 0.4g/L n'a pas d'effet sur les proportions relatives de l'aragonite et de la calcite. Dans cette plage de concentration l'aragonite est le polymorphe prédominant. A la concentration 0.8 g/L, l'EDTA inverse les proportions de la l'aragonite et de la calcite. Cette dernière devient le polymorphe prédominant avec 58%.

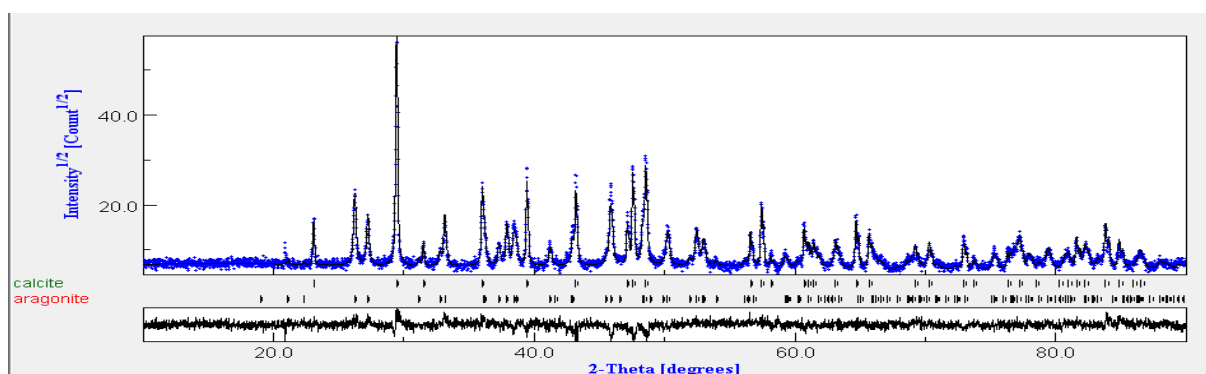


Figure29 : le spectre après affinement de l'échantillon T=85°C avec 0.8g/l d'EDTA.

EDTA g/l	Polymorphe	La fraction volumique (%)
Sans	Calcite	14.7
	Aragonite	85.2
0.1	Calcite	17.6
	Aragonite	82.3
0.2	Calcite	23.0
	Aragonite	76.9
0.4	Calcite	13.7
	Aragonite	85.5
0.8	Calcite	58.5
	Aragonite	41.4

Tableau 7: Les fractions volumiques des trois polymorphes du CaCO₃ à différentes concentrations de l'EDTA, à T=85°C.

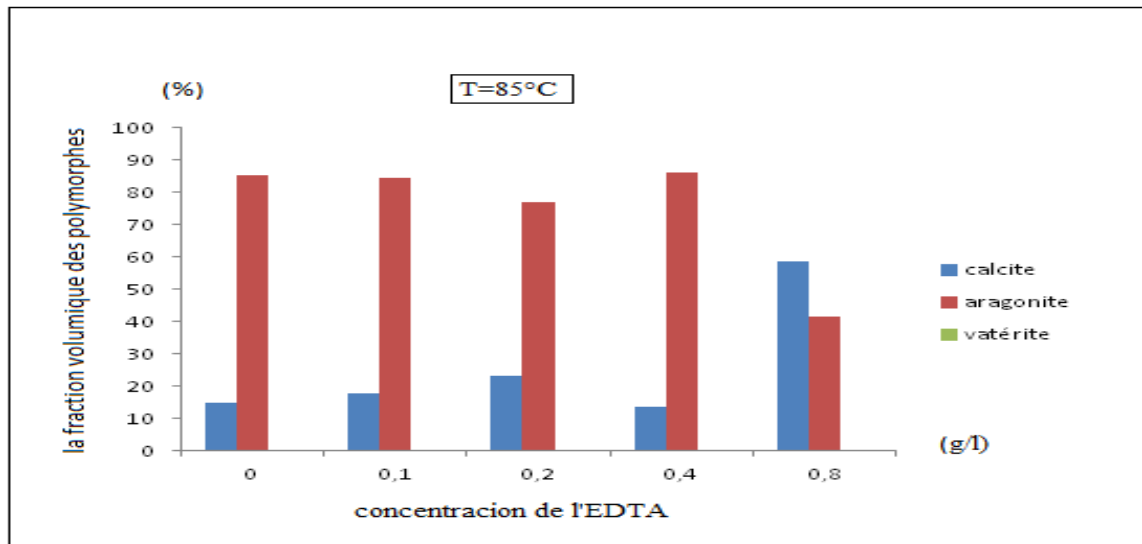


Figure30 : Histogramme représentant des proportions des polymorphes à T=85°C.

V. Discussion

Il est difficile d'expliquer le mécanisme de formation des différents polymorphes du CaCO_3 au cours d'une précipitation vu sa complexité. Mais néanmoins les différents résultats obtenus montrent bel et bien une relation entre la croissance du carbonate de calcium et la présence l'acide éthylène diamide tétra-acétique (EDTA) à différentes concentrations.

En effet l'adjonction de l'additif organique modifie les tendances trouvées lors de son absence. Par exemple, c'est le cas d'échantillon à T=25°C dopé à 0.8g/L d'EDTA qui a révélé un mélange de calcite et de vatérite avec la prédominance de celle-ci avec 85% (fig23), alors qu'en l'absence de l'EDTA, la vatérite est inexistante. Ceci qu'il nous laisse dire que, dans certaines conditions, l'EDTA joue un rôle stabilisant pour la forme vatérite, ce qui se traduit par l'augmentation de sa la taille cristallines de ce polymorphe.

L'augmentation de la température joue en faveur de la formation de l'aragonite mais l'injonction de l'additif influence sur sa croissance en favorisant plutôt la forme calcite. Cette dernière se présente comme le polymorphe le plus dominant à T=45°C et 0.8g/l de l'EDTA où nous notons aucune apparition de la forme aragonite. Cela nous indique que la l'EDTA est un inhibiteur de la forme orthorhombique (aragonite). Nous pouvons attribuer ce fait à l'adsorption de l'additif sur cette forme cristalline et son occupation des sites de nucléation.

Pour la taille des cristallites nous ne pouvons pas vraiment nous dégager des tendances à partir des résultats obtenus, à cause du modèle isotrope utilisé. Ce modèle considère toutes

les cristallites de forme sphériques, indépendamment du polymorphe du CaCO_3 qui les constitue (calcite, aragonite et vaterite). Le problème ne se pose pas pour la vaterite qui est de forme sphérique. La calcite pose moins de problèmes car la forme de ses cristallites est cubique et peut être considérée comme proche de la forme sphérique. Toutefois, le modèle isotrope s'avère inadéquat pour le traitement des cristallites d'aragonite vue leur forme en aiguilles. Les différents résultats obtenus concernant la taille des cristallites sont portés dans l'annexe.

VI. Conclusion

En s'inspirant du carbonate de calcium biogénique, nous avons synthétisé carbonate de calcium par un procédé de co-précipitation en utilisant de l'acide éthylène diamide tétra-acétique (EDTA) comme additif. Nous avons étudié son effet sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 . Une attention particulière a été accordée à l'étude de l'effet de sa concentration et de la température sur les proportions des polymorphes ainsi que leur morphologie.

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie électronique à balayage pour l'examen de la morphologie des cristallites, ainsi qu'une analyse structurale par la diffraction des rayons X. Les spectres obtenus par cette dernière ont été affinés en utilisant la méthode Rietveld, qui nous a permis de remonter aux proportions volumiques des différents polymorphes.

Les résultats obtenus montrent une influence de la molécule EDTA sur la croissance du CaCO_3 , ce qui se traduit par la variation des proportions volumiques des polymorphes. En effet il a été montré que l'EDTA a un effet stabilisant sur la forme vaterite cela est traduit par la réapparition de ce polymorphe à $T=65^\circ\text{C}$ 0.1g/l. Par ailleurs la diminution de la fraction de l'aragonite avec l'augmentation de la concentration est attribuée à un effet inhibiteur de l'EDTA vis-à-vis de la forme orthorhombique, d'ailleurs nous enregistrons la disparition de ce polymorphe à $T=45^\circ\text{C}$ 0.8g/l de l'EDTA. Une influence de l'additif sur la morphologie de l'aragonite est aussi enregistrée, cela est illustré par les données obtenues par la microscopie électronique à balayage. En effet un changement de forme est observé en comparant les échantillons en présence de l'EDTA et ceux en absence de celui-ci.

Conclusion générale

Conclusion :

Dans le cadre du présent travail, nous avons étudié l'effet de l'acide éthyle diamine tétra acétique (EDTA) à différentes concentrations et températures, sur la croissance des trois formes allotropiques du carbonate de calcium (CaCO_3) : la calcite, aragonite et vatérite. Pour ce faire, une analyse quantitative par la méthode Rietveld a été effectuée pour les différents spectres obtenus par la DRX.

En absence de l'EDTA, nos résultats montrent qu'à température ambiante un mélange de vatérite et de calcite se forme avec la prédominance de cette dernière. Pour ce qui est de la forme aragonite elle est plutôt favorisée à haute température.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les cristallites de CaCO_3 possèdent différentes morphologies : une forme cubique pour la calcite, sphérique pour la vatérite et une forme chou-fleur pour l'aragonite. Cette dernière enregistre une variété de morphologie en augmentant la température.

L'adjonction de l'EDTA bouleverse les tendances obtenues en son absence. En effet après ajout de l'EDTA nous enregistrons la diminution de la fraction de la calcite à température ambiante en faveur de la forme vatérite. Cela est dû à un effet stabilisant de l'EDTA vis-à-vis de la vatérite. La diminution de la fraction de l'aragonite en augmentant la concentration de l'additif est attribuée à un effet inhibiteur de l'EDTA pour ce type de polymorphe.

Après avoir mis en évidence l'effet de l'adjonction de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du carbonate de calcium, il serait intéressant de faire une étude des propriétés physico-chimiques des poudres obtenus. Par ailleurs, il serait aussi pertinent d'étudier d'autres paramètres suspectés comme agents influençant la cristallisation telle que le PH des solutions ainsi qu'à l'influence de la nature des précurseurs utilisés.

Si on arrive à imiter le processus de synthèse du CaCO_3 et le contrôle de ses trois polymorphes par des molécules organiques, comme s'est fait par les mollusques, de nouvelles perspectives seront ouvertes aux chimistes des matériaux.

Références bibliographiques

Bibliographie

Ait abdelouhab Z. (2012) Etude de quelques aspects de la biominéralisation du carbonate de calcium. Mémoire de magister. Université Bejaia.

Albright J.N. (1971). The american mineralogist, vol,56, 620-624.

Andereassen J.(2001) Growth and aggregation phenomena in precipitation of calcium carbonate .Thèse Université Norwege .

Ariyaprayoon J., Leela-Adisorn U., Supsakulchai A.(2009) Crystal habit of CaCO₃ under different carbonation methods. Journal of metals,Materials and minerals,v19,N2 67-72.

Attlay E. (2006). Effect of reaction condition and organic additives on the morphologies of synthetic calcium carbonate. Mémoire Izmir

Arkins P. (1998). Éléments de chimie physique. DeBoeck université 2emeEdition.

Barik S.K., Jena J.K, Janaki Ran.K.(2004). CaCO₃ crystallisation in primary culture of mantle epithelial cells of freshwater pearl mussel. Current science. Vol86,N05 730-733.

Barraud J. (1960). Principes de radiocristallographie. Edition Massan.

Bauerlein E.2007.Handbook of biomineralisation.Edtition Baerlein.

Bensaddek A.(2010). Synthèse , caractérisation et étude des nouvelles variété d'oxolates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium.Mémoire magister. Université Conctantine.

Bessat F. (2000). A la recherche des secrets du climat.Publication de la sorbonne.Paris.

Brecevie L., Kalj D.(2007). On calcium carbonates: from fundamental research to application.Croatica,80, 267-484.

Cailleau G.(2005).cycle de carbone et biominéralisation en milieu continental : la diagénèse des phases oxolate-carbonate.Université Nuechtal.Thèse.

Chateigner D., Ouhenia S., Krauss C., Hedegaard C., Gil O., Morales M., Lutterotti L., Rousseau M., Lopez E.(2010) .Voyaging around nacre with the X-ray shuttle: From biomineralisation toprosthetics via mollusc phylogeny. Materials Science and Engineering A.528,37-51

Chevalland C., Guenoun P. (2006). Les matériaux biomémitiques. SFP115, 5-9.

Cojan I., Renard M. (2003). Séimentologie .Dunod 2eme édition.

Cohen E.M.C.(2007). Modélisation et simulation de la stimulation acides des puits carbonatés.Thèse.Polytchnique.Toulouse.

Coudun C.(2006).Effet du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de Nickel. Ecole des Mines Paris666

Coumoul A.(2002).Carbonate calcique et magnésiennes produit dérivés à usage industriel et agricole. BRGM/ RP-50806, p136.

Delhaye D.(2007).Détermination expérimental des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par turboréacteurs d'avion.Thèse doctorat université Aix-Marseille II

Demichelis R., Raiteri P., Gale J.D., Dovesi R. (2011).A new structural model for disorder in vaterite from first-principles calculations. CrystEngcomm, 14,44-47.

Eberhart J.P. (1997).Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod 1^{er} édition.

Jambon A, Thomas A. (2009). géochimie. Dunod.

Jia H., Bai X., Zheng L. (2011). Facile preparation of CaCO₃ nanocrystals with unique morphology controlled by supramolecular complex. Cryst Eng comm. 13,725.

Jolivet A. (2009) Compréhension des mécanismes de Biominéralisation : quantification spatialisée des fractions minérale et organique et influence de facteurs environnementaux.Université DEBERST. Thèse.

Hadda S. R.(2009).Contribution à l'évaluation et l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux dures par plusieurs procédés .Mémoire Magister. Université Mentouri Constantine.

Geo Y.P., Tang H., Zahoo Y., Jia D., Ning C., Geo Y.J. (2010).Evolution mechanism of calcium carbonate in solution Chinese physical society, vol23,N6.

Gerard Y. (1987). Etude expérimentales des interactions entre déformation et transformation de phase exemple de la transition calcite-aragonite.CAESS Rennes.

Girinsky O. (2009).PPRE.Industrialisation 'un procédé de consolidation de sol bio-calcification in situ.Thèse doctorat. Université D.Angers UFR sciences.

Gopi S.P., Subramanian v.k. (2012).Effect of temperature under influence of EDTA (disodium salt).Desalination 279,28-47.

Gravereau P. (2012).Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres. ICMCB-CNRS université Bordeaux.

Kammoe B. (2010). Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium. Mémoire Laval Québec.

Kato T., Sugawara A., Hosoda N. (2002) . Calcium carbonate-organic hybrid materials. Advanced Materials,14,N12 P 869-876.

Kawano J., Shimoyoshi N., Miyake A., Kitanura.(2009). Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs into construction and significance. J.Phys:condens Matter 21,1-6

Kitano Y., Hood D. W., (1965) The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 29

Kotbia L.(2010). Etude du caractère incristant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et électrolyse. Thèse Doctorat à l'université Mentouri.

Krauss C.(2009). Couche polycristalline orientées d'aragonite biomimétique .Synthèse par voie électrochimique. Université de CAEN.Basse-Normandie.Thèse

Lelabousse C. (2012). diagenèse et reconstruction de variables environnementales à partir de la géochimie des corail portis sp. Thèse paristech.

Le Bail, Ouhenia S., Chateigne D. (2010). Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model. Powder diffraction 26(1),

Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.R. (1999) MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa., 1599.

Ma Y., Qiao L., Feng Q.(2012).In vitro study on calcium carbonate crystal growth mediated by organic matrix extracted from fresh water pearls. Materials science and Engineering,32, 1963-1970.

Ma Y., Qiao L., Berland S., Andrieu A.J., Feng Q., Bedouet L.(2012).What is the difference in organic matrix of aragonite vs vaterite polymorphe in natural schell and pearl? Study of the pearl_forming freshwater bivalve mollusk *hyriopsis cumingii*. *Matreils science and Engineering*, 33, 1521-1529.

Marie B.(2008). Évolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques :caractérisation moléculaire des matrices coquillières ducéphalopode nautiloïde *Nautilus macromphalus* et du bivalve paléohétérodonte *Unio pictorum*.Université Bourgogne. Thèse.

Marin F. (2009) Biominéralisation coquille des mollusques origine, evolution, formation. Université de Bourgogne.

Martin J.L., George A.(1998).Caractérisation expérimentale des matériaux. Les Presses polytechnique et universitaire.1^{er} édition.

Morel F.(2006).Comprehension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charge carbonate de calcium précipité.Influence sur traitement surface et du procédé mis en oeuvre.Thèse Université Lyon1.

Mori. Y,Enomae.T, Isogai.A. (2009). Preparation of pure vaterite by simple mechanical mixing of two aqueous. *Matriel science and engineering*,29,1409-1414.

Nan Z., Shi Z., Yan B., Guo R., Hou W., (2008) A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 77.

Nehrke G., Capellen V., Weiliden. (2006). Frambiodal vaterite aggregates and their transformation into calcite : morphological study.*J.Cryst.Growth*287,528-530.

Ouahes R et C.(1995). Chimie physique. Ellipses. Paris .

Ouahes O. (1995) Element de radiocristallographie office des publications universitaires .2eme édition.

Ouhenia S. (2008). Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée application aux systèmes CaCO_3 .

Oxman S.D., Bennett-J R., Smith M.E., Coffin A., Miller L.D., Josephson R., Popper A.N. (2007).The effect of vaterite deposition on sound reception,otolith morphology, and inner ear

sensory epithelia in hatchery-reared cherook salamon (*oncohynchus tshawytschs*).
Car.j.F.ish.aquat.Sci, vol64,1470-1478.

Pobeguïn Th. (1954). Etude de quelques calcaires fabriqués par les êtres vivants au moyen des rayons X et des rayons infrarouges. Journal de physique et le radium 15, P410.

Pouget E., Dujardun E., Artzner F. (2009). Biominéralisation : de la compréhension d'architecture naturelles aux nanomatériaux bio-inspirés. Edition TI num 700, 1-15.

Rebbah H et A.(1993). Techniques de diffraction des rayons x et interpretation des diagramme(3eme fascicule). Office des publications universitaires.

Ren D., Feng Q., Bourat X. (2010) .effect of additives and templates on calcium carbonate. Micron Articl Accepted 68P.

Rietveld H.M.(1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst.22,151-152.

Rousseau J.J., Gibaud .(2007). Cristallographie géométrique et radiocristallographie 3eme édition. Dunod.

Samarta T. (2004) .Recent advances in studies on nacreous layer biomineralisation molecular and cellular aspects. Thalassas,20, 25-44.

Sellami J. (2008). Conception, mise en œuvre, développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisation des lits fluidisés. Thèse Doctorat. Polytechnique de Lorraine.

Scherrer P., (1918) Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by roentgen rays, Gött Nachr., 2, 98.

Shen Q., Wei H., Zhao Y., Wang D.J., Zhenga L.Q., Xub D.F., (2004) Morphological control of calcium carbonate crystals by polyvinylpyrrolidone and sodium dodecyl benzene sulfonate. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 251, 87.

Song S.M., Kim I.(2011). Biominéralisation of carbonate by adding aspartique acid and lysozyme. Korean J. Chen.Eng 220,1-5.

Tadier S.(2009) .Etude des propriétés physicochimique et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : Apport du procédé d co-broyage. Thèse Doctorat .Université Toulouse.

Teghidet H. (2012). etude de la cristallisation controlee de la calcite par voie électrochimique effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Université Marie Curie Paris).

Teychené S.(2004). Maitrise du polymorphisme dans les procédés de cristallisation de produits d'intérêt pharmaceutique application à la cristallisation de l'Eflucimide. INSA Toulouse.

Thomas J.,Geffen A.J.(2003). Morphometry and composition of aragonite and vaterite otoliths of deformed laboratory reared juvenile herring from two populations.Journal of fish biology,63,1383-1401.

Wada N., Yamasit K., Umegaki T., (1999) Effects of Carboxylic Acids on Calcite Formation in the Presence of Mg^{2+} Ions. J. Colloid Interface Sci, 212, 357.

Wada N., Kanamura K., Umegaki T., (2001) Effects of Carboxylic Acids on the Crystallization of Calcium Carbonate Journal of Colloid and Interface Science, 233, 65.

Westin K., Rasmuson A.C. (2005). Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid. Journal of colloid and interface science ,282,359-369.

Will G.(2006). Powder diffraction: the Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Spring NY.

William D., Callister J.(2001). Science et genie des matériaux. Modulo.

Whiffin V.S. (2004). Microbial $CaCO_3$ precipitation of the production of biocement. Thèse .université MURDOCH .Australia

Xiang L.(2002) , Wang, Y. Jin influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. Powder technology 126 (129-133

Yu J., Lei M., Cheng B., Zhao X., (2004) Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction. Journal of Crystal Growth, 261, 566.

Annexe

Annexel :

Échantillon T=25°c

T=25°c		a	b	c	V%	taille de cristal
sans EDTA	calcite	4,992(8)		17,030(4)	0.971	2434.03
	vaterite	8.472		4.126	0.028	211.2
EDTA0,1g/l	calcite	4.998(1)		17.049(5)	0.882	2420.35
	vaterite	8.473		4.126	0.117(9)	221.47
EDTA0,2g/l	calcite	4,99(2)		17,029	0,533(1)	2302,67
	vaterite	8,464(1)		4,132(1)	0,466(6)	384,5
EDTA0,4g/l	calcite	4,989		17,024	0.437	2216,608
	vaterite	8,464(1)		4,126(1)	0.561	379,38
EDTA0.8g/l	calcite	4.992(7)		17.033(3)	0.155(3)	993.56
	vaterite	8.469(2)		4.126(1)	0.844(2)	351.285

Échantillon T=45°c :

		a	b	c	V%	Taille
Sans EDTA	calcite	4.990(1)		17.025(5)	0.613(1)	2334.99
	aragonite	4.958	7.964(1)	5.744(5)	0.371	442.04
	vaterite	8.472		4.126	0.014(1)	999.9
EDTA0.1g/l	calcite	4.989(1)		17.025	0.641(1)	2916.19
	aragonite	4.957(1)	7.961(1)	5.744(1)	0.276	424.61
	vaterite	8.470(3)		4.098(1)	0.081(2)	110.7
EDTA0.2g/l	calcite	4.9920		17.069	0.599(3)	2262.5
	aragonite	4.961	7.967	5.740	0.054	504.2
	vaterite	8.472(5)		4.126(4)	0.346(2)	483.07
EDTA0.4g/l	calcite	4.987(2)		17.012(1)	0.172(2)	2189.79
	aragonite	4.955(3)	7.9641(5)	5.741(3)	0.727	525.22(4)
	vaterite	8.463		4.111(2)	0.100(2)	718.97
EDTA0.8g/l	Calcite	4.988		17.030	0.709	2941.3
	vaterite	8.467(2)		4.130(2)	0.290(6)	448.5

Échantillon T=65°c :

		a	b	c	V%	Taille
Sans EDTA	calcite	4.992		17.069	0.066(1)	1206.1
	aragonite	4.959			0.933(3)	601.23
EDTA0.1g/l	calcite	4.987(8)		17.027(5)	0.577(5)	2584.283
	aragonite	4.957(5)	7.964(9)	4.957(5)	0.317	599.75
	vaterite	8.8467(2)		4.114(2)	0.104(2)	832.36
EDTA0.2g/l	calcite	4.992		17.069	0.041(2)	196.6
	aragonite	4.945	7.949(1)	5.726	0.958	684.90
EDTA0.4g/l	calcite	4.987(3)		17.022(1)	0.346(1)	37504.6
	aragonite	4.956(1)	7.967(1)	5.743	0.648(1)	461.63
EDTA0.8g/l	Calcite	4.987()		17.030	0.857 (2)	2405.6
	aragonite	4.955(1)	7.964(2)	5.748(1)	0.142	460.6

Échantillon T=85°c :

		a	b	c	V%	taille
Sans EDTA	calcite	4.988(4)		17.032	0.147	1162.7
	aragonite	4.961(3)	7.969(4)	5.745(3)	0.852(2)	712.92
EDTA0.1g/l	calcite	4.972(7)		16.965	0.176	1504.7
	aragonite				0.823	598.9
EDTA0.2g/l	calcite	4.985(5)		17.005(2)	0.230(7)	6970.3
	aragonite	4.958(6)	5.742(6)	5.742(6)	0.769(1)	921.3
EDTA0.4g/l	calcite	4.922		17.069	0.137 (6)	151.8
	aragonite	4.948(9)	7.995(1)	5.720(8)	0.862 (3)	809.1
EDTA0.8g/l	Calcite	4.983(1)		17.030	0.585(6)	3244.4
	Aragonite	4.957	7.964	5.742	0.414	926.1