



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Sciences des matériaux et nono-composite

Thème

**Etude de l'effet de l'acide glutarique sur la biominéralisation de
carbonate de calcium CaCO_3**

Présentée par

M^{elle} CHIBA NADJETTE

Soutenu le: 02/07/2016

Devant le Jury composé de:

BELLABAS	Imad	MCA	Président
SOUICI	Abdelhafid	MCA	Examineur
OUHENIA	Salim	MCA	Rapporteur

Remerciements

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

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

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

Je voudrais faire maintenant une place toute particulière à mes parents et mon marie. Je profite en cette occasion pour exprimer mon attachement profond et ma très sincère reconnaissance à mes parents et mon marie qui m'ont soutenu. Enfin je saurais oublier mes sœurs Farida et Dalila et Narimane et mes frères Sofiane et Massi, mes amies sonia et wissem, et la doctorante Amer Lydia pour ces conseils et son aide précieuse.

C'est à mes parents et mon marie et mon future enfant que je dédie ce travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE1

Chapitre 1 : Généralités

1. La biominéralisation.....	3
2. Le carbonate de calcium.....	4
2.1 Les polymorphes de carbonate de calcium.....	4
2.1.1 Le polymorphisme.....	4
2.2. Procédés de synthèse.....	8
2.3 La biominéralisation du carbonate de calcium.....	9
2.3.1 Le cas des mollusques : la nacre.....	10
3. Conclusion.....	11

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

1. Introduction.....	13
2. Microscopie électronique à balayage	13
2.1 Principe de la méthode.....	13
2.2 Les électrons.....	14
2.2.1 Les électrons rétrodiffusés.....	14
2.2.2 Les électrons secondaires.....	14

2.2.3 Les rayons X.....	14
2.3 Description de l'appareil.....	14
3. Diffraction des rayons X.....	16
4. La diffraction des rayons X sur les poudres.....	16
4.1 Description du montage Bragg-Brentano	17
5. Origine des profils de raies de diffraction.....	18
5.1 Origine de $g(x)$	18
5.2 Origine de $f(x)$	19
6. La méthode de Rietveld.....	19
7. La modulation des paramètres :.....	21
7.1 Modélisation de la forme de raies.....	21
7.2 Modélisation du fond continu.....	22
7.3 Le facteur de structure.....	22
7.4 La correction du déplacement systématique des pics.....	22
7.5 Facteur de Lorentz polarisation.....	24
7.6 Modélisation de la microstructure.....	24
8. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement.....	25
9. L'analyse quantitative de phases par la méthode de Rietveld.....	25

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

1. Introduction.....	28
2. Synthèses.....	29
3. Caractérisation.....	30
4. Résultats et Discussion.....	31
4.1 Echantillon à $T= 25^{\circ}$	31

4.2 Echantillon à T= 50°.....	38
4.3 Echantillon à T= 80.....	44
4.4 Effet de la température	49
5. Discussion.....	50
6. Conclusion	51
CONCLUSION GENERALE.....	52

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

- Figure 1** : la structure de la calcite obtenue avec logiciel VESTA.....5
- Figure 2** : la structure de polymorphe de l'aragonite dessinée avec logiciel VESTA.....6
- Figure 3** : la structure de polymorphe de la vaterite obtenue avec logiciel VESTA.....7
- Figure 4**: la nacre d'*Haliotis* sp. A) Représentation schématique de l'empilement des tablettes de nacre (épaisseur 0.5 μm ; largeur 20 μm). B-C) Observations au MEB de l'arrangement des tablettes de nacre mature sur cassure fraîche de coquille, en vues intérieure et transversale, respectivement [2].....11

Chapitre 2

- Figure 1** : un schéma du microscope électronique à balayages.....15
- Figure 2** : Montage Bragg-Brentano.....17
- Figure 3** : (a) montage ($\theta - \theta$), (b) montage ($\theta - 2\theta$).....18

Chapitre 3

- Figure 1**: Le diffractomètre XRD Panalytical Empyrean avec une géométrie Bragg-Brentano..... 30
- Figure 2** : Microscope électronique à balayage MEB de type FEI Quanta 200.....31
- Figure 3** : image MEB des échantillons sans incorporation de l'acide glutarique à 25°C. (a) vue générale (b) vue agrandie. (c) boule de vaterite. (d) rhomboèdres de la calcite.....32
- Figure 4** : spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 25°C sans ajout d'additifs.....33

Figure 5: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 25°C. (a,b) avec ajout de 0,01g/l de l'EDTA. (c,d) avec ajout de 0,02g/l de l'EDTA.....	34
Figure 6: spectre observé, spectre calculé et courbe différence après analyse quantitative par la méthode de Rietveld d'un échantillon obtenu à 25°C avec 0,02g/l d'acide glutarique	35
Figure 7 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'acide glutarique sur les proportions de phases à 25°C.....	36
Figure 8 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 25°C.....	37
Figure 9 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vatérite à 25°C.....	37
Figure 10 : Image MEB des échantillons sans incorporation de l'acide glutarique à 50°C. (a) vue générale. (b) structure d'aragonite.....	38
Figure 11: spectres observé, calculé et courbes différence obtenus après l'analyse quantitative d'un échantillon synthétisé à 50°C sans ajout d'additif.....	39
Figure 12: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 50°C. (a,b) ajout de 0,01 g/l de l'acide glutarique. (c,d) ajout de 0,02g/l de l'acide glutarique	40
Figure 13 : spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 50°C avec 0,02 g/l d'acide glutarique	41
Figure 14 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'acide glutarique sur les proportions de phases à 50°C.....	42
Figure 15 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 50°C.....	43
Figure 16 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 50°C.....	43
Figure 17 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vatérite à 50°C.....	44
Figure 18 : image MEB de l'échantillon obtenu sans incorporation d'acide glutarique à 80°C. (a) vue générale. (b) particule d'aragonite sous forme d'aiguilles.....	45
Figure 19: spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 80°C sans ajout d'additifs.....	45
Figure 20: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 80°C. (a,b) ajout de 0,01g/l de l'acide glutarique. (c,d) ajout de 0,02g/l de l'acide glutarique	46

Figure 21: spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 80°C avec 0,01g/l d'EDTA.....	47
Figure 22: Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'EDTA sur les proportions de phases à 80°C.....	48
Figure 23 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 80°C.....	48
Figure 24 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 80°C.....	49
Figure 25 : Effet de la température en l'absence de d'EDTA.....	49

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1 : les données cristallographiques et physiques des différentes polymorphes anhydres de carbonate de calcium.....7

Tableau 2 : Les différents polymorphes et leur fonction dans divers organismes.....9

Chapitre 3

Tableau 1 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 25°C.....36

Tableau 2 : Paramètres obtenus par affinement de Rietveld en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 50°C.....42

Tableau 3 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 80°C.....47

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de l'histoire de la vie sur notre planète, les organismes vivants ont développé la capacité de transformer les ions minéraux en structures minérales rigides. C'est le phénomène de la biominéralisation. Le domaine de la biominéralisation est multidisciplinaire et concerne à la fois les biologistes, les médecins, les chimistes, les géologues et les physiciens.

Le carbonate de calcium existe principalement sous trois formes qui sont par ordre de stabilité thermodynamique décroissante la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ces polymorphes possèdent des structures cristallines différentes ce qui entraîne des différences dans leurs propriétés physico-chimiques. Diverses techniques ont été mises au point pour la synthèse de telles particules, certaines basées sur des principes physiques et d'autres sur les principes chimiques, mais précisément les techniques de précipitation, sont préconisées en raison de leur facilité d'exécution et de leur faible coût énergétique. Le point central de ces techniques étant le contrôle de la taille et de la morphologie des particules synthétisées.

Ce minéral a suscité l'intérêt des chercheurs vu le mécanisme remarquable avec lequel certain être vivant le synthétise ; à l'instar des mollusques. Ces derniers ainsi que les escargots ; en sécrétant des matières organiques, ils arrivent à élaborer du carbonate de calcium pour leur protection, avec une variété de formes cristallines et des propriétés mécaniques désirables, cela en contrôlant la croissance cristalline et la nucléation lors de la précipitation du minéral. Il a été montré que la différence de composition entre le CaCO_3 géologique et celui biogénique est due à 1-5% de matières organiques (macromolécules organiques) [Chateigner 2010]. Des études ont montré que c'est cette dernière qui confère aux mollusques ce pouvoir de choix et de contrôle de la croissance du CaCO_3 . De là vient l'idée de reproduire en laboratoire le comportement des mollusques, en ajoutant un additif organique, généralement de nature acide.

Afin de démontrer l'apport de la matière organique, au cours de notre travail nous avons incorporé l'acide glutarique comme additif lors de l'élaboration du carbonate de calcium, pour voir son influence sur l'évaluation des trois polymorphes à différentes températures.

Dans le chapitre 1 de ce mémoire, nous avons introduit des généralités sur la biominéralisation. Ensuite, l'accent sera mis sur le carbonate de calcium et ces polymorphes.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation. Notamment, la diffraction des rayons X ; suivie d'une analyse de Rietveld implémenter dans le programme MAUD, et la microscopie électronique à balayage.

Dans le chapitre 3, une description détaillée des résultats obtenus sur l'influence de l'acide glutarique sur la croissance des cristaux CaCO_3 .

Chapitre 1 : Généralités

Chapitre 1 : Généralités

1. La biominéralisation :

Les organismes vivants ont développé la capacité d'associer des éléments minéraux dits « biogéniques » à des molécules organiques afin de former des structures minéralisées et rigides. Ce phénomène est nommé la biominéralisation [1].

La biominéralisation peut donc être utilisée pour soutenir un organisme, mais elle est aussi un outil judicieux pour se protéger et se défendre. Elle constitue également un processus clé dans de nombreux autres domaines : santé humaine, chimie des matériaux et dans le domaine des sciences environnementales. On distingue deux types de biominéralisation :

a. La biominéralisation contrôlée :

C'est un processus dans lequel les organismes délimitent un espace (intra-, inter- ou extracellulaire) au sein duquel la cristallisation va se produire [2]. La cristallisation est dirigée par une matrice organique ; composée de protéine qui règle le processus séquentiel de biominéralisation (la nucléation, le contrôle et l'arrêt de croissance des cristaux). C'est un processus hautement contrôlé permettant l'élaboration de matériaux tels que : les os, les coquilles ou les dents.

b. La biominéralisation induite:

Une biominéralisation est biologiquement induite si elle résulte d'une interaction entre l'organisme et son environnement ; conduisant à la précipitation d'un minéral inorganique [2]. Ce processus se déroule dans un environnement ouvert et non dans un espace délimité, ne nécessite pas de cellule ou molécule, résulte du fonctionnement d'un organisme et n'entraîne aucun surcout énergétique pour la cellule [4]. Contrairement à la biominéralisation contrôlée, le biominéral formé présente une structure identique ou très proche à celle des minéraux précipités de façon abiotique.

2. Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un minéral qui occupe une place très importante dans la nature et dans les organismes de certains êtres vivants ; il est le constituant principal de leurs tissus de protections. Il est également l'un des composants les plus importants de la croûte terrestre [5]. Le CaCO_3 est disponible selon différentes tailles et morphologies. Ce minéral dispose de trois structures cristallines anhydres on parle alors de variétés polymorphiques ou polymorphes du carbonate de calcium.

2.1 Les polymorphes de carbonate de calcium

2.1.1 Le polymorphisme

La notion de polymorphisme a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788 à propos du CaCO_3 . Cependant, ce n'est qu'en 1965 qu'une définition plus rigoureuse a été avancée par Mc Crone [6].

Cette notion se dit de cristaux de même composition ou formule chimique qui cristallisent selon des arrangements différents ; C'est le cas du carbonate de calcium qui précipite sous trois formes polymorphiques : la calcite, l'aragonite et la vaterite [7].

a. La calcite

La calcite est le polymorphe le plus courant du carbonate de calcium et le plus stable des trois polymorphes anhydre en conditions ambiantes [8]. Son nom provient du latin « calx » qui signifie chaux. Le cristal de calcite est l'élément principal constituant les roches sédimentaires : 99 % de la craie, 80 à 90 % du calcaire et du marbre [9].

La calcite cristallise dans le système rhomboédrique avec un groupe d'espace $R-3c$ [10]. À température et pression normales les paramètres de la maille de la calcite sont : $a = 4,991 \text{ \AA}$ et $c = 17,068 \text{ \AA}$ [11]. Une représentation éclatée est donnée en figure 1 :

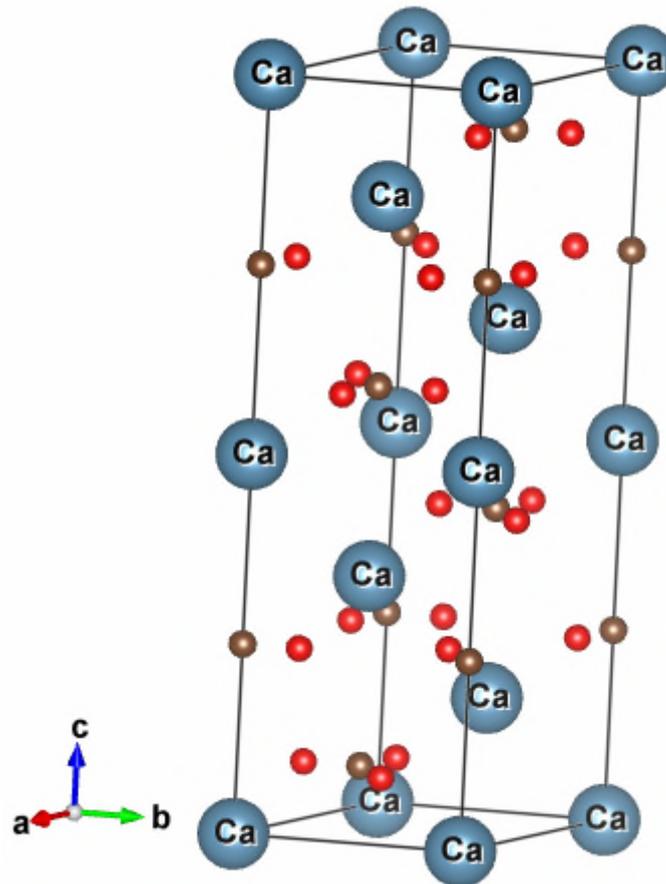


Figure 1 : la structure de la calcite obtenue avec logiciel VESTA.

b. L'aragonite

L'aragonite est le polymorphe synthétisé à haute température et haute pression, et se retrouve dans les coquilles des mollusques, la nacre et le corail [12]. Comparée à la calcite, l'aragonite est moins stable.

Elle cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pmcn$ [13]. Ses cristaux ont généralement l'aspect d'aiguille. La maille cristalline possède les paramètres suivants [10] : $a= 4,94 \text{ \AA}$, $b= 7,94 \text{ \AA}$, $c= 5,72 \text{ \AA}$. Une représentation avec le logiciel Vesta est donnée en figure 2 :

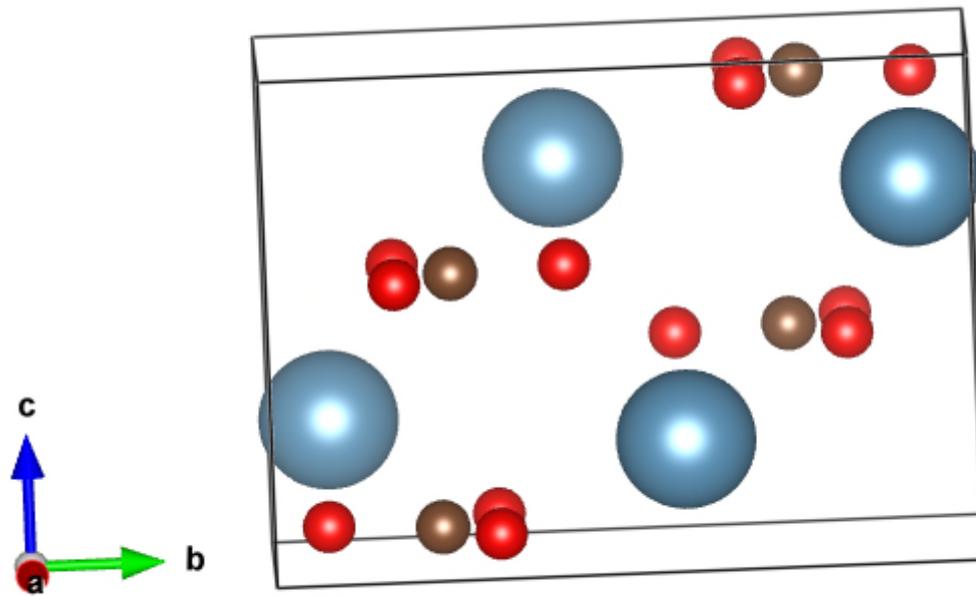


Figure2 : la structure de polymorphe de l'aragonite dessinée avec logiciel VESTA.

c. La vaterite

La vaterite est le polymorphe le plus fort instable, ses propriétés sont très peu connues [14]. Néanmoins, elle présente un intérêt particulier pour comprendre les mécanismes de nucléations des biominéraux de carbonate de calcium. La structure cristalline de la vaterite fait encore l'objet d'études controversées [15] et divers modèles structurales ont été proposés, parmi ces modèles on peut citer :

Le modèle de Kamhi proposé en 1963; un modèle cristallographique désordonné avec une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) [16] et ayant les paramètres de maille cristalline: $a=4,12 \text{ \AA}$, $c=8,556 \text{ \AA}$ [10]. Très récemment, Le Bail et Ouhenia ont proposé un nouveau modèle cristallographique à structure orthorhombique ordonnée (groupe d'espace $Ama2$) et ayant les paramètres de maille suivants [15] : $a= 8,7422\text{\AA}$, $b= 7,1576 \text{ \AA}$ et $c= 4,1265\text{\AA}$.

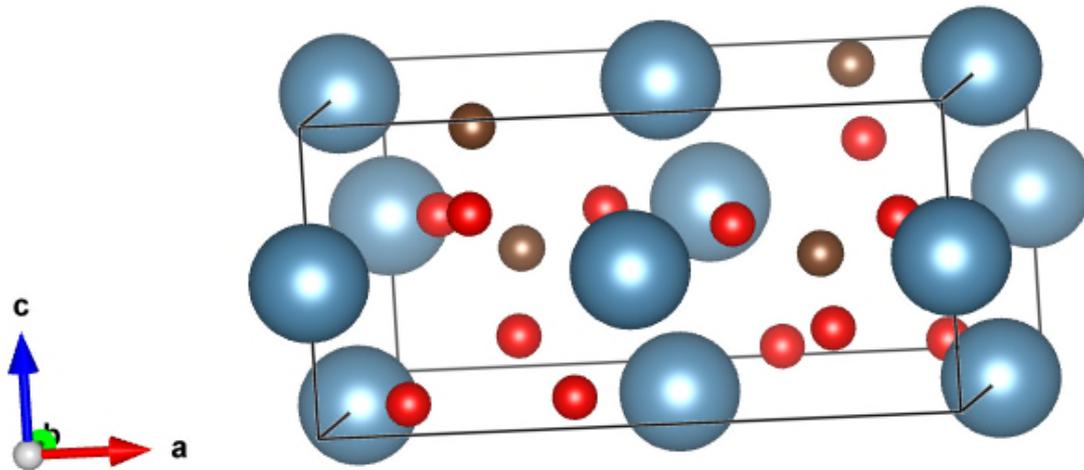


Figure3 : la structure de polymorphe de la vaterite obtenue avec logiciel VESTA.

Le tableau 1 récapitule les données cristallographiques des formes anhydres de carbonate de calcium.

Tableau 1: les données cristallographiques et physiques des différentes polymorphes anhydres de carbonate de calcium [17].

Propriétés	Calcite	Aragonite	Vatérite
Formule	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	Pmcn	P63/mmc
Système cristallin	Trigonal	Orthorombique	Hexagonal
Paramètres de la maille (Å)	a = 4,991 b = 4,991 c = 17,062 $\gamma = 120^\circ$	a = 4,959 b = 7,964 c = 5,738 $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	a = 4,13 b = 4,13 c = 8,490 $\gamma = 120^\circ$
Densité (g/cm³)	2,71	2,93	2,65
Abondance	Très abondant	Abondant	Rare

2.2. Procédés de synthèse :

En industrie, il est préférable d'utiliser le carbonate de calcium synthétique pour sa pureté chimique. Parmi les procédés de synthèses les plus répandus permettant l'obtention du carbonate de calcium, on peut citer [18] :

- **Procédé par sélection** : La synthèse du carbonate de calcium par ce procédé est décrite par la transformation d'un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO_3 , MgCO_3) en carbonate de calcium commerciale.
- **Procédé par coprécipitation** : Cette technique favorise la fabrication en même temps du carbonate de calcium et de la soude. De ce fait, ce procédé est plus utilisé en industrie.
- **Procédé par émulsion** : L'injection de bulles de gaz carbonique CO_2 dans une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$; mène à une précipitation du carbonate de calcium [19].
- **Procédé par recomposition** : Elle permet d'obtenir un composé d'une grande pureté (99%), mais l'inconvénient majeur est que la synthèse nécessite des températures élevées.
- **Procédé par double décomposition** : Cette technique permet d'obtenir des composés de très grande pureté et la taille des cristaux obtenus est de l'ordre du micromètre, de $5\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$. Du fait des faibles températures utilisées pour la synthèse, ce procédé est considéré un des procédés de la chimie douce [18].

2.3 La biominéralisation du carbonate de calcium

La biominéralisation est un processus de synthèse de minéraux par les organismes vivants et couvre un domaine de recherche très vaste [21]. On distingue plus de 70 types de biominéraux, la majorité sont à base de calcium; qui joue un rôle dans la structure de l'organisme, la défense et encore la prise de nourriture (tableau 2) [1].

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

Tableau 2 : Les différents polymorphes et leur fonction dans divers organismes [20].

Les mollusques constituent un exemple important pour l'étude de la biominéralisation; grâce à leur coquille en carbonate de calcium qui joue un rôle important dans la protection du corps mou contre les prédateurs. Bien que les coquilles possèdent des formes et des tailles très variées, elles sont exclusivement formées de carbonate de calcium et contiennent très majoritairement de la calcite et/ou de l'aragonite.

Des études portant sur des organismes tels que : les mollusques et les coraux ; montrent leur capacité de sélectionner un ou plusieurs polymorphes du CaCO_3 [22].

2.3.1 Le cas des mollusques : la nacre

La nacre est une formation coquillière très étudiée pour de nombreuses raisons : son intérêt économique, ses propriétés mécaniques remarquables et encore son apparente simplicité structurale. Elle se retrouve dans plusieurs classes de mollusques et elle représente le moteur qui conduit le développement de la biominéralisation.

Des études ont montré que la nacre est formée par des tablettes de CaCO_3 aragonitique séparées d'une couche organique. Ces tablettes (figure 4) peuvent être de forme hexagonale, rectangulaire ou arrondie [2].

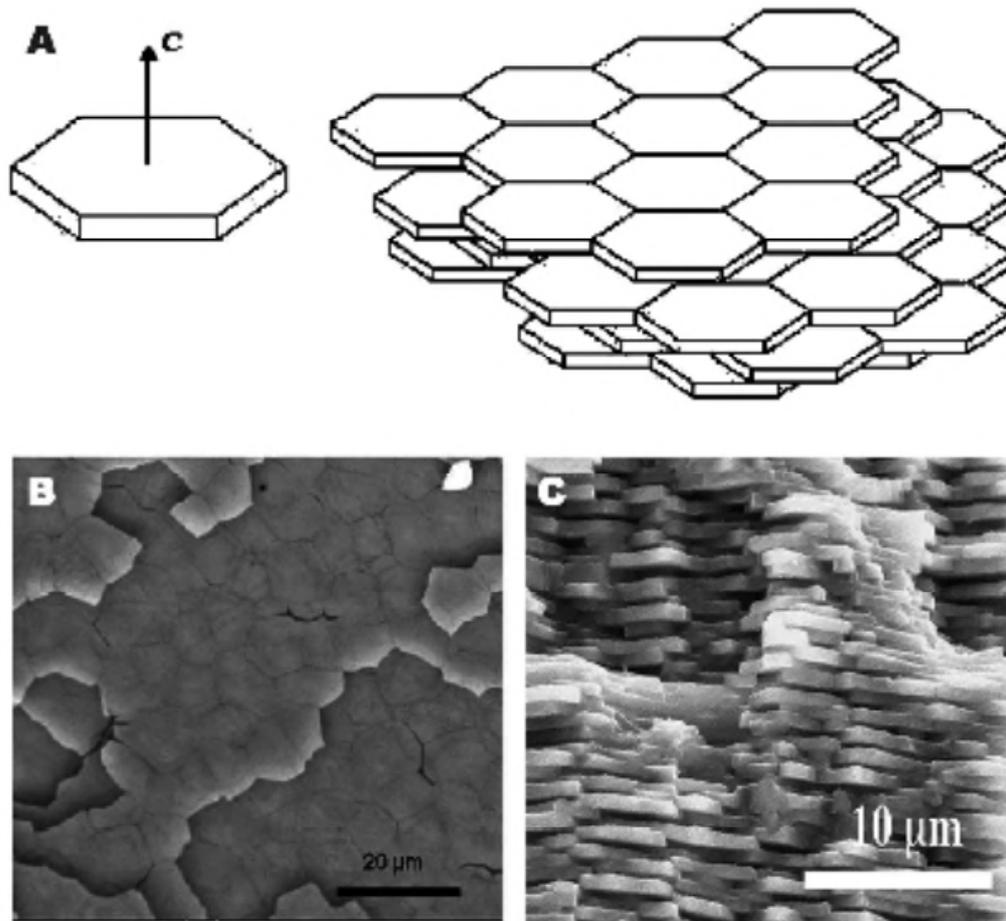


Figure 4: La nacre d'*Haliotis* sp. A) Représentation schématique de l'empilement des tablettes de nacre (épaisseur $0.5 \mu\text{m}$; largeur $20 \mu\text{m}$). B-C) Observations au MEB de l'arrangement des tablettes de nacre mature sur cassure fraîche de coquille, en vues intérieure et transversale, respectivement [2].

3. Conclusion

Le processus de biominéralisation est un phénomène largement répandu dans l'ensemble de monde vivant. Dans un certain nombre de cas, la biominéralisation s'opère de manière activement contrôlée par l'organisme vivant et aboutit à l'élaboration de matériaux fonctionnels. Ce contrôle détermine la localisation et la morphologie du biominéral. La régulation des processus de minéralisation se réalise grâce à la sécrétion de protéines spécifiques, par les cellules minéralisantes, de molécules organiques spécifiques, collectivement appelées matrice organique. Cette dernière influe sur plusieurs paramètres définissant le biominéral

Chapitre 1 : Généralités

Enfin, le carbonate de calcium est un composé polymorphique qui se cristallise en trois formes : la calcite, l'aragonite et la vaterite qui ont un intérêt dans le cadre de la biominéralisation.

Chapitre 2 :
Techniques expérimentales
d'analyse

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales d'analyse

1. Introduction

De nombreuses techniques d'analyses quantitatives et qualificatives peuvent être utilisées dans les études scientifiques ou techniques.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques d'analyses utilisées dans le cadre de notre travail : la diffraction des rayons X (DRX) couplée à la méthode de Rietveld pour l'affinement des spectres et La microscopie électronique à balayage pour la morphologie.

2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux. En général, elle est utilisée pour une visualisation de la morphologie.

Cette technique permet d'obtenir des images de surfaces en haute résolution de pratiquement tous les matériaux solides et à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

2.1 Principe de la méthode

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons très fin balaye la surface de l'échantillon, l'image est obtenue d'une façon séquentielle [1].

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

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

d'électrons détectés le microscope électronique à balayage peut fournir différentes informations.

2.2 Les électrons

Nous allons décrire les différents types d'électrons exploités dans la microscopie électronique à balayage.

2.2.1 Les électrons rétrodiffusés

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie (conservation d'énergie), il a subi une interaction coulombienne avec les atomes « diffuseurs » ; donc on parle de chocs élastiques. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement. L'image obtenue par ce genre d'électrons est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon.

2.2.2 Les électrons secondaires

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Quand il interagit avec les électrons d'un atome, il ressort avec perte d'énergie. Un électron secondaire est émis, l'atome est ionisé. C'est le processus d'interaction ou diffusion inélastique.

La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon Outil pour l'observation des contours, de la morphologie de l'échantillon.

2.2.3 Les rayons X

L'impacte de l'électron primaire peut ioniser un atome sur une couche interne. La désexcitation se produit avec émission de rayon X caractéristique.

2.3 Description de l'appareil

Nous allons décrire chaque partie du dispositif (figure 1) :

Canon à électrons : les tensions d'accélération courante se situant entre 10 et 50 keV engendré entre l'anode et la cathode, cette dernière contient un filament de tungstène, un

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

Cristal de LaB_6 ou une source à effet de champ. Ce filament lorsqu'il est chauffé émet des électrons qui sont accélérés par la ddp.

Le système de condenseur : permet de former l'image réduite du cross-over qui est ensuite projeté par une lentille objectif sur l'objet. Ces condenseurs permettent d'agir sur l'ouverture du faisceau et donc sur la taille de la sonde d'analyse.

Système de balayage : il est constitué de bobines défléctrice qui permettent de déplacer la sonde sur l'objet.

Échantillon : est portée par un platine porte-objet qui effectue des mouvements.

Détecteurs : ils servent à compter les électrons émis de chaque rayonnement. Un pour les électrons secondaires, le deuxième pour les électrons rétrodiffusés et un troisième pour les rayons X.

Ecran : les signaux provenant des détecteurs produisent une image de contraste en noir et blanc sur un écran fluorescent.

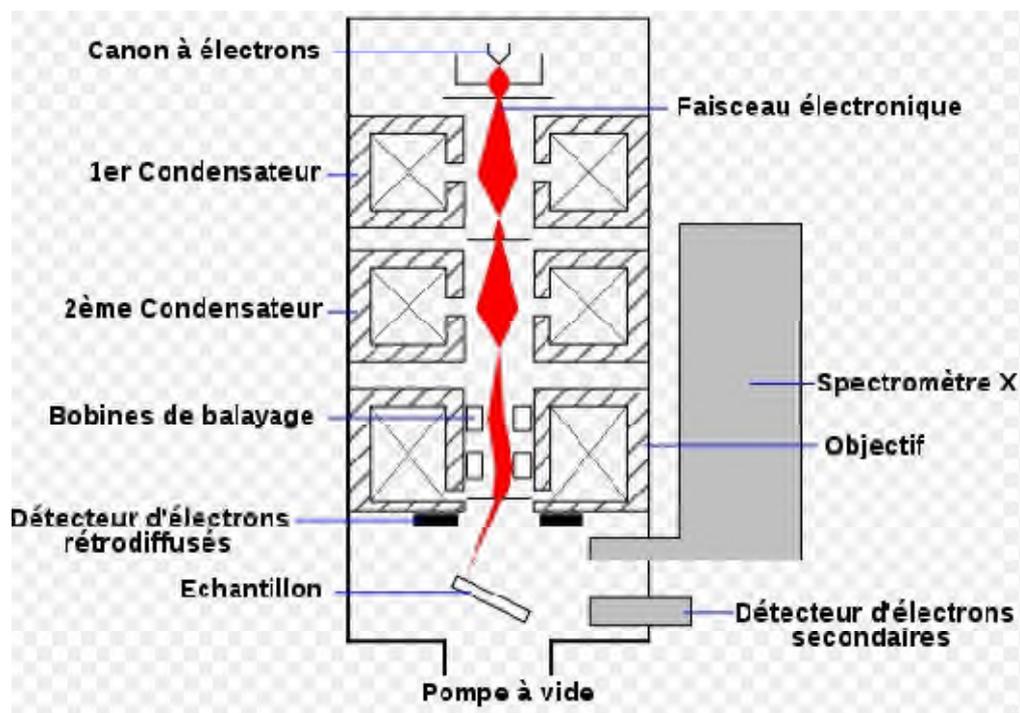


Figure 1 : un schéma du microscope électronique à balayages [2]

3. Diffraction des rayons

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques ; de très courtes longueurs d'ondes ayant un double caractère : ondulatoire (radiations électromagnétiques) et corpusculaire (assimilé à un ensemble de particules). Ils ont été découverts par Röntgen en 1855, leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec l'expérience de Van Laue.

La diffraction des rayons X résulte de la diffusion des ondes par un objet. Ce phénomène a eu lieu quand la longueur d'onde est comparable aux dimensions de l'objet. La diffraction est donc l'interférence de ces ondes diffusées. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg [3] :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où ; d est la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

4. La diffraction des rayons X sur les poudres

C'est une méthode non destructive inventée par Debye et Scherrer. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courtes longueurs d'ondes.

Le principe de la diffraction est l'envoi d'un rayonnement électromagnétique, rayon X monochromatique de longueur d'onde λ , sur un échantillon avec un angle d'incidence θ ; les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance Interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique [4].

A ce jour, plusieurs montages sont disponibles pour la diffraction des rayons X sur les poudres, mais le plus commun est le montage de Bragg-Brentano ; décrit ci-dessous.

4.1 Description du montage Bragg-Brentano

C'est le montage le plus courant. Composé d'un tube à rayon X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et d'un porte échantillon (figure 1). Ce dernier se présente comme une coupelle remplie de poudre avec un niveau plan.

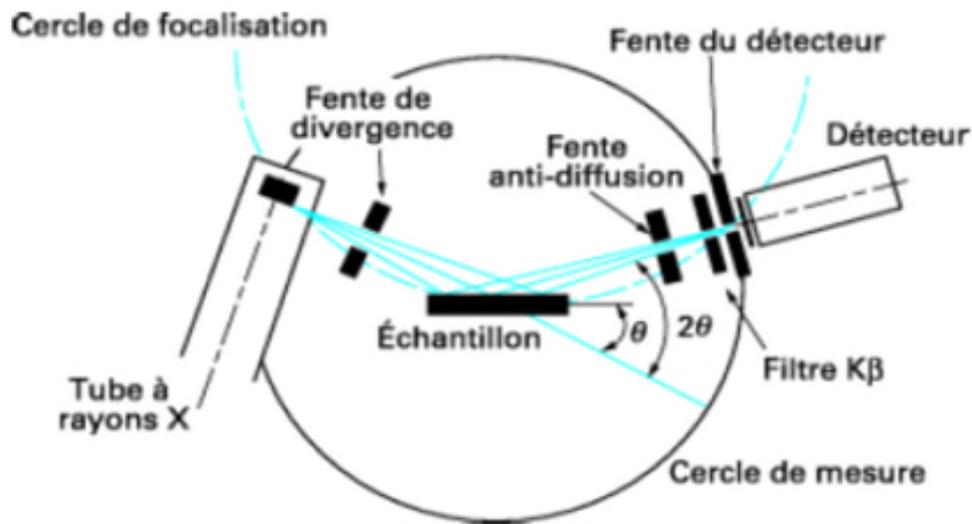


Figure 2 : Montage Bragg-Brentano [5].

Dans ce montage il existe deux configurations distinctes ($\theta-\theta$) et ($\theta-2\theta$) (figure 2). La configuration ($\theta-\theta$) dans laquelle l'échantillon est fixé en position horizontale, la source et le détecteur tournent à la même vitesse et dans deux sens contraires. Une autre configuration dite ($\theta-2\theta$), qui est la plus répandue, où le tube à rayon X est fixe et l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ [5].

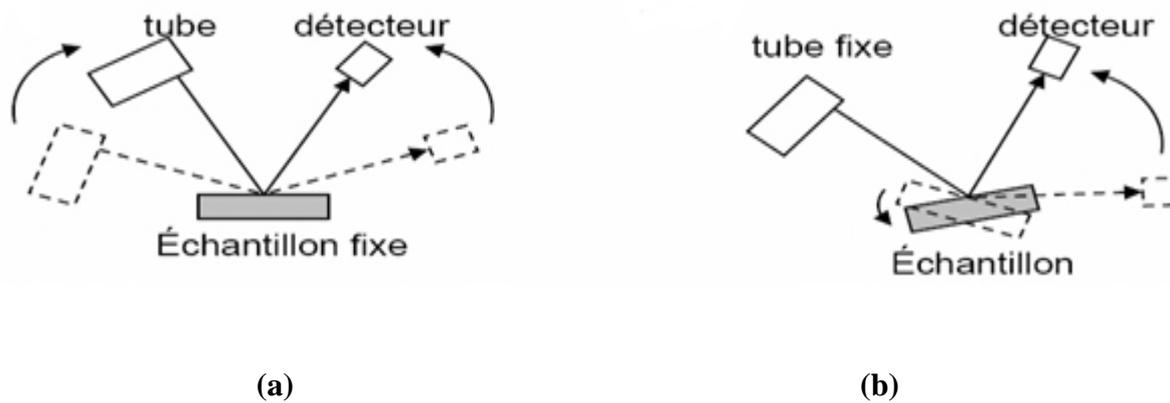


Figure 3 : (a) montage $(\theta - \theta)$, (b) montage $(\theta - 2\theta)$

5. Origine des profils de raies de diffraction

Le profil observé $h(x)$ est une composition de deux contributions différentes : $f(x)$, représentant les imperfections de l'échantillon et $g(x)$ représentant la résolution instrumentale.

Le signal observé, ou profil expérimental $h(x)$, est alors une convolution de $f(x)$ et $g(x)$ donnée par l'équation 1 [6] :

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

Où x et y définissent la position angulaire de chaque point du profil et ont les mêmes dimensions que 2θ .

5.1 Origine de $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ représente la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur des fentes), ou de type physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [7].

Il est intéressant de préciser ici que $g(x)$ dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti et al [8] :

$$FXHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2)$$

Où U,V et W sont des constantes. Par ailleurs, la fonction $g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé et sans défauts.

5.2 Origine de $f(x)$

En utilisant des diffractomètres à haute résolution, on observe des formes et des largeurs de raies de diffraction qui ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale. Cet élargissement provient essentiellement de deux effets :

-L'élargissement dû à la taille des domaines cohérents. En effet, pour des petites particules, l'hypothèse courante d'un réseau réciproque infini n'est plus valide. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne :

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

K : est une constante de Scherrer sans dimension qui dépend de la forme des cristallites.

T : est l'épaisseur du domaine cohérent.

-L'élargissement de distorsion est défini dans l'espace réel par les variations qui peuvent être produites par les distorsions cristallines non uniformes générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solution solide). On peut montrer que :

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

Où ϵ est la déformation relative.

6. La méthode de Rietveld

Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres quand la structure cristalline de l'échantillon est approximativement connue.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

Grâce à des logiciels simplifiant grandement son utilisation, tel que (HighScore Plus de PANalytical) ; cette méthode est aujourd'hui beaucoup plus accessible. Elle consiste à calculer le profil de diffraction à partir d'un modèle structural et ensuite tenter de minimiser la différence avec le profil réel en utilisant la méthode des moindres carrés. Ainsi la fonction minimisée appelée résidu s'exprime par M [1] :

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

- w_i est un coefficient dépendant du taux de comptage.
- y_i est l'intensité observée au point i .
- y_{ci} est l'intensité calculée pour le point i .

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

$$Y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi=1}^{phase} S_{\varphi} \sum_{k=k1}^k J_{\varphi k} L_{\varphi k} O_{\varphi k} M |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{\varphi k} \quad (6)$$

Où

- K représente l'indice de Miller pour une réflexion h, k, l ;
- y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$;
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase Φ affinée ;
- J_k est le facteur de multiplicité de la raie ;
- L_{pk} est le facteur de Lorentz (incluant le Facteur de polarisation pour les rayons X) ;
- O_k est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle ;
- M est une fonction empirique de la correction de la micro-absorption ;
- $|F_k|$ est le module du facteur de structure ;
- Ω_{ik} décrit la fonction de profil des pics.

7. La modulation des paramètres :

7.1 Modélisation de la forme de raies

Dans la simulation, le choix de la fonction de description du profil des raies est très important. La première des fonctions utilisées pour simuler le profil des raies est la fonction Gaussienne, qui est principalement utilisée pour l'affinement des profils en diffraction neutronique car elle représente bien le profil dû à l'instrumentation dans le cas d'une source continue, et qui a pour expression :

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp\left(-\frac{C_0(2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right) \quad (7)$$

La fonction Lorentzienne peut également être utilisée.

$$\frac{2}{\pi H_K} \frac{1}{\left(1 + \frac{(2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right)^2} \quad (8)$$

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

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

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

Mais ces deux fonctions ne sont pas généralement adaptées pour un affinement efficace d'un diagramme de diffraction. On leur préfère une forme plus générale, la plus utilisée dans la DRX, la fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison entre une Gaussienne (G) et une Lorenzienne (L) [9] :

$$PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (10)$$

η représentant la proportion de Lorenzienne dans le profil total.

7.2 Modélisation du fond continu

Le fond continu au ième pas peut être modélisé selon l'un des procédés suivants :

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

La fonction, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre cinq [5].

7.3 Le facteur de structure

Le facteur de structure est donné par :

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi [hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (11)$$

Où ;

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

- U_s est le déplacement moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction.

- N_j est le taux d'occupation de site.

7.4 La correction du déplacement systématique des pics

Dans une géométrie de Bragg- Brentano, les diagrammes de diffraction de poudres peuvent être affectés par des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon, soit du diffractomètre lui-même [5].

Les deux erreurs les plus importantes rencontrées lorsque l'on utilise des diffractomètres de poudre ($\theta, 2\theta$) en géométrie Bragg-Brentano proviennent du décentrement et de la transparence de l'échantillon, décrites ci-dessous :

1) Le décentrement de l'échantillon :

Il constitue la plus grande source d'erreur sur les positions des raies. Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation de Matulis et al:

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

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

R est le rayon du cercle goniométrique.

2) La transparence de l'échantillon plan :

La correction de la transparence dans le cas des échantillons minces est donnée par la relation :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (13)$$

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

θ en radians.

3) La planéité de l'échantillon

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon est plane et tangente au cercle du goniomètre ; ce qui cause un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité :

$$\Delta(2\theta) = -\left(\frac{\alpha^2}{6}\right)^{-1} \cot \theta \quad (14)$$

α désigne la divergence du faisceau incident.

7.5 Facteur de Lorentz polarisation

La correction de Lorentz polarisation est donnée par la relation suivante :

$$L p = L.P = \left[1 + \frac{CTHM \cdot \cos(2\theta)^2}{2(\sin\theta^2) \cdot \cos\theta} \right] \quad (15)$$

Avec

L : le facteur de Lorentz ;

P : le facteur de polarisation ;

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

θ_m : L'angle du monochromateur par rapport au faisceau de rayon X.

7.6 Modélisation de la microstructure

Dans le profil pseudo-voigtien ; donné par la largeur des composantes gaussiennes et lorentziennes, on retrouve des termes variants en $\text{tg}\theta$ et $\cos\theta$ liés respectivement aux élargissements dus aux déformations et à la taille cristalline.

Les micro- distorsions peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes :

$$\varepsilon_G(\%) = \left(\frac{\pi}{1.8} \right) [U - U_0]^{1/2} \quad (16)$$

$$\varepsilon_L(\%) = \left(\frac{\pi}{1.8} \right) [X - X_0]^{1/2} \quad (17)$$

U_0 et X_0 sont les contributions instrumentales et spectrales à la largeur des raies. La taille des cristallites s'obtient par le second terme d'élargissement lorentzien :

$$T_L = \frac{180K\lambda}{\pi Y} \quad (18)$$

Ou par le dernier terme d'une composante gaussienne :

$$T_G = \frac{180K\lambda}{\pi P} \quad (19)$$

Où K est la constante de Scherrer

Habituellement, les distorsions donnent un élargissement gaussien alors que les effets de la taille des cristallites conduisent à un élargissement lorentzien [10,11].

8. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement :

De nombreux facteurs ont été introduits pour l'évaluation de la qualité d'affinement afin de connaître le degré d'accord du modèle calculé avec le modèle observé. Les facteurs les plus courants sont :

R-pattern : il permet de quantifier la différence entre les points observés et ceux calculés.

$$R_p = \frac{\sum [Y_i - Y_{ci}]}{\sum Y_i} \quad (20)$$

weighed pattern : Il fait des calculs similaires à celle de R_p mais prend en considération les points avec des intensité élevé.

$$R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum w_i Y_i^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

R_{Bragg} : Il permet de comparer entre les résultants obtenus et une technique traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (22)$$

Avec I_k représentant l'intensité intégrée (observée), calculé par la relation suivante :

$$I_k = \sum_i I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{Y_i - Y_{bi}}{Y_{ci} - Y_{bi}} \quad (23)$$

9. L'analyse quantitative de phases par la méthode de Rietveld

Dans le cas d'une géométrie Bragg-Brentano, le facteur d'échelle pour chaque phase est donné par :

$$S_j = \frac{c'}{\mu} \left(\frac{V}{V_C^2} \right) = \frac{c' \rho'}{\mu'} \left(\frac{V}{\rho V_C^2} \right)_j \quad (24)$$

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

Où

- ρ et μ représentent la densité et le coefficient d'absorption linéaire de la phase.
- ρ' et μ' représentent la densité et le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon.
- Les termes C et C' contiennent seulement des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction.

La masse de la phase j est $m_j = (\rho' V_j)$ pour une maille élémentaire (ρV_C). En introduisant la masse formulaire pour la phase j et le nombre z_j d'unités formulaires par maille, on arrive à la relation générale :

$$\alpha \frac{m_j}{(ZMV_C)_j} \quad (25)$$

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

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

$$W_j = \frac{S_j(Z_j M_j V_{Cj})}{\sum_{i=1}^N S_i(Z_i M_i V_{Ci})} \quad (26)$$

Avec

- S_j facteur d'échelle de la phase j,
- Z_j nombre d'unités formulaires par maille unitaire pour la phase j,
- M_j masse de l'unité formulaire,
- V_{Ci} volume de la maille de la phase j.

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

Si l'affinement de profil est une méthode d'analyse quantitative plus pratique et en principe plus précise que la méthode usuelle utilisant une seule réflexion, il ne faut pas oublier qu'elle ne supprime pas nombres d'erreurs systématiques qui peuvent venir entraver la

Chapitre 2 : Techniques expérimentales d'analyse

précision des mesures. En particulier, la différence entre les coefficients d'absorption des différents composants d'une poudre doit être soigneusement prise en considération pour effectuer une correction de micro absorption [12].

Chapitre 3 :

Résultats et discussions

Chapitre 3 :

Résultats et Discussion

1. Introduction

Les polymorphes de carbonate de calcium sont au nombre de trois : la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite est thermodynamiquement la phase la plus stable. La vaterite qui est la phase la moins stable, et se transforme dans l'une des deux autres formes dans la plupart des cas. Cette dernière n'apparaît pas toujours sous la même forme et prend souvent une forme sphérique (Xu et coll., 2006). Ces dernières années, sous l'effet d'additifs, plusieurs formes de particules de vaterite ont pu être obtenues (Xu et coll., 2006 ; Hirai et coll., 1997 ; Gehrke et coll., 2005 ; Lei et coll., 2005). Les surfactants sont parmi les additifs les plus utilisés. Ils ont un groupement chargé pouvant se lier à quelques ions et être absorbé sur des faces cristallines bien définies. Ces additifs s'avèrent d'un grand rôle dans le contrôle de la morphologie des matériaux inorganiques (Paria et Khilar, 2004). La phase aragonite est métastable à température ambiante et se transforme en calcite dans l'environnement naturel. Beaucoup de tentatives pour imiter sa synthèse biologique en utilisant différents substrats et additifs organiques ont été menées. Par exemple, des films d'aragonite ont été formés en utilisant une matrice d'alcool polyvinyle PVA en présence de PAA (Yu et coll., 2004).

Beaucoup d'études ont été menées pour comprendre l'influence des molécules organiques sur la croissance des particules de CaCO_3 . Ces études montrent l'existence d'une corrélation entre la modification de la croissance des grains de CaCO_3 et la structure des additifs (Hosoda et coll., 2003 ; Shen et coll., 2005 ; Guo et coll., 2003 ; Sugawara et coll., 2003). Néanmoins, des difficultés surgissent dans la compréhension de leurs rôles à cause de la complexité des mécanismes mis en jeu dans les systèmes solides liquides et de la grande aptitude des ions CO_3^{2-} à former différents complexes de macromolécules (Canselier et Dispers, 1993).

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Des études plus récentes montrent que les surfactants peuvent influencer la nucléation, la croissance et la forme des cristaux de CaCO₃, et ainsi la stabilisation des phases cristallines qui ne le sont pas dans l'environnement naturel (Skrtic et coll., 1991 ; Skrtic et coll., 1993 ; Van Kemenade, 1989). Ces surfactants sont utilisés comme des microréacteurs servant au contrôle de la morphologie, des tailles ou de structures cristallines des matériaux inorganiques (Füredi-Milhofer et coll., 1999 ; Yano et coll., 2000).

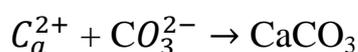
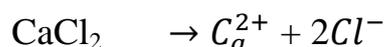
Dans ce chapitre, nous avons étudié par analyse quantitative de Rietveld, la cristallisation de CaCO₃ à partir d'une solution aqueuse, en présence ou absence de l'acide éthylène diamine tétra acétique. L'effet de L'ACIDE GLUTARIQUE sur la morphologie des cristaux, la taille moyenne des cristallites et la fraction volumique des polymorphes de CaCO₃ sont étudiés en fonction de la température entre 25°C et 80°C.

2. Synthèses

Les produits utilisés comme précurseurs sont le chlorure de calcium CaCl₂ et le carbonate de sodium Na₂CO₃. Ces produits proviennent de la compagnie Biochem Chermophatma et sont d'une pureté supérieure à 99 %.

Les particules de carbonate de calcium ont été synthétisées par précipitation, en mélangeant deux solutions aqueuses 0,1M de chlorure de calcium CaCl₂ et de carbonate de sodium Na₂CO₃.

Sans additif, 100ml de chaque solution ont été agités et chauffés à trois températures différentes 25, 50 et 80°C. Lorsque les deux solutions atteignent la température désirée, nous les mélangeant sous agitation à la même température pendant 15 min. Les particules ainsi précipitées ont été filtrées, lavées avec de l'acétone et avec de l'eau distillée. Le produit est ensuite séché dans une étuve pendant 1 heure à 110°C. Le mécanisme d'obtention des cristaux de CaCO₃ est résumé par les réactions de dissociations et précipitation donnée ci-dessous :



Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Pour les échantillons avec additif organique, l'ACIDE GLUTARIQUE de formule $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ a été injecté dans la solution de chlorure de calcium avec des quantités de 0,005g/l, 0,01g/l et 0,02g/l. La synthèse a été effectuée dans les mêmes conditions et les mêmes températures : 25,50 et 80°C.

3. Caractérisation

L'acquisition des spectres de diffraction a été réalisée à température ambiante en utilisant un diffractomètre Empyrean de Panalytical (figure 1). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur Pixel et opère en géométrie Bragg-Brentano. Les longueurs d'onde utilisées sont $\text{Cu-K}\alpha_1$ et $\text{Cu-K}\alpha_2$ du Cuivre.



Figure 1: Le diffractomètre XRD Panalytical Empyrean avec une géométrie Bragg-Brentano.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

L'analyse quantitative a été menée en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel MAUD. La taille moyenne des cristallites est affinée en choisissant un modèle isotrope.

L'étude de la morphologie des cristallites de CaCO_3 a été menée en utilisant un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 200 de Panalytical et fonctionnant avec une tension de 8 à 15 KV (figure 2). La morphologie des grains de carbonate de calcium a été réalisée sans aucune métallisation.



Figure 2 : Microscope électronique à balayage MEB de type FEI Quanta 200.

4. Résultats et Discussion

4.1 Echantillon à $T= 25^\circ\text{C}$

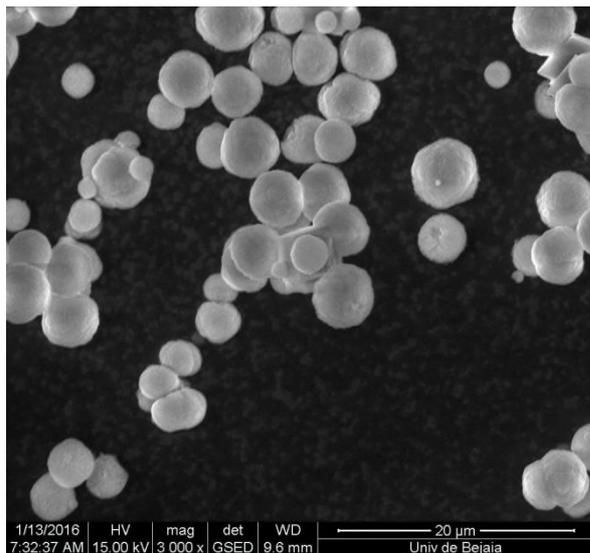
Les figures 3(a,b) montrent des images des particules de CaCO_3 obtenues à 25°C en absence de l'acide glutarique. Nous observons un mélange de particules sphériques, (figure 3C) qui correspond à la forme de la vaterite, et cubiques avec des faces lisses en marches d'escalier (figure 3d) correspondant à des particules de calcite. Les tailles moyennes des

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

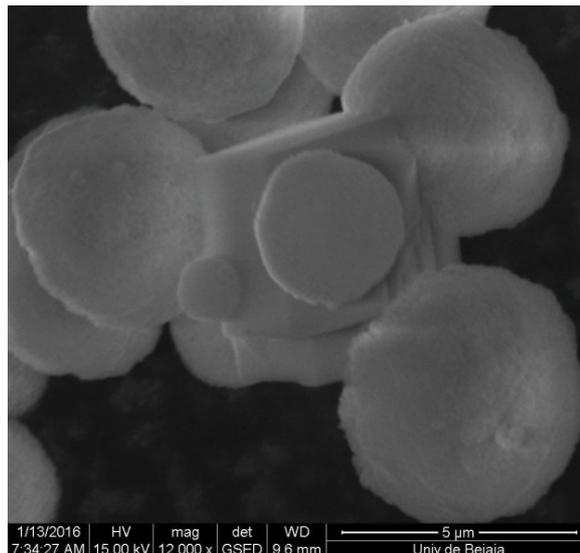
particules de vaterite varient entre 1 μm et 8 μm alors que la taille des particules de calcite est d'environ 5 μm .

En absence de l'acide glutarique, l'affinement du spectre obtenu par la DRX (voir figure 4) montre que seules deux phases coexistent, la vaterite avec un taux de 68,07 %; le reste étant constitué de calcite à raison de 31,93 %. Aucune apparition de l'aragonite n'est enregistrée.

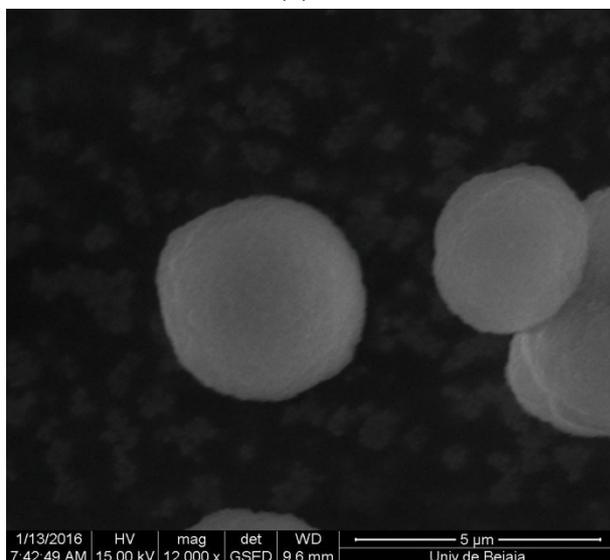
La taille moyenne des cristallites est de 199(93) Å pour la calcite et 480(12) Å pour la vaterite (voir tableau1).



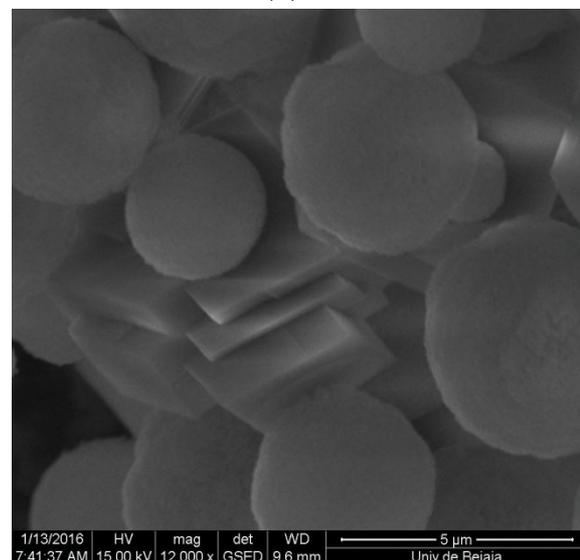
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3 : image MEB des échantillons sans incorporation de l'acide glutarique à 25°C. (a) vue générale (b) vue agrandie. (c) boule de vaterite. (d) rhomboèdres de la calcite.

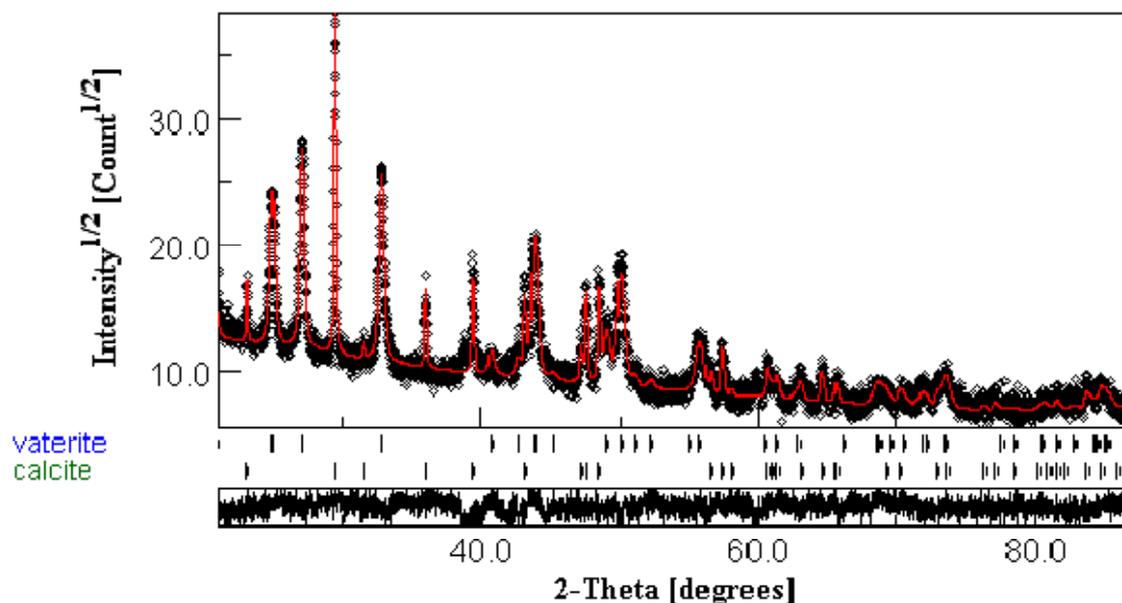


Figure 4 : spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 25°C sans ajout d'acide glutarique.

À 25°C et avec l'ajout de 0,01g/l d'acide glutarique, on observe un mélange de calcite et de vaterite (figure 5a, 5b) avec une légère modification des particules de la calcite ; qui présente moins de marches, mais avec des surfaces poreuses (Figure 5b). Par contre, pour 0,02g/l l'image MEB (figure 5c) montre un mélange de sphères déformées et agglomérées ; qui présente une forme de framboises (voir figure 5d) et de calcite qui présente plus de marches.

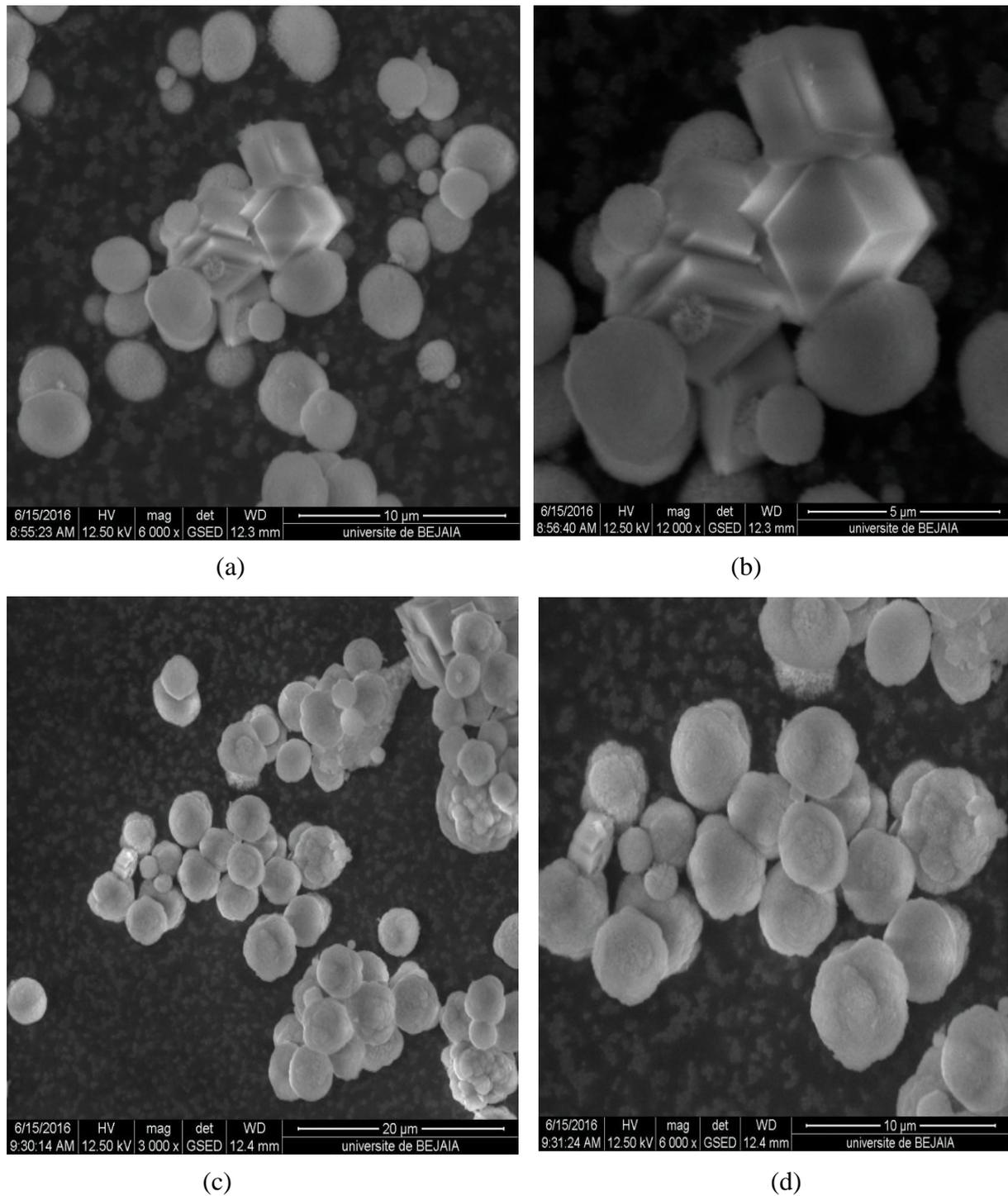


Figure 5: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 25°C. (a,b) avec ajout de 0,01g/l de l'acide glutarique. (c,d) avec ajout de 0,02g/l de l'acide glutarique.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

L'adjonction de l'acide glutarique à 25°C, conduit à une réduction de la fraction de la calcite en faveur de l'augmentation de celle de la vaterite. En effet, à 0,01 g/l d'acide glutarique, la proportion massique de la calcite présente est de 27,39 % et celle de la vaterite est de 72,61 %. L'augmentation de la concentration de l'acide glutarique à 0,02 g/l fait passer les proportions massiques à 21,74 % et 78,26 % pour la calcite et la vaterite respectivement. On remarque également, une augmentation significative des tailles des cristallites, qui devient respectivement 2535(123) Å et 513(14) Å pour la calcite et la vaterite et ce pour une concentration de 0,01g/l. Le même comportement est constaté pour une concentration de 0,02 g/l (voir figures 8,9).

L'évolution des fractions massiques des différents polymorphes est représentée par un histogramme représentant en figure7. La courbe indique que la présence de l'additif organique, à température ambiante, favorise la croissance de la vaterite au détriment de la calcite (figure 6).

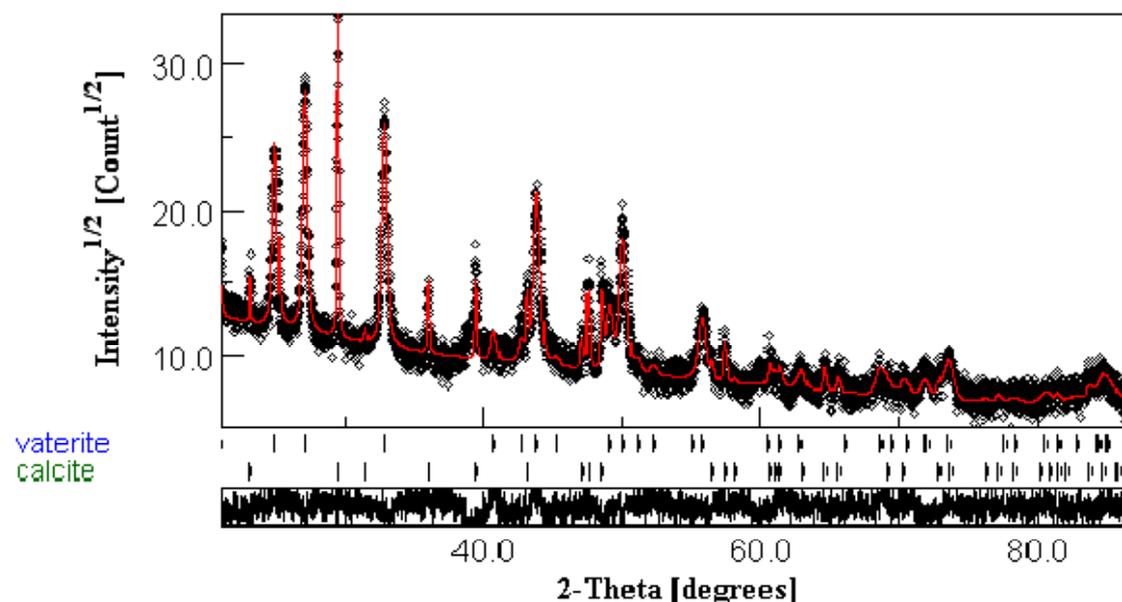


Figure 6: spectre observé, spectre calculé et courbe différence après analyse quantitative par la méthode de Rietveld d'un échantillon obtenu à 25°C avec 0,02g/l acide glutarique.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

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

T=25°C	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction Volumique V%	Taille Moyenne Cristallites (Å)	R_B (%) R_{wp} (%) R_{exp} (%)
sans l'acide glutarique	Calcite	4,9911(3)		17,062(1)	0,319 (3)	1991(93)	9,15 11,85
	vatérite	8,4673(9)		4,127(1)	0,680 (7)	480(12)	9,46
avec l'acide glutarique 0,01g/l	Calcite	4,9915(3)		17,069(1)	0,273 (9)	2535(123)	9,22 12,12
	vatérite	8,469(1)		4,126(1)	0,726 (1)	513 (14)	9,42
avec l'acide glutarique 0,02g/l	Calcite	4,9936(5)		17,061(2)	0,217 (4)	2717(222)	9,77 12,66
	vatérite	8,468(1)		4,128(1)	0,782 (6)	547 (12)	9,54

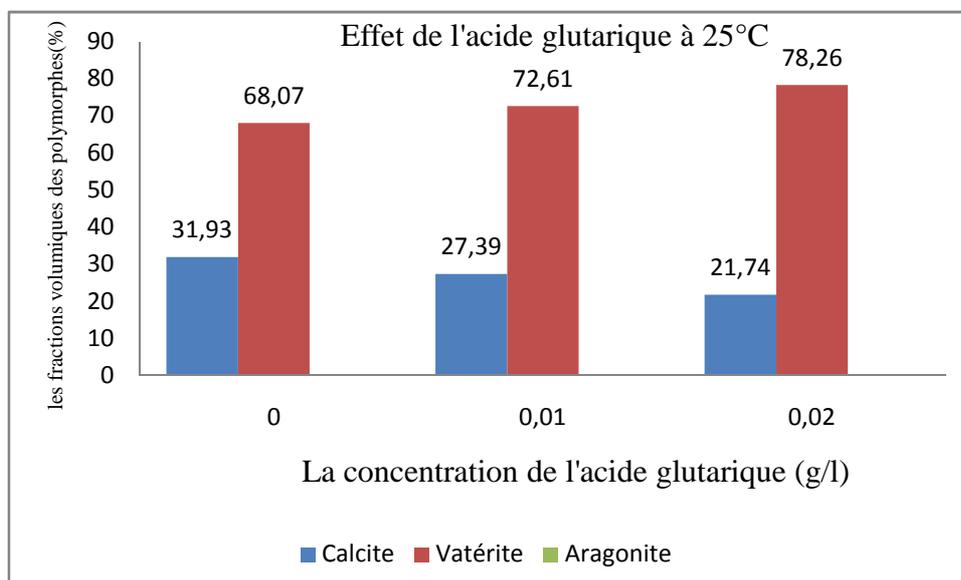


Figure 7 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration d'acide glutarique sur les proportions de phases à 25°C.

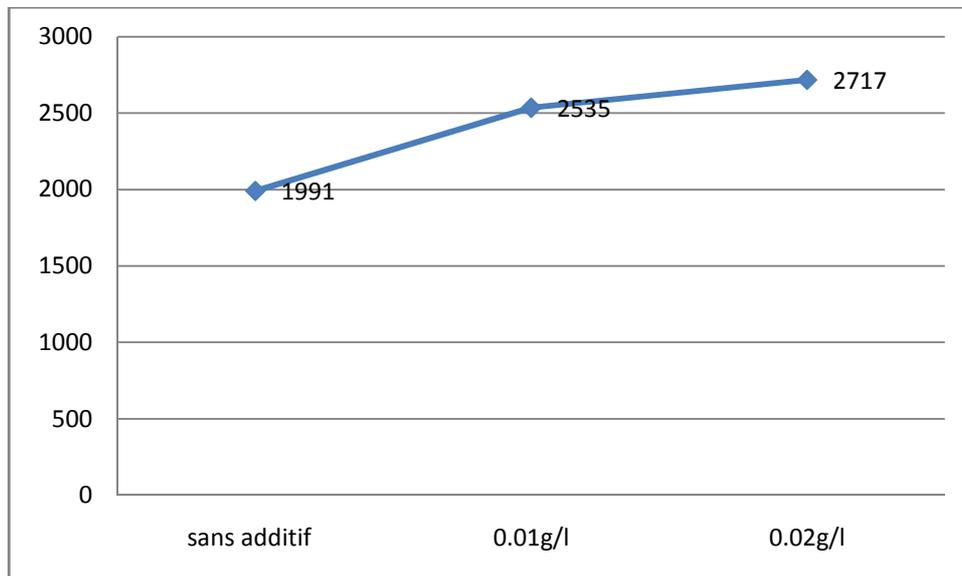


Figure 8 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 25°C.

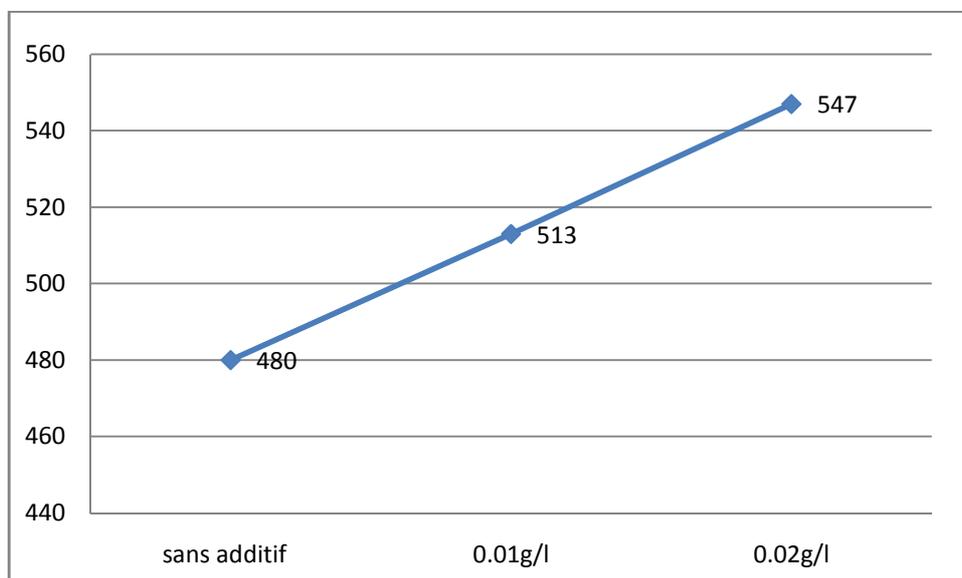


Figure 9 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vaterite à 25°C.

4.2 Echantillon à T= 50°C

La figure (10) montre la morphologie des particules de CaCO_3 obtenues à 50°C sans l'adjonction d'acide glutarique. À cette température, trois formes de particules sont observées (figure 10a) : les rhomboèdres de calcite, un agglomérat de vaterite sous forme de framboise, et enfin, des particules d'aragonite en forme de dendrites (figures 10b). La taille moyenne des particules de calcite est d'environ 8 μm , les particules de vaterite est d'environ 5 μm et les dendrites d'aragonite ont une taille moyenne de 10 μm environ.

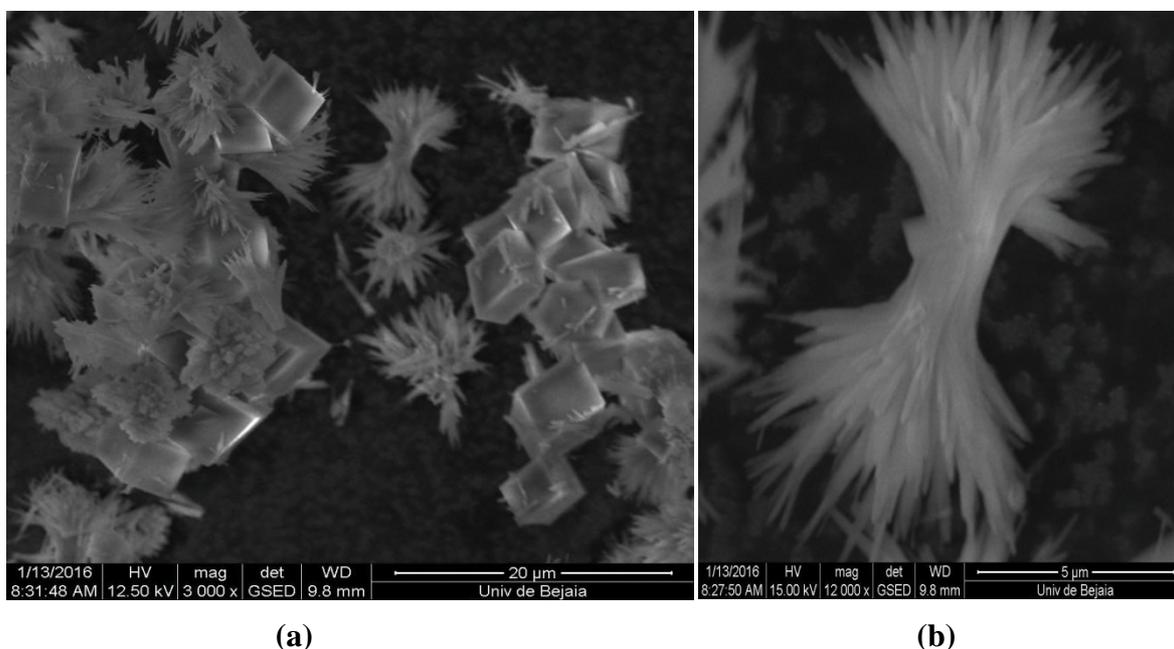


Figure 10 : Image MEB des échantillons sans incorporation d'acide glutarique à 50°C.

(a) vue générale. (b) structure d'aragonite.

A cette température et sans incorporation de l'additif, l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld (figure 11) montre que les proportions volumiques du mélange sont de 58,21% pour la calcite, 5,59% de vaterite et 3,2% d'aragonite. Une augmentation de la taille moyenne des cristallites de la calcite et de la vaterite est également constatée.

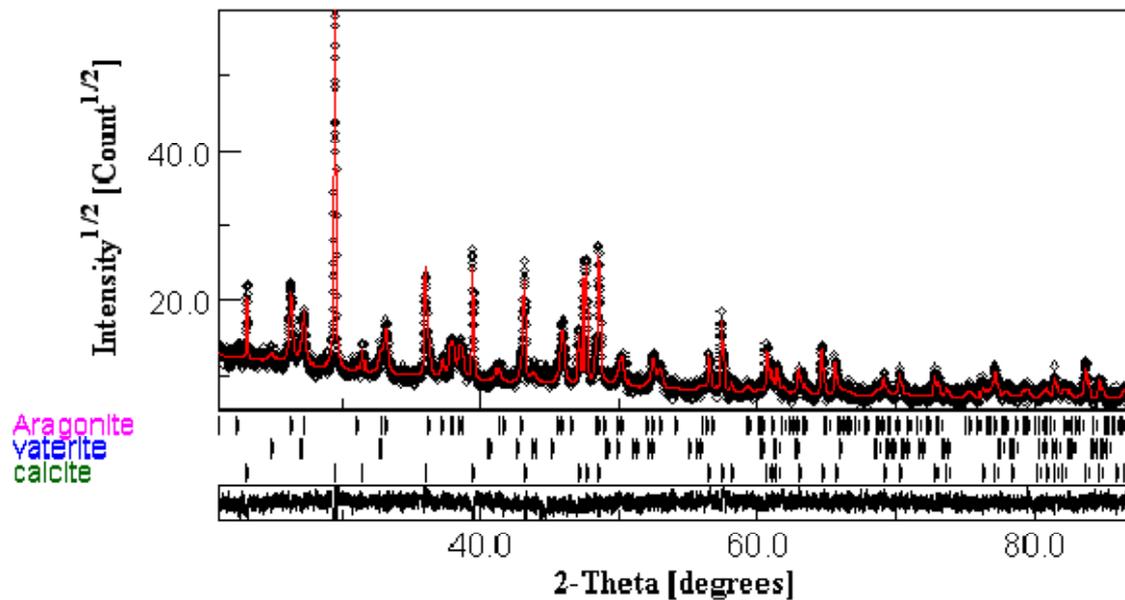


Figure 11: spectres observé, calculé et courbes différence obtenus après l'analyse quantitative d'un échantillon synthétisé à 50°C sans ajout d'acide glutarique.

Avec l'adjonction de l'acide glutarique, avec des concentrations de 0,01g/l ou de 0,02g/l, les images MEB de la figure (12) montre un mélange de trois phases (figure 12a, 12d) dans laquelle l'aragonite est sous forme de dendrites (figure 12b), les particules de vaterite 's'ouvrent' pour donner des particules sous forme d'agglomérats de fleurs (figure 12a). Les particules de calcite sont également obtenues mais avec des surfaces beaucoup plus poreuses (figure 12c).

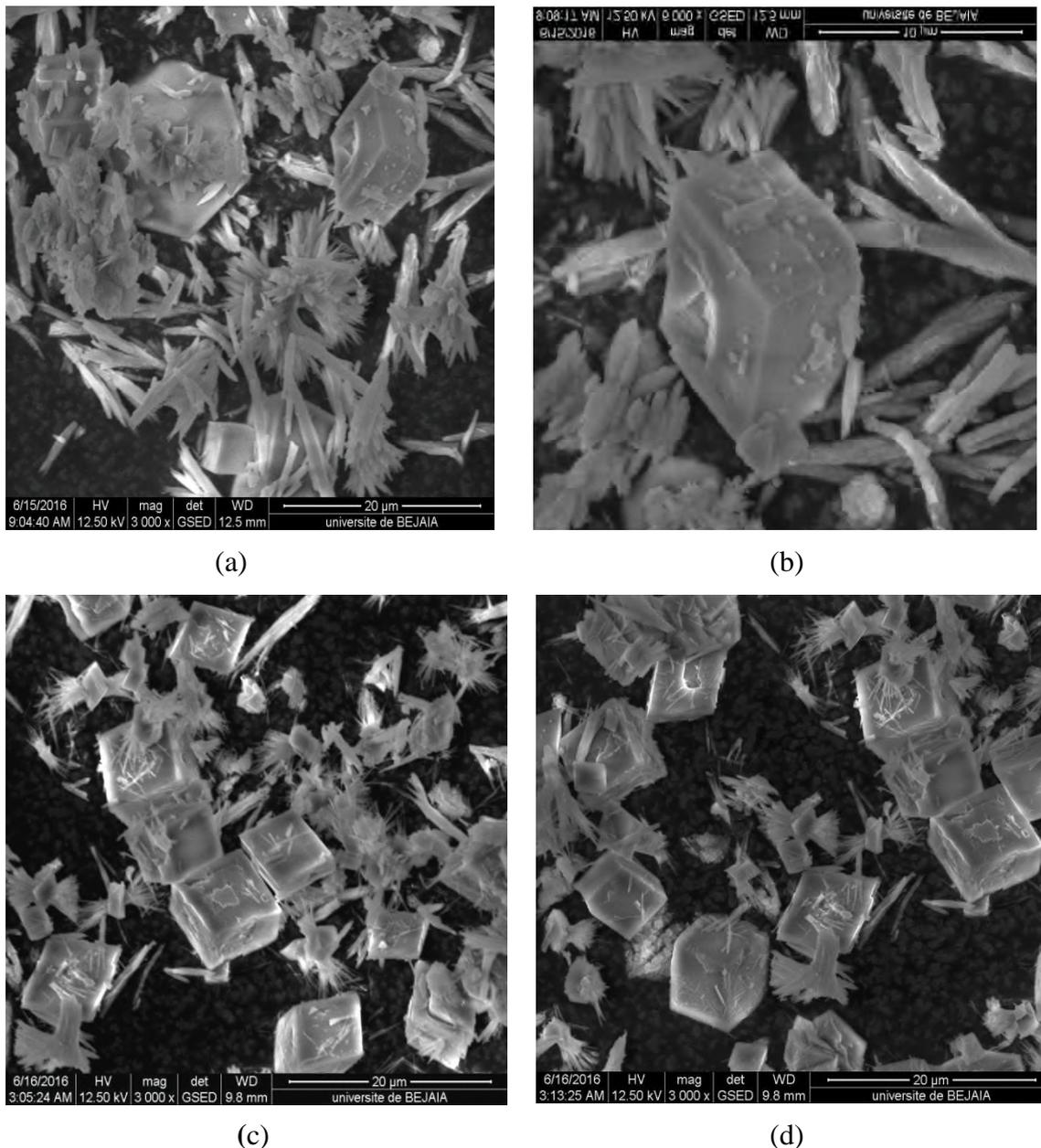


Figure 12: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 50°C. (a,b) ajout de 0,01g/l de l'acide glutarique. (c,d) ajout de 0,02g/l de l'acide glutarique.

L'analyse quantitative des proportions de phases donne une courbe différence assez lisse (figure 13). Les résultats obtenus montrent que l'adjonction de 0,01 g/l d'acide glutarique induit une diminution de la fraction de l'aragonite passant de 36,2 % à 24,2 % en faveur de la calcite et de la vaterite avec un taux de 66,78 % et 9,02 % respectivement. À 0,02 g/l d'acide glutarique, la proportion de la calcite augmente considérablement pour atteindre 71,63 % au détriment de la fraction volumique de l'aragonite et de la vaterite.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

En effet, à cette température et en présence de l'acide glutarique, la calcite est la phase prédominante (figure 14).

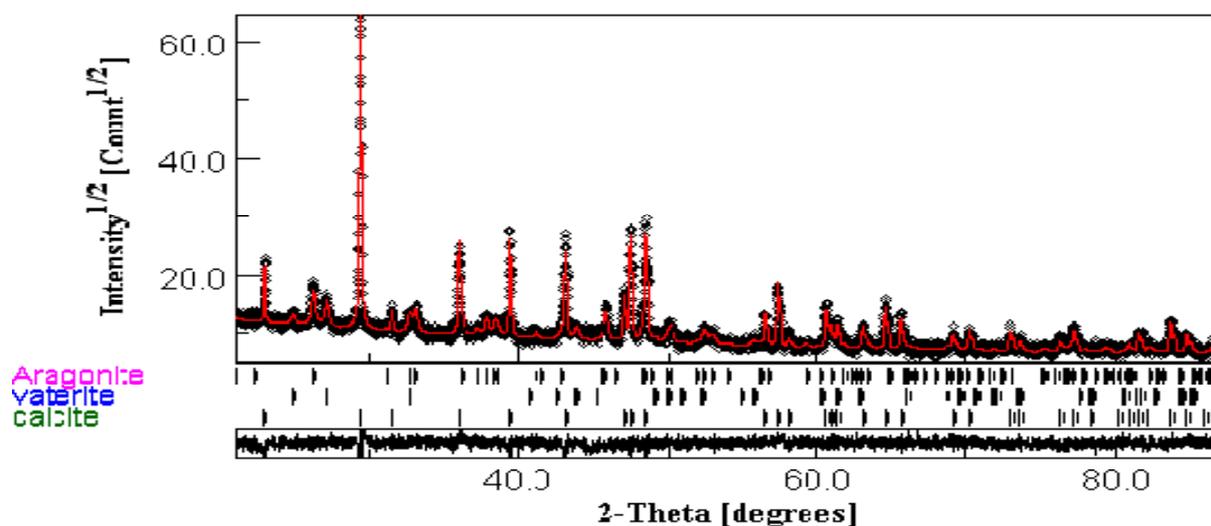


Figure 13 : Spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 50°C avec 0,02g/l d'acide glutarique.

Nous observons aussi une augmentation significative de la taille des cristallites (voir tableau 2), de la calcite 3317(92) Å, de la vaterite 471(19) Å et de l'aragonite 684(23) Å à 0,01g/l. par contre à 0,02g/l d'acide glutarique, la taille moyenne des cristallites de la vaterite et de l'aragonite subissent une légère diminution; alors celles de la calcite augmente pour atteindre une taille de 3396(90) Å (voir figures 15,16,17). Ceci confirme l'effet bénéfique de l'incorporation de l'acide glutarique sur la croissance, comme cela a été observé à 25°C.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Tableau 2 : Paramètres obtenus par affinement de Rietveld en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 50°C.

T= 50°C	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction Volumique V%	Taille Moyenne Cristallites (Å)	R_B (%) R_{wp} (%) R_{exp} (%)
sans l'acide glutarique	Calcite	4,9928(1)		17,0564(7)	0,582(1)	3282(108)	9,86 12,46
	Aragonite	4,9593(6)	7,973(1)	5,7472(6)	0,362	577(14)	9,67
	Vaterite	8,491(8)		4,115(6)	0,055 (9)	302(39)	
avec l'acide glutarique 0,01g/l	Calcite	4,9924(1)		17,0591(6)	0,667 (8)	3317(92)	10,28 12,92
	Aragonite	4,9593(7)	7,973(1)	5,7471(7)	0,242	684(23)	9,61
	Vaterite	8,473(3)		4,118(2)	0,090 (2)	471(19)	
avec l'acide glutarique 0,02g/l	Calcite	4,9915(1)		17,0586(6)	0,716 (3)	3396(90)	10,69 13,45
	Aragonite	4,963(1)	7,968(1)	5,746(1)	0,216 (7)	538(23)	9,74
	Vaterite	8,479(4)		4,119(4)	0,067	440(40)	

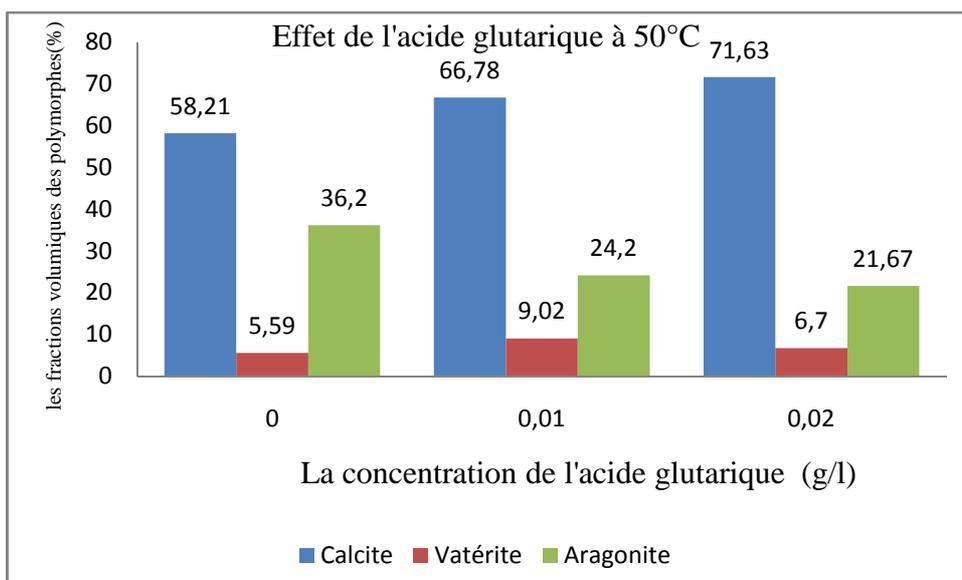


Figure 14 : Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'acide glutarique sur les proportions de phases à 50°C.

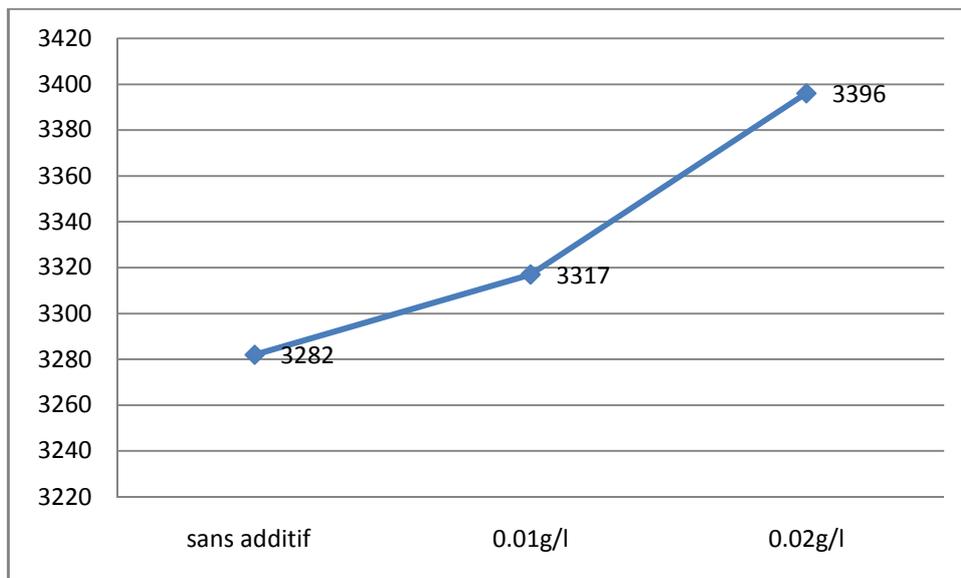


Figure 15 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 50°C.

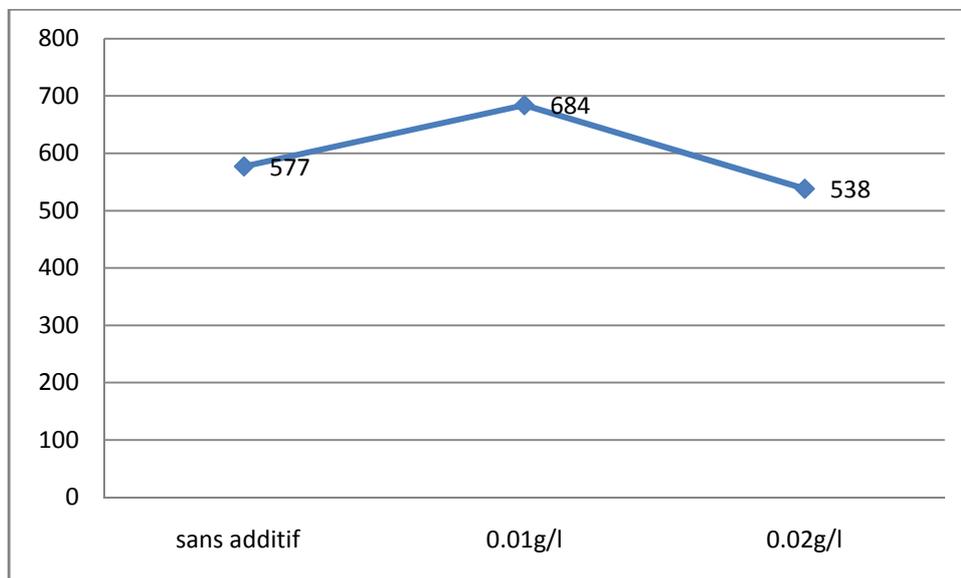


Figure 16 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 50°C.

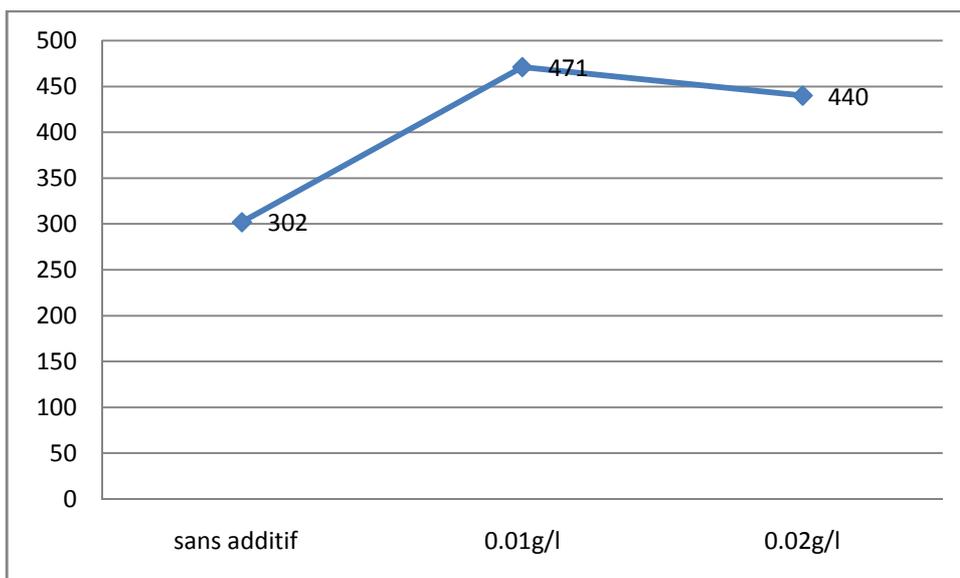


Figure 17 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la vatérite à 50°C.

4.3 Echantillon à T= 80

À T=80°C et sans ajout de l'additif, l'image MEB montre la présence de particules d'aragonite sous forme d'aiguilles (figure 18b) ainsi qu'une petite quantité de calcite (figure 18a).

Après l'affinement du spectre obtenu par la DRX sur l'échantillon, sans incorporation de l'acide glutarique (figure 19), nous obtenons un mélange de deux polymorphes ; la calcite et l'aragonite avec la prédominance de cette dernière avec un taux de 98,34 %, le reste étant constitué de calcite à raison de 1,66 %. L'augmentation de la température donne une taille moyenne des cristallites ; de la calcite de 1765(538) Å et 1103(29) Å pour les cristallites de l'aragonite (voir tableau 3).

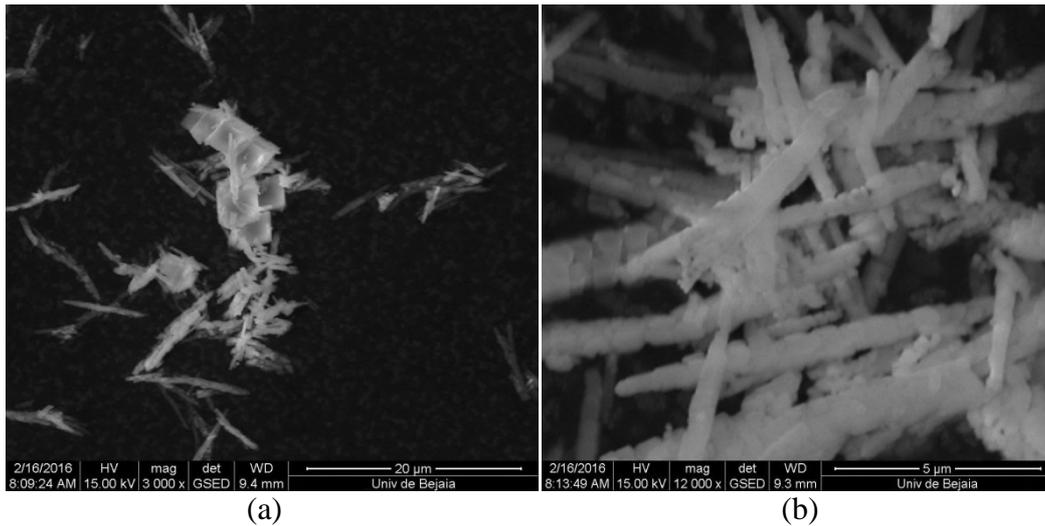


Figure 18 : Image MEB de l'échantillon obtenu sans incorporation d'acide glutarique à 80°C. (a) vue générale. (b) particule d'aragonite sous forme d'aiguilles.

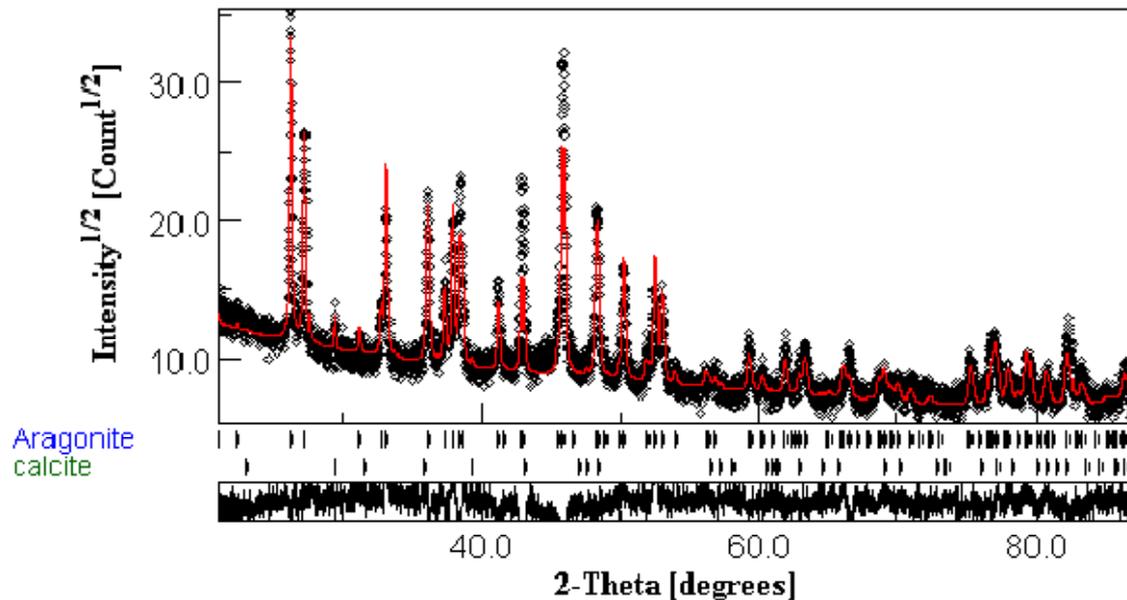


Figure 19: spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 80°C sans ajout d'additifs.

Avec l'adjonction de l'acide glutarique, soit de 0,01g/l ou de 0,02g/l la figure 20 montre le même comportement de croissance de l'aragonite qui prend une forme d'aiguilles (figures 20a, 20b, 20c). On observe également une faible quantité de calcite, ayant des surfaces plus poreuses (figure 20d).

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Après l'inclusion de l'additif avec une concentration de 0,01 g/l, on observe la réapparition de la vaterite avec une faible fraction de 3,16 %, et une taille des cristallites de 997(260) Å. Pour 0,02 g/l de l'acide glutarique, la fraction de la calcite augmente encore pour atteindre 30,25 %, et celle de l'aragonite diminue malgré sa stabilité à cette température ; passant de 98,34 % vers 69,75 %. La vaterite est inexistante à cette concentration.

La variation de la taille des cristallites sous l'effet d'acide glutarique à différentes concentrations est illustrée dans les figures 23,24.

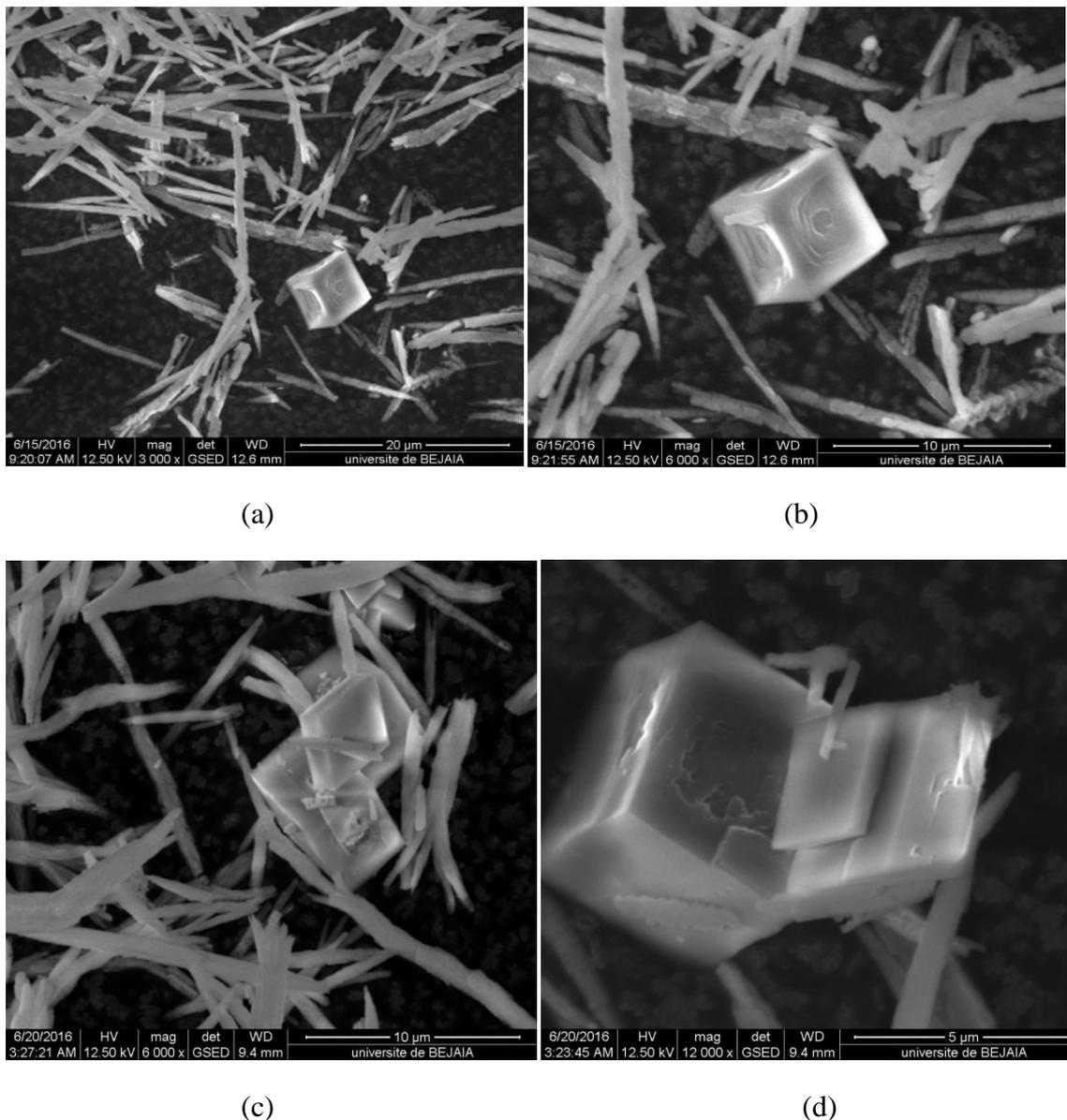


Figure 20: Images MEB des échantillons après incorporation de l'acide glutarique à 80°C. (a,b) ajout de 0,01g/l de l'acide glutarique. (c,d) ajout de 0,02g/l de l'acide glutarique.

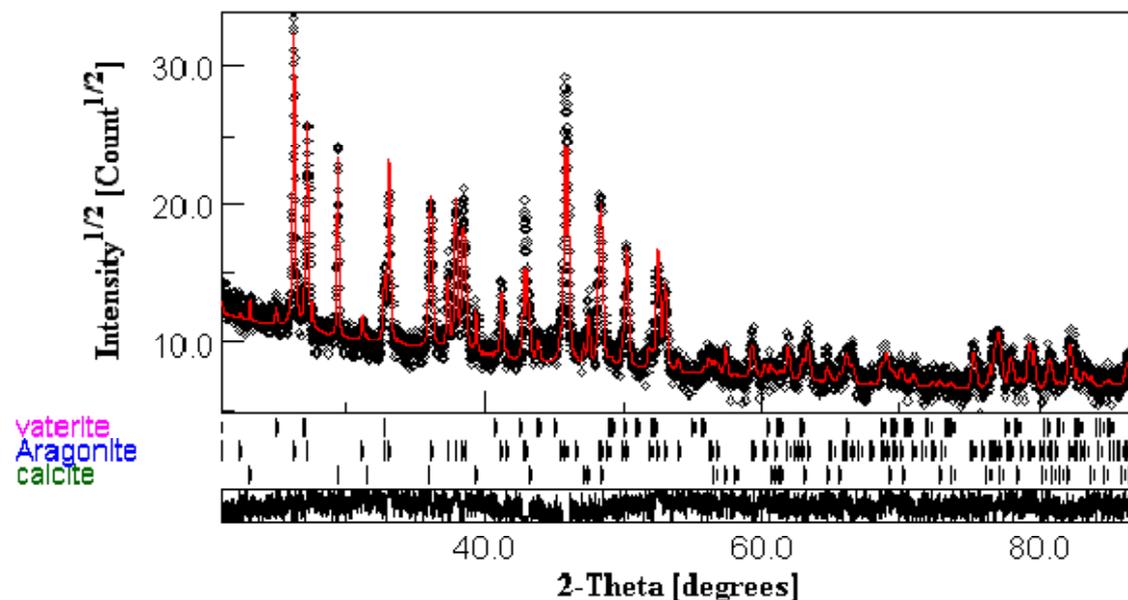


Figure 21: spectre observé après analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 80°C avec 0,01g/l d'acide glutarique.

Tableau3 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD des échantillons avec et sans additifs à 80°C.

T= 80°C	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fraction Volumique V	Taille Moyenne Cristallites (Å)	R_B (%) R_{wp} (%) R_{exp} (%)
sans l'acide glutarique	Calcite	5,001(4)		17,05(1)	0,016 (6)	1765(538)	12,85 16,70
	Aragonite	4,9612(3)	7,9709(6)	5,7472(4)	0,983(4)	1103(29)	9,83
avec l'acide glutarique 0,01g/l	Calcite	4,9903(5)		17,074(2)	0,108 (6)	2301(271)	11,27 14,32
	Aragonite	4,9616(3)	7,9709(5)	5,7485(3)	0,859 (8)	1159(6)	10,03
	vatérite	8,472(6)		4,122(4)	0,031 (6)	997(260)	
avec l'acide glutarique 0,02g/l	Calcite	4,9899(2)		17,062(1)	0,302 (5)	2922(185)	10,23 12,87
	Aragonite	4,9604(3)	7,9714(6)	5,7479(4)	0,697 (5)	891(11)	10,05

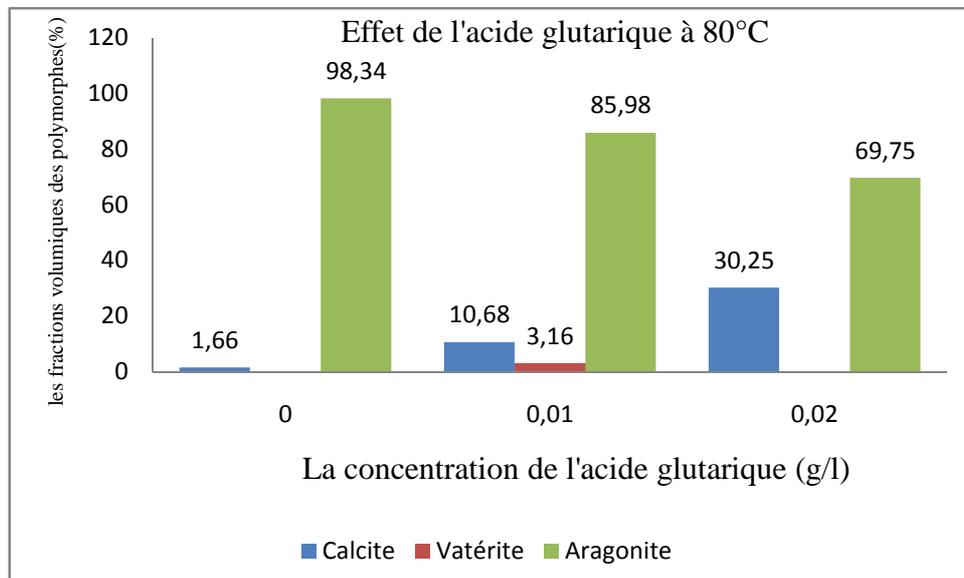


Figure 22: Histogramme représentant l'effet de variation de concentration de l'acide glutarique sur les proportions de phases à 80°C.

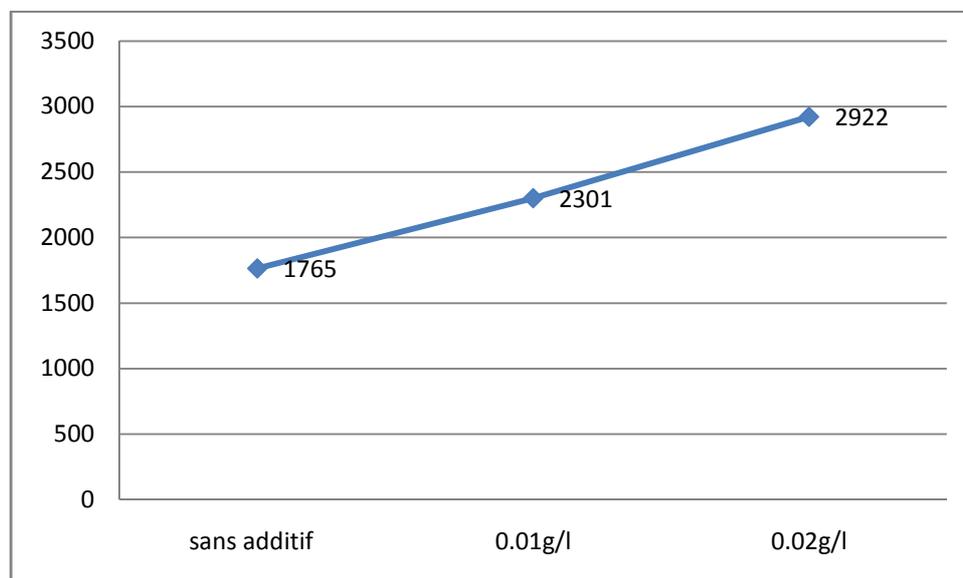


Figure23 : La variation de la taille moyenne des cristallites de la calcite à 80°C.

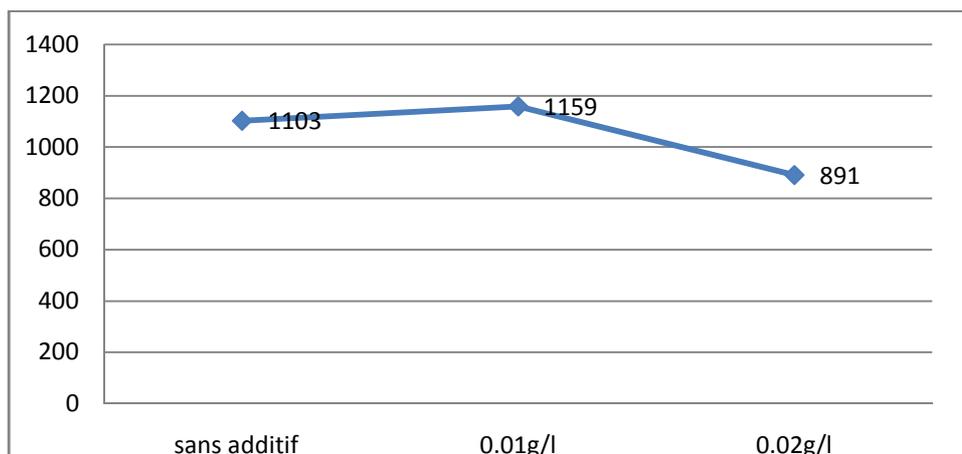


Figure 24 : La variation de la taille moyenne des cristallites de l'aragonite à 80°C.

4.4 Effet de la température

La figure 25 représente la variation des fractions des polymorphes du CaCO_3 en fonction de la température. On remarque que l'augmentation de cette dernière enregistre une réduction de la fraction de la calcite jusqu'à 1,66% à 80°C. Une prédominance de la vaterite à 25°C est remarquée avec 68,07%; une réduction significative jusqu'à sa disparition à température élevée de 80°C. Pour l'aragonite, on remarque qu'elle est inexistante à 25°C, elle apparaît à 50°C avec une fraction volumique de 36,2% et redevient le polymorphe le plus stable avec un taux élevé de 98,34% à 80°C.

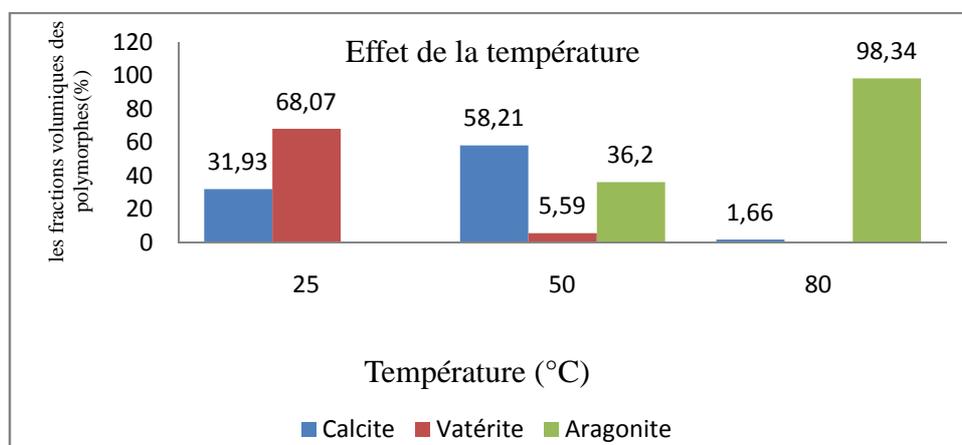


Figure 25 : Effet de la température en l'absence de l'acide glutarique.

5. Discussion

Le mécanisme d'action des molécules organiques sur le contrôle de la croissance des cristaux de CaCO_3 pour les trois polymorphes est un sujet à débat. En se référant au travail de Pan et coll. (Pan et coll., 2007), nous avons fait le choix d'utiliser une faible concentration de l'acide glutarique dans la solution et ce dans le but d'assurer sa complète dissolution et la libération de protons H^+ dans la solution suivant. Dans la solution acide, la solubilité de CaCl_2 est augmentée donnant plus d'ions Ca^{+2} , qui servent à la formation des complexes (l'acide glutarique- Ca^{+2}) dans la solution.

Il est bien connu que lors de leur croissance en solution, les cristaux d'aragonite, qui sont sous forme d'aiguilles, croissent préférentiellement suivant la direction de leurs axes c (Schwartz et coll., 1971). Les complexes qui résultent de la réaction (5) sont formés, ainsi il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que cette réaction a lieu là où des sites de hautes énergies sont présents. Dans le cas de l'aragonite, ces sites se trouvent essentiellement sur les faces parallèles à l'axe c , là où les oxygènes du groupe carbonate sont essentiellement localisés. Il en résulte que la croissance suivant ces faces, et perpendiculairement à l'axe c , est bloquée. Ceci entraîne aussi une stabilisation de la phase aragonite et par conséquent, un renforcement de la quantité d'aragonite par rapport à la phase calcite. Dépendant de la température, la forme de l'aragonite, qui apparaît à partir de 40°C , a une forme d'agrégats de dendrites ou d'aiguilles (Ota et coll., 1995), mais l'aragonite a tendance à prendre des formes d'aiguilles séparées pour les hautes températures.

Une interprétation similaire peut être utilisée pour la formation de la vaterite, bien que la forme des grains diffère. Dans la vaterite, les sites oxygène existent sur les faces qui sont perpendiculaires à l'axe c , et cette phase est thermodynamiquement la moins stable des trois polymorphes. Il est donc admissible que le l'acide glutarique adhère aussi sur les sites de plus haute énergie comme c'est le cas avec l'aragonite ; quand la température de synthèse permet la croissance de la vaterite. A faible température (25°C), la porosité de la vaterite est envahie par la croissance d'autres particules de vaterite sur les complexes d'acide glutarique, donnant lieu à des formes de framboises qui sont le résultat d'agrégats de plusieurs sphères. Aux températures intermédiaires, pour lesquelles les conditions sont plus favorables, les agglomérats ronds initialement obtenus sans acide glutarique se développent en d'autres formes sous l'influence d'acide glutarique. A haute température, la vaterite est déstabilisée, cet effet s'ajoute à l'agitation thermique qui diminue encore l'effet du l'acide glutarique.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Quand l'acide glutarique est utilisé, la rugosité de la surface de la calcite est augmentée. Cet effet peut être expliqué par le fait que la formation des polyelectrolyte complexes diminue le nombre d'ions Ca^{+2} libres dans la solution. Pan et coll. (2007) ont observé une érosion similaire de la calcite quand le PAA est utilisé, donnant des rhomboèdres rugueux en surface dus à la forte interaction du groupe carboxylique du PAA et le CaCO_3 . L'agitation thermique agit également sur la rugosité de la surface des différents polymorphes.

6. Conclusion :

Dans ce travail l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld a été utilisée pour étudier l'influence de la présence d'une macromolécule soluble dans l'eau qu'est l'acide glutarique. L'influence de la température, en présence et en absence d'acide glutarique, sur la croissance des cristaux de CaCO_3 a été également analysée. Plusieurs morphologies de particules CaCO_3 ont été obtenues, telles que des rhomboèdres, des particules sphérique, sous forme de chou-fleur, aiguilles etc. ont été élaborées dans la gamme de la température 25–80° C par une méthode facile pour le contrôle de Morphologies de CaCO_3 . Nos résultats indiquent que l'acide glutarique peut changer l'équilibre chimique entre les formes allotropiques de CaCO_3 , en augmentant les fractions volumiques de la vaterite et de l'aragonite selon la température utilisée. Ce résultat pourrait être utilisé quand la calcite est indésirable. L'acide glutarique peut aussi contrôler la taille des cristaux, leurs qualités, et leurs formes, par un processus qui modifie les paramètres de maille des phases respectives. Le mécanisme d'action de l'acide éthylène diamine tétra acétique avec CaCO_3 pourrait aider à la compréhension de la croissance du biominéral naturel.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'acide glutarique à différentes concentrations et températures, sur la croissance, la taille cristalline et la morphologie des trois formes allotropiques de carbonate de calcium. Pour se faire une analyse quantitative par la méthode de Rietveld, ainsi qu'une visualisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage a été effectuée.

En absence d'additif et à température ambiante, un mélange de calcite et de vaterite se forme en faveur en volume pour la vaterite. Tandis qu'à haute température la forme aragonite est favorisée.

La présence d'additif à 25 °C avec différentes concentrations, favorise la formation de la vaterite ce qui se traduit par l'augmentation de sa fraction et sa taille des cristallites, et cela est dû à un effet stabilisant de la molécule pour ce polymorphe.

A 50°C l'incorporation de l'additif, stabilise la forme calcite. L'augmentation de la taille des cristallites des trois polymorphes avec l'augmentation de la concentration d'acide glutarique est engendrée.

A 80°C, une réduction de la fraction de l'aragonite en ajoutant l'acide glutarique est attribuée à un effet inhibiteur de ce dernier pour ce type de polymorphe. En effet cet additif a un effet stabilisant sur la vaterite, et cela se traduit par la réapparition de ce polymorphe à cette température.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les particules de carbonate de calcium possèdent diverses morphologies sous l'effet d'acide glutarique ; telles que des rhomboèdres, particules sphérique, chou-fleur, aiguilles etc. dans la gamme de la température 25–80°C.

Références

Bibliographie

Bibliographie

Chapitre 1

[1] UMR 7208 « Biologie des organismes et des écosystèmes aquatiques », Station de biologie marine/Muséum national d'histoire naturelle (MNHN), 29 900 Concarneau, bordenav@mnhn.fr (auteur correspondant), aicha.badou@mnhn.fr.

[2] Benjamin Marie. Evolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaires des matrices coquillières du céphalopode nautiloïde *Nautilus macromphalus* et du bivalve paléohétérodonte *Unio pictorum*. Interactions entre organismes. Université de Bourgogne, 2008. Français. <tel-00463355>.

[3] CAROLINE JOUBERT, « Biologie moléculaire », THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE LA POLYNÉSIE FRANÇAISE École Doctorale du Pacifique.

[4] Lijun Dai. "Mechanistic study of the polymer-induced liquid-precursor (pilp) process: relevance to biomineralization". These DOCTORAT. Université de FLORIDA, 2005.

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

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

[7] ROMUALD BRICE BABOU KAMMOE, SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM, Romuald Babou, 2010.

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

Bibliographie

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

[10] Solène TADIER, Sciences et Génie des Matériaux, Thèse, Université de toulouse, 26 Novembre 2009.

[11] Salim Ouhenia, Daniel Chateigner. Simulation des diagrammes de diffraction par la M éthode combinée : application aux systèmes CaCO₃. Matériaux. Université de Caen, 2008. Français. <tel-00360209>.

[12] Julius Nouet. Caractérisations physico-chimiques des biominéraux carbonates de Mollusques actuels et fossiles : le cas des structures entrecroisées. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. <NNT : 2014PA112066>. <tel-00984962>.

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

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

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

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

[17] Lydia OUAREZ, Analyse combinée appliquée à l'étude de la biominéralisation de carbonate de calcium CaCO₃, mémoire, université bejaia, 2015.

[18] Floriane Morel. Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites a base de charges carbonate de calcium précipite : inuence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. <NNT : 2010LYO10286>. <tel-00733711>.

Bibliographie

- [19] Ariyaprayoon J., Leela-Adisorn U., Supsakulchai A. (2009) Crystal habit of CaCO₃ under different carbonation methods. Journal of metals, Materials, v19, N2 67-72.
- [20] Ait abdelouhab Z. (2012) Etude de quelques aspects de la biominéralisation du carbonate de calcium. Mémoire de magister. Université de Bejaia.
- [21] Bauerlein E. 2007. Hndbook of biomineralisation. Edition Baerlein.
- [22] Olivier Girinsky. Pré-industrialisation d'un procédé de consolidation de sol par bio-calcification in situ. Life Sciences. Université d'Angers, 2009. French. <tel-00557098>.

Chapitre 2

- [1] Martin J.L., George A. (1998).Caractérisation expérimentale des matériaux. Les Presses polytechnique de Bourgogne.
- [2] Delhaye D. (2007).Détermination expérimental des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par turboréacteurs d'avion. Thèse doctorat université Aix-Marseille II.
- [3] Arkins S.K.,Janaki Ran.K.(2004).CaCO₃ crystallisation in primary culture of mantle epithelial cells of freshwater pearl mussel.Current science . Vol86.N05 730-733.
- [4] Christophe Chlique. Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive. Matériaux. Université Rennes 1, 2011.Français. <NNT : 2011REN1S137>. <tel-00678255>.
- [5] Ali BENSADDEK, Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium, mémoire de magister, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. 20 /10 / 2010.
- [6] Salim Ouhenia, Daniel Chateigner. Simulation des diagrammes de diffraction par la

Bibliographie

Méthode combinée : application aux systèmes CaCO_3 . Matériaux. Université de Caen, 2008. Français. <tel-00360209>.

[7] AMER Lydia, Etude de l'effet de l'EDTA sur la croissance des polymorphes du CaCO_3 , université de Bejaia, 2013.

[8] BEKHBEKH SOUHILA, Etude structurale par la méthode de Rietveld des Précurseurs de faible stabilité thermique. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE.

[9] DIB Mohamed Elyes, Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 01/12/2010.

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

[11] R.Delhaz, T.H.Keiser, J.I.Langford, D. Louër,E.J.Mitte-meijer E.J Sonneveld, "Rietveld Method, Monograph on crystallography on crystallography",5,1993.

[12] Lydia OUAREZ, Analyse combinée appliquée à l'étude de la biominéralisation de carbonate de calcium CaCO_3 , mémoire, université Bejaia, 2015.

Chapitre 3

[1] E.Altay, T.Shahwan, M.Tanglu. "Morphosynthesis of CaCO_3 at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability".Powder Technology 178, 2007, 194-202.

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

Bibliographie

[3] K.J.Westin, A.C.Rasmuson. « Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid ». *Journal of colloid and interface science*. 282, 2005, 359-369.

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

[5] Xingbo Shi, Julin Wang, and Xiaoping Cai. "Effects of EDTA and Boric Acid on the Morphology of CaCO₃ Particle". *Journal of Nanomaterials* Volume 2012, Article ID 532847, 5 pages.