

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

**Université Abderrahmane MIRA -BEJAIA-**



**Faculté des Sciences Exactes**

**Département de Physique**

**Spécialité : Physique des Matériaux      Filière : Physique**

*Thème :*

---

**Biominéralisation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  : Effet de  
la glycine**

---

*Présenté par :*

**M. Moussa MEBARKI**

Soutenu le 07/10/2020 devant le jury composé de :

M. Azzedine CHELOUCHE	Professeur	Président	UAMB
M. Salim OUHENIA	Professeur	Rapporteur	UAMB
M. Abdelhafid SOUICI	MCA	Examineur	UAMB

2019-2020

## ***Remerciements***

*Je tiens à remercier l'ensemble des enseignants de l'université de BAJAIA qui se sont investis dans la réussite de notre formation depuis notre arrivée.*

*Un grand merci à un grand Monsieur, le professeur OUHENIA Salim enseignant chercheur à l'université de BEJAIA sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour, je le remercie pour avoir partagé de ses connaissances et de son expérience, et surtout de nous avoir donné de son temps pour qu'on puisse réaliser ce travail en si peu de temps surtout en cette période de crise du COVID-19.*

*Je remercie vivement monsieur CHELOUCHE Azzedine le président du jury et Monsieur SOUICI Abdelhafid qui se sont investis dans la lecture de ce manuscrit et fait partie du jury.*

*Aussi, je voudrais remercier les membres de ma famille bien-sûr qui m'ont toujours soutenu tout au long de mon parcours et encouragé sans oublier mes amis et camarades grâce à qui la charge du travail était moins pénible à porter.*

# TABLE DES MATIÈRES

**Table des matières**

**Table des figures**

**Liste des tableaux**

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Etat de l'art</b>	<b>3</b>
I.1 Biominéralisation . . . . .	3
I.1.1 Définition . . . . .	3
I.1.2 Types de biominéralisations . . . . .	3
I.1.3 Etapes de formation des biominéraux . . . . .	4
I.2 Généralités sur la cristallisation . . . . .	6
I.2.1 Définition . . . . .	6
I.2.2 La solubilité . . . . .	6
I.2.3 La nucléation . . . . .	7
I.2.4 Polymorphisme et transition de phases . . . . .	10
I.3 Les carbonates de calcium . . . . .	10
I.3.1 Définition . . . . .	10
I.3.2 Polymorphisme du $CaCO_3$ . . . . .	11
I.3.3 Procédé de synthèse . . . . .	14
I.3.4 Utilisation de $CaCO_3$ . . . . .	15
I.4 Conclusion . . . . .	16
<b>II Techniques expérimentales de caractérisation</b>	<b>17</b>
II.1 Introduction . . . . .	17
II.2 Diffraction des rayons X . . . . .	17

II.2.1	Les rayons X . . . . .	17
II.2.2	Principe et condition de diffraction . . . . .	20
II.3	Diffraction des rayons X sur poudres . . . . .	20
II.3.1	Description du montage Bragg-Brentano . . . . .	20
II.3.2	Profil des pics de diffraction . . . . .	21
II.3.3	Intensité des raies de diffraction . . . . .	22
II.3.4	Méthode d'affinement de Rietveld . . . . .	22
II.3.5	Modélisation des paramètres . . . . .	23
II.3.6	Facteurs de mérite . . . . .	27
II.3.7	Analyse quantitative des phases par la méthode Rietveld . . . . .	29
II.4	Microscopie électronique à balayage MEB . . . . .	30
II.4.1	Principe . . . . .	31
II.4.2	Échantillon . . . . .	32
II.4.3	Sources d'informations . . . . .	33
<b>III</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>35</b>
III.1	Introduction . . . . .	35
III.2	Synthèses . . . . .	35
III.3	Caractérisation . . . . .	36
III.4	Résultats . . . . .	37
<b>III.5</b>	<b>Échantillons à 70 °C</b>	<b>39</b>
III.5.1	Sans additif . . . . .	39
III.5.2	Avec additif . . . . .	40
<b>III.6</b>	<b>Échantillons à 90 °C</b>	<b>45</b>
III.6.1	Sans additif . . . . .	45
III.6.2	Avec additif . . . . .	45
<b>III.7</b>	<b>Échantillons à 33.3 °C</b>	<b>51</b>
III.7.1	Sans additif . . . . .	51
III.7.2	Avec additif . . . . .	52
III.8	Discussions . . . . .	56
III.8.1	Effet sur le procédé aragonite . . . . .	56
III.8.2	Effet sur le procédé vatérite . . . . .	57
III.9	Conclusion . . . . .	57
<b>III.5</b>	<b>Effet sur le procédé de synthèse de l'aragonite</b>	<b>39</b>
<b>III.7</b>	<b>Effet sur le procédé de synthèse de la vatérite</b>	<b>51</b>

<b>Conclusion générale</b>	<b>58</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>58</b>

## TABLE DES FIGURES

I.1	Schématisation de la biominéralisation contrôlée [1]. . . . .	4
I.2	Micrographie électronique à balayage des comprimés en couches nacrée en croissance du bivalves [2]. . . . .	6
I.3	Énergie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe . . . . .	8
I.4	Illustration de naissance d'un germe sur un substrat. . . . .	9
I.5	Illustration d'un cristal de carbonate de calcium : phase calcite . . . . .	10
I.6	Structure de maille et forme de la calcite. . . . .	12
I.7	Maille élémentaire de la structure de la maille élémentaire de l'aragonite où le vecteur de base $\vec{a}$ est dirigé vers l'extérieure. . . . .	13
I.8	Images MEB de particules lentilles de vatérite [3]. . . . .	13
I.9	Courbe d'abondance de carbonates de calcium cristallins au stade métastable précoce en fonction de la température [3] . . . . .	14
II.1	Situation des rayons X par rapport aux autres ondes électromagnétiques. . . . .	18
II.2	Schématisation et illustration du tube à cathode . . . . .	19
II.3	Schéma simplifié du rayonnement synchrotron [4]. . . . .	19
II.4	Configurations montage Bragg-Brentano . . . . .	21
II.5	Premier appareil MEB développé par Sir Professeur Oatley(1953) [5]. . . . .	31
II.6	Schéma simplifié d'un appareillage MEB [6]. . . . .	32
III.1	Diffractionmètre Miniflex Rigaku. . . . .	37
III.2	Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans additif à 70 °C . . . . .	39
III.3	Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD sans additif à 70 °C	40
III.4	diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 70 °C avec glycine à 0.1M . . . . .	41

III.5 Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD à 70 °C avec 0.1M de glycine . . . . .	42
III.6 Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 70 °C avec glycine à 0.2M . . . . .	42
III.7 Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD à 70 °C avec 0.2M de glycine. . . . .	43
III.8 Évolution des proportions de phase en fonction de la concentration d'additif à 70 °C. . . . .	44
III.9 Diffractogramme X après simulation MAUD de l'échantillon sans additif à 90 °C.	45
III.10 Diffractogramme après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 90 °C avec glycine à 0.1M. . . . .	46
III.11 Diffractogramme après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 90 °C avec glycine à 0.2M. . . . .	47
III.12 Taille des cristallites aragonite et calcite en fonction de la concentration additif à 90 °C . . . . .	48
III.13 Évolution des proportions de phases en fonction de la concentration d'additif à 90 °C. . . . .	49
III.14 Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans additif à 33.3 °C. . . . .	51
III.15 Morphologie particule de vaterite obtenue sur MAUD sans additif à 33.3 °C. . . . .	52
III.16 Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 0.1M d'additif à 33.3 °C. . . . .	52
III.17 Morphologie particule de vaterite. . . . .	53
III.18 Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 0.2M d'additif à 33.3 °C. . . . .	54
III.19 Évolution de la taille des particules de calcite en fonction de la concentration d'additif à 33.3 °C . . . . .	55
III.20 Évolution des proportions de phases en fonction de la concentration d'additif. . . . .	56

## LISTE DES TABLEAUX

I.1	Quelques propriétés chimiques à 20 °C de $CaCO_3$ . . . . .	11
I.2	Caractéristiques des polymorphes de $CaCO_3$ [7]. . . . .	11
I.3	Solubilité CCA [8] . . . . .	14
II.1	Fonctions profil fréquemment utilisées dans la méthode de Rietveld . . . . .	24
III.1	Dimensions de la particule aragonite à 0.1M de glycine 70 °C . . . . .	41
III.2	Dimensions de la particule aragonite à 0.2M de glycine 70 °C . . . . .	43
III.3	Tableau récapitulatif des résultats à 70 °C. . . . .	44
III.4	Récapitulatif Tableau récapitulatif des résultats obtenus à 90 °C. . . . .	48
III.5	Dimensions de la particule vatérite sans additif 33.3 °C. . . . .	51
III.6	Dimensions de la particule vatérite avec 0.1M d'additif. . . . .	53
III.7	Récapitulatif Tableau récapitulatif des résultats obtenus à 33.3 °C. . . . .	55



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les carbonates de calcium appelés couramment *calcaire* de formule chimique  $CaCO_3$  cristallise dans trois phases ; calcite, aragonite et vaterite (par ordre décroissant de stabilité thermodynamiques), ces phases ont des structures cristallines différentes, cela implique évidemment une différence dans leurs propriétés physico-chimiques. Ce minéral est le composé principal des coquilles d'œufs, des coquilles de mollusques...etc. Les organismes vivants utilisent des molécules organiques<sup>1</sup>, et s'appuyant sur leur code génétique, arrivent à fabriquer du carbonate de calcium ; c'est la biominéralisation. Ces systèmes contrôlent les propriétés des cristaux synthétisés selon leur fonctionnalisme dans l'organisme. Les carbonates de calcium biogéniques contiennent 1 à 5% de matières organiques, contrairement aux cristaux  $CaCO_3$  géologiques qui n'en contiennent pas.

De nombreuses études sont menées pour comprendre l'effet des additifs organiques sur la précipitation du carbonate de calcium, et tenter de maîtriser le processus de minéralisation et les propriétés structurales des minéraux synthétisés. Ces études ont montré que les additifs organiques peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de tel cristal, ou jouer le rôle d'un stabilisant. Les rôles de ces additifs ne sont pas encore totalement compris et maîtrisés.

Le but de ce travail est de comprendre l'effet de la glycine sur la précipitation du carbonate de calcium. Le premier chapitre sera consacré principalement à la présentations des phases du carbonate de calcium et ses domaines d'utilisation. Puis, dans le deuxième chapitre, on va présenter les méthodes de caractérisation, leur principe de fonctionnement ainsi que les informations tirées de ces méthodes d'analyse pour ce qui est des propriétés structurales. Ensuite, on passe à la partie expérimentale où on va présenter les méthodes utilisées ,et les résultats obtenus lors de la synthèse de carbonate de calcium en présence et en absence d'additif. On utilisera la méthode Rietveld, implémentée dans le logiciel MAUD, pour analyse quantita-

---

1. Principalement des protéines, ces molécules sont utilisées par exemple pour former la matrice organique, comme additif...etc

---

tive des diffractogrammes X afin de voir les effets de la molécule organique.

Enfin, on termine avec une conclusion générale sur les effets observés, en proposant quelques perspectives dans le but d'approfondir l'étude réalisée dans ce travail.

## I.1 Biominéralisation

### I.1.1 Définition

C'est le processus lors duquel un organisme vivant utilise des molécules organiques produites selon son code génétique pour produire des structures minérales solides aux propriétés physico-chimiques désirées; comme la formation des dents et des os dans le corp humain. Beaucoup de ces minéraux biogéniques<sup>1</sup> sont formés dans des environnements, où leur précipitation est naturellement non favorable, ce qui impose à l'organisme de posséder quelques mécanismes cellulaires et moléculaires spécifiques qui coûte de l'énergie à l'organisme.

### I.1.2 Types de biominéralisations

Le spectre de minéralisation biologique peut en principe être divisé en 02 grandes catégories en fonction du type, du facteur déclencheur et du degré de contrôle qu'exerce l'organisme lors du processus de minéralisation. Ainsi, on distingue **la minéralisation induite** et **la minéralisation contrôlée**.

- a. **Biominéralisation induite** : Dans de nombreux milieux aqueux où vivent les organismes la minéralisation n'est pas intrinsèquement difficile à réaliser, même une perturbation minimale de l'environnement provoque une précipitation des minéraux. Cette minéralisation n'entraîne aucun coût métabolique supplémentaire pour les organismes qui ne tirent nécessairement de profit. Ainsi, le minéral formé est plus proche de celui formé dans des conditions abiotiques<sup>2</sup>. Le même organisme peut former différents minéraux en fonction des conditions environnantes. Ce type de biominéralisation est beaucoup plus observé

---

1. minéraux fabriqués par des organismes vivants.

2. produit indépendamment de toute intervention biologique explicite de l'organisme

chez les eu-bactéries<sup>3</sup> mais aussi chez quelques algues aquatiques.

- b. **Biominéralisation contrôlée** : Dans cette catégorie, la minéralisation nécessite l'intervention des gènes de l'organisme vivant qui contrôlent tout les processus responsables de la fabrication ce qui engendre un coût métabolique mais, cette fois l'organisme tire parti du biominéral formé. Les minéraux formés sont différents de ceux formés par voie chimique (précipités). Ce processus oblige l'organisme à délimiter un espace (dans la cellule, entre cellules ou en-dehors de la cellule...) afin d'isoler le compartiment où va avoir lieu la cristallisation, elle implique aussi un mécanisme de transport cellulaire d'ions qui vont participer à la cristallisation, à la production d'une matrice organique (lipides, protéines...), au contrôle de la nucléation et la croissance, de la structure et enfin, la fin de croissance. La Figure I.1 schématise les étapes de la biominéralisation contrôlée :

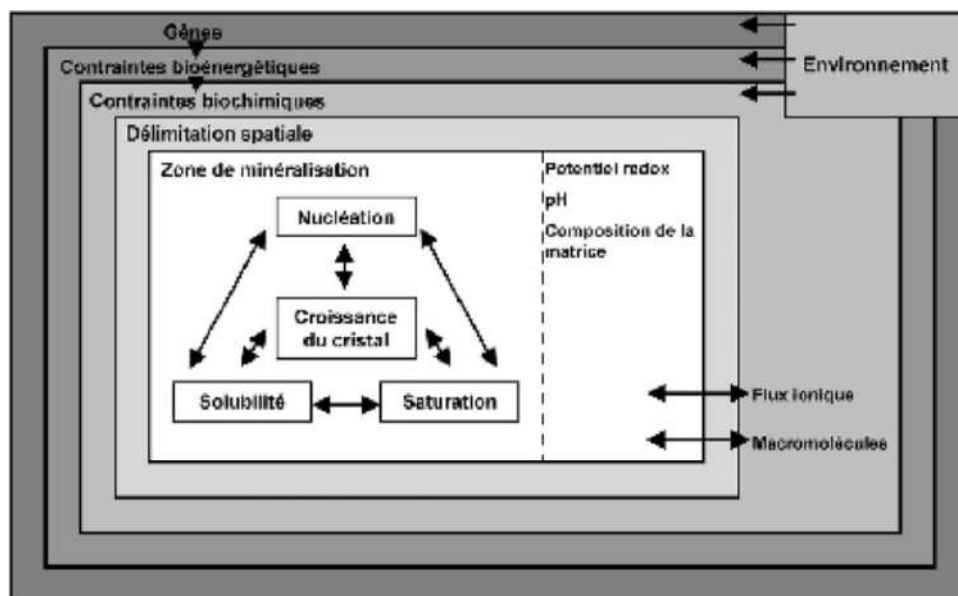


Figure I.1 – Schématisation de la biominéralisation contrôlée [1].

### I.1.3 Etapes de formation des biominéraux

- i. **Délimitation de l'espace** (*Wilbur 1984, Simkiss 1986*) : Le site où le minéral sera formé dans l'organisme sera isolé de l'environnement par une barrière qui empêche la diffusion libre des ions ; c'est le mécanisme principal qu'utilise les cellules pour contrôler la minéralisation. Les bi-couches lipidiques sont les principales barrières utilisées. Cette étape est très importante car elle permet de contrôler la composition chimique de la solution mère source des ions qui vont contribuer à la formation du minéral biologique.

3. Bactérie vraie (par opposition à archéobactérie). Elles représentent l'immense majorité du groupe des procaryotes.

- ii. **Cadre de matrice organique préformé** : Pour la majorité des minéralisations biologiques, l'espace délimité par les cellules et/ou les macromolécules est subdivisé avant début du processus de minéralisation par une matrice organique qui n'implique pas nécessairement une membrane continue et grande ; elle peut être constituée de monomères dispersés (agrégats).
- iii. **Sursaturation de solution** : Pour que le minéral puisse précipiter, la concentration de la solution mère doit atteindre la sursaturation et les conditions thermodynamiques et cinétiques de formation du minéral doivent être remplies dans l'espace délimité précédemment. La composition chimique de la solution mère est biologiquement contrôlée, les cellules sont responsables du pompage et diffusion des ions à l'intérieur du compartiment délimité ; c'est ainsi que la concentration de la solution augmente pour arriver à sursaturation.
- iv. **Nucléation** : Une fois la sursaturation atteinte, les germes commencent à apparaître qui ne sont rien d'autre que des agrégats minéraux. Le contrôle peut être indirect dans le sens où les molécules en solution peuvent spécifiquement inhiber la formation de noyaux naissants d'une phase minérale, et ce faisant, laisser une autre se former, le contrôle peut aussi être direct dans le cas où la nucléation se fait sur une surface solide qui est plus efficace que la nucléation en solution du fait que les ions forment un amas stable (*noyau critique*) lorsqu'ils sont restreints par une surface solide (matrice organique préformée).
- v. **Croissance du cristal** : Le germe "*nucléi*" une fois formé commence à croître par le fait que les ions et molécules viennent se déposer sur sa surface, ce qui fait augmenter sa taille. Les vitesses relatives de croissance des faces du germe déterminent la morphologie du cristal. La morphologie du cristal est contrôlée par le type de solvant et par ajout d'additifs qui favorisent la croissance de telle surface par rapport à telle surface, ce qui donne une forme différente du même composé cristallisant en changeant l'additif. Ces additifs sont des molécules organiques incluses dans le biominéral formé, ils sont utilisés dans la minéralisation *in vitro* et dans les procédés industriels.

**NB** : la formation durant la minéralisation biologique de polymorphes instables est lié au fait que certaines molécules de la matrice organiques favorisent la formation de ces polymorphes plus ou moins stables.

- vi. **Cessation de croissance** : Le point d'arrêt de croissance du cristal détermine sa forme finale, cette cessation est souvent orchestrée par des molécules organiques qui, s'agrippant sur la surface du cristal, empêchent les ions et molécules de venir se déposer sur la surface du cristal et c'est ainsi que la croissance du cristal est stoppée. L'arrêt de croissance peut aussi résulter du fait que le cristal rencontre un obstacle comme un autre cristal ou

une fois que l'espace délimité dans l'organisme soit complètement rempli ou parce que les constituants sont épuisés dans la solution.

La Figure I.2 montre un exemple de cristaux synthétisés par biominéralisation contrôlée dans un organisme vivant :

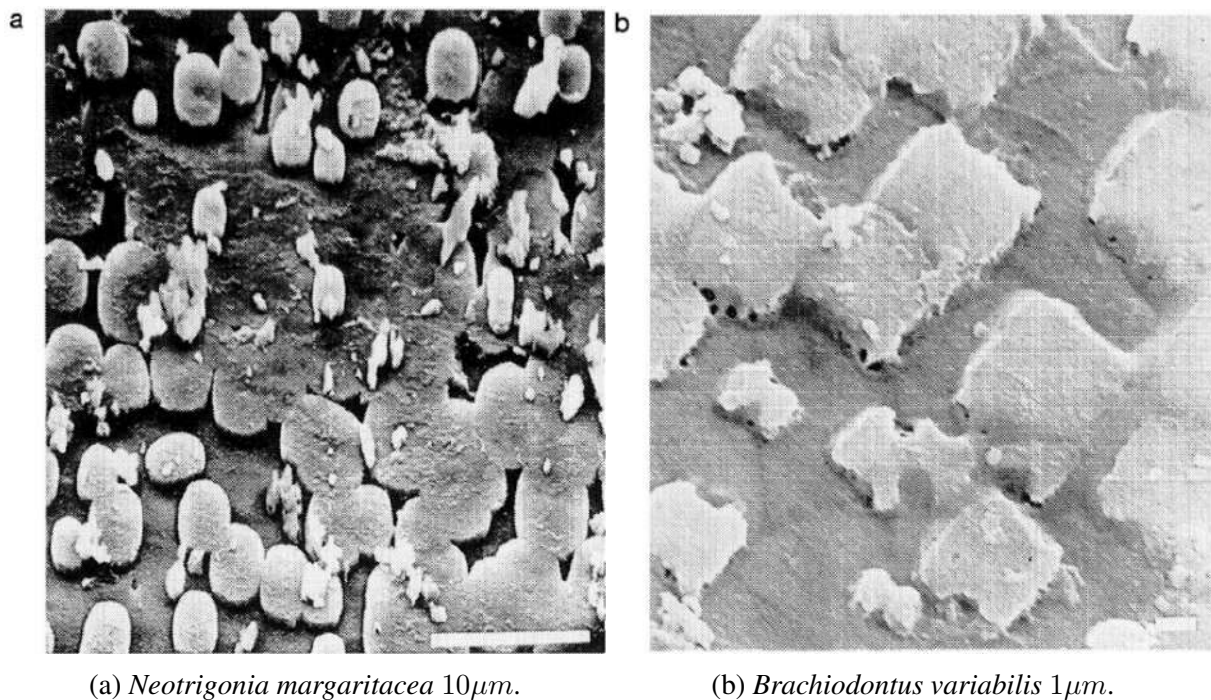


Figure I.2 – Micrographie électronique à balayage des comprimés en couches nacrées en croissance du bivalves [2].

## I.2 Généralités sur la cristallisation

### I.2.1 Définition

On sait que la matière à l'état solide existe sous deux formes différentes ; soit sous forme cristalline soit amorphe. La forme cristalline est synonyme d'arrangement périodique dans l'organisation des atomes ou molécules composant la matière en question, c'est-à-dire qu'on a un ensemble de particules(atomes ou molécules) qui se répète suivant les 3 directions spatiales pour construire le cristal dans sa totalité.

### I.2.2 La solubilité

La solubilité traduit la capacité d'un composé à se dissoudre dans un solvant donné pour former une solution homogène, elle n'a lieu que si les liaisons solvant-solvant et soluté-soluté peuvent être remplacées par des liaisons soluté-solvant. En fixant la température et la pression, la solubilité sera l'équilibre entre une solution de concentration en soluté donnée et une phase

solide de composition et de structure donnée. Cet équilibre sera égal à celui de la solution et l'équation générale de la solubilité sera la suivante [9] :

$$\ln(\chi_i \gamma_i) = \frac{\Delta_{fus} H}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) \quad (I.1)$$

### **Remarques :**

- Pour le cas d'une solution parfaite, le facteur d'activité  $\gamma_i$  est pris égal à 1.
- La pression, la capacité calorifique n'apparaissent pas dans la relation car leur effets sur la solubilité sont négligeables.
- La température du point triple est inconnue alors elle a été remplacée par la température de fusion et l'enthalpie.

### **I.2.3 La nucléation**

Expérimentalement dans une solution liquide métastable sursaturée, le processus de nucléation est le résultat de la collision de plusieurs atomes et/ou de molécules en suspension de sorte à former un ensemble dit *agrégat*, ses dimensions augmentent suivant une réaction réversible jusqu'à atteindre une taille critique où l'agrégat devient un germe (*nucléi*) stable à 3D [10]. La forme du germe est théoriquement considérée sphérique pour minimiser sa tension de surface. On distingue 02 types de nucléations :

#### **Nucléation homogène :**

Ce type de nucléation n'apparaît que si la solution en sursaturation est pure et ne contient aucune impureté (grains non dissouts, poussière, bulles de gaz, ...etc), autrement dit, qu'il n'y ait aucun facteur extérieur pouvant varier le facteur cinétique et la tension inter-faciale germe-solution  $\gamma$ . L'énergie totale du germe sera égale à :

$$\Delta G = -nK_B(\ln \beta) + \sum_i S_i \gamma_i \quad (I.2)$$

$n \equiv$  Nombre de particules constituant le germe.

$\beta \equiv$  Sursaturation.

$S_i \equiv$  Aire du germe.

$T \equiv$  Température (K).

$K_B \equiv$  Constante de Boltzmann.

$\gamma_i \equiv$  Énergie inter-faciale pour chaque particule du germe.

En supposant le germe parfaitement sphérique de rayon  $r$  et formé de particules (atomes et ou molécules) de volume  $\Omega$  (*Hypothèse de Gibbs*), en remplaçant l'énergie inter-faciale par une énergie totale du germe on obtient la relation suivante [11] :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} K_B (\ln \beta) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{I.3})$$

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

$$r^* = \frac{2\Omega\gamma}{K_\beta T \ln \beta} \quad (\text{I.4})$$

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

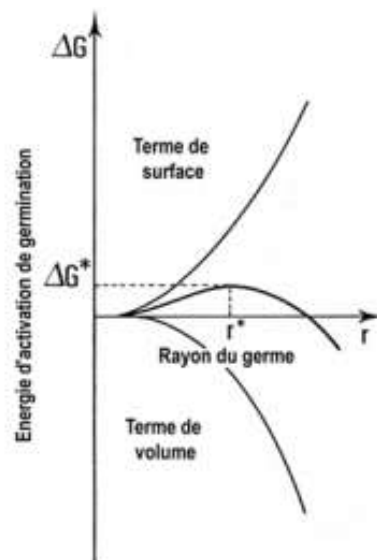


Figure I.3 – Énergie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe

### Nucléation hétérogène :

Contrairement à la nucléation homogène où le germe se forme en suspension dans la solution, les germes dans la nucléation hétérogène naissent sur des substrats (parois, catalyseur,



adsorbât...etc) avec un angle de contact variant de 0 à  $\pi$  comme schématisé dans la figure ci-dessous(Figure I.4). Ainsi la surface du germe  $S_g$  est donnée par la relation :

$$S_g = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \quad (I.5)$$

Et la surface de contact germe-substrat sera exprimée par :

$$S_c = 2\pi r^2 \sin^2 \theta \quad (I.6)$$

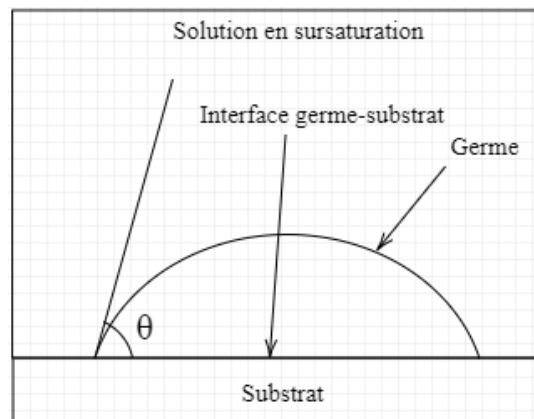


Figure I.4 – Illustration de naissance d'un germe sur un substrat.

La présence d'impuretés dans la solution est le facteur principal qui fait que la nucléation soit hétérogène [12]. Ces impuretés tendent à diminuer l'énergie d'activation de la nucléation sachant que :

$$\Delta G_{homogene}(r^*) = \phi \Delta G_{heterogene}(r^*) \quad (I.7)$$

Avec :  $\phi = \frac{(2+\cos \theta)(1-\cos \theta)^2}{4}$  une fonction qui varie entre  $-1$  et  $1$

### Le temps d'induction :

C'est une mesure macroscopique de la nucléation, Elle représente la durée entre la sursaturation et l'apparition du premier cristal détectable dans la solution.

## I.2.4 Polymorphisme et transition de phases

Le polymorphisme représente la capacité d'un même composé chimique à cristalliser sous deux formes cristallines ou plus, en fonction des conditions de croissance. Ainsi, chaque variété polymorphique a la même composition chimique, mais diffère en termes d'arrangement de la structure moléculaire, ionique ou atomique constituant le réseau cristallin. Le chimiste allemand Klaproth en 1788 a été le premier à avoir mis en évidence les phases calcite et aragonite du carbonate de calcium.

Pour aborder le problème des transitions de phases, on peut dire que parmi plusieurs phases qui sont susceptibles d'apparaître dans une solution chimique donnée, sous des conditions thermodynamiques et chimiques bien connues, une seule correspond à l'énergie libre minimale du système. Seule cette phase est stable dans ces conditions mais ce n'est pas celle qui apparaît directement en premier, et ce, selon Ostwald qui a érigé en 1897 qu'un système chimique ne tendait pas directement à son état stable, mais passait d'abord par son état métastable le plus voisin au stable. Plusieurs exemples satisfont cette loi, mais des exceptions existent.

## I.3 Les carbonates de calcium

### I.3.1 Définition

C'est un composé non toxique d'ions de carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) et d'ions de calcium ( $Ca^{2+}$ ). Il compose la majorité des coquilles des animaux marins, corail, escargots et squelettes des vertébrés. Il existe généralement dans la nature souvent dans 2 phases cristallines ; calcite (Figure I.5) et aragonite qui sont les plus stables, ajoutons la phase vaterite qui est la moins stable du point de vue thermodynamique.



Figure I.5 – Illustration d'un cristal de carbonate de calcium : phase calcite

Le tableau I.1 représente quelques propriétés chimiques des carbonates de calcium avec une température de fusion proche de celle du calcium(1115K) :

Tableau I.1 – Quelques propriétés chimiques à 20 °C de  $CaCO_3$ .

Formule chimique	$CaCO_3$
Masse molaire	100.087g/mol
Fractions massiques	C 12 % , Ca 40.04 % , O 47,96 %
Température de fusion	1098.15K
Solubilité dans l'eau	14mg/L
Masse volumique	2.93g.cm <sup>-3</sup> (Aragonite) 2.73g.cm <sup>-3</sup> (Calcite)

### I.3.2 Polymorphisme du $CaCO_3$

Le carbonate de calcium est l'un des biominéraux les plus en abondance sur terre avec les silicates amorphes. Il existe 03 polymorphes de  $CaCO_3$  cristallins qui sont : la calcite, l'aragonite et la vaterite(par ordre décroissant de stabilité) qui peuvent être produits dans les tissus calcifiés d'organismes vivants, ajoutons à cela qu'il existe 02 autres phases dites hydratées(monohydrates et hexahydrates) qui sont des phases intermédiaires entre la sursaturation et la formation des cristallites lors de la précipitation. En conditions ambiantes, la calcite est la phase la plus favorable à se former en raison de sa grande stabilité thermodynamiques comparée aux autres phases. Toutefois, si la solution contient des ions de  $Mg^{2+}$  avec un ratio  $Mg/Ca > 4$  (comparable à l'eau de mer) on verra apparaître uniquement la phase aragonite. Le tableau I.2 présente brièvement les phases de carbonates de calcium [13].

Tableau I.2 – Caractéristiques des polymorphes de  $CaCO_3$  [7].

Minéral (formule)	Système cristallin (Groupe d'espace)	Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	solubilité [-logK <sub>sp</sub> ]
Calcite ( $CaCO_3$ )	Trigonal ( $R\bar{3}c$ )	2.71	8.48
Aragonite ( $CaCO_3$ )	Orthorhombique ( $Pm\bar{c}n$ )	2.93	8.34
Vatéríte ( $CaCO_3$ )	Hexagonal ( $P6_3/mmc$ )	2.54	7.91
Monohydrocalcite ( $CaCO_3.H_2O$ )	Trigonal ( $P3_121$ )	2.43	7.60
Ikaite ( $CaCO_3.6H_2O$ )	Monoclinique ( $C2/c$ )	1.77	7.12

Les polymorphes du carbonate de calcium anhydres ainsi seront :

#### **La calcite :**

La calcite est parmi les minéraux les plus présents sur terre, sa couleur varie en fonction des éléments étrangers présents dans sa composition. C'est une phase qui cristallise suivant un système rhomboédrique de paramètres de maille  $a = 4.991 \text{ \AA}$  et  $c = 16.971 \text{ \AA}$  et de volume  $V = 366.10 \text{ \AA}^3$ . Son groupe d'espace est le  $R\bar{3}c$ . La cellule élémentaire est un prisme droit à base losange à  $2\pi/3$  qui peut aussi être décrite comme un cube incliné. Les ions de  $Ca$  sont disposés en triangles équilatéraux formant des plans empilés, ces derniers sont séparés par des plans de carbonates. Chaque ion de calcium est entouré de 6 oxygènes. La maille contient 2 molécules de  $CaCO_3$  (Figure I.6).

Parfois les dimensions des cristaux de calcite atteignent quelques mètres. Elle est utilisée dans les procédés industriels comme pour la fabrication de chaux et dans les procédés humides de désulfuration des fumées et largement dans le domaine de la construction.

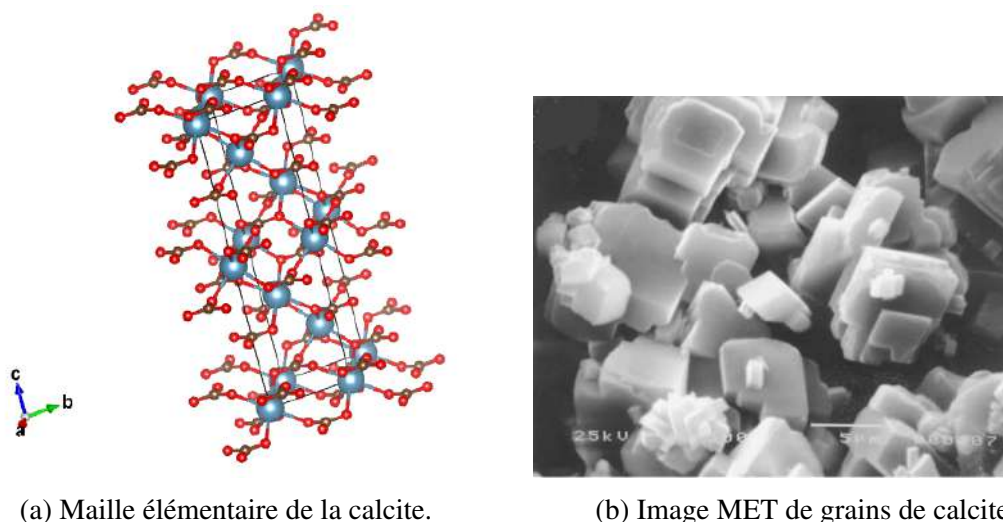


Figure I.6 – Structure de maille et forme de la calcite.

#### **L'aragonite :**

C'est un polymorphe de  $CaCO_3$  considérablement plus rare que la phase calcite. Son nom dérive de l'endroit où il a été découvert dit Aragon à Molina au nord de l'Espagne en 1797. Elle compose la perle et coquilles de nombreux vivants. Cette phase apparaît souvent quand la solution en sursaturation contient des ions de  $Mg^{2+}$  avec un ratio  $Mg/Ca > 4$  (cas de l'eau de mer). L'aragonite cristallise suivant une structure orthorhombique et contient 4 motifs pour chaque maille (Figure I.7) avec les paramètres suivants :  $a = 4.962 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.967 \text{ \AA}$  et  $c = 5.741 \text{ \AA}$  et son groupe d'espace est  $Pmcn$ . Les anions et les cations s'alignent suivant l'axe  $c$ , ce qui peut occasionnellement donner la microstructure fibreuse de l'aragonite. Elle n'est thermodynamiquement stable qu'à haute température et pression, se transforme en calcite en conditions ambiantes et ce changement de phase peut prendre jusqu'à des dizaines de millions d'années. Ses cristaux sont souvent en forme de bouquet d'aiguilles et sont plus recherchés que

les cristaux de calcite en raison de leur densité supérieure comparée à la calcite.

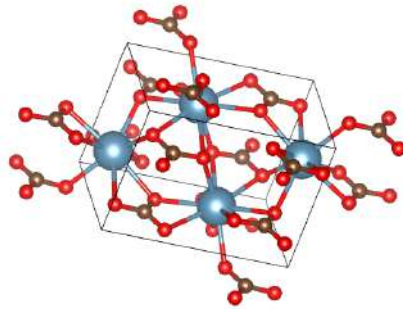
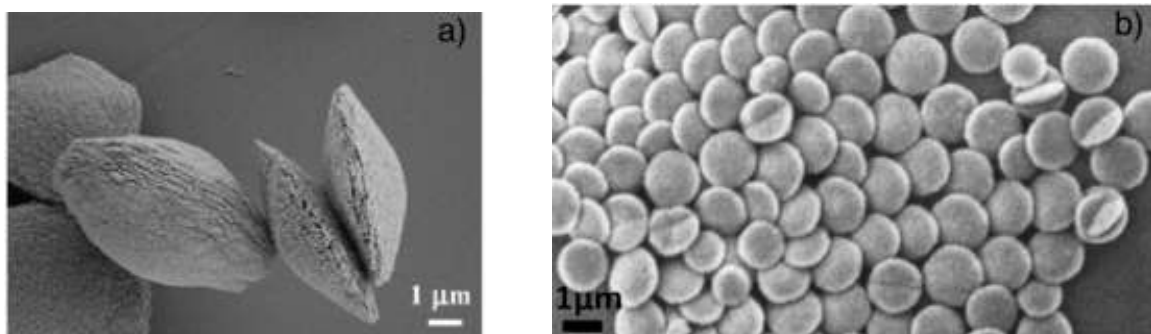


Figure I.7 – Maille élémentaire de la structure de la maille élémentaire de l'aragonite où le vecteur de base  $\vec{a}$  est dirigé vers l'extérieur.

### **La vatérite :**

Son nom est lié au chimiste et minéralogiste allemand Heinrich Vater (1859 – 1930) qui l'a découverte. Cette phase apparaît très rarement dans la nature. Elle est très difficile à obtenir en précipitation *in vitro* en raison de sa grande instabilité thermodynamique et nécessite des conditions sévères et un appareillage avancé. Ses propriétés physiques et optiques sont très proches de celles de la calcite.

La vatérite cristallise généralement dans le système hexagonal [15] et de forme sphérique de structure interne poreuse. Elle apparaît en très petite quantité en début de vie dans quelques organismes vivants (coquilles d'escargots et nombre de mollusques) ,puis elle se transforme en calcite avec le temps sauf en présence d'impuretés dans sa composition ce qui l'empêche de se transformer en calcite ou en aragonite. Cette phase possède une haute solubilité dans les milieux acides conséquence de son instabilité thermodynamique [3]. Sa structure exacte est toujours en cours d'étude. La Figure I.8 représente un exemple de structure de la vatérite :



(a) en forme de lentilles

(b) en forme plate

Figure I.8 – Images MEB de particules lentilles de vatérite [3].

### Carbonates de calcium amorphe (CCA) :

Dans ce cas, on n'a plus de cristallinité ou d'ordre dans l'organisation des ions de  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$ . Les carbonates de calcium amorphes sont très abondants sur terre. Ils sont parfois stockés dans l'organisme et utilisés comme précurseur pour la formation des phases cristallines et sont très soluble dans l'eau mais difficiles à stabiliser à température ambiante. Le CCA peut être obtenu par précipitation rapide à des températures inférieures à  $15\text{ }^\circ\text{C}$  d'un mélange de  $CaCl_2$  et de  $Na_2CO_3$ , ou juste en mettant de la chaux en contact avec du gaz de  $CO_2$  [16]. Le tableau I.4 représente la solubilité des carbonates de calcium amorphe à différentes températures :

Tableau I.3 – Solubilité CCA [8]

$\theta/^\circ\text{C}$	$c_s/\text{mmoldm}^{-3}$	$\log K_s^\circ$	Erreur standard
10.0	1.84	6.266	0.009
25.0	1.70	6.393	0.015
40.0	1.53	6.594	0.011
55.0	1.40	6.822	-

La courbe dans la Figure I.9 représente l'abondance des phases de carbonates de calcium en fonction de la température :

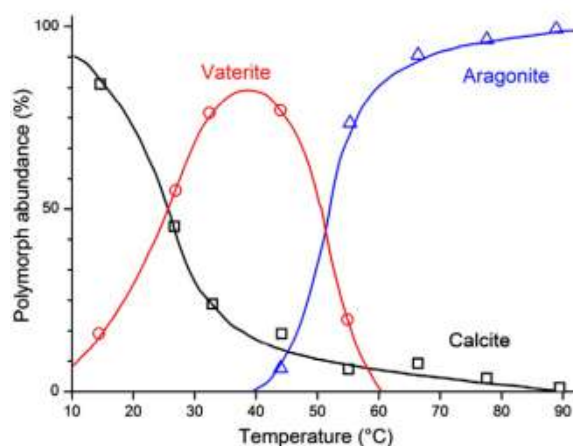


Figure I.9 – Courbe d'abondance de carbonates de calcium cristallins au stade métastable précoce en fonction de la température [3]

### I.3.3 Procédé de synthèse

Les procédés de synthèse de cristaux sont nombreux ; soit par méthode ascendante (*bottom-up*), soit par méthode descendante (*up-bottom*). Pour la synthèse des cristaux de  $CaCO_3$ , on va adopter la méthode ascendante par voie chimique qui est la moins coûteuse et sans impact néfaste sur l'environnement, mais plus important encore, c'est la plus adaptée pour notre

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

#### I.3.4 Utilisation de $CaCO_3$

Le carbonate de calcium est un biominéral polyvalent qui est utilisé dans plusieurs domaines en fonction de sa pureté, sa taille et des traitements et transformations qu'il a subis.

##### **Biomédical**

En raison de leur biocompatibilité et leur résorption<sup>4</sup>, les carbonates de calcium sous différentes formes ; poudres, granulés poreux, céramiques ou sous forme de gels pour reconstruction osseuse ont longtemps été étudiés et ont révélé une capacité impressionnante des matériaux à base de  $CaCO_3$  naturel pour ce qui est de favoriser la croissance osseuse puisque leur désorption libère des ions de calcium qui est le composé de base des os [17] ajoutons à cela que certains organismes vivants (mollusques, escargots...etc.) ont la capacité surprenante de fabriquer des carbonates de calcium cristallines aux propriétés mécaniques intéressantes par biominéralisation pour se protéger et renforcer leur coquille.

Les nanoparticules de carbonate de calcium peuvent être utilisées pour le transport de macromolécules biologiques, drogues et médicaments dans le corps humain [18]; lors de la synthèse en solution, on ajoute ces macromolécules qui seront emprisonnées dans les nanoparticules de  $CaCO_3$  en formation [19].

##### **Construction et bâtiment**

Ce composé est naturellement présent dans le calcaire extrait des carrières. Après avoir été classé selon le niveau de granulométrie<sup>5</sup> et de pureté, il est utilisé sous forme de granulés avec d'autres liants pour former des matériaux composites largement utilisés en construction comme les bétons, asphaltes...etc. Des études récentes qui essaient d'utiliser les déchets industriels comme matériaux de construction se sont intéressées aux coquilles et moules comme matériau de construction pour remplacer le sable pour faire du mortier cimentaire en raison des propriétés mécaniques remarquables de ces coquilles qui vont améliorer les propriétés du

---

4. Les biomatériaux à base de carbonates de calcium utilisés dans l'organisme disparaissent progressivement dans l'organisme sans l'affecter négativement.

5. Distribution de la taille et des formes d'une collection d'éléments finis.

mortier et réduire son coût. Cette nouvelle technologie aura un impact environnemental positif surtout avec la hausse de la demande de sable pour la construction [20].

### Matériau de remplissage

Il peut conférer des propriétés intéressantes quand il est utilisé comme composé dans un matériau composite. Le  $CaCO_3$  traité et mélangé aux peintures améliore leur hydrophobie et ainsi augmente leur temps de vie [21], il est aussi introduit dans la composition du papier pour améliorer sa résistance, son absorption de l'ancre et sa clarté. Dans les lubrifiants, il diminue la friction et ainsi améliore ces performances et lui procure plus de fluidité. Il est aussi utilisé pour renforcer les PVC<sup>6</sup>.

### Environnement

Les carbonates de calcium traités à haute température permettent d'avoir de la  $CaO$  qui capte le dioxyde de carbone suivant des cycles de carbonatation/calcination. Les particules de CCA permettent la capture des métaux lourds en solution aqueuse par précipitation. Les cristaux composites  $CaCO_3$ /magnétite ont permis de libérer de l'oxygène de l'eau par photocatalyse avec possibilité de séparation et réutilisation des cristaux à la fin de la réaction grâce à la propriété magnétique [22]

## I.4 Conclusion

Au cours des siècles, certains organismes vivants ont réussi à développer une capacité très unique qui consiste à transformer les ions minéraux en structure rigide cristalline par précipitation avec un contrôle quasi total sur la structure du cristal biogénique fabriqué dans des conditions ambiantes et sa morphologie ; c'est la biominéralisation. En fait, l'organisme produit lui-même par biominéralisation des minéraux (inorganiques) à partir de la matière organique consommée. Cette capacité extraordinaire a su attirer l'attention de la communauté scientifique qui essaie de reproduire ce phénomène en laboratoire, les carbonates de calcium est l'un des minéraux les plus étudiés dans ce contexte étant très en abondance sur terre et inoffensif envers l'environnement et ses nombreux domaines d'application, de plus de son coût pas cher. C'est l'objet de notre travail où on va essayer de voir l'effet de la glycine comme additif sur la structure des cristaux de  $CaCO_3$  synthétisés par précipitation. Mais comment pourra-t-on déterminer la structure des cristaux synthétisés et quelles sont les techniques expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés structurales d'un matériau ?. C'est l'objet du chapitre suivant où on va citer et expliquer les méthodes qu'on va utiliser pour caractériser les cristaux synthétisés.

---

6. sigle d'origine anglaise *polyvinylchloride* et qui désigne un polymère thermoplastique



## CHAPITRE II

# TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION

### II.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un matériau sont la réponse de ce dernier face aux sollicitations extérieures diverses. La structure, la morphologie et les dimensions du matériau définissent en premier lieu l'ensemble de ces propriétés. Plusieurs techniques expérimentales et montages sont utilisés afin de déterminer les propriétés structurales des matériaux, dans ce chapitre on va traiter quelques unes de ces techniques comme la diffraction des rayons X sur poudre et la microscopie électronique à balayage et on va essayer d'expliquer les principes fondamentaux de ces techniques indispensables pour l'étude des propriétés structurales des matériaux.

### II.2 Diffraction des rayons X

#### II.2.1 Les rayons X

##### Historique

La branche de la physique du solide a fait un pas de géant en 1912 lorsque M.Laue a proposé à W.Friedrich et P.Knipping d'irradier un cristal avec un faisceau de rayons X pour voir si l'interaction de ce rayonnement avec une structure cristalline périodique produirait des interférences et ainsi mettre en évidence le caractère ondulatoire de ce rayonnement [23]. L'expérience fut un succès et Laue reçut le prix Nobel de physique pour la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux. Par la suite, en 1916, la méthode a été utilisée pour l'étude d'échantillon polycristallins et fut ensuite développée pour étudier les poudres et la détermination d'autres propriétés structurales des cristaux.

### Nature des rayons X

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

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

Leur énergie varie de  $100eV$  pour les rayons X mous et  $10MeV$  pour les rayons X durs.

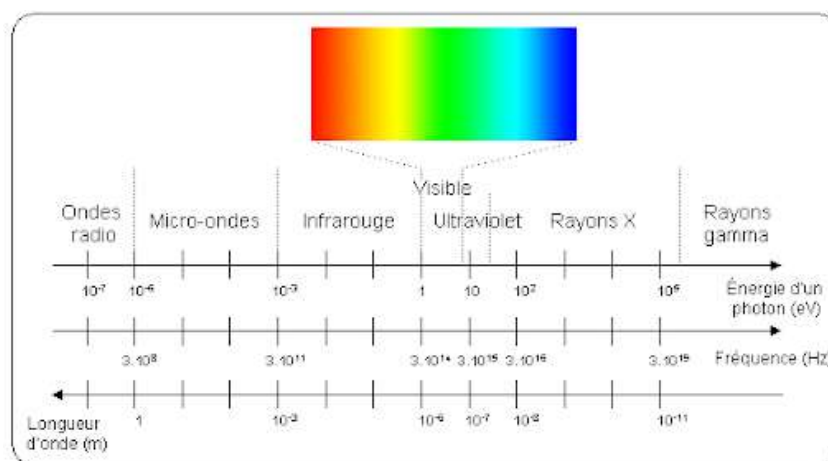


Figure II.1 – Situation des rayons X par rapport aux autres ondes électromagnétiques.

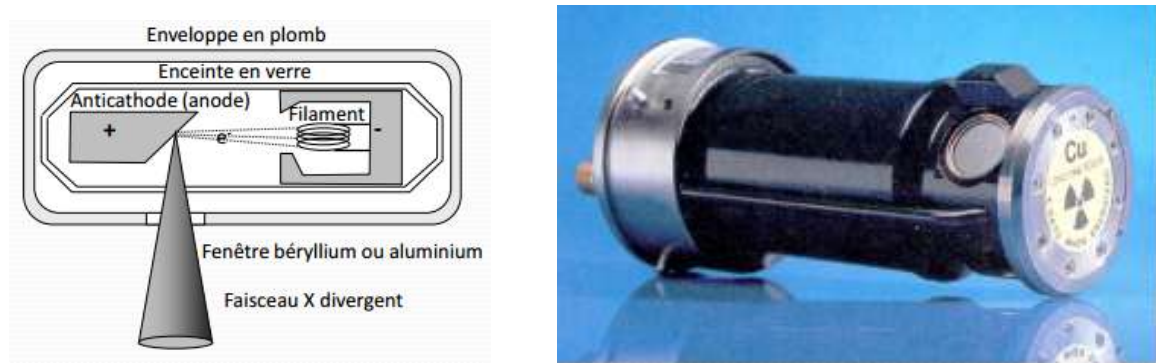
### Production des rayons X

Les rayons X sont produits dans un tube à cathode; dans une enceinte isolée un filament(anode) est chauffé pour qu'il libère des électrons qui sont ensuite accélérés par une différence de potentiel assez importante sur une plaque métallique (conductrice) chargée positivement. La collision des électrons accélérés avec les atomes de la plaque métallique excite les électrons des couches internes des atomes et les éjecte de leur orbite, des électrons des couches externes libèrent de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique du même ordre de grandeur que les rayons X pour qu'ils puissent sauter aux couches internes et remplacer les électrons éjectés afin que l'atome retrouve son équilibre. Les rayonnements dégagés lors de cette collision sont des rayons X. L'énergie de ces rayonnements peut être exprimée par la relation :

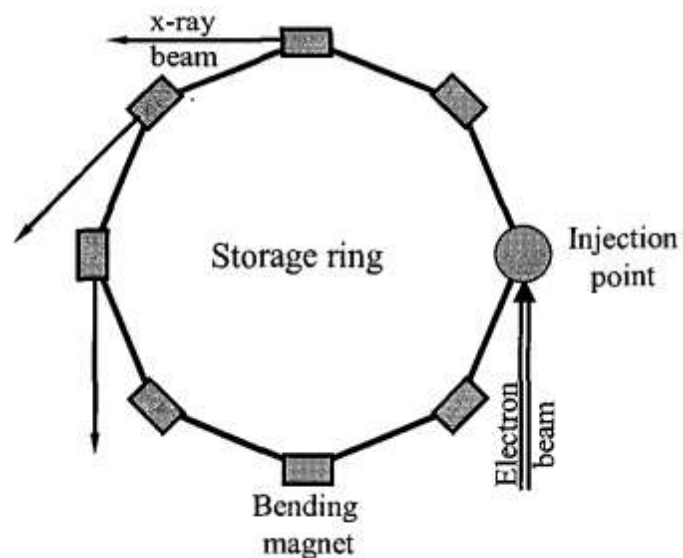
$$E = e.V \quad (II.2)$$

Où  $V$  en volts représente la différence de potentiel appliquée entre le filament et la plaque métallique et  $e$  est la charge de l'électron qui est prise égale à 1 pour obtenir une énergie en  $eV$ .

Le spectre de ces rayonnements contient un fond continu qui traduit le rayonnement de freinage des électrons incidents par le nuage électronique de l'anticathode et contient aussi des raies caractéristiques qui représentent les transitions électroniques des couches internes des atomes de la plaque métalliques.



Il existe aussi une autre méthode pour la production de rayons X très énergétiques, c'est le rayonnement synchrotron. Cette méthode repose sur le principe qu'une charge accélérée à des vitesses relativistes lorsqu'elle est déviée de sa trajectoire libère un rayonnement électromagnétique tangent à sa trajectoire. Le rayonnement produit dans ce cas est de forte brillance et nécessite un monochromateur pour sélectionner une seule longueur d'onde avec laquelle on pourra travailler.



## II.2.2 Principe et condition de diffraction

**Théorème 1.** *L'ensemble des vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque<sup>1</sup> détermine les réflexions de rayons X possibles [24].*

Lorsque le faisceau monochromatique de rayons X incident arrive sur la surface de l'échantillon cristallin il est diffusé par le matériau dans toutes les directions. La longueur d'onde du rayonnement incident doit être du même ordre de grandeur que les distances entre atomes constituant l'échantillon pour qu'il y ait interférence. Les directions selon lesquelles les interférences sont constructives  $\theta$  déterminent les positions des pics de diffraction exprimée par la loi de Bragg :

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

Avec :

$d_{hkl} \equiv$  Distance inter-réticulaire.

$n \equiv$  Ordre de diffraction.

$\lambda \equiv$  Longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

## II.3 Diffraction des rayons X sur poudres

Déterminer la structure d'un matériau revient à trouver le système cristallin et l'ensemble des symétries existant dans sa structure ainsi que la distribution des particules(ions, atomes, molécules...) le constituant. La diffraction des rayons X sur poudres est une méthode très puissante d'analyse structurale, qualitative et quantitative des phases cristallines dans un matériau cristallin mise en œuvre par Debye et Scherrer. Le principe et condition de la méthode de diffraction des rayons X sont cités précédemment. Dans cette section nous allons parler du traitement des diagrammes de diffraction en théorie.

### II.3.1 Description du montage Bragg-Brentano

Plusieurs montages échantillon- canon RX - détecteur sont possibles, le montage le plus utilisé en diffraction RX sur poudres est celui de Bragg-Brentano avec 2 configurations possibles(Figure II.4) :

**Configuration  $\theta - \theta$  :** l'échantillon analysé est maintenu fixe horizontalement pendant que le canon à rayons X et le détecteur formant le même angle  $\theta$  avec l'échantillon et tournent à la

---

1. Le vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque est défini par :  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  avec les vecteurs  $\vec{b}_i$  vecteurs de base du réseau réciproque.

même vitesse angulaire dans deux sens opposés.

**Configuration  $\theta - 2\theta$**  : dans cette configuration, c'est le canon à rayons X qui est immobile. L'échantillon et le détecteur se tournent dans le même sens à la même vitesse angulaire de sorte que l'angle faisceau-échantillon et l'angle échantillon-détecteur soient égaux.

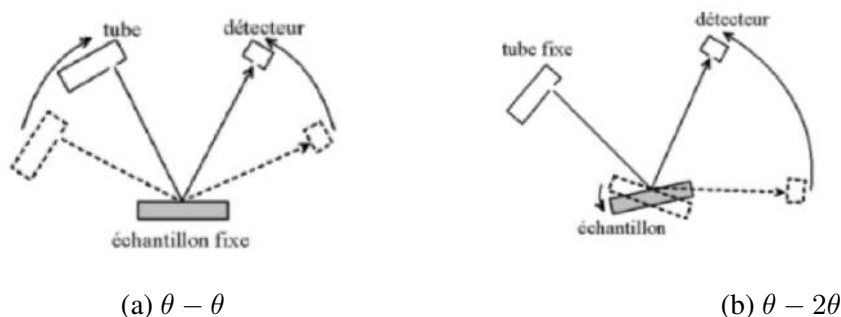


Figure II.4 – Configurations montage Bragg-Brentano

### II.3.2 Profil des pics de diffraction

La forme des pics de diffraction est dû à plusieurs contributions, les contributions les plus importantes sont celle de la microstructure des grains qu'on va définir par  $MS(X)^2$  et celle de la résolution instrumentale définie  $IRF(X)^3$ . Ainsi le profil de chaque profil  $\Phi$  sera un produit de convolution des deux fonctions [25] :

$$\Phi(X) = MS(X) \otimes IRF(X) \quad (\text{II.4})$$

Où :  $X = x - x_0$ , avec  $x_0$  la position du pic en  $\theta$  Cette description ne s'applique qu'aux pics ayant des élargissements isotropes et symétriques.

Dans un autre langage plus explicite des fonctions  $IRF$  et  $MS$  sont plus détaillées, les pics sont mieux décrits par la fonction  $PSF^4$  qui est aussi la produit de convolution de plusieurs fonctions [4] :

$$PSF(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + b(\theta) \quad (\text{II.5})$$

- 
- 2. Micro-Structure
  - 3. Instrumental Resolution Function
  - 4. Peak Shape Function

Avec :

$\Omega(\theta)$  : Élargissement instrumental.  $\Lambda(\theta)$  : Dispersion en longueur d'onde.  $\Psi(\theta)$  : Fonction spécimen.  $b(\theta)$  : Fonction du fond continu.

La taille des cristallites  $\tau$  peut, en première approximation, être calculée par les relation :

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

et

$$\beta = k\varepsilon \tan \theta \quad (\text{II.7})$$

$k$  est une constante liée aux microcontraintes.

Le  $\beta$  calculé ne représente pas la largeur totale du pic de diffraction, mais un excès dû à la nature de l'échantillon et aux microcontraintes. La valeur calculée sera ajoutée au  $\beta$  standard de l'instrument déterminé en utilisant un étalon[4].

### II.3.3 Intensité des raies de diffraction

Les diagrammes de DRX sur poudres sont des pics dits de Bragg localisés par leur position en  $\theta$  ou  $2\theta$  selon la configuration adoptée et leur intensité. Plusieurs facteurs entrent en jeu dans la détermination de la forme caractéristique de ces pics comme la distribution de taille des grains et leur microstructure(morphologie des grains) qui déterminent l'intensité et la forme des pics [4].

### II.3.4 Méthode d'affinement de Rietveld

Pour analyser les diffractogrammes de diffraction X et obtenir les informations structurales de cristaux de basse symétrie, Rietveld a développé une méthode d'affinement qui utilise la méthode des moindres carrés pour calculer et minimiser la différence entre les profils observés lors de la diffraction X sur poudres et les profils calculés. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes d'analyse est qu'elle considère tout les pics ensemble et non pas individuellement. L'expression à minimiser sera la suivante [26] :

$$R = \sum_i^{pics} W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2 \rightarrow Min \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$W_i$  : Coefficient dépendant du taux de comptage.

$Y_i^{obs}$  : Intensité du pic  $i$  observée.

$Y_i^{cal}$  : Intensité du pic  $i$  calculée.

L'intensité de chaque pic calculée représente la somme des contributions de tout les pics qui se superposent en chaque point  $i$  ajoutée à la contribution du fond continu. L'expression de cette intensité sera le produit de plusieurs facteurs comme suit :

$$Y_i^{cal} = y_{bi} + \sum_{\phi}^{phases} S_{\phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot P_{\phi k} \cdot M_{\phi k} \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \quad (II.9)$$

Où

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

$S$  :Facteur d'échelle proportionnel à la phase volumique de la phase  $\phi$ .

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

$Lp_{\phi k}$  :Facteur de Lorentz polarisé.

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

$M$  :Fonction empirique de correction de la micro absorption.

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

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

Dans la partie suivante nous allons parler de la modélisation de certains de ces facteurs.

### II.3.5 Modélisation des paramètres

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

#### Fond continu

Le fond continu est dû à la fois au dispositif(bruit de fond résultant essentiellement de l'électronique de mesure) et à l'échantillon(ensemble des interactions rayonnement-matière). Il peut être modélisé avec plusieurs méthodes ; soit en entrant les valeurs de fond continu, soit en utilisant une fonction analytique. Nombreux sont ceux qui ne tiennent pas compte du fond continu, mais une analyse permettrait de révéler l'existence de phases amorphes dans l'échantillon.

### Fonction PSF

De nombreuses fonctions sont utilisées dans cette optique. Le premier à avoir décrit la fonction de profil des diagrammes de diffraction a été Parrish( Parrish et al 1976) en utilisant sept fonctions de Lorentz pour ne décrire qu'un seul pic à la fois, cette méthode était encombrante et a vite été vite remplacée. De nos jours, cette modélisation est effectuée en utilisant 04 fonctions principales et leurs dérivées définies dans le tableau II.5 [27] :

Tableau II.1 – Fonctions profil fréquemment utilisées dans la méthode de Rietveld

Fonction	Formule mathématique
Gaussienne	$G = I_0 \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{2\theta-2\theta_0}{\omega}\right)^2\right)$
Lorentzienne	$L = I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta-2\theta_0}{\omega}\right)^2\right)^{-n} \quad n = 1; 1.5; 2$
Pseudo-Voigt	$V = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$
Pearson VII	$P = I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta-2\theta_0}{ma^2}\right)^2\right)^{-m}$

$$\omega = FWHM/2.$$

$$I_0 = \text{Intensité du pic.}$$

$$m = \text{Paramètre de forme.}$$

$$2\theta_0 = \text{Position du pic.}$$

### Facteur de structure

Ce facteur décrit l'effet de la structure cristalline sur les pics du diagramme de diffraction X et leur intensité. Le facteur de structure pour une réflexion d'indices de Miller ( $hkl$ ) est donné par [28] :

$$F = \sum_i N_i \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp(-M_i) \quad (\text{II.10})$$

La somme se fait sur l'ensemble des atomes de la maille. Le vecteur  $\vec{r} = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$  est le vecteur position de l'atome  $i$  dans la maille.

Avec :



$$M_i = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta \bar{U}_s^2}{\lambda^2} \quad (\text{II.11})$$

$N_i$  : Taux d'occupation atomique du site.

$U_s$  : déplacement moyen de l'atome  $i$  dans le sens du vecteur de diffraction.

### Déplacement systématique des pics

En pratique, dans un montage Bragg-Brentano, le déplacement des pics dans le diffractogramme est inévitable. Ce déplacement est dû soit à un mauvais réglage de l'appareil, soit aux propriétés de l'échantillon et particulièrement l'absorption [29]. Les facteurs responsable des déplacements des pics seront les suivants :

- a. **Décentrement de l'échantillon** : C'est lorsque la surface de l'échantillon est décalée par rapport à l'axe du diffractomètre. L'erreur de ce déplacement peut être simulée par :

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_{obs} - 2\theta_{cal} = -2s \cos \theta / R \quad [rad] \quad (\text{II.12})$$

$s$  : déplacement algébrique de l'échantillon par rapport à l'axe goniométrique perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

$R$  : rayon du goniomètre.

- b. **Dérèglement du zéro** : dérèglement du zéro du cercle goniométrique qui peut être simulé par l'introduction d'une constante algébrique  $(\Delta 2\theta)_0$ .
- c. **Transparence de l'échantillon** : Pour les échantillons minces, le plan moyen diffractant est toujours à l'intérieur de la poudre au dessous de la surface, sa position dépend du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ . L'erreur due à l'absorption est donnée par (Alexander, 1948) :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad [rad] \quad (\text{II.13})$$

### Facteur Lorentz-polarisation $L_p$

C'est le produit entre le facteur de Lorentz  $L_k$  proportionnel au temps de dépôt des photons de la réflexion considérée donnée par :

$$L_k = (\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1} \quad (\text{II.14})$$

et le facteur de polarisation  $P_k$  donné par :

$$P_k = (1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)/2 \quad (\text{II.15})$$

Ainsi le facteur Lorentz-polarisation sera donné par la relation :

$$L_p = (1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)(\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1}/2 \quad (\text{II.16})$$

Où le  $\theta_m$  est déterminé à partir du type de matériau du monochromateur utilisé et sa forme.

### Microstructure

Les termes  $\tan \theta$  et  $\cos \theta$  qu'on trouve dans les relations donnant les largeurs des composantes gaussiennes et lorentziennes d'un profil pseudo-Voigtien sont liés respectivement aux élargissements dûs aux déformation et à la taille des cristallites. Les micro-distorsions peuvent affecter les 02 termes du profil donc ils possèdent 02 composantes [30] :

$$\varepsilon_G(\%) = \frac{\pi}{1.8}(U - U_0)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

$$\varepsilon_L(\%) = \frac{\pi}{1.8}(X - X_0)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

$U_0$  et  $X_0$  sont des contributions instrumentales à la largeur des pics pouvant être déterminées à partir d'un diagramme de diffraction X d'un échantillon de référence.

La taille des cristallites  $T$  est obtenue soit à partir du deuxième terme d'élargissement lorentzien :

$$T_L = \frac{180k\lambda}{\pi Y} \quad (\text{II.19})$$

soit du dernier terme de la composante gaussienne

$$T_G = \frac{180k\lambda}{\pi P} \quad (\text{II.20})$$

$k$  : constante de Scherrer.

### II.3.6 Facteurs de mérite

Afin de pouvoir évaluer la qualité de l'affinement par la méthode Rietveld plusieurs facteurs  $R$  de mérite sont utilisés. Ces facteurs sont en lien direct avec l'équation (II.8) et représentent la différence entre le profil calculé et le profil observé :

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |(y_i^{cal} - y_i^{obs})|}{\sum_{i=1}^N y_i^{obs}} \quad (\text{II.21})$$

Ce facteur est le rapport entre une simple somme des différences des intensités calculées et observées et entre la somme entre toutes les intensités observées.  $R_p$  a tendance à surestimer les fortes réflexions et ne tient pas des conditions expérimentales, pour remédier à ce problème, on lui applique un schéma de pondération où on attribue à chaque point  $i$  un poids  $w_i$  comme suit :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (\text{II.22})$$

Ce facteur est dominé par la fonction profil et peu sensible aux paramètres structuraux ce qui le rend plus intéressant que  $R_p$  qui ne tient pas en compte les conditions expérimentales pour évaluer l'affinement du profil.

Les facteurs cités sont calculés sans tenir compte du fond continu, qui pourtant, peut avoir une influence dans le cas où le ratio fond-pic est faible et ainsi le  $R$  serait insensible au modèle structural. Pour résoudre ce problème, on doit introduire le fond continu dans le dénominateur comme suit :

$$\dot{R}_p = \frac{\sum_{i=1}^N |(y_i^{obs} - y_i^{calc})|}{\sum_{i=1}^N y_i^{obs} - b_i} \quad (\text{II.23})$$

Et :

$$\dot{R}_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - b_i)^2}} \quad (\text{II.24})$$

Le meilleur ajustement possible est donné par  $R_{exp}$  (*expected* en anglais) qui est purement un facteur déterminé par la statistique de comptage :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (\text{II.25})$$

En tenant compte du fond continu on aura :

$$\dot{R}_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - b_i)^2}} \quad (\text{II.26})$$

$N$  : Nombre de points de données.

$P$  : Nombre de paramètres.

Maintenant que tout ces facteurs sont définis, on peut parler de  $\chi$  qui sera le rapport entre  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$ . Ce rapport est dit **Goodness of fit**, défini par :

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}} \quad (\text{II.27})$$

Puisque  $\chi$  est le rapport entre le facteur de mérite calculé expérimentalement et le facteur idéal attendu alors plus il s'approche plus le *fitting* est bon.  $\chi$  est considéré comme bon si il

est entre 1 et 1.5.

Pour comparer les résultats avec la méthode traditionnelle d'affinement de structure basées sur les intensités intégrées, on calcule le facteur de mérite de Bragg  $R_{Bragg}$  :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^K |I_k^{obs} - I_k^{cal}|}{\sum_{k=1}^K I_k^{cal}} \quad (II.28)$$

$I^{obs}$  et  $I^{cal}$  sont les intensités intégrées de la  $k^{ieme}$  réflexion.  $R_{Bragg}$  a souvent des valeurs plus inférieures à celles attendues dans les monocristaux et doit par conséquent être interprété avec précaution.

### II.3.7 Analyse quantitative des phases par la méthode Rietveld

Dans un échantillon en poudre polycristallin, l'analyse quantitative par la méthode Rietveld nécessite avant tout la connaissance des phases présentes dans l'échantillon et leur structure cristalline pour passer ensuite à la détermination de la fraction de chacune des phases dans l'échantillon. La diffraction est la seule méthode qui permet une analyse quantitative des phases, les autres méthodes d'analyse conduisent à une analyse quantitative des éléments dans l'ensemble des phases. Nous avons précédemment dans l'équation (II.9) que le facteur d'échelle  $S$  était proportionnel à la fraction volumique de la phase  $\phi$  dans l'échantillon pour chaque intensité calculée. Le facteur d'échelle pour chaque phase est donné par :

$$S_{\phi} = \frac{C'}{\mu} (V/V_c^2)_{\phi} = \frac{C' \rho'}{\mu'} \left( \frac{V}{\rho V_c^2} \right) \quad (II.29)$$

$\mu$  et  $\rho$  sont respectivement le coefficient et densité linéaires de la phase  $\phi$  tandis que  $\mu'$  et  $\rho'$  sont ceux de l'échantillon.  $C$  et  $C'$  sont des facteurs expérimentaux applicables à toutes les phases de l'échantillon contribuant au diffractogramme. On peut facilement déduire que la masse de la phase  $\phi$  dans l'échantillon est  $m_{\phi} = (\rho' V)_{\phi}$  alors que la masse de la même phase dans la maille unitaire sera  $(\rho V_c)_{\phi}$ .

En introduisant la masse  $M_{\phi}$  par unité formulaire pour la phase  $\phi$  et le nombre  $Z_{\phi}$  d'unités formulaires par maille on arrive à la relation suivante :

$$m_{\phi} \propto S_{\phi} (Z M V_c)_{\phi} \quad (II.30)$$

Par définition, la fraction massique  $W_\phi$  de la phase en général est donnée par  $W_\phi = m_\phi/m_{tot}$   
Alors :

$$W_\phi = \frac{S_\phi Z_\phi M_\phi V_{c\phi}}{\sum_{i=1}^N S_i (ZMV_c)_i} \quad (\text{II.31})$$

La somme se fait sur l'ensemble des phases présentes dans l'échantillon. Cette relation donne la masse relative à chaque phase constituante et la fraction massique absolue si un étalon est introduit avec des proportions connues dans le mélange.

L'affinement de profil est une méthode d'analyse quantitative pratique et en principe précise comparée à la méthode usuelle utilisant une seule réflexion mais elle ne supprime pas les erreurs systématiques qui peuvent toucher à la précisions des résultats. En particulier, la différence entre les coefficients d'absorption des composants de la poudre doit être prise en considération pour effectuer une correction pour ce qui est de la microabsorption.

## II.4 Microscopie électronique à balayage MEB

La MEB (*SEM : Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique d'analyse qui crée une image agrandie de l'échantillon avec un grandissement pouvant aller jusqu'à  $\times 500000$  fois. Cette méthode révèle des informations structurales de l'échantillon ainsi sa composition chimique, la morphologie et la taille des grains. Les bases du MEB ont été mis en place par *Knoll* (1935, *Knoll et Theile* 1939) puis vient le premier appareil fonctionnel développé par *Von ardenne*(1938), il fut commercialisé à partir des années 1960 grâce aux développements apportés par le Professeur *Sir Charles Oatley* et nombre de ses étudiants de l'université de Cambridge (1938) [31].

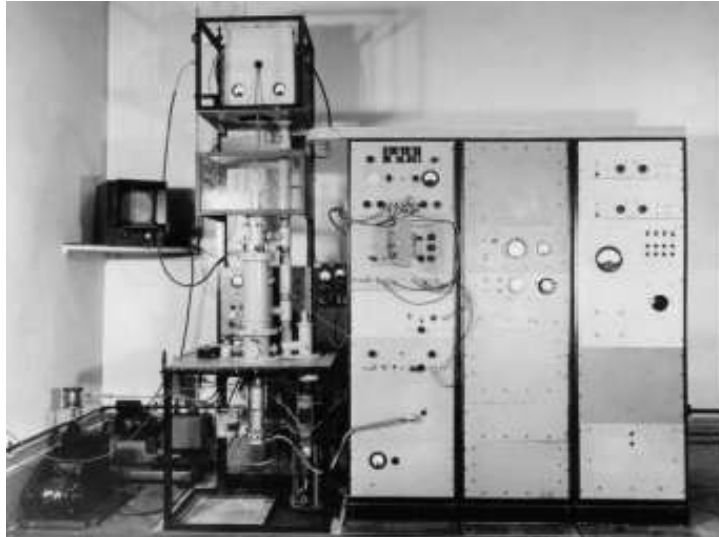


Figure II.5 – Premier appareil MEB developpé par Sir Professeur Oatley(1953) [5].

### II.4.1 Principe

La base de la microscopie électronique à balayage est essentiellement l'ensemble des interactions *électron-matière*. Un MEB conventionnel fonctionne dans un vide normal et les échantillons analysés peuvent varier en dimension de quelques millimètres à des dizaines de centimètres comme en industrie. La surface de l'échantillon est sondée par un faisceau fin d'électrons provenant du canon passant par un jeu de lentilles condenseurs focalisant le faisceau sur un diaphragme, puis une lentille objectif dirige ce faisceau sur un spot très fin de l'échantillon( 15 à 200 Å). La sonde parcourt la surface de l'échantillon grâce à des bobines magnétiques qui dirigent le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les signaux sont collectés au dessus de l'échantillon contrairement au MET( Microscope Electronique à Transmission) où les signaux sont collectés en dessous de l'échantillon. La Figure II.6 représente une schématisation simplifiée d'un microscopique électronique à balayage :

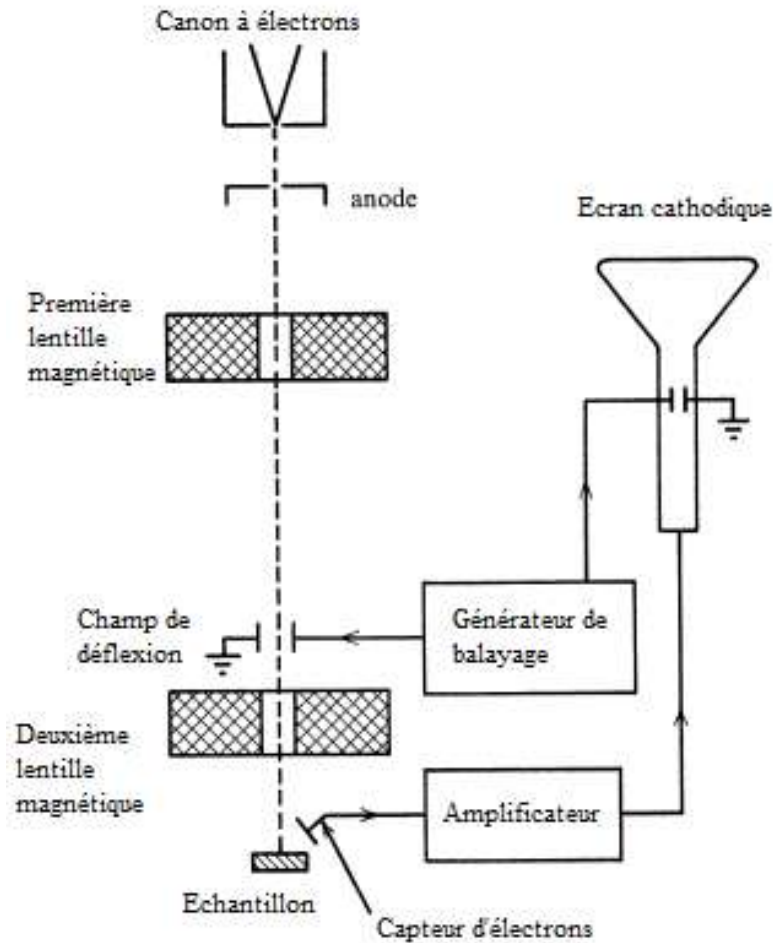


Figure II.6 – Schéma simplifié d'un appareillage MEB [6].

## II.4.2 Échantillon

Le MEB conventionnel est généralement mieux adapté pour l'analyse d'échantillon opaques et il a été principalement conçu pour ça, n'empêche, il est aussi capable d'analyser des échantillons transparents avec haute résolution [5]. L'échantillon dans la chambre objet doit supporter le vide dans le MEB alors il doit être parfaitement déshydraté et débarrassé de toute trace de liquide, puis, il est fixé dans la chambre objet en l'incubant d'un fixateur. La surface de l'échantillon doit être conductrice, c'est pour ça qu'elle est métallisée d'une fine couche d'or/palladium d'environ  $3nm$  d'épaisseur. Enfin, la chambre objet contenant l'échantillon est fixée sur un support du MEB (plot métallique) à l'aide d'une colle conductrice ou d'un ruban adhésif double face.



### II.4.3 Sources d'informations

On a dit précédemment que l'analyse avec un MEB repose sur les interactions *électron-échantillon* et le résultat de chaque interaction nous fournit une information bien précise sur l'échantillon analysé.

#### Électrons rétrodiffusés

Ces électrons proviennent de l'interaction élastique entre les électrons du faisceau électronique incident et les électrons de l'échantillon. Lorsqu'un électron incident *percute* l'échantillon il est renvoyé sans perte d'énergie. Ces électrons sont quantifiés par le coefficient d'électrons rétrodiffusés défini par :

$$\eta = \frac{N_{BSE}}{N_B} \quad (\text{II.32})$$

$N_{BSE}$  : Nombre d'électrons rétrodiffusés.

$N_B$  : Nombre d'électrons du faisceau incident.

$\eta$  augmente avec l'augmentation du nombre de charge  $Z$  ce qui nous renseigne sur les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

#### Électrons secondaires

Ils proviennent des interactions inélastiques entre les électrons du faisceau incident et les électrons des atomes de l'échantillon où l'électron incident ionise l'atome cible et perd de son énergie, ainsi l'électron provenant de l'ionisation sera un électron secondaire. Ces électrons sont quantifiés par :

$$\sigma = \frac{N_{SE}}{N_B} \quad (\text{II.33})$$

$N_{SE}$  : Nombre d'électrons secondaires.

Ces électrons ont une énergie cinétique relativement faible et sont utilisés pour la détermination de la rugosité et la morphologie en surface de l'échantillon.

#### Rayons X

Le spectre de rayons X résultant contient un fond continu qui traduit le rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*) des électrons incidents par le nuage électronique des atomes de l'échantillon et des raies caractéristiques propres à chaque atome et qui traduit les transitions élec-

troniques des couches internes de l'atome ce qui peut nous aider à déterminer les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

### III.1 Introduction

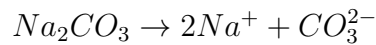
Le carbonate de calcium possède trois phases cristallines différentes : la calcite, l'aragonite et la vaterite dont la structure exacte est encore en cours d'étude en raison des différentes formes sous lesquelles elle peut être observée.

On essaie de reproduire le phénomène de biominéralisation qui traduit la capacité de certains organismes vivants à transformer des matériaux organiques consommés en structures rigides minérales cristallines en laboratoire en ajoutant des additifs organiques lors de la nucléation à différentes concentrations et à différentes températures [32], ces procédés sont adoptés pour essayer de contrôler la structure et la morphologie des minéraux synthétisés ce qui serait un énorme pas pour ce qui est des domaines d'utilisation de ces minéraux.

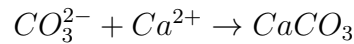
Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet d'un acide aminé qui est la glycine sur la cristallisation de  $CaCO_3$  par précipitation dans une solution aqueuse. Pour effectuer la caractérisation on va utiliser la diffraction des rayons X sur poudres puis on va effectuer une analyse qualitative et quantitative pour chaque concentration de glycine dans la solution à des températures de 70 °C et de 90 °C ainsi que son effet sur la taille des cristallites.

### III.2 Synthèses

Pour la synthèse des particules de  $CaCO_3$  par précipitation on va utiliser les carbonates de sodium de formule chimique  $Na_2CO_3$  de masse molaire de  $M = 105.99g/mol$  et des dihydrates de chlorure de sodium de formule  $CaCl_2 * 2H_2O$  avec une masse molaire de  $M = 147.01g/mol$  comme précurseurs. Le solvant qu'on va utiliser sera l'eau distillée, les réactions de dissolution des précurseurs seront :



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



On commence par préparer les solutions précurseurs où on prépare 400ml de carbonates de sodium ( $Na_2CO_3$ ) à une concentration de 0.4M et une autre solution de chlorure de calcium ( $CaCl_2$ ) à 0.1M. On prend un volume de 50ml de chaque solution, on les chauffe jusqu'à atteindre une température de 70 °C et on les mélange ensemble et on les agite pendant 2min tout en gardant la température fixe à 70 °C sans ajouter d'additif. On refait la réaction mais cette fois la température sera à 90 °C sans additif.

Les deux expériences sont répétées mais cette fois avec ajout de l'additif qui est la glycine à des concentrations de 0.1M et 0.2M pour chacune des température précédentes.

La glycine a été introduite dans la réaction à travers la solution de  $CaCl_2$  où on a pris un volume de 100ml et ajouté de la glycine à 0.1M et un autre 100ml où on a ajouté la glycine à une concentration de 0.2M.

D'autre part, on prépare une solution de chlorure de calcium à 3M et une solution de carbonates de sodium à 1M. On prend 16ml de solution de 3M de  $CaCl_2$  et un volume de 150ml de solution 1M de  $Na_2CO_3$  et on les mélange à température ambiante pendant 15min. On refait la même expérience, mais cette fois on introduit la glycine une première à 0.1M et puis une deuxième fois à 0.2M dans les 16ml de solution de  $CaCl_2$ . La synthèse est réalisée à une température de 33.3 °C.

Les particules synthétisées sont filtrées et bien lavées à l'eau distillée et à l'acétone. Les échantillons sont séchés dans une étuve à une température de 75 °C pendant 24 heures pour se débarrasser de toute trace d'humidité.

### III.3 Caractérisation

Les spectres de diffraction X sont obtenus en utilisant un diffractomètre *Miniflex BENCH-TOP* de l'entreprise japonaise Rigaku à température ambiante. Cet appareil (Figure III.1) possède un monochromateur en graphite qui aide à éliminer la fluorescence X. Le détecteur dans

cet appareil est un semiconducteur à 0D qui a la capacité de diminuer le bruit de fond. Il opère en géométrie Bragg-Brentano et la longueur d'onde utilisée est la  $\lambda_{Cu\alpha} = 1.540\ 560\ \text{Å}$  du cuivre.



Figure III.1 – Diffractomètre Miniflex Rigaku.

Les diffractogrammes ont été analysés en utilisant le logiciel open source MAUD<sup>1</sup> qui utilise la méthode Rietveld pour calculer les paramètres de maille et les tailles des cristallites. Le fond continu mesuré est simulé avec un polynôme.

## III.4 Résultats

Dans ce travail, nous allons étudier l'effet de la glycine, à des différentes concentrations, sur la précipitation des carbonates de calcium à différentes températures en utilisant la diffraction des rayons X. L'analyse des spectres nous permet de voir l'effet de cette molécule sur les proportions des phases et sur la taille des cristallites obtenues.

---

1. Material Analysing Using Diffraction

# **Effet sur le procédé de synthèse de l'aragonite.**

## III.5 Échantillons à 70 °C

### III.5.1 Sans additif

L'affinement par la méthode Rietveld sur le diffractogramme X avec le logiciel MAUD a donné des facteurs de reliabilité raisonnables par rapport à la durée de mesure lors de la diffraction des rayons X qui est aux alentours de 12min. La Figure III.2 représente les spectres de DRX mesurés en points noirs, elle présente aussi le profil simulé par MAUD pour des particules de carbonates de calcium synthétisées sans présence de la glycine.

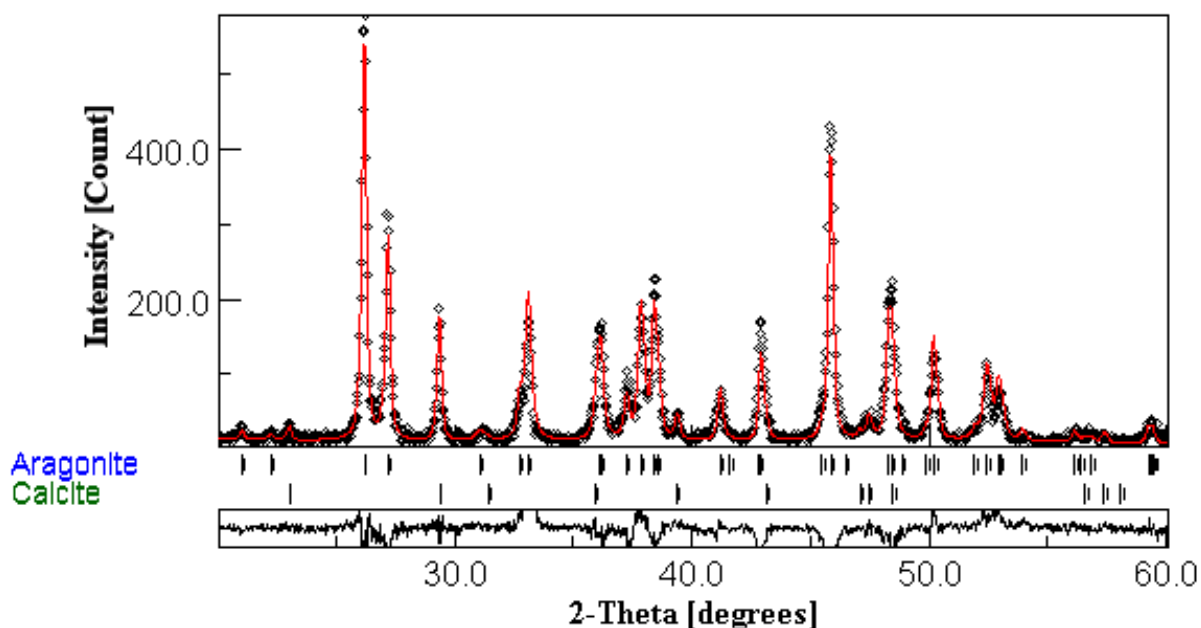


Figure III.2 – Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans additif à 70 °C

L'analyse quantitative sur MAUD a révélé la présence de 2 phases de carbonates de calcium dans l'échantillon ; de l'aragonite avec une proportion volumique de 90.14% et de la calcite avec proportion volumique de 9.86%. On remarque que la phase aragonite est largement majoritaire et c'est logique puisque le procédé adopté est bien celui de la synthèse de la phase aragonite par précipitation.

La taille des cristallites de calcite varie entre 783 et 933 Å et sont de forme sphérique (Anisotropie 3D).

Quant aux particules d'aragonite, elles prennent la forme indiquée dans la Figure III.3, c'est-à-dire que les dimensions varient selon la direction cristalline suivant laquelle on effectue la mesure de longueur. Les dimensions moyennes obtenues sur MAUD des particules d'aragonite selon les directions cristallographiques sont comme suit : 401 Å suivant la direction [200], 642 Å suivant [020], 618 Å suivant [002].

La Figure III.3 illustre la morphologie à 3D des particules d'aragonite obtenue sur MAUD.

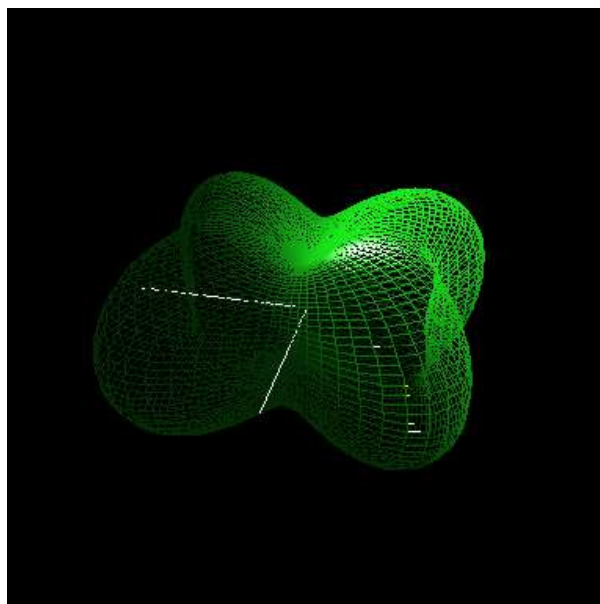


Figure III.3 – Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD sans additif à 70 °C

#### III.5.2 Avec additif

L'additif qui est la glycine a été introduite dans la solution de chlorure de calcium  $CaCl_2$  avec une concentration de 0.1M puis avec une concentration de 0.2M dans la réaction de synthèse des particules de  $CaCO_3$

Pour le cas de l'additif à 0.1M, la Figure III.4 représente le diffractogramme X affiné sur MAUD par la méthode Rietveld. L'analyse quantitative a montré la présence des mêmes phases que celles lors de la synthèse sans additif, on retrouve de l'aragonite avec une proportion volumique de 97.47% et de la calcite à 2.53%. La taille des cristallites de calcite varie entre 694 et 1304 Å et sont simulés par un modèle isotropique.



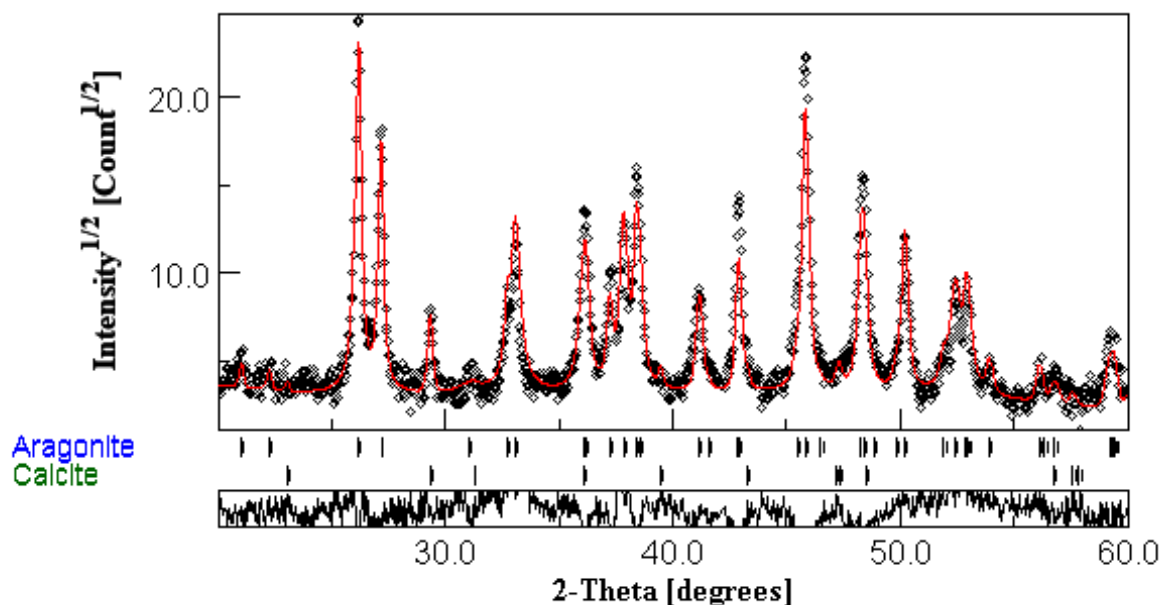


Figure III.4 – diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 70 °C avec glycine à 0.1M

Pour les particules d'aragonite, la taille varie en fonction de la direction spatiale de mesure et ont une morphologie assez asymétrique. Elle sera présentée dans le tableau III.1 en fonction de quelques directions cristallines :

Tableau III.1 – Dimensions de la particule aragonite à 0.1M de glycine 70 °C

[hkl]	Multiplicité	Dimensions(Å)
[011]	4	701.67
[110]	4	1104.53
[020]	2	903.423
[002]	2	76.615
[200]	2	994.44

Pour plus de précision puisqu'on n'a pris que quelques directions dans le tableau précédent, la morphologie de ces particules obtenue par affinement sur MAUD est illustrée dans la Figure III.5 ci-dessous :

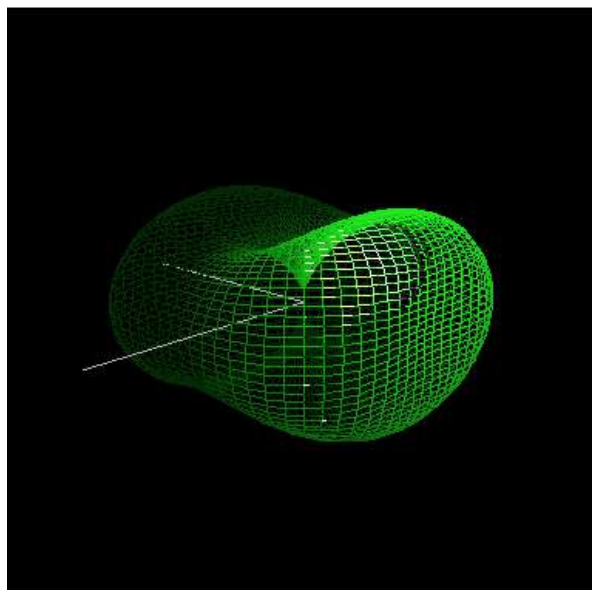


Figure III.5 – Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD à 70 °C avec 0.1M de glycine

Pour le cas où on a utilisé l'additif à une concentration de 0.2M, le diffractogramme mesuré et celui calculé sur MAUD sont représentés dans la Figure III.6 suivante :

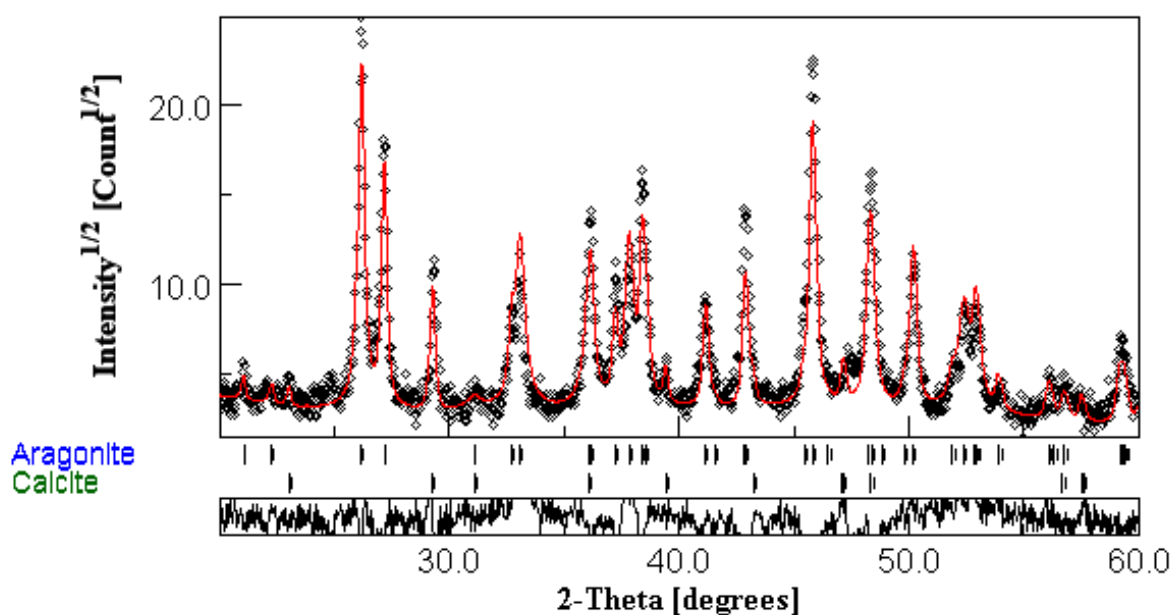


Figure III.6 – Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 70 °C avec glycine à 0.2M

L'analyse quantitative effectuée sur MAUD a montré une augmentation de la fraction volumique de l'aragonite avec une proportion volumique de 94.59%, quant à la calcite elle représente seulement 5.41%. La taille des grains de calcite varie entre 773 et 1226 Å et sont de

forme sphérique isotropique qui s'approche de la forme cubique caractéristique des particules de calcite(Figure I.6.(b)).

Les dimensions des grains d'aragonite qui sont anisotropes seront données selon quelques directions spatiales dans le tableau III.2 suivante :

Tableau III.2 – Dimensions de la particule aragonite à 0.2M de glycine 70 °C

[hkl]	Multiplicité	Dimensions(Å)
[011]	4	711.24
[110]	4	1234.03
[020]	2	991.12
[002]	2	83.46
[200]	2	1080.67

La morphologie des particules d'aragonite obtenue par affinement de la microstructure sur MAUD sera illustrée dans la Figure III.6 en utilisant un modèle anisotrope :

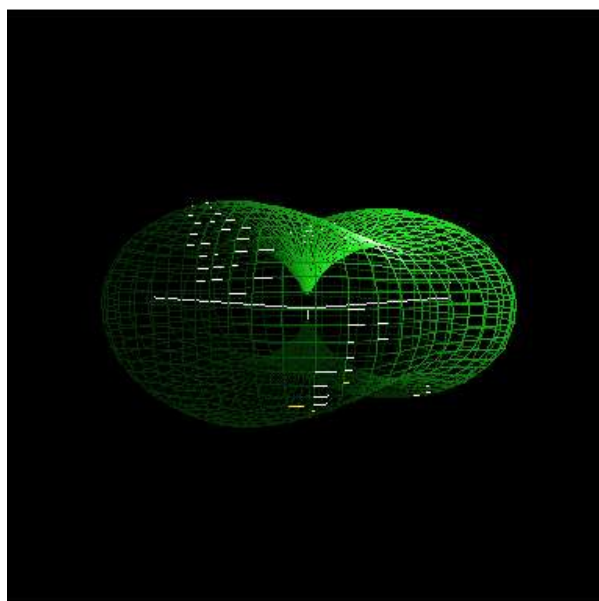


Figure III.7 – Morphologie de la particule d'aragonite obtenue sur MAUD à 70 °C avec 0.2M de glycine.

Le tableau III.3 est un résumé des résultats obtenus à 70 °C, il présente les paramètres de maille des phases formées avec leurs proportions ainsi que la taille moyenne des cristallites de calcite qui sont sous forme de cubes contrairement aux particules d'aragonite qui suivent un modèle anisotrope et donc on ne peut parler de taille moyenne.

Tableau III.3 – Tableau récapitulatif des résultats à 70 °C.

Additif	Phase(%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)	sigma $R_b$ (%) $R_{exp}$ (%)
0M	Aragonite(90.14%)	4.961	7.97(1)	5.747(4)	/	1.3506813
	Calcite (9.86(0.32)%)	4.99(1)	$a = b$	17.04(6)	858(75)	16.7475 15.818095
0.1M	Aragonite(97.47(7)%)	4.962(1)	7.97(1)	5.75(2)	/	1.7367357
	Calcite (2.53(0)%)	4.97(4)	$a = b$	17.1(2)	999(304)	22.068718 15.856562
0.2M	Aragonite (94.59(5)%)	4.964(1)	7.97(4)	5.75(2)	/	1.8975179
	Calcite (5.41%)	4.97(3)	$a = b$	17.2(2)	999(226)	24.583221 15.983435

Les données dans la dernière colonne de droite présentent les facteurs de qualité de l'affinement par méthode Rietveld réalisé sous MAUD, ils sont acceptables vu la courte durée de mesure de la diffraction des rayons X sur l'échantillon.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  pour la phase aragonite suivent une évolution monotone en fonction de la concentration de l'additif; ils augmentent en montant en concentration. Pour la calcite, c'est seulement le paramètre  $c$  qui subit cette évolution. Pour ce qui est des proportions de phases, le pourcentage d'aragonite a été optimisé avec la concentration 0.1M d'additif. La Figure III.8 représente l'histogramme de variation des proportions de phases en fonction des concentrations.

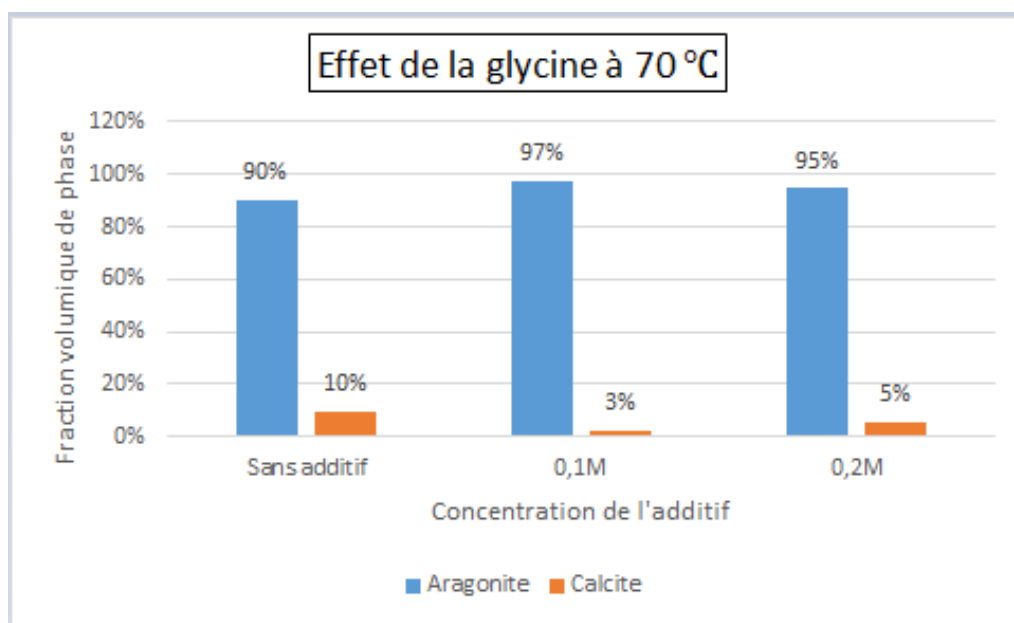


Figure III.8 – Évolution des proportions de phase en fonction de la concentration d'additif à 70 °C.

## III.6 Échantillons à 90 °C

### III.6.1 Sans additif

On adopte le même procédé expérimental que pour le précédent sans additif en changeant juste la température à 90 °C. Après avoir effectué la DRX sur l'échantillon, les diffractogrammes obtenus (Figure III.9) sont simulés avec MAUD en effectuant une analyse quantitative et en affinant les paramètres de maille. L'analyse nous a donné l'existence de 02 phases ; de la calcite avec une proportion volumique de 24.21% et de l'aragonite avec une proportion de 75.97%.

Les grains de la phase calcite sont de taille moyenne de 1196 Å, et pour les cristallites d'aragonite elle est de 1274 Å. La morphologie des grains des deux phases est considéré isotrope (forme sphérique).

On voit bien que l'augmentation en température comparé au cas sans additif à 70 °C que la proportion en aragonite formé a diminué laissant place à davantage de calcite qui est plus stable, de plus que la taille des particules des deux phases a légèrement augmenté. Notons aussi que la phase vaterite est absente.

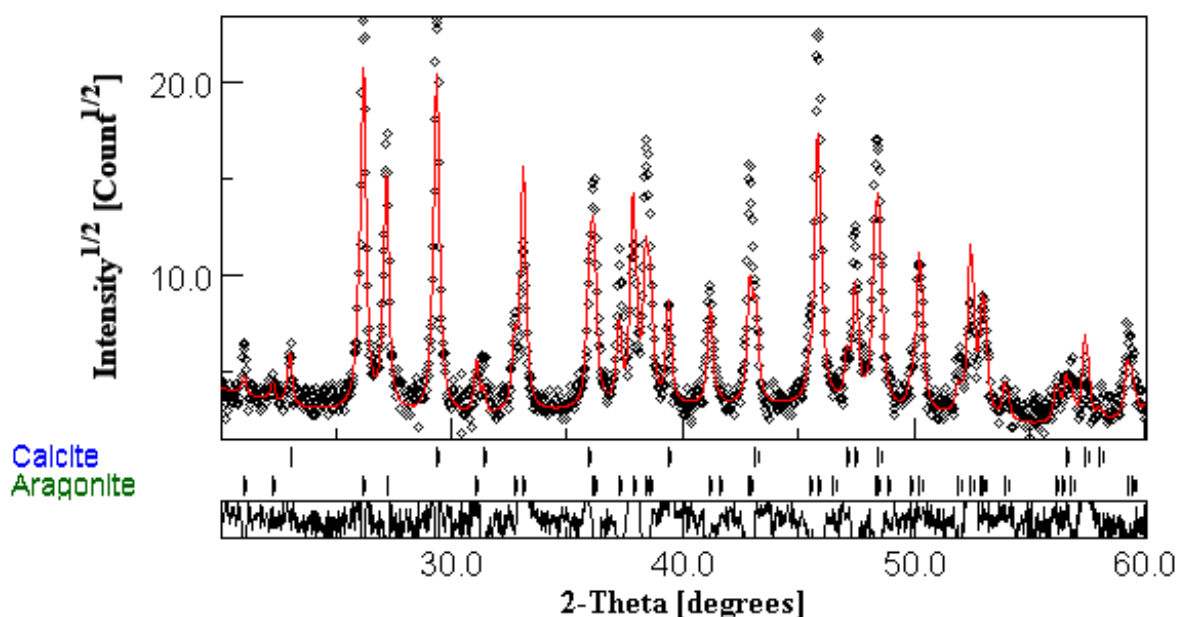


Figure III.9 – Diffractogramme X après simulation MAUD de l'échantillon sans additif à 90 °C.

### III.6.2 Avec additif

La glycine a été introduite avec une concentration de 0.1M puis à 0.2M. Pour le cas de la concentration à 0.1M, le diffractogramme X et le profil calculé sur MAUD sont représentés

dans la Figure III.10. Les proportions volumiques obtenues de calcite et d'aragonite après analyse quantitative sont 14.80% et 85.20% respectivement. La taille moyenne des cristallites de calcite est de 1998.44 Å quant aux particules d'aragonite elle est de 1518 Å. La différence entre les spectres mesurés et calculés numériquement en utilisant un polynôme d'ordre 6 est assez plate comme nous le montre la Figure III.10 :

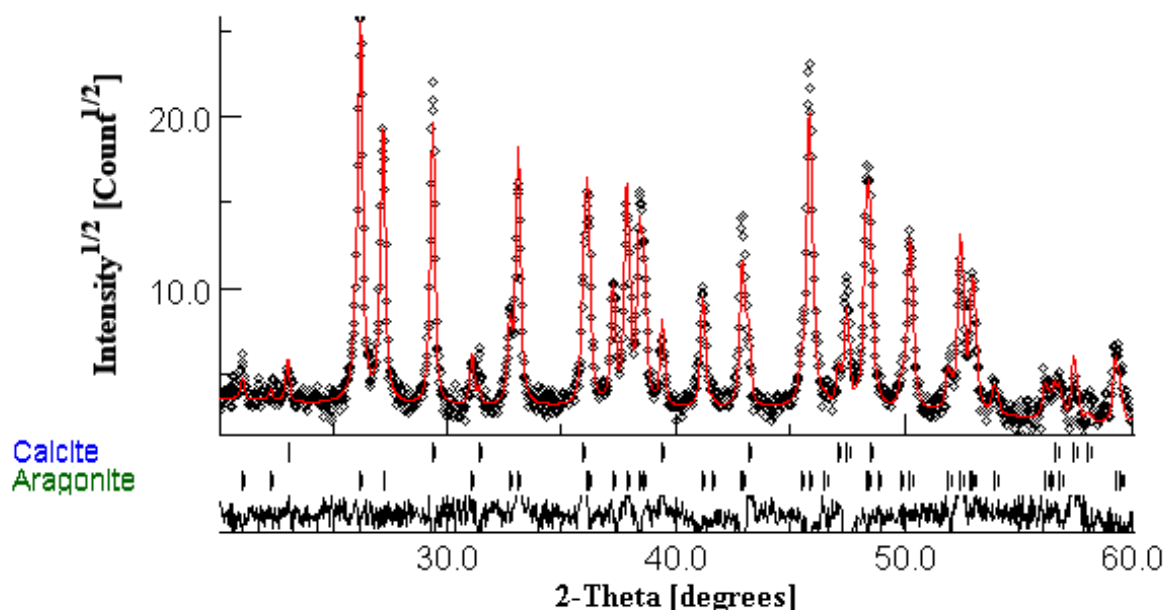


Figure III.10 – Diffractogramme après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 90 °C avec glycine à 0.1M.

On remarque que l'introduction de la glycine comme additif à 0.1M a eu pour effet de diminuer la proportion volumique de phase calcite favorisant ainsi la formation de particules d'aragonite et augmentant leur taille contrairement à la taille des particules de calcite qui est restée presque la même.

En introduisant la glycine avec une concentration de 0.2M, le diffractogramme X (Figure III.11) après analyse quantitative a donné des proportions volumiques de phases de 97.66% pour l'aragonite et de 2.34% pour la calcite avec des facteurs de reliabilité MAUD relativement bas. Les grains d'aragonite sont de taille moyenne de 1076 Å et ceux de la phase calcite sont de taille moyenne de 1000 Å.

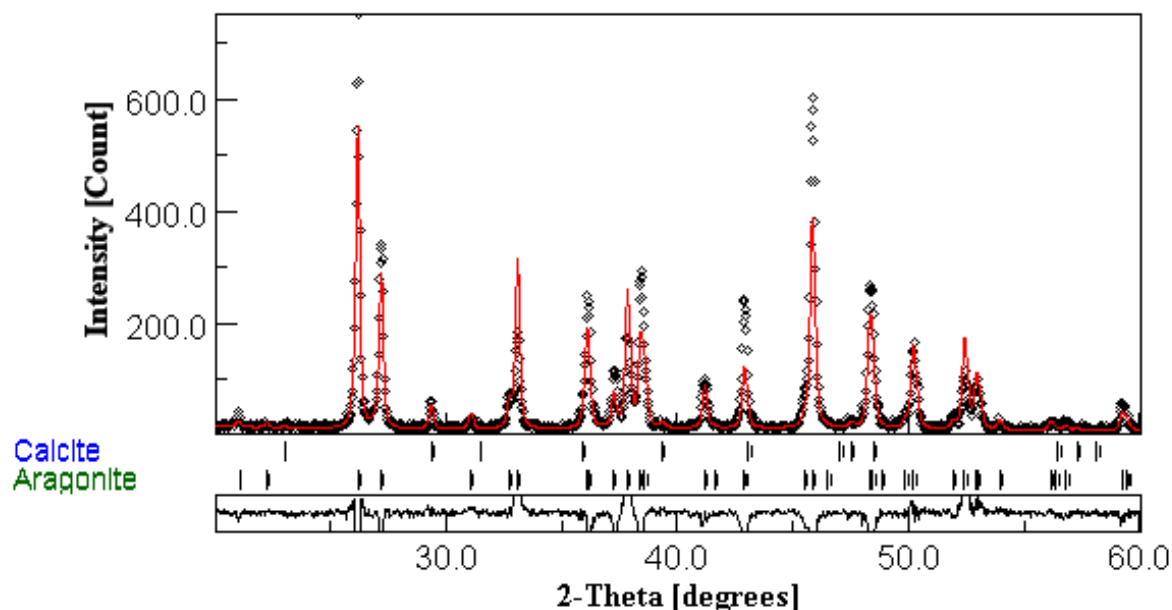


Figure III.11 – Diffractogramme après analyse quantitative MAUD de l'échantillon à 90 °C avec glycine à 0.2M.

En augmentant la concentration de la glycine partant de 0 on a observé une évolution des proportions volumiques de phases de l'aragonite et une diminution considérable de la proportion volumique de la calcite. Pour la taille en passant de 0.1M à 0.2M elle a diminué d'environ 50% pour la calcite et d'environ 25% pour l'aragonite et on peut expliquer cela par le fait que les molécules de l'additif se soient agrippées sur les particules en formation empêchant ainsi leurs croissances.

Le tableau III.4 présente l'ensemble des résultats obtenus à la température de 90 °C. La proportion de phase d'aragonite a atteint son maximum pour la concentration 0.2M ,quant à la taille de ces particules, elle diminue avec l'augmentation de la concentration(Figure III.12) ce qui peut être expliqué par le fait que les molécules organiques utilisées s'accrochent sur la particule et l'empêche de croître davantage.

Tableau III.4 – Récapitulatif Tableau récapitulatif des résultats obtenus à 90 °C.

Additif	Phase(%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)	sigma $R_b$ (%) $R_{exp}$ (%)
0M	Aragonite(75.79%)	4.96(1)	7.96(1)	5.74(1)	1274(72)	2.0477176
	Calcite (24(0.75)%)	4.98(1)	$a = b$	17.07(6)	1196(129)	27.020079 16.019192
0.1M	Aragonite(85.20%)	4.961(1)	7.967(1)	5.745(1)	1518(51)	1.3882581
	Calcite (14(0.38)%)	4.987(1)	$a = b$	17.07(3)	1998(238)	16.688217 15.693358
0.2M	Aragonite (97(2)%)	4.962(1)	7.96(1)	5.748(1)	1076(42)	1.905314
	Calcite (2.34%)	4.97(7)	$a = b$	17.15(3)	1000(663)	25.204235 15.984937

Ainsi plus la concentration augmente plus il y a de particules et plus l'arrêt de croissance se produit plus tôt. Le changement dans les paramètres de maille pour l'aragonite est très faible et n'est observé que dans le troisième chiffre après la virgule.

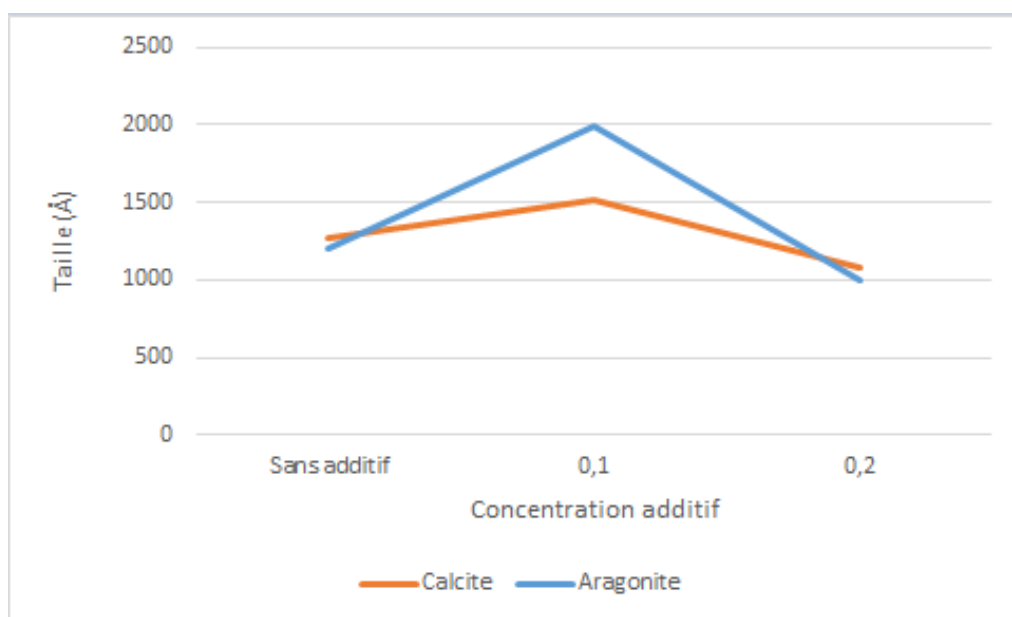


Figure III.12 – Taille des cristallites aragonite et calcite en fonction de la concentration additif à 90 °C .

Pour ce qui est de la calcite, la proportion volumique de phase est inversement proportionnelle à la concentration de l'additif et c'est le même cas pour les paramètres de maille, ce qui veut dire que l'incorporation de l'additif a eu pour effet de compresser la maille de calcite dont la taille des particules n'évolue pas de façon monotone en fonction de la concentration de la glycine. L'histogramme dans le Figure III.13 représente l'évolution des proportions de phases en fonction de la concentration de l'additif.



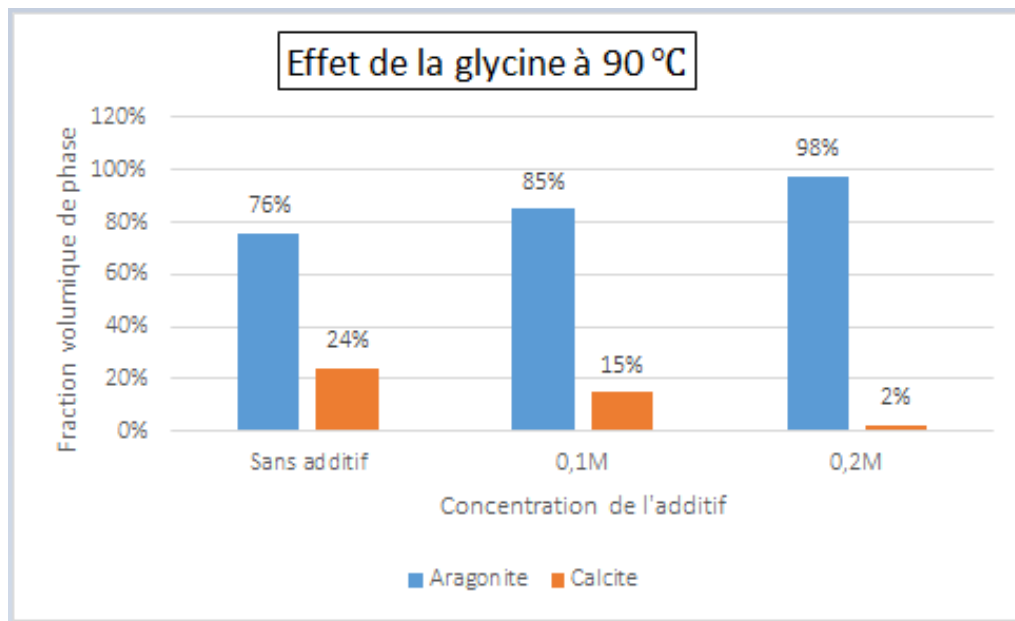


Figure III.13 – Évolution des proportions de phases en fonction de la concentration d'additif à 90 °C.

**Effet sur le procédé de synthèse de la  
vatérite.**

## III.7 Échantillons à 33.3 °C

### III.7.1 Sans additif

L'affinement par la méthode Rietveld sous MAUD a donné une différence entre le profil mesuré et celui calculée assez lisse (Figure III.14). L'analyse quantitative a montré que la vaterite est largement majoritaire avec une proportion de phase de 97.41% contre 2.59% de calcite dont la taille moyenne est de 1112.06 Å.

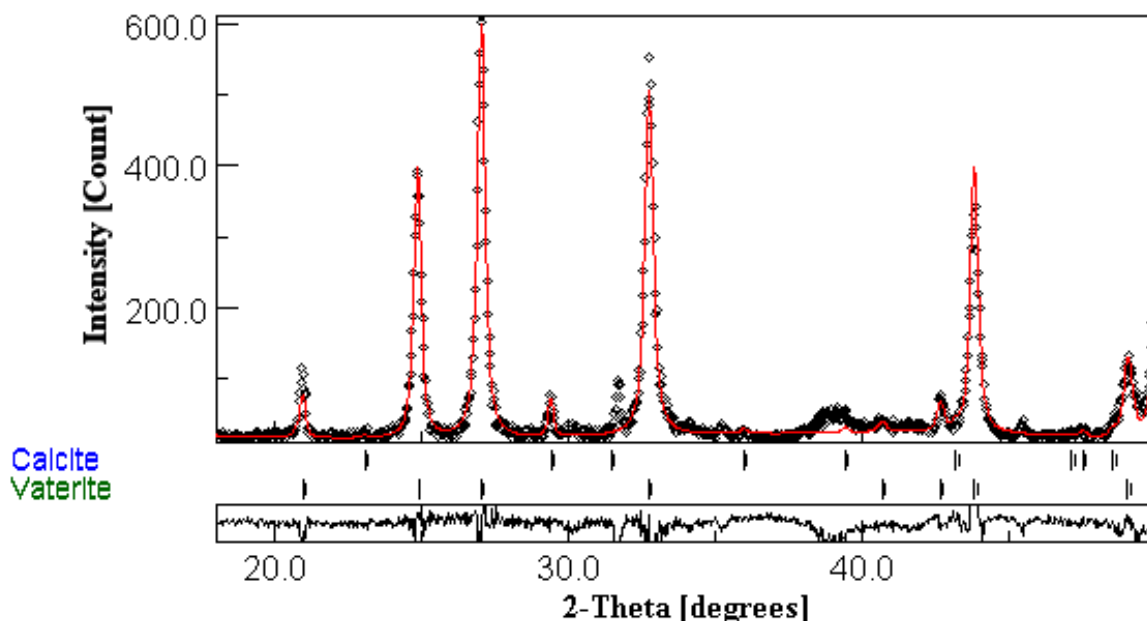


Figure III.14 – Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon sans additif à 33.3 °C.

La taille moyenne des particules de vaterite ne peut pas être donnée car elles sont simulées par un modèle anisotrope c'est pour ça qu'on va donner les dimensions selon quelques directions cristallines (tableau III.5) pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de leur taille.

Tableau III.5 – Dimensions de la particule vaterite sans additif 33.3 °C.

[hkl]	Multiplicité	Dimensions(Å)
[002]	2	694.45
[100]	6	542.86
[101]	12	471.09
[102]	12	426.74
[103]	12	461.78

La Figure III.15 représente la morphologie des particules de vaterite synthétisées sans additif et va mieux nous renseigner sur la forme moyenne des cristallites de vaterite :

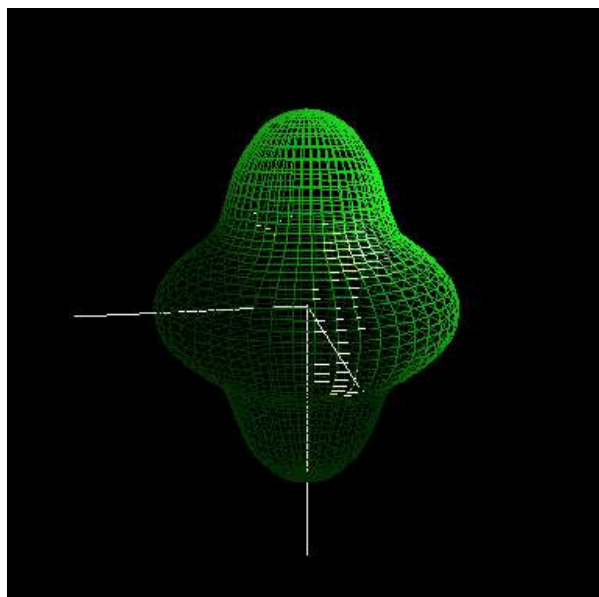


Figure III.15 – Morphologie particule de vaterite obtenue sur MAUD sans additif à 33.3 °C.

### III.7.2 Avec additif

L'affinement par méthode Rietveld sur MAUD du spectre DRX obtenu à partir de l'échantillon à 0.1M de glycine est présenté dans la Figure III.16. Le profil simulé relie bien entre les points des données du spectre mesuré par DRX malgré le temps de mesure assez court qui est de 12min.

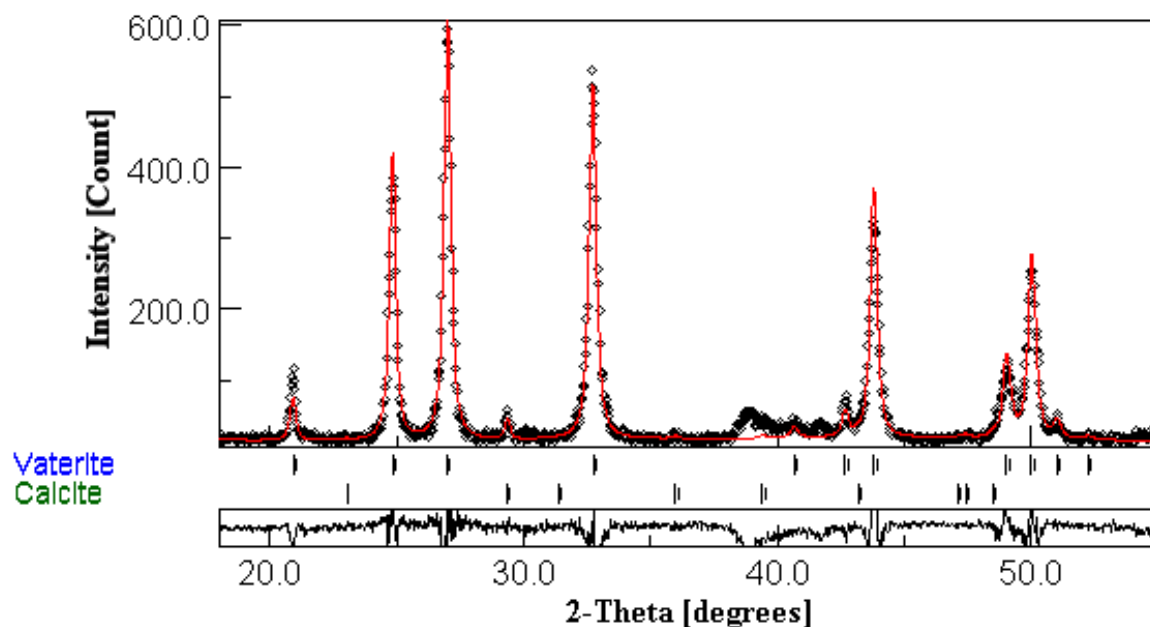


Figure III.16 – Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 0.1M d'additif à 33.3 °C.

L'analyse quantitative sous MAUD a montré une augmentation de la proportion volumique de la vatérite dans l'échantillon biphasé ; la calcite est présente seulement à 1.58%, alors on peut considérer que c'est de la vatérite pure en raison de sa proportion énorme qui est à 98.42%. On voit bien que l'addition de glycine à cette concentration a beaucoup amélioré le pourcentage de vatérite qui est pourtant la phase de carbonates de calcium la plus instable d'un point de vue thermodynamique. La diminution de proportion de la phase calcite est accompagnée d'une diminution de la taille moyenne de ces particules par rapport au cas sans additif. La taille moyenne des cristallites de calcite est aux alentours de 845 Å.

La morphologie des particules de vatérite obtenue sur MAUD (Figure III.17(a)) montre une forme anisotrope plus compacte que pour le cas sans additif qui tend à avoir une forme de bâtonnet cylindrique.

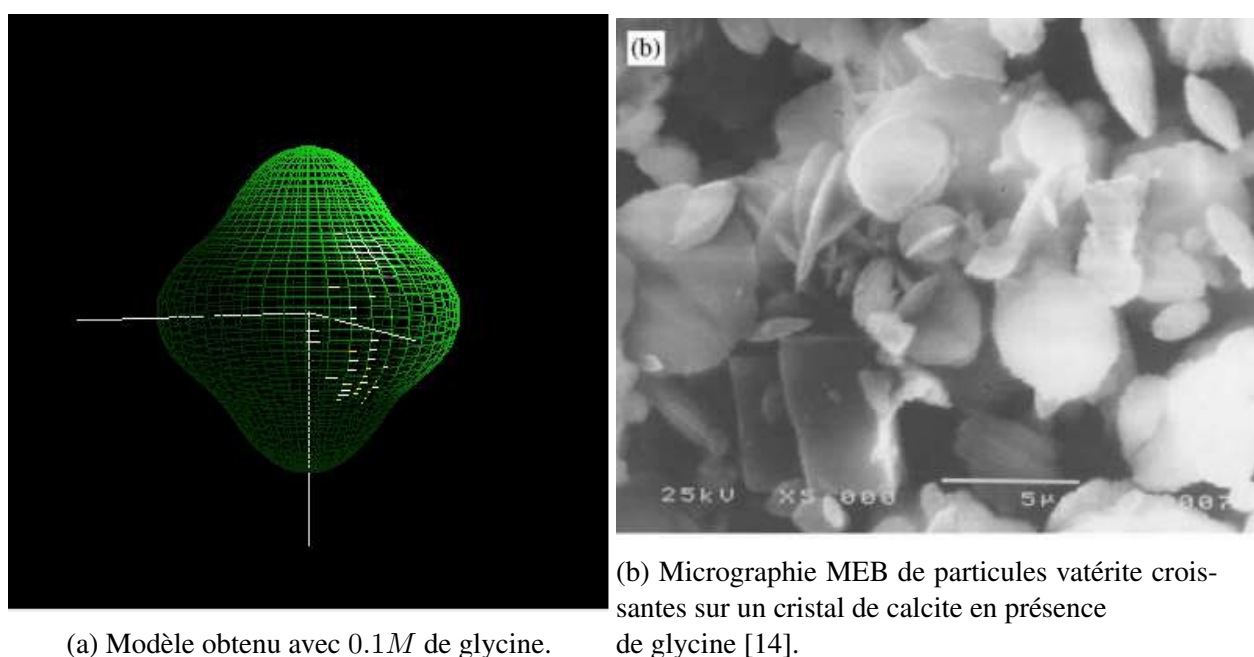


Figure III.17 – Morphologie particule de vatérite.

Il est facile de remarquer un effet d'aplatissement suivant l'axe  $c$  dû à la présence de la molécule organique. Dans le tableau III.6 on va donner les dimensions de cette particule suivant les mêmes directions que pour le cas sans additifs pour pouvoir observer l'effet de taille de la glycine à concentration 0.1M.

Tableau III.6 – Dimensions de la particule vatérite avec 0.1M d'additif.

[hkl]	Multiplicité	Dimensions(Å)
[002]	2	561.67
[100]	6	511.21
[101]	12	463.67
[102]	12	427.84
[103]	12	440.72

On peut voir facilement que la différence entre les dimensions selon les directions cristallo-graphiques a diminué comparé au cas sans additif et c'est logique vue la forme obtenue qui est assez proche de la forme sphérique. On peut poser l'hypothèse qu'en augmentant la concentra-tion de la glycine on obtiendra des particules de vaterite de forme sphérique en se basant sur la métamorphose de ces particules du cas sans additif au cas à 0.1M d'additif.

En effectuant un affinement par la méthode Rietveld sur MAUD on a obtenu une différence très faible entre le point de données mesurées lors de la diffraction des rayons X et le spectre simulé (Figure III.18) avec des facteurs de reliabilité optimaux et on peut voir ça dans la courbe de différence qui est très table.

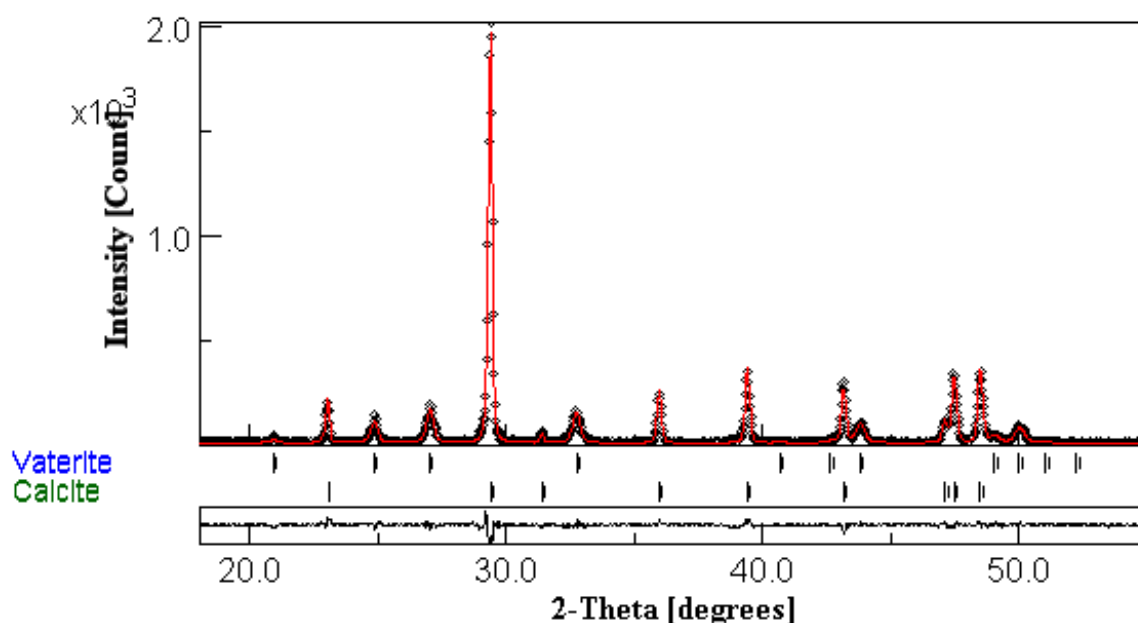


Figure III.18 – Diffractogramme X après analyse quantitative MAUD de l'échantillon avec 0.2M d'additif à 33.3 °C.

Pour une concentration de 0.2M de glycine, l'analyse quantitative montre que les propor-tions volumiques sont en faveur de la calcite car cette fois c'est la calcite qui est devenue majoritaire dans le mélange avec 74.37% avec une augmentation en taille de plus du double de sa taille que dans les cas sans additif et avec 0.1M d'additif et c'est assez prévisible vu l'énorme croissance en pourcentage de cette phase, la diminution de la proportion de vaterite qui est passée à 25.53% sans changement notable sur la taille moyenne de ses particule. Néan-moins, notre hypothèse énoncée plus haut sur la morphologie a été vérifiée car cette fois les particules de vaterite cette fois sont sphériques.

Tableau III.7 – Récapitulatif Tableau récapitulatif des résultats obtenus à 33.3 °C.

Additif	Phase(%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Taille(Å)	sigma $R_b$ (%) $R_{exp}$ (%)
0M	vatérite(97(7)%) Calcite (2.59%)	4.132(1) 4.988(1)	$a = b$ $a = b$	8.47(1) 17.09(6)	/ 1112(325)	1.4618105 14.57474 14.236914
0.1M	vatérite(98.42(14)%) Calcite (1.58%)	4.132(1) 4.988	$a = b$ $a = b$	8.47(3) 17.101	/ 845(366)	1.4255757 15.0589 14.7473545
0.2M	vatérite (25.53(0.36)%) Calcite (74.73%)	4.128(5) 4.988(1)	$a = b$ $a = b$	8.46(1) 17.07(1)	571(137) 2642(86)	1.0165707 10.446616 14.981239

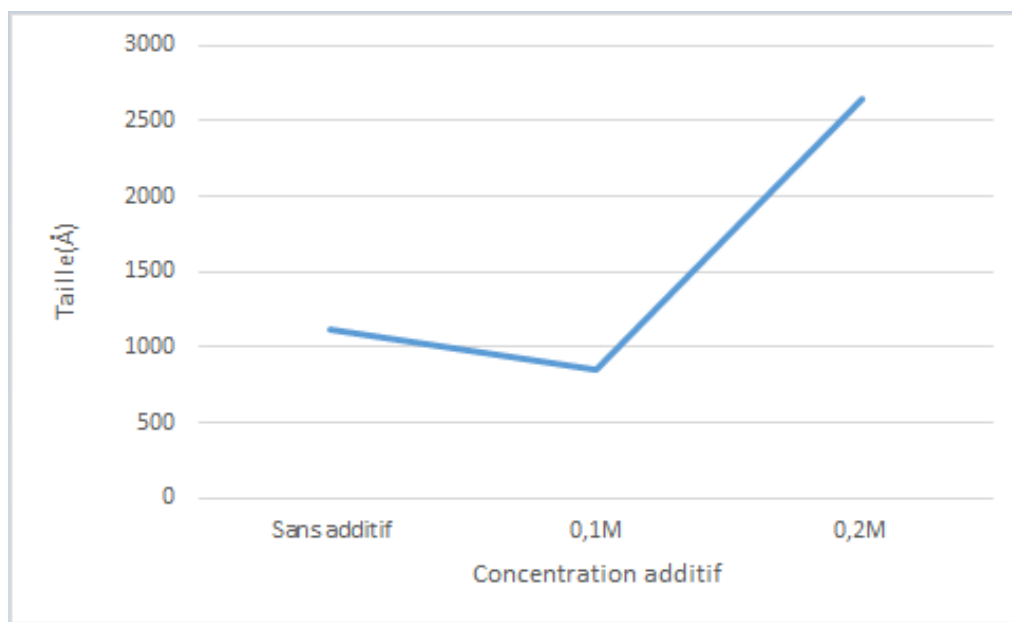


Figure III.19 – Évolution de la taille des particules de calcite en fonction de la concentration d'additif à 33.3 °C .

On voit que la proportion de phase de la vatérite est meilleure à la concentration 0.1M. Pour la concentration 0.2M c'est la calcite qui est devenue majoritaire avec une augmentation importante de la taille de ses particules qui est d'environ 250%. La diminution du pourcentage de calcite à 0.1M d'additif a été suivi par la diminution de sa taille d'environ 30%. Les facteurs de qualité de l'affinement sont optimaux dans cette partie. L'effet de la glycine sur les proportions volumiques de phases sera représenté dans la Figure III.20 ci-dessous :

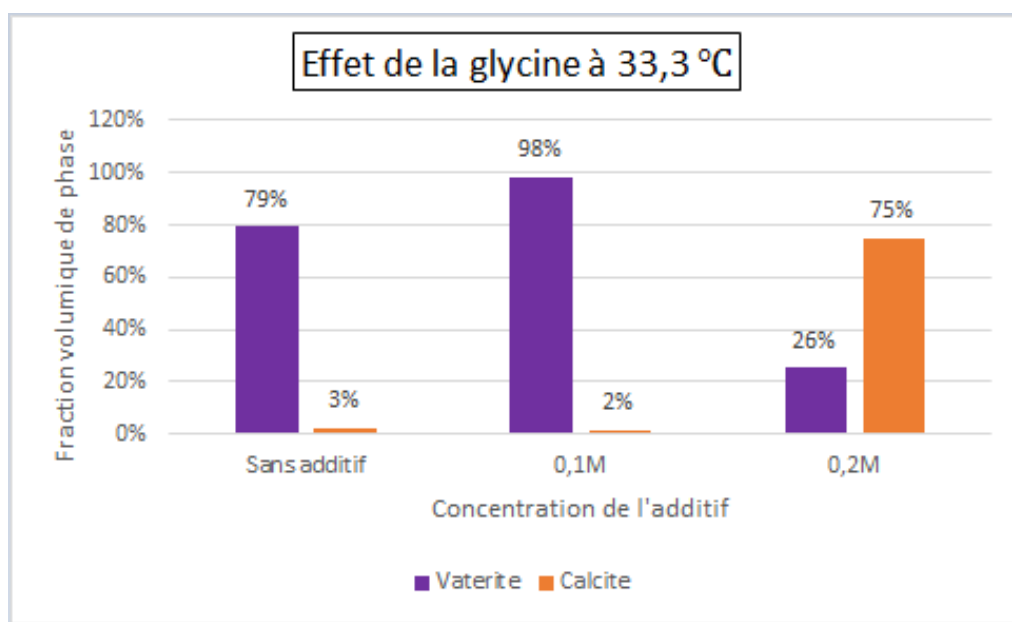


Figure III.20 – Évolution des proportions de phases en fonction de la concentration d'additif.

## III.8 Discussions

Comme cité précédemment, les protéines sont très utilisées par les organismes lors de la biominéralisation des carbonates de calcium ce qui a expliqué l'utilisation des acides aminés dans les synthèses de cristaux de  $CaCO_3$  *in vitro*. Plusieurs études ont été menées dans cette optique qui montrent qu'il y a eu des effets intéressants sur les propriétés structurales des particules synthétisées, mais l'interprétation des résultats obtenus par rapport à l'effet des additifs sur la cristallisation reste très compliquée.

### III.8.1 Effet sur le procédé aragonite

L'introduction de la glycine à 70 °C a amélioré la proportion volumique de la phase aragonite dans le mélange synthétisé qui est à 97.47% à 0.1M ce qui s'explique par le fait que cette molécule stabilise l'aragonite au détriment de la calcite sans effet important sur sa taille des cristallites.

L'effet de favoritisation est d'autant plus apparent et plus régulier à 90 °C où la proportion volumique de phase de l'aragonite a atteint son maximum de 98.66% à 0.2M. La glycine a presque éliminé la calcite du mélange biphasé avec une diminution sur la taille de ses particules.



#### III.8.2 Effet sur le procédé vatérite

L'effet observé de la glycine sur le procédé de synthèse de la vatérite à travers les proportions de phases a été moins régulier; à  $0.1M$  la fraction volumique de la phase vatérite a atteint son maximum qui est 98.42%, on peut expliquer cela par le fait que la glycine ait diminué l'énergie d'activation de la vatérite ce qui a facilité sa formation [33].

L'effet de la glycine à  $0.2M$  a joué le rôle d'inhibiteur pour la phase vatérite où la calcite est devenue la phase majoritaire avec une proportion volumique de phase de 74.73% avec une augmentation assez importante dans la taille de ses particules d'environ 200% entre la concentration  $0.1M$  et  $0.2M$ .

**NB :** Il est à noter que dans le procédé vatérite la phase aragonite n'est pas apparue malgré le fait que la glycine favorisât sa formation.

### III.9 Conclusion

Dans le présent travail l'effet de la glycine à différentes concentrations et différentes températures sur les propriétés structurales et morphologies des particules de carbonates de calcium synthétisé par précipitation. L'étude a montré que la glycine a affecté l'équilibre chimique entre les polymorphes de carbonates de calcium en améliorant le rendement des procédés de synthèse de vatérite et d'aragonite avec des concentrations bien définies. Cette molécule peut aussi affecter les paramètres de maille et la taille des particules synthétisées en fonction de la concentration avec laquelle elle a été introduite comme additif, ajoutons à cela l'effet de la température.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la glycine sur la formation des polymorphes de carbonates de calcium par précipitation. Les proportions volumiques et les tailles des cristallites ont été obtenues par analyse quantitative par la méthode Rietveld sur MAUD avec affinement anisotrope des tailles de particules. Une visualisation des morphologies à 3D des cristallites nous permet de voir l'effet des macromolécules de glycine.

Sans glycine à haute température, la formation de l'aragonite est plus favorisée alors que la phase vaterite est plutôt favorisée à température ambiante. Avec la présence de la molécule organique à 70 °C la phase aragonite se stabilise avec une augmentation de sa fraction volumique dans le mélange biphasé calcite-aragonite avec une faible augmentation de taille pour les cristallites calcite. À 90 °C la glycine a favorisé la phase aragonite.

À 33.3 °C, la présence de l'additif a favorisé l'apparition de la phase vaterite avec un effet d'aplatissement sur la morphologie pour la première concentration ce qui est dû à la diminution de l'énergie d'activation des germes de vaterite. Puis l'augmentation de concentration, la glycine a un effet inhibiteur sur la formation de la vaterite en faveur de la calcite avec une augmentation importante en taille de ses cristallites.

Des analyses complémentaires comme le MEB apporteront plus d'information concernant l'effet des macromolécules de glycine sur la morphologie des particules obtenues et leur taille. Par ailleurs, la prise en considération des paramètres de synthèse (évolution du pH, agitation, solvant... etc.) permettra de contrôler mieux le processus de synthèse.

Enfin, la nature et malgré sa simplicité, sera toujours la principale source d'inspiration et le modèle qu'on devra suivre pour innover dans tout domaine technologique aussi complexe soit-il !.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Benjamin Marie. *Évolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaire des matrices coquillières du céphalopode nautiloïde Nautilus macromphalus et du bivalve paléohétérodonte Unio pictorum*. PhD thesis, 2008.
- [2] Heinz Adolf Lowenstam, Stephen Weiner, et al. *On biomineralization*. Oxford University Press on Demand, 1989.
- [3] Daria B Trushina, Tatiana V Bukreeva, Mikhail V Kovalchuk, and Maria N Antipina. *Caco3 vaterite microparticles for biomedical and personal care applications*. *Materials Science and Engineering : C*, 45 :644–658, 2014.
- [4] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [5] Bernard C Breton, Dennis McMullan, and Kenneth CA Smith. *Sir Charles Oatley and the scanning electron microscope*. Elsevier, 2004.
- [6] WC Nixon. The general principles of scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 261(837) :45–50, 1971.
- [7] Helmut Cölfen, M Fricke, SR Harry, H Imai, R Kniep, K Sato, SL Sewell, P Simon, D Volkmer, and DW Wright. *Biomineralization I : Crystallization and Self-Organization Process*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2007.
- [8] Ljerka Brečević and Damir Kralj. On calcium carbonates : from fundamental research to application. *Croatica Chemica Acta*, 80(3-4) :467–484, 2007.
- [9] Sébastien Teychené. *Maîtrise du polymorphisme dans les procédés de cristallisation de produits d'intérêts pharmaceutiques : application à la cristallisation de l'Eflucimibe*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [10] Keshra Sangwal. *Nucleation and Crystal Growth : Metastability of Solutions and Melts*. John Wiley & Sons, 2018.
- [11] Laurent Lafferrere. *Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique*. PhD thesis, 2002.

- [12] Nesrine Gherras. *Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés*. PhD thesis, Saint-Etienne, EMSE, 2011.
- [13] Denis Mangin, Francois Puel, and Stephane Veessler. Polymorphism in processes of crystallization in solution : a practical review. *Organic Process Research & Development*, 13(6) :1241–1253, 2009.
- [14] F Manoli, J Kanakis, P Malkaj, and E Dalas. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate. *Journal of crystal growth*, 236(1-3) :363–370, 2002.
- [15] F Wolfgang Tegethoff Johannes Rohleder Evelyn et al. *Calcium carbonate : from the Cretaceous period into the 21st century*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [16] T Dupuis, J Ducloux, P Butel, and Daniel Nahon. Etude par spectrographie infrarouge d'un encroustement calcaire sous galet. mise en évidence et modelisation experimentale d'une suite minérale évolutive à partir de carbonate de calcium amorphe. *Clay minerals*, 19(4) :605–614, 1984.
- [17] Solène Tadier. *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [18] SP Dunuweera and RMG Rajapakse. Encapsulation of anticancer drug cisplatin in vaterite polymorph of calcium carbonate nanoparticles for targeted delivery and slow release. *Biomedical Physics & Engineering Express*, 4(1) :015017, 2017.
- [19] Masahiro Fujiwara, Kumi Shiokawa, Kenichi Morigaki, Yingchun Zhu, and Yoshiko Nakahara. Calcium carbonate microcapsules encapsulating biomacromolecules. *Chemical Engineering Journal*, 137(1) :14–22, 2008.
- [20] Woon Chin Peow, Shek Poi Ngian, and Mahmood Md Tahir. Engineering properties of bio-inspired cement mortar using seashell.
- [21] Hua Zhang, Xiaofei Zeng, Yongfeng Gao, Feng Shi, Pengyuan Zhang, and Jian-Feng Chen. A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(6) :3089–3094, 2011.
- [22] Yash Boyjoo, Vishnu K Pareek, and Jian Liu. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(35) :14270–14288, 2014.
- [23] René Guinebrière. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [24] Charles Kittel, Paul McEuen, Julie Dion, and Paul McEuen. *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Dunod, 2007.

- [25] Robert E Dinnebier, Andreas Leineweber, and John SO Evans. *Rietveld refinement : practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [26] William IF David, Kenneth Shankland, Ch Baerlocher, LB McCusker, et al. *Structure determination from powder diffraction data*, volume 13. Oxford University Press on Demand, 2002.
- [27] Georg Will. The rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data, 2006.
- [28] Jean-Pierre Eberhart. *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides : diffraction des rayons X, des électrons, des neutrons, microscopie électronique à transmission, à balayage, spectrométrie des rayons X, des électrons, des ions*. Doin, 1976.
- [29] Pierre Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres. 2011.
- [30] Salim Ouhenia and Daniel Chateigner. *Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO<sub>3</sub>*. PhD thesis, 2008.
- [31] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [32] David N Azulay and Liraz Chai. Calcium carbonate formation in the presence of biopolymeric additives. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (147) :e59638, 2019.
- [33] Wentao Hou and Qingling Feng. Morphology and formation mechanism of vaterite particles grown in glycine-containing aqueous solutions. *Materials Science and Engineering : C*, 26(4) :644–647, 2006.

## **Résumé**

Dans nos expériences, on a utilisé la glycine comme additif dans la précipitation de  $CaCO_3$ , les particules synthétisées ont été caractérisées par diffraction de rayons X. Comme l'ont montré les résultats, la glycine à faible concentration favorise l'apparition de la phase vaterite à température ambiante, avec effet d'aplatissement sur la forme des particules, mais à forte concentration elle joue le rôle d'inhibiteur pour la même phase. La molécule organique a eu un effet de stabilisateur sur le procédé aragonite.

## **Abstract**

In our experiments, glycine was used as an additive in the precipitation of  $CaCO_3$ , the synthesized particles were characterized by X-ray diffraction. As shown by the results, glycine at low concentration favors the appearance of the vaterite phase at ambient temperature, with a flattening effect on the shape of the particles, but at high concentration it acts as an inhibitor for the same phase. The organic molecule had a stabilizing effect on the aragonite process.