



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA –BEJAIA-

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Mémoire de Master

Thème :

***Effet de la fluorescéine sur la croissance des
polymorphes de carbonate de calcium***

Présentée par :

M^{elle}. Khalida CHABANE

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

Spécialité : Physique des Matériaux

Soutenue le 27/09/2021 devant le jury composé de :

Mr. Azeddine CHELOUCHE	Professeur (UAMB)	Président
Mr. Salim OUHENIA	Professeur (UAMB)	Rapporteur
Mr. Abdelhafid SOUICI	Professeur (UAMB)	Examineur

2020/2021

« *L'imagination est plus importante que le savoir* »

Albert Einstein

(1839-1955)

Remerciements

Ce travail est le fruit de la combinaison d'efforts de plusieurs personnes que j'aimerais remercier.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mon promoteur Mr Salim OUHENIA pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche, mais également pour sa disponibilité et la qualité de ses conseils et son encouragement tout au long de ce travail.

Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres du jury, Mr Azzedine CHELOUCHE ainsi que Mr Abdelhafid SOUICI qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.

De ce fait, je présente également toute ma reconnaissance aux personnes suivantes :

Mr Lamiri et Mr Kahouadji du département de Biologie, pour leurs aides et leurs conseils qui ont grandement facilité mon mémoire.

Mr Guerbouss, que j'adresse mes sincères remerciements, ainsi qu'à l'ensemble des chercheurs au CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger), pour leurs contributions et c'est grâce à eux que j'ai pu élargir mes connaissances concernant le MEB, DRX et la spectroscopie Photoluminescence.

Sans oublier mes très chers parents, et à mon frère Azzedine, pour leurs encouragements et leurs efforts durant tout mon cursus.

À mes deux chères amies, Ilham et Katia, que je ne saurais quoi faire sans vous.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
I Biominéralisation du Carbonate de Calcium	3
I.1 Biominéralisation	3
I.1.1 La biominéralisation induite.....	3
I.1.2 La biominéralisation contrôlée	4
I.2 Les biominéraux	4
I.3 Processus de formation des biominéraux	5
I.3.1 La saturation	5
I.3.2 Nucléation.....	6
I.3.3 La croissance des cristaux	7
I.3.4 L'arrêt de croissance	8
I.4 Le Carbonate de Calcium	8
I.3.1 Polymorphismes du CaCO ₃	8
I.5 Utilisations du Carbonate de Calcium.....	14
I.5.1 Plastique	14
I.5.2 Revêtements.....	14

I.5.3 Environnement.....	14
I.5.4 Agriculture.....	15
I.5.5 Architecture	15
I.5.6 Biomédecine	15
Bibliographie.....	16
II Méthodes expérimentales	18
II.1 Introduction	18
II.2 Diffraction des rayons X (DRX)	18
II.2.1 Nature des rayons X.....	18
II.2.2 Production des rayons X	19
II.2.3 Principe de diffraction des rayons X.....	20
II.2.4 Diffraction des rayons X sur poudres	21
II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	26
II.3.1 Rayonnement Infrarouge	26
II.3.2 Principe et instrumentation	27
II.3.3 Etude des vibrations des molécules	27
II.4 Spectroscopie photoluminescence (PL)	31
II.4.1 Différence entre fluorescence et phosphorescence	31
II.4.2 Instrumentation du spectromètre photoluminescence	32
II.4.3 Spectres d'émission et d'absorption.....	33
Bibliographie.....	35

III Synthèse, résultats et discussion	36
III.1 Introduction	36
III.2 La Fluorescéine.....	36
III.3 Matériels et méthodes utilisées pour les synthèses	38
III.3.1 Solution de Fluorescéine	38
III.3.2 Préparation de l’Aragonite	38
III.3.3 Préparation de la Vatérite.....	40
III.4 Méthodes de caractérisation	41
III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	41
III.4.2 Spectroscopie à Transformée de Fourier (FT-IR)	42
III.4.3 Spectroscopie Photoluminescence (PL)	43
III.5 Résultats	44
III.5.1 Effets de la Fluorescéine sur les échantillons d’Aragonite	44
III.5.2 Effets de la Fluorescéine sur l’échantillon de Vatérite	60
III.6 Discussions	67
III.6.1 Effets sur le procédé d’Aragonite	67
III.6.2 Effets sur le procédé de Vatérite.....	68
III.7 Conclusion.....	68
Bibliographie.....	69
Conclusion générale	71

Table des figures

I.1 - Forme, structure cristalline et illustration de la Calcite.....	10
I.2 - Image MEB de cristaux d'Aragonite et sa structure cristalline.....	11
I.3 - Image représentant des cristaux d'Aragonite, Carrière de Puy-de-Dôme, Auvergnès- Rhône-Alpes, France.....	11
I.4 - Représentation Globale de la Vatérite.....	14
II.1 - Représentation des différentes gammes spectrales des ondes électromagnétiques.....	19
II.2 - Schéma de principe d'un tube de Coolidge.....	20
II.03 - Illustration d'un tube de Crookes.....	20
II.4 - Phénomène de diffraction des rayons X.....	21
II.5 - Schéma représentatif des deux montages de la technique de Bragg-Brentano.....	22
II.6 - Tableau représentant les différents types de vibrations.....	29
II.7 - Schéma simplifié d'un appareillage spectromètre FT-IR.....	30
II.8 - Diagramme de niveau d'énergie électronique et la transition affectant la fluorescence et la phosphorescence.....	31

II.9 - Schéma simplifié d'un appareillage d'un spectromètre photoluminescence.....	33
II.10 - Illustrations des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la molécule d'anthracène (C ₁₄ H ₁₀) comme symétrie miroir approximative	34
III. 1 - Image représentant à gauche la Fluorescéine sous forme de poudre et à droite sous forme de solution aqueuse.....	37
III.2 - Centrifugeuse Nuve NF 1200.....	39
III.3 - Les deux solutions sous agitateur sans additif et avec additif.....	39
III.4 - L'échantillon récupéré sous forme de pâte et prêt à mettre à l'étuve.....	40
III.5 - Échantillons obtenus après séchage.....	41
III. 6- Diffractomètre Miniflex BENCHTOP de la compagnie Rikagu.....	42
III.7 - Spectromètre L160000A de la marque Perkin Elmer.....	43
III.8 - Spectrofluorimètre RF-6000 de la marque SHIMADZU.....	43
III.9 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 1 sans Fluorescéine.....	45
III.10 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°1 en présence de Fluorescéine.....	46
III.11 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 1 sans et avec Fluorescéine.....	47
III.12 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°2 sans Fluorescéine.....	49
III.13 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°2 avec Fluorescéine.....	50
III.14 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 2 synthétisé sans et avec Fluorescéine.....	51
III.15 - Diffractogramme obtenus après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 3 sans Fluorescéine.....	53

III.16 - Diffractogramme obtenus après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 3 avec Fluorescéine.....	54
III.17 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 3 synthétisé sans et avec Fluorescéine.....	55
III.18 - Histogramme représentant l'effet de la Fluorescéine sur les proportions volumiques de différentes phases des 3 échantillons d'Aragonite.....	57
III.19 - Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°1 en absence et en présence de Fluorescéine.....	58
III.20 - Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°2 en absence et en présence de Fluorescéine.....	58
III.21 - Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°3 en absence et en présence de Fluorescéine.....	59
III.22 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 4 sans Fluorescéine.....	60
III.23 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 4 avec Fluorescéine.....	61
III.24 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 4 synthétisé sans et avec Fluorescéine.....	62
III.25 - Histogramme représentant l'effet de la Fluorescéine sur les proportions volumiques de phases obtenues dans l'échantillon N°4.....	64
III.26 - Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°4 en absence et en présence de Fluorescéine.....	65
III.27 - Spectres photoluminescence des échantillons synthétisés avec Fluorescéine.....	66

Liste des tableaux

I.1- Exemples sur la diversité des biomatériaux chez différents groupes d'organismes[7].....	5
I.2 - Données physico-chimique du Carbonate de Calcium.....	8
I.3 - Propriétés physico-chimiques de la Calcite.....	9
I.4 - Propriétés physico-chimiques de l'Aragonite.....	12
I.5 - Propriétés physico-chimiques de la Vatérite.....	13
II.1 -Fonctions utilisées dans la méthode de Rietveld.....	24
III.1 - Propriétés et structure de la molécule de Fluorescéine.....	37
III.2 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 1 sans la Fluorescéine.....	48
III.3 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 1 avec la Fluorescéine.....	48
III.4 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 2 sans la Fluorescéine.....	52
III.5 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 2 avec Fluorescéine.....	52
III.6 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 3 sans Fluorescéine.....	56

III.7 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 3 avec Fluorescéine.....	56
III.8 - Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les échantillons d'Aragonite.....	57
III.9 - Paramètres d'affinement correspondant aux échantillons d'Aragonite.....	59
III.10 - Positions, attributions et intensités des bandes FT-IR des différentes phases de l'échantillon N° 4 avant l'ajout de Fluorescéine.....	63
III.11 - Positions, attributions et intensités des bandes FT-IR des différentes phases de l'échantillon N° 4 après l'ajout de Fluorescéine.....	63
III.12 - Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'échantillon de Vatérite.....	64
III.13 - Paramètres d'affinement correspondant à l'échantillon de Vatérite.....	65
III.14 – Longueurs d'onde d'émission et leurs intensités des échantillons N° 1 et N° 3.....	66

Introduction générale

Depuis des millions d'années, un grand nombre de matériaux à hautes performances sont synthétisés dans la nature. Certains organismes vivants ont acquis la capacité de modeler eux même une structure minérale en présence d'une matrice organique, en transformant des ions minéraux présents dans leurs environnement. Ce mécanisme que l'on nomme *biominéralisation*, est à l'origine de la formation de la plupart des minéraux, plus précisément les biominéraux. Ce processus a attiré l'attention des chercheurs, qui essayent de mieux comprendre les processus et les voies spécifiques utilisés par les organismes vivants, car ces derniers ont la tendance à fabriquer des structures très complexes et denses présentant des caractéristiques physiques supérieures, et c'est cette complexité qui les a poussés à améliorer l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés similaires.

Le carbonate de calcium est l'élément clé de cette recherche. Il est l'un des biominéraux les plus abondants sur Terre. En le comparant avec le carbonate de calcium géologique (craie, marbre, etc.) qui ne contient pas de matière organique, le carbonate de calcium biogénique nécessite l'élaboration de molécules organiques, secrétées par l'organisme vivant, qui sert de support pour la minéralisation. Avec l'avancée technologique au début du XX^e siècle, de nombreux procédés de synthèse sont utilisés pour la formation de ce matériau. Ces procédés on permet de synthétiser des particules avec une forme cristalline particulière, avec l'inclusion des molécules organiques qui influençait sur la croissance et la morphologie des différents polymorphes du CaCO₃, et cela en ajoutant un additif organique.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la molécule de fluorescéine sur la croissance des cristallites des polymorphes du carbonate de calcium. La synthèse de ce dernier se fera par la méthode de précipitation avec la variation des paramètres suivants : la concentration et la température des précurseurs.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré aux notions générales sur les biominéraux et les biomatériaux, mais aussi sur la présentation du carbonate de calcium, ses différentes phases et ses domaines d'utilisation.

Le deuxième chapitre est dédié aux techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus, notamment la diffraction des rayons X (DRX) dotée de l'analyse quantitative de Rietveld implémentée du programme MAUD, ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie Photoluminescence (PL).

Une description détaillée des résultats obtenus sur l'influence de la fluorescéine sera abordée dans le troisième chapitre.

Enfin on termine par une conclusion générale sur les effets observés et des perspectives d'applications.

Chapitre I

Biominéralisation du Carbonate de Calcium

I.1 Biominéralisation

Le mot « biominéralisation » est composé de deux termes, du préfixe « bio » qui signifie « vivant », et du mot « minéral » qui rappelle la matière inerte. En d'autres termes, la biominéralisation est décrite comme l'ensemble des phénomènes physico-chimiques par lesquels les organismes vivants produisent des minéraux. Qu'ils soient procaryotes (bactéries) ou eucaryotes (animaux, végétaux, etc.), souvent pour durcir leurs tissus, ou construire des squelettes externes, coquilles, etc.

On peut distinguer deux types de processus de minéralisation par les organismes vivants : la biominéralisation induite et la biominéralisation contrôlée.

I.1.1 La Biominéralisation induite

Ce procédé de minéralisation est issu de l'interaction entre l'activité biologique¹ et son environnement, sans qu'il y ait de rôle actif de l'organisme sur la formation de la structure. Autrement dit, ces biominéraux se forment dans un espace ouvert pouvant être en contact avec l'organisme lui-même. Ce dernier peut former différents minéraux en fonction des conditions de cet environnement.

¹ Ensemble des actions directes et indirectes des organismes vivants dans un environnement qui peut abriter ces organismes.

Ce type de biominéralisation est le plus ancien, apparu très tôt (archéen inférieur, il y a 3,5 milliards d'années) avec l'apparition des stromatolites² formés par les eubactéries³[1].

I.1.2 La Biominéralisation contrôlée

Cette minéralisation est dite contrôlée, lorsque l'appareillage génétique, tissulaire et cellulaire de cet organisme intervient dans la production, mais aussi dans le contrôle de la production du biominéral. La minéralisation se fait sous la gouverne d'une matrice organique⁴ ; utilisée comme modèle permettant la création d'un espace où la minéralisation va se produire tout en ajustant sa structure, sa texture et sa forme [2]. Et dirige le processus de nucléation, le contrôle et l'arrêt de croissance des cristaux, pour ensuite être incorporés dans la structure biominéralisée.

La biominéralisation contrôlée est apparue bien après la biominéralisation induite. Plusieurs structures au sein de nombreux organismes développent ainsi ce type de biominéralisation [3]. Par exemple la formation des coquilles de mollusques, de squelettes, dents, ongles et os par les vertèbres [4].

I.2 Les biominéraux

Le terme biominéral se réfère non seulement à un minéral produit par un organisme vivant, mais également au fait que presque tous ces matériaux minéralisés sont des matériaux composites comportant à la fois des composants minéraux et organiques.

H. A. Lowenstern et S. Weiner ont répertorié plus de 62 biominéraux différents [5]. Cette variété s'explique en grande partie par l'abondance des ions minéraux disponibles et intégrés au sein des structures biominéralisées. Donc parmi la vingtaine d'éléments essentiels aux organismes vivants, l'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O), le magnésium (Mg), le phosphore (P), le soufre (S), le calcium (Ca), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) sont des constituants fréquents de ces différents biominéraux.

Parmi les biominéraux qu'on peut trouver, les biominéraux carbonatés (carbonates de calcium), les biominéraux phosphatés (phosphates de calcium), les biominéraux siliceux

² Structure laminaire souvent constituée de calcaire qui se développe en milieu aquatique peu profond.

³ Bactéries vraies ; groupe majeur des procaryotes.

⁴ Composés essentiellement de protéines, lipides, etc.

(Silice) et les biominéraux composés d'oxydes de fer, sont les plus abondants [5]. On peut trouver aussi des sulfates (gypse), les chlorures (atacamite), etc.

Le tableau I.1 illustre la diversité de composition et de phase cristalline générale des biominéraux, mais aussi leurs compositions chimiques [6].

Tableau I.1- Exemples de biomatériaux chez différents groupes d'organismes [7].

Minéraux	Formule	Organisme
<u>Carbonates</u>		
Calcite	CaCO_3	Mollusques, mammifères, algues
Aragonite	CaCO_3	Mollusques, cnidaires, téléostéens
Vatérite	CaCO_3	Ascidies, mollusques
Mg-calcite	$(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$	
Monohydrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Hydrocérusite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	
<u>Phosphates</u>		
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reins
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Vertébrés
<u>Sulfates</u>		
Gypses	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cnidaires
Baryte	BaSO_4	Cyanophycées
Celestite	SrSO_4	Acanthaires
<u>Oxydes de fer</u>		
Magnétite	Fe_3O_4	Bactéries, téléostéens, Tortues
Ferrihydrite	Fe_2O_3	Eucaryotes

I.3 Processus de formation des biominéraux

Au sein d'un organisme vivant, la formation du biominéral passe par quatre étapes successives :

I.3.1 La saturation

Avant cette étape, on définit la solubilité comme étant la quantité maximale de solide (ou soluté) capable de se dissoudre dans un solvant donné. Lorsque la limite de solubilité est dépassée, on parle alors d'une solution saturée. Cette étape primordiale consiste à former un espace clos comportant des barrières qui empêchent la diffusion des ions. C'est l'un des mécanismes principaux de contrôle de la minéralisation en général. Afin de contrôler la

composition chimique de la solution en question, source des ions qui vont participer à la formation du biominéral.

I.3.2 Nucléation

C'est l'apparition du premier noyau appelée « agrégat » qui vient après l'étape de saturation. Autrement dit, on parle de cristallisation au sens large du terme lorsque la phase de départ (phase gazeuse ou liquide) se transforme en une phase solide de structure régulière et organisée [8]. Cet agrégat, au début est composé seulement de quelques atomes ou molécules, continue de grandir jusqu'à atteindre une taille critique. C'est à ce moment-là que se forme un « cluster » ou bien « germe », qui est thermodynamiquement stable.

Ce type de processus est une stratégie couramment utilisée par les organismes vivants afin d'enclencher la formation des minéraux.

On peut distinguer deux types de nucléation :

a. Nucléation homogène : peut-être décrite par la formation de germes dans le volume de la solution dépourvue de cristaux de la phase à faire apparaître. Ce type de nucléation n'apparaît que lorsque la solution est pure et dépourvue d'impuretés.

Si le germe contient n atomes, l'énergie libre (ou de Gibbs) de germination s'écrit sous la forme :

$$\Delta G = -nK_B T(\ln\beta) + \sum_i S_i \gamma_i \quad (\text{I.1})$$

$K_B \equiv$ constante de Boltzmann

$T \equiv$ température (kelvin)

$\beta \equiv$ sursaturation

$S_i \equiv$ air du germe

$\gamma_i \equiv$ énergie interfaciale⁵ pour chaque particule du germe.

Si on suppose que le germe est parfaitement sphérique, de rayon r et de volume Ω , et en remplaçant γ_i par une énergie totale du germe, on obtient :

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

Pour $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0$, l'énergie de nucléation est maximale.

On obtient ainsi un germe de rayon critique r^* qui est donnée par l'expression suivante :

⁵ Tension superficielle σ

$$r^* = \frac{2\Omega\gamma}{K_B T \ln\beta} \quad (\text{I.3})$$

Lorsqu'on remplace cette expression dans l'équation de l'énergie libre, on obtient l'énergie libre critique ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} S\gamma \quad (\text{I.4})$$

Lorsque cette énergie est atteinte, si d'autres molécules ou atomes viennent à se poser sur le germe, le rayon de ce dernier augmente ($r > r^*$).

b. Nucléation hétérogène : On a vu que dans la nucléation homogène, le germe se forme dans une solution sous une forme sphérique complète. Pour ce qui est d'une nucléation hétérogène, cette fois-ci, le germe se forme sur un support (substrat, paroi qui peut être un cristal ou un polymorphe) sous forme d'une sphère tronquée ⁶[9] de rayon r avec un angle de mouillage (de contact) de θ , qui varie entre 0 et π .

La surface de la gouttelette S_g est donnée par la relation :

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

Et la surface de contact S_c :

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

L'énergie libre nécessaire à la formation d'un germe de rayon critique r^* , sera donc un produit d'une fonction Φ dépendant de l'angle θ , et de l'énergie libre critique de la nucléation homogène :

$$\Delta G_{het}^* = \Phi(\theta)\Delta G_{hom}^* \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Avec : } \Phi(\theta) = \frac{2-3\cos(\theta)+\cos^3(\theta)}{4}$$

I.3.3 La croissance du germe

La croissance des cristaux s'effectue par le dépôt des atomes ou molécules sur la surface du germe. La morphologie du cristal est déterminée par sa vitesse de croissance. En effet, cette étape est l'un des principaux processus influençant sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est-à-dire la distribution de taille des cristaux, leurs morphologies et leurs puretés.

⁶ Calotte sphérique ; portion d'une sphère

I.3.4 L'arrêt de croissance

C'est la dernière étape du processus de formation du minéral. Elle détermine sa forme finale. Mais il apparaît dans de nombreux cas que les cristaux formant le minéral semblent cesser de croître, car il peut y avoir rencontré des obstacles qui entravent cette croissance comme un autre cristal, ou bien du fait que certains des constituants du minéral sont épuisés.

I.4 Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium, de formule brute CaCO_3 , est l'un des minéraux les plus abondants du globe. Il est présent naturellement au niveau de la croûte terrestre sous différentes formes : calcaire, craie, marbre, etc. Composé essentiellement d'ions carbonate (CO_3^{2-}) et d'ions de calcium (Ca^{2+}), il est le constituant principal des coquilles d'animaux marins : mollusques, corail, etc. Ainsi que les squelettes de vertébrés. Le carbonate de calcium peut se précipiter en trois phases de structures différentes : la calcite qui est la phase la plus stable en point de vue thermodynamique, ensuite vient l'aragonite, et enfin la vaterite qui est la phase la moins stable.

Tableau I.2 - Données physico-chimique du carbonate de calcium.

Formule	Masse molaire	Fractions massique	Température de fusion	Solubilité	PKa	Entropie molaire	Capacité thermique molaire
CaCO_3	100.087 ± 0.006 g/mol	Carbone 12% Calcium 40.04% Oxygène 47.96%	825 °C (1098.15 k)	0.013 g/mol (à 25°C)	9	93 J/mol.K	81.9 J/mol.K

I.4.1 Polymorphisme du Carbonate de Calcium

Le polymorphisme est la capacité d'un composé chimique à présenter plusieurs structures cristallines en fonction de différentes conditions (température et/ou pression) ou par la présence d'impuretés.

Le Carbonate de Calcium CaCO_3 peut se trouver sous différents polymorphes cristallins. Cela lui permet d'acquérir plusieurs propriétés physico-chimiques. On peut citer la calcite, l'aragonite et la vaterite, du plus stable aux moins stables. Ces derniers forment la famille des

Carbonates de Calcium anhydre. On peut citer aussi le Carbonate de Calcium Monohydraté (ou monocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), le Carbonate de Calcium Hexahydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le Carbonate de Calcium amorphe. [10]

Dans cette partie, on s'intéressera seulement aux Carbonates de Calcium anhydre.

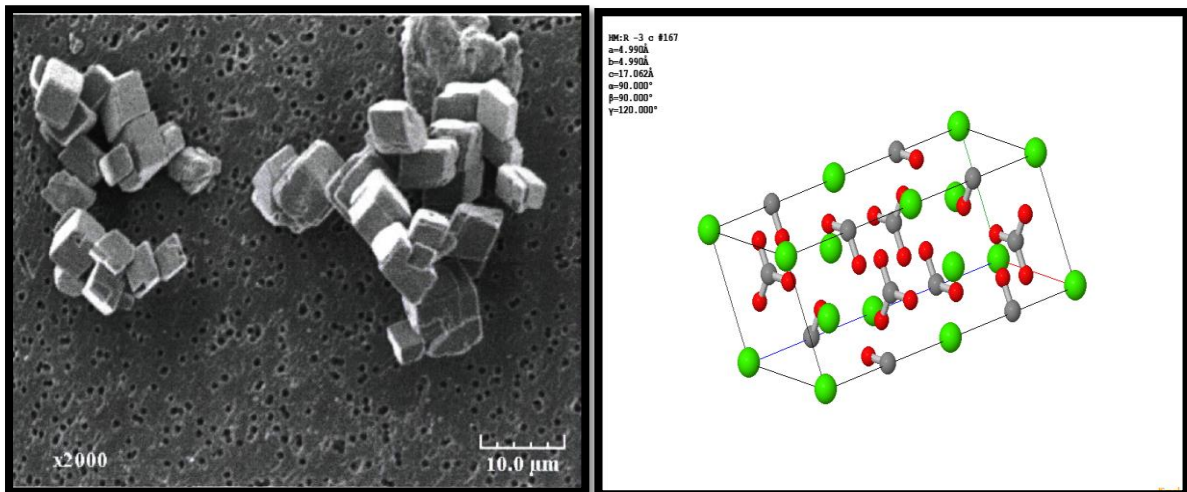
a. La calcite

Originnaire du grec *khalx*, c'est en 1836 que Johan Carl Freiesleben (1774-1846) donne à la calcite le nom de *chaux*, constituant principal de roches sédimentaires ⁷[11]. La calcite est l'un des Carbonates les plus abondants dans la croûte terrestre et le plus stable thermodynamiquement. Elle se cristallise dans le système trigonal à réseau rhomboédrique (figure I.1 (b)). Les atomes verts correspondent aux atomes de calcium, en gris les atomes de carbone et les atomes rouges représentent les atomes d'oxygène. Le tableau I.3 récapitule les propriétés physico-chimiques de la calcite.

Tableau I.3 - Propriétés physico-chimiques de la calcite.

Calcite	
Formule chimique	CaCO_3
Masse molaire	100.09 g/mol
Système cristallin	Trigonal
Réseau de bravais	Rhomboédrique
Classe (Hermann-Maugin)	$\bar{3}m$
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
Paramètres de maille	$a=4.9896 \text{ \AA}$, $c=17.061 \text{ \AA}$
Volume de la maille élémentaire	367.85 \AA^3
Couleur	Blanc, jaune, rouge, vert, bleu...
Impuretés	Mn, Fe, Zn, Co, Ba...
Densité	2.7102 g/cm^3 (mesuré) 2.711 g/cm^3 (calculé)
Dureté (échelle de Mohs)	3
Transparence	Transparent, translucide à opaque
Solubilité	Soluble dans HCl, dégagement de CO_2

⁷ Accumulations d'éléments solides qui se déposent sous forme de calcaire ou marres.



(a)

(b)



(c)

Figure I.1 – Représentation de la calcite. (a) Image MEB de grains de calcite. (b) maille élémentaire de la calcite [12]. (c) Cristaux de calcite.

b. L'aragonite

Moins stable que la calcite, elle constitue l'un des composants essentiels des coquilles de mollusques et différents spécimens marins [13]. Découvert en 1797 dans un endroit nommé *Aragón*, situé au nord de l'Espagne, d'où provient son nom *Aragonite*. Ce polymorphe est moins répandu et abondante que la calcite, est la plus favorisée à des conditions physico-chimiques étroites (températures élevées).

L'aragonite se cristallise dans le système orthodromique (Figure I.2 (b)) et se présente en général sous forme d'aiguilles (Figure I.2 (a)). Le tableau I.4 récapitule les propriétés physicochimiques de l'aragonite.

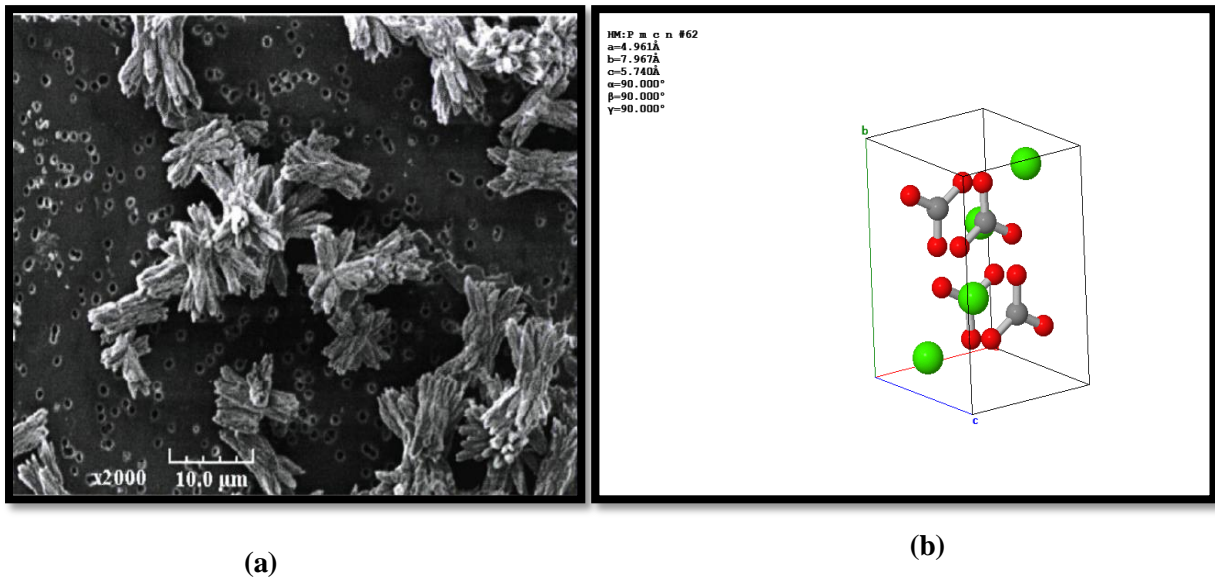


Figure I.2 - (a) Image MEB de cristaux d'aragonite. (b) Structure cristalline de l'aragonite (les atomes de Calcium sont en vert, le carbone en gris, et l'oxygène en rouge).



Figure I.3 - Image représentant des cristaux d'aragonite. Carrière de Puy-de-Dôme, Auvergne-Rhône-Alpes, France

Tableau I.4 - Propriétés physico-chimiques de l'Aragonite.

Aragonite	
Formule chimique	CaCO ₃
Masse molaire	100.087 ±0.006 g/mol
Système cristallin	Orthorhombique
Réseau de bravais	Primitif
Classe (Hermin-Maugin)	Mmm
Groupe d'espace	Pmcn
Paramètres de maille	a=9.916 Å, b=7.9672 Å, c=5.7404 Å
Volume de la maille élémentaire	226.91 Å ³
Couleur	Incolore, jaune, rouge ou orange
Impuretés	Sr, Zn, Pb
Densité	2.947 g/cm ³ (mesurée) 2.944g/cm ³ (calculée)
Dureté (échelle de Mohs)	3.5 à 4
Transparence	Transparent, translucide
Solubilité	Soluble dans les acides HCl et H ₂ SO ₄
Morphologie	Prismatique court à long, avec des terminaisons pyramidales ou bombées abruptes

c. La vatérite

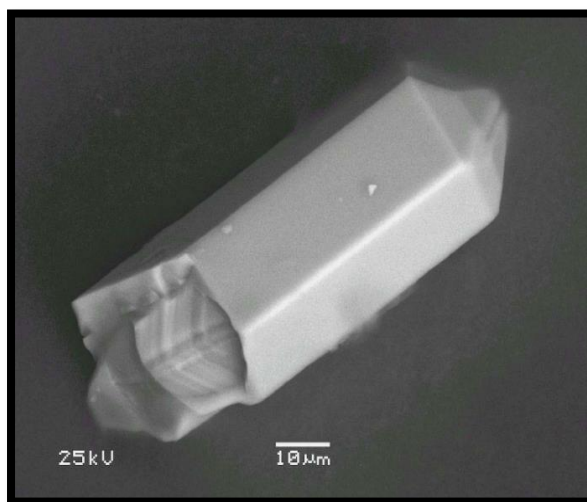
C'est en honneur du professeur de minéralogie et botaniste allemand Heinrich August Vater que fut nommée la vatérite. C'est le polymorphe du Carbonate de Calcium le plus rare sur la croûte terrestre. Il se solubilise facilement pour se recristalliser en calcite [14] malgré sa rareté. On peut trouver ce polymorphe dans les roches sédimentaires et métamorphiques⁸.

La vatérite se cristallise généralement dans le système hexagonal (Figure (I.4 (d))). Vue de sa grande instabilité, la structure exacte de la vatérite est en cours d'étude et plusieurs modèles ont été proposés [15]. Le tableau I.5 regroupe les propriétés physico-chimiques de la vatérite.

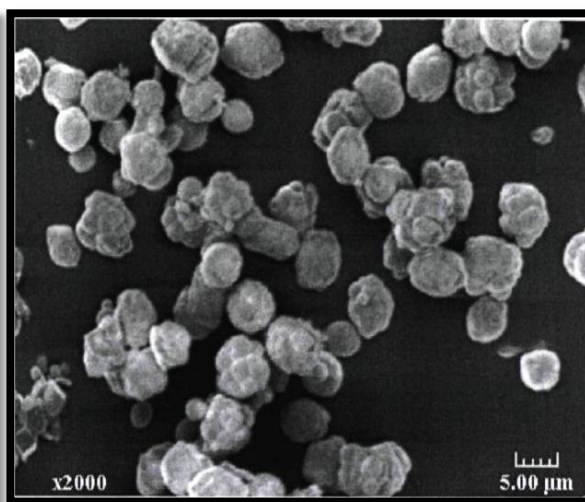
⁸ Type de roches dont la formation a pour origine la transformation à l'état solide des roches sédimentaires.

Tableau I.5 - Propriétés physico-chimiques de la vatérite.

Vatérite	
Formule chimique	CaCO ₃
Masse molaire	100.09 g/mol
Système cristallin	Hexagonal
Réseau de bravais	Primitif
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc
Paramètres de maille	a = 4.13 Å, c = 8.49 Å
Volume de la maille élémentaire	125.14 Å ³
Densité	2.645 g/cm ³ (mesurée) 2.645 g/cm ³
Dureté (échelle de Mohs)	3
Solubilité	Très soluble
Couleur	Incolore
Réaction avec l'acide	Soluble dans HCl et H ₂ SO ₄ avec dégagement de CO ₂



(a)



(b)

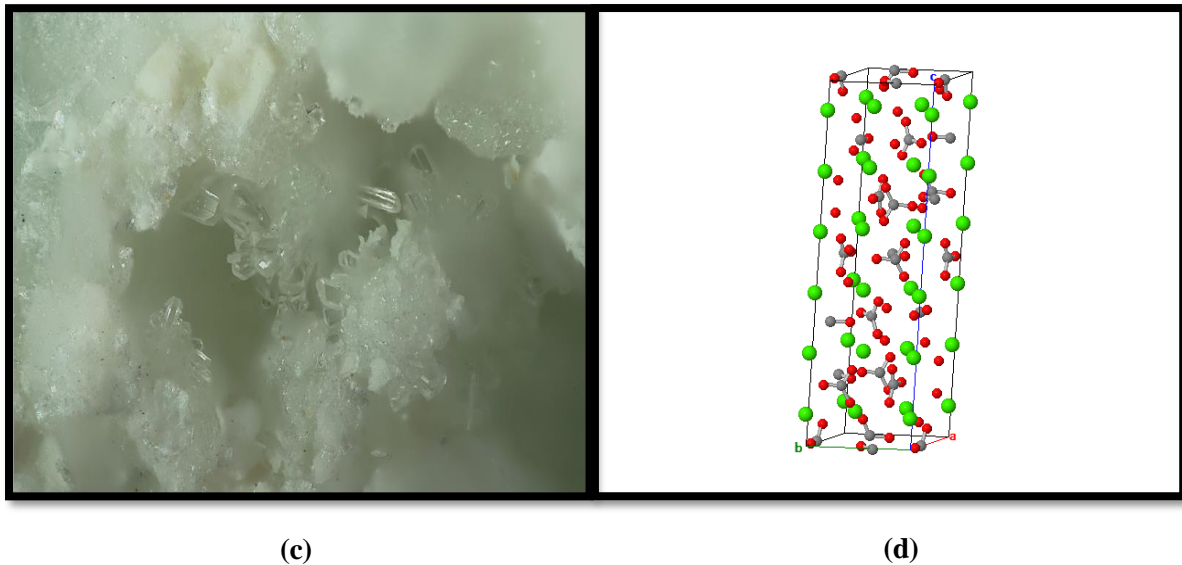


Figure I.4 - Représentation de la vaterite: (a) et (b) Images MEB qui montrent différentes formes de Vaterite, (c) Image de cristaux de vaterite, (d) Structure cristalline de la vaterite [12].

I.5 Utilisations du Carbonate de Calcium

Les roches de carbonates de calcium font partie des matières premières les plus utilisées depuis la préhistoire jusqu'à nos jours, et peuvent être utilisées dans plusieurs domaines :

I.5.1 Plastique

Le CaCO_3 est l'un des minéraux les plus importants concernant le mélange avec les polymères. Il est utilisé pour le revêtement des tapis en mousse de latex, mastics et adhésifs, mais aussi le PVC plastifié, polyester instauré, etc.

I.5.2 Revêtements

Avec ces propriétés anticorrosion et une faible abrasivité, le carbonate de calcium est utilisé comme diluant dans les peintures, aussi dans les systèmes à base d'eau, le CaCO_3 réduit le temps de séchage.

I.5.3 Environnement

Étant un matériau qui ne représente aucun risque pour l'homme et l'environnement, il est parfait pour les applications pour l'écologie en général, le traitement des eaux usées, la

désulfuration des fumés, etc. Il possède un effet « éponge » naturel et fonctionne comme un filtre antipollution.

I.5.4 Agriculture

Les fertilisants à base de carbonate de calcium ont été l'un des premiers à être largement utilisés, leurs utilisations garantissent aux plantes un pH stable et un apport adéquat en nutriments et minéraux.

I.5.5 Architecture

Utilisé dans une large gamme dans la construction. Il est de plus en plus utilisé comme enduit dans les applications du béton (pavés, tubes réservoirs d'eaux usées). Or, il améliore la densité, la préstabilité et la durabilité du béton, ce qui le rend très approprié pour les applications architecturales [16].

I.5.6 Biomédecine

L'utilisation des systèmes de support de médicament à base de nanoparticules de carbonate de calcium dans le domaine de la biomédecine sous différentes formes (poudres, gels) ont révélé une aptitude impressionnante pour ce qui concerne la régénérescence osseuse. En effet, de nouveaux nanomatériaux à base de CaCO_3 ont été mis au point par une utilisation dans les domaines pharmaceutiques, par exemple comme agent de réglage de médicaments et comme nanoporteur pour l'administration de médicaments [17].

Bibliographie:

- [1] H.A. LOWENSTAM, W.TRAUB and S.WEINER . *Nautilus hard parts: a study of the mineral and organic constituents*. Paleobiology, 1984.
- [2] F. MARIN, G. LUQUET, B. MARIE et al. *Molluscan shell proteins: primary structure, origin, and evolution*. Current topics in developmental biology, 2007
- [3] F. MARIN. *Biominéralisation de la coquille des mollusques: origine, évolution, formation*. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), Université de Bourgogne, 2009.
- [4] G.W. MARSHALL JR, S.J. MARSHALL, J.H. KINNEY et al. *The dentin substrate: structure and properties related to bonding*. Journal of dentistry, 1997.
- [5] H.A. LOWENSTAM, S. WEINER. *Biomineralization processes*. In : *On biomineralization*. Oxford University Press, 1989.
- [6] S. WEINER, P.M. DOVE. *An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect*. Reviews in mineralogy and geochemistry, 2003.
- [7] W. AJILI. *Étude des processus de biominéralisation de la nacre chez l'ormeau européen haliotis tuberculata*. 2018. Thèse de doctorat. Sorbonne université.
- [8] L. LAFFERRERE. *Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique*. Thèse de doctorat. Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III. 2002.
- [9] J.P. KLEIN, R. BOISTELLE, J. DUGUA. *Cristallisation industrielle. Aspects pratiques*. Techniques de l'ingénieur. 1994.
- [10] T. MOUSTEFAOUI, F. BOUYAHMED et al. *Etude des polymorphes du CaCO₃ par spectroscopie Raman*. Thèse de doctorat. Université de Bejaia. 2013.

- [11] (*Experimenta crystalli islandici diastolastici quibus mira et insolita refractio detegitur*, Copenhagen 1669.)
- [12] <https://mindat.org>
- [13] B. KAMMOE, R. BRICE. *Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium*. 2010.
- [14] G. NEHRKE. *Calcite precipitation from aqueous solution: transformation from vaterite and role of solution stoichiometry*. Thèse de doctorat. UU Dept. of Earth Sciences. 2007.
- [15] A. LE BAIL, S. Ouhenia, D. Chateigner. *Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model*. Powder Diffraction 26 (1), 2011.
- [16] The European Calcium Carbonate Association. <https://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/calcium-carbonate>
- [17] M. MUHAMMAD MAILAFIYA, K. ABUBAKAR, A. DANMAIGORO et al. *Cockle shell-derived calcium carbonate (aragonite) nanoparticles: a dynamite to nanomedicine*. Applied Sciences, 2019.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II.1 Introduction

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux basées sur différents principes physiques : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique. Grâce à ces méthodes, on peut, par exemple, déterminer la structure, la morphologie et la proportion d'un matériau. C'est à partir de ces données qu'on peut déterminer les propriétés physiques de ce dernier.

L'objectif principal de ce chapitre est de résumer les principes sur l'utilisation des techniques de caractérisation qu'on va utiliser à savoir : la diffraction des rayons X (DRX ou XRD), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) et la photoluminescence.

II.2 Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1 Nature des rayons X

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'onde λ varient entre 0,001 nm et 1 nm. Leurs énergies E sont données par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.1})$$

$h = 6,63 * 10^{-34} \text{ J.s}$: Constante de Planck

$c = 3 * 10^8 \text{ m/s}$: Vitesse de la lumière

λ : Longueur d'onde

$\nu = 1/\lambda$: Fréquence de l'onde

La figure II.1 schématise les différentes gammes spectrales des ondes électromagnétiques, représentées en longueur d'onde et fréquence.

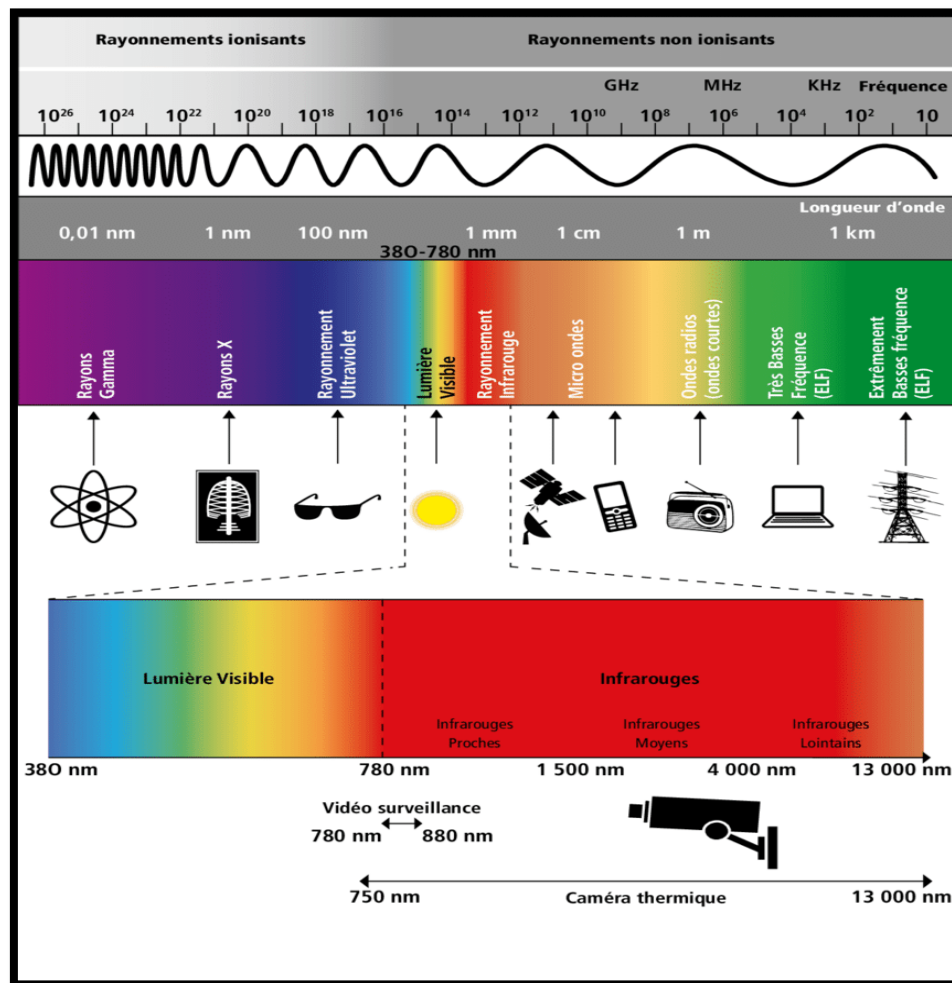


Figure II.1 - Représentation des différentes gammes spectrales des ondes électromagnétiques.

II.2.2 Production des rayons X

L'un des dispositifs les plus utilisés de nos jours pour la production des rayons X est le Tube à rayons X. Ce rayonnement est produit à l'intérieur d'un tube en verre sous vide qui contient une cathode (filament fait de tungstène ou de molybdène) et une anode (parfois appelée « anticathode » ou « cible »). Une haute tension électrique est appliquée entre les deux électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons extraits de la cathode qui sont accélérés avec une certaine énergie cinétique E_c vers l'anode. Ces électrons sont freinés par les atomes

de la cible⁹, ce qui produit un rayonnement continu de freinage ou « Bremsstrahlung »¹⁰. Lorsque ces électrons vont heurter les électrons des couches internes des atomes de l'anode, ces derniers vont être éjectés de leurs orbites. En effet, pour que l'atome retrouve son équilibre, des électrons des couches externes remplacent les électrons éjectés tout en libérant de l'énergie sous forme de rayons X.

Le spectre résultant est donc une superposition du rayonnement de freinage et des raies caractéristiques qui représentent les transitions électroniques des couches internes des atomes de l'anode.

Il existe plusieurs types de tubes à rayons X, on peut citer les tubes de Crooks (Figure II.3), les tubes de Coolidge (Figure II.2), qui sont largement utilisés, et les tubes à anode tournante qui sont une amélioration des tubes de Coolidge qui permettent d'avoir des intensités de rayons X plus importantes.

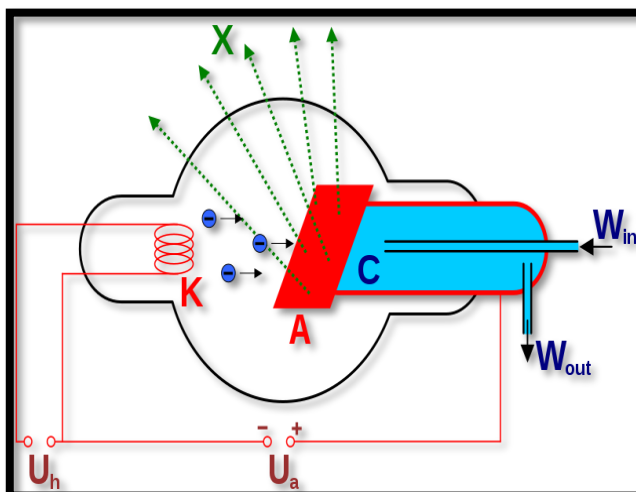


Figure II.2 - Schéma de principe d'un tube de Coolidge.

K : filament. A : anode. W_{in} et W_{out} : entrée et sortie de l'eau de refroidissement

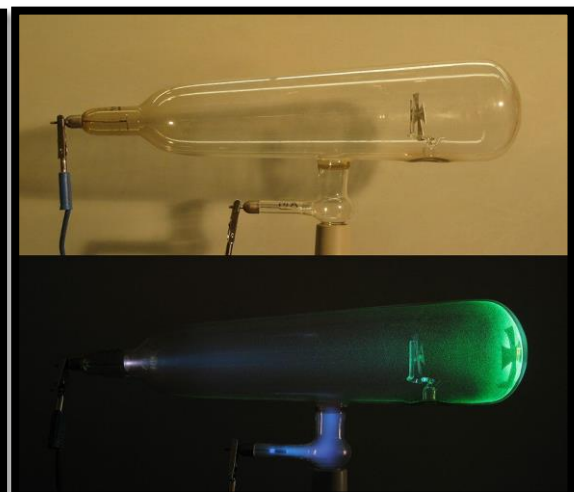


Figure II.3 - Illustration d'un tube de Crookes

II.2.3 Principe de diffraction des rayons X

Les rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon qui sont déviés par les atomes. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction des rayons X avec le milieu

⁹ Ce freinage est le résultat de la réaction entre le faisceau d'électrons et le champ électrique des noyaux de la cible.

¹⁰ De *bremsen* qui signifie « freiner », et de *strahlung* « radiation ».

périodique de la matière cristalline. Chaque plan cristallin (hkl) joue le rôle d'un miroir et réfléchit chaque faisceau.

En d'autres termes, lorsqu'un rayonnement de longueur d'onde λ est du même ordre de grandeur que les distances interreticulaires d_{hkl} d'un cristal quelconque, il y aura donc diffraction [1]. Le schéma de la figure II-4 représente une découpe de plans réticulaires hkl espacés d'une distance d , l'angle θ détermine l'incidence d'un faisceau de rayons X sur ces plans.

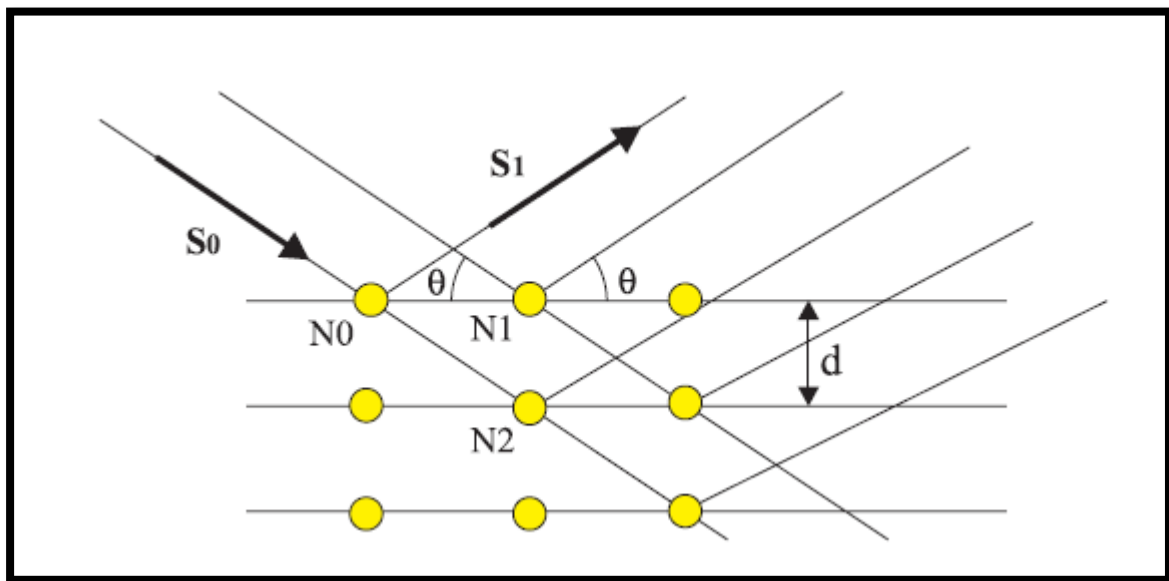


Figure II.4 - Phénomène de diffraction des rayons X.

Les ondes diffusées interfèrent de manière constructive seulement lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n , selon la loi de Bragg :

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

II.2.4 Diffraction des rayons X sur poudres

Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline, mais aussi la structure du système analysé (Paramètres de maille, positions des atomes...etc.) au sein de l'échantillon sous forme de poudre¹¹.

¹¹ Une poudre dite *idéale* est constituée de plusieurs monocristaux à orientations aléatoires, pour une famille de plans hkl , il existe parmi ces monocristaux ceux qui présentent au faisceau de rayons X une incidence compatible avec la relation de Bragg.

Il existe plusieurs montages possibles, mais nous nous limiterons à la technique de Bragg-Brentano.

a. Description du montage

Constitué d'un canon à rayons X, d'un goniomètre, d'un porte-échantillon et d'un détecteur afin de récolter les résultats obtenus [2].

Dans ce montage, il existe 2 configurations possibles [3] :

Configuration θ - θ : l'échantillon reste toujours horizontal (fixe) par contre la source (canon à RX) et le détecteur subissent une rotation de sens opposé, mais à la même vitesse.

Configuration θ - 2θ : cette fois-ci, c'est le canon RX qui reste immobile, l'échantillon ainsi que le détecteur effectuent une rotation dans le même sens, le premier avec un angle de θ , et le deuxième avec un angle de 2θ .

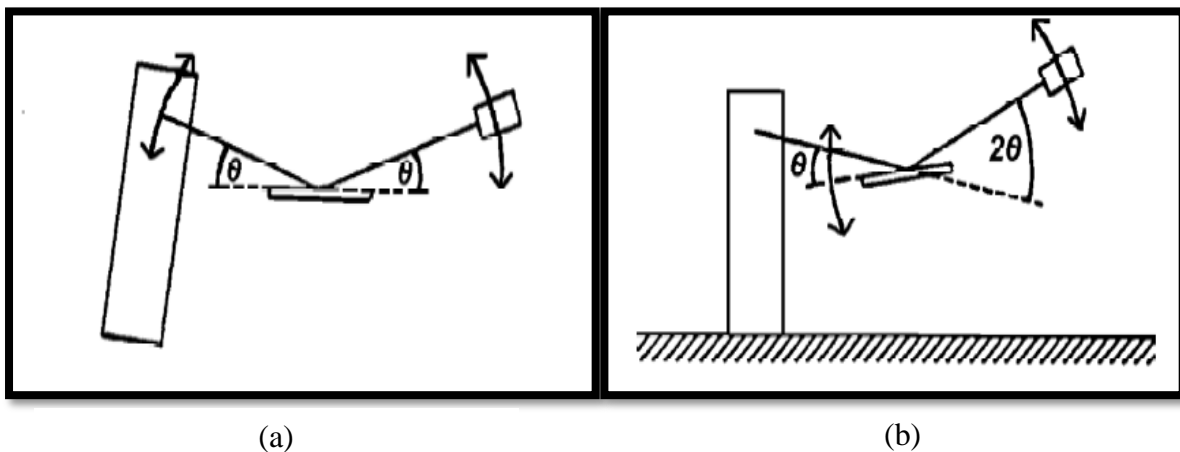


Figure II.5 - Schéma représentatif des deux montages de la technique de Bragg-Brentano – (a) : configuration θ - θ , (b) configuration θ - 2θ .

b. Origine des profils de raies

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $g(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $f(x)$. Selon le théorème de superposition, l'opération mathématique est donnée par la fonction suivante :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) g(x - y) dy \quad (\text{II.4})$$

Où les variables x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle θ_{\max} du pic.

Origine de la fonction $g(x)$

La fonction $g(x)$ dite *instrumentale* représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage (Divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeur des fentes...etc.)

Origine de la fonction $f(x)$

Après qu'on ait enregistré un diagramme de diffraction, on remarque que les largeurs des raies de pic ne correspondaient pas à la fonction de résolution instrumentale. Cette largeur supplémentaire est due à la microstructure de l'échantillon et provient de deux effets [4]:

- Élargissement dû à l'effet de taille : les pics sont représentés par une fonction de type gaussienne.
- Élargissement dû à l'effet de contraintes internes : ou l'élargissement de distorsion de mailles non uniformes comme par exemple les dislocations. Les pics sont représentés par une fonction Lorentzienne.

c. Méthode d'affinement de Rietveld

Elle fut développée par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld en 1969. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible de celui mesuré.

Pour cela, on utilise une méthode dite *d'affinement des moindres carrées* qui consiste à obtenir le profil de diffraction et de minimiser la différence entre les valeurs mesurées y_i et les valeurs calculées y_{ci} , appelée aussi résidu (M) :

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

y_i : intensité mesurée au pas i

y_{ci} : intensité calculée au pas i

w_i : $\frac{1}{\sigma_i}$ coefficient dépendant du taux de comptage et σ_i : écart type sur y_i

En sommant les contributions de tous les pics superposés en chaque point, on détermine les intensités calculées :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\phi K} L_{P\phi K} O_{\phi K} M |F_{\phi K}|^2 \Omega_{j\phi K} \quad (\text{II.6})$$

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right) \right]^m \quad (\text{II.6.a})$$

y_{bi} représente l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$,

S : facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase Φ affinée,

J_K : facteur de multiplicité de la raie,

$L_{P\phi K}$: facteur de Lorentz,

$O_{\phi K}$: facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle,

$|F_{\phi K}|$: module du facteur de structure,

$\Omega_{j\phi K}$: décrit la fonction de profils des pics.

d. Modélisation des paramètres

Modélisation de la forme des raies

Le choix de la fonction adaptée pour représenter un pic de diffraction est important. Les fonctions les plus faciles sont la Lorentzienne et Gaussienne (Tableau II.1). Mais pour un affinement efficace d'un diagramme, la fonction pseudo-Voigt, qui est une combinaison entre les deux fonctions précédentes est la mieux adaptée pour rendre compte de la forme des pics.

Tableau II.1 -Fonctions utilisées dans la méthode de Rietveld.

Fonction	Formule mathématique
Gaussienne	$I_0 \exp(-\ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2)$
Lorentzienne	$I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2 \right)^{-n} \quad n = 1; 1,5; 2$
Pseudo-Voigt	$\eta L + (1 - \eta)G \quad 0 \leq \eta \leq 1$

- I_0 : intensité du pic,
- $2\theta_0$: position du pic,
- ω : FWHM¹²/2,
- G = fonction gaussienne.

Facteur de structure

Ce facteur de structure pour une réflexion d'indice (hkl) est donné par la formule suivante :

$$F = \sum_i N_i \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp(-M_i) \quad (\text{II.7})$$

$$M_i = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta U_s^2}{\lambda^2} \quad (\text{II.7.a})$$

- (x_i, y_i, z_i) sont les positions de l'atome i dans la maille.
- N_i : taux d'occupation atomique du site.
- U_s : déplacement moyen de l'atome i dans le sens du vecteur de diffraction.

Facteur d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

Il existe de nombreux facteurs qui ont été introduits pour évaluer la qualité d'affinement, et connaître le degré d'accord du modèle calculé avec le modèle observé, ci-dessous les facteurs les plus utilisés :

$$\mathbf{R-pattern} \quad R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (\text{II.8})$$

$$\mathbf{R-weighed pattern} \quad R_{wp} = \left[\frac{M_i}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Qui est similaire à R_p , mais prend en considération les points aux intensités élevées

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (\text{II.10})$$

$$I_k = \sum_k I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (\text{II.10.a})$$

¹² Full Width at Half Max ou largeur du pic à mi-hauteur

I_k : intensité observée de la $k^{\text{ème}}$ réflexion

Ce facteur permet de comparer avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement.

Le facteur de qualité d'ajustement (χ^2) dit *Goodnes of fit* ou *GOD* est donnée par :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{II.11})$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^2 \quad (\text{II.12})$$

R_{exp} : mesure de la qualité des données

- N : nombre des points de données,
- P : nombre de paramètres,
- C : nombre de contraintes,
- (N-P+C) : nombre de degrés de libertés.

Avant de démarrer l'affinement, il faut d'abord connaître la structure cristalline approchée de l'échantillon (groupe d'espace ; valeurs des paramètres de maille et des paramètres atomiques supposés), après on sera capable de déterminer la position des pics, ainsi que leurs surfaces à un facteur près.

II.3 Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IR-TF)

II.3.1 Rayonnement infrarouge (IR)

Le rayonnement infrarouge est une gamme du spectre électromagnétique, dont le nom signifie « en dessous du rouge », d'où le nom latin *infra* = plus bas. Elle se situe entre le domaine visible et celui des micro-ondes. Cette gamme est divisée en 3 parties principales [5]:

- L'infrarouge proche (Near-IR ou NIR) : ($14000\text{cm}^{-1} - 4000\text{cm}^{-1}$) ($0.7 \mu\text{m} - 2.5\mu\text{m}$) qui est la plus proche du visible et la plus énergétique, est utilisée pour l'étude des vibrations harmoniques (on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique pour décrire les vibrations d'une molécule diatomique M-M autour de sa position d'équilibre).
- L'infrarouge moyen (Mid-IR ou MIR) : ($4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$) ($2.5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$) qui est utilisé pour l'étude des vibrations fondamentales.

- L'infrarouge lointain (Far-IR ou FIR) : ($400\text{cm}^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$) ($25\mu\text{m}-1000\mu\text{m}$) cette partie est la plus proche de la région Micro-ondes et la moins énergétique, est utilisée pour la spectroscopie vibrationnelle des atomes lourds.

La spectroscopie IR est l'un des outils analytiques les plus avancés et le plus utilisés dans l'étude de la chimie structurale, et dans l'identification de composés ou la composition d'un échantillon [6].

II.3.2 Principe et instrumentation

Lorsqu'un échantillon est ciblé par un rayonnement infrarouge, ce dernier est absorbé par les molécules de l'échantillon, puis un spectre d'absorption est affiché. Cette absorption a lieu lorsque l'énergie du faisceau IR coïncide avec l'énergie de vibration de la molécule. Certaines molécules sont dites IR active si elles possèdent un moment dipolaire. Dans ce cas, elles donnent lieu à une absorption IR. A contrario, elles seront IR inactive si leurs moments dipolaires sont nuls (dans le cas des molécules symétriques et des atomes seuls) [7].

On a mentionné précédemment qu'une molécule peut posséder un moment dipolaire, c'est-à-dire qu'elle a un centre de charge positive et un autre de charge négative [8] séparés d'une distance d , alors le moment dipolaire est défini par :

$$\mu = de \quad (\text{II.13})$$

Où e représente la charge électronique du centre de charge qu'on peut remplacer par δ^{13} .

II.3.3 Étude des vibrations des molécules

Les atomes des molécules peuvent vibrer autour de leurs positions d'équilibre, on peut illustrer cela avec deux modèles pour les molécules diatomiques, mais aussi dans le cas des molécules polyatomiques.

a. Modèle diatomique A-B

Modèle classique

On identifie deux atomes A et B liés par une liaison covalente à deux masses m_A et m_B reliés par un ressort de constante de raideur k . Les deux masses peuvent osciller autour de leurs positions d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke ¹⁴ :

¹³à ne pas confondre avec $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

¹⁴ $f = -k \cdot dx$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}} \quad (\text{II.14})$$

$$\mu_m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} : \text{Centre de masse}$$

Lorsqu'une molécule diatomique est ciblée par une onde électromagnétique de fréquence ν , il y aura donc absorption (phénomène de résonance) lorsque $\nu = \nu_0$.

Modèle quantique

On peut exprimer l'énergie vibrationnelle de la liaison qui est quantifiée par l'expression suivante :

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.15})$$

v = entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel

b. Molécule polyatomique

Ces molécules complexes ont beaucoup d'atomes, ce qui veut dire beaucoup de liaisons. L'analyse du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondantes à des combinaisons de vibrations, ainsi chacune de ces combinaisons peuvent vibrer de 6 manières différentes (figure II.6) : étirement symétrique et antisymétrique (stretching), cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (waging) et enfin torsion (twisting).

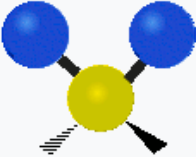
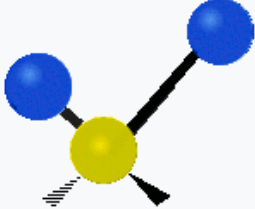
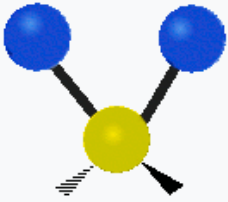
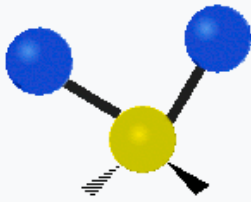
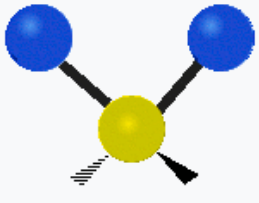
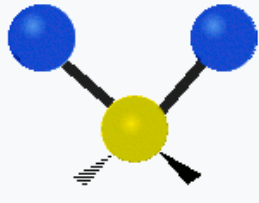
Symétrie \ Direction	Symétrique	Antisymétrique
Radiale	 <p>Étirement symétrique</p>	 <p>Étirement antisymétrique</p>
Transversale	 <p>Cisaillement</p>	 <p>Bascule</p>
Longitudinale	 <p>Agitation</p>	 <p>Torsion</p>

Figure II.6 - Tableau représentant les différents types de vibrations.

L'étude de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde, et cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, contrairement à la méthode dite *dispersive*¹⁵.

La spectroscopie FT-IR est une technique qui utilise la transformée de Fourier pour obtenir un spectre dans toute une gamme de nombres d'ondes (qui est défini comme l'inverse de la longueur d'onde) et qui a un rapport signal/bruit plus élevé que la méthode dispersive [6].

Un spectromètre FT-IR est composé généralement d'une source lumineuse, principalement des sources thermiques à base de Nichrome (émission 2 μ m-15 μ m) pour une émission MIR, des lampes en quartz Tungstène-halogène QTH (émission 250nm-2500nm) pour une émission NIR,

¹⁵ Qui consiste à illuminer un échantillon avec un faisceau monochromatique et en répétant plusieurs fois l'opération pour plusieurs fréquences différentes, tout en indiquant le taux de lumière absorbé à chaque analyse.

ou des lampes à vapeur de Mercure (émission 10cm^{-1}) pour une émission FIR. Il est composé également d'un dispositif permettant de générer des interférences, ce qui est le cas d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment échantillon, d'un détecteur ou capteur photosensible et d'un système de traitement de signal.

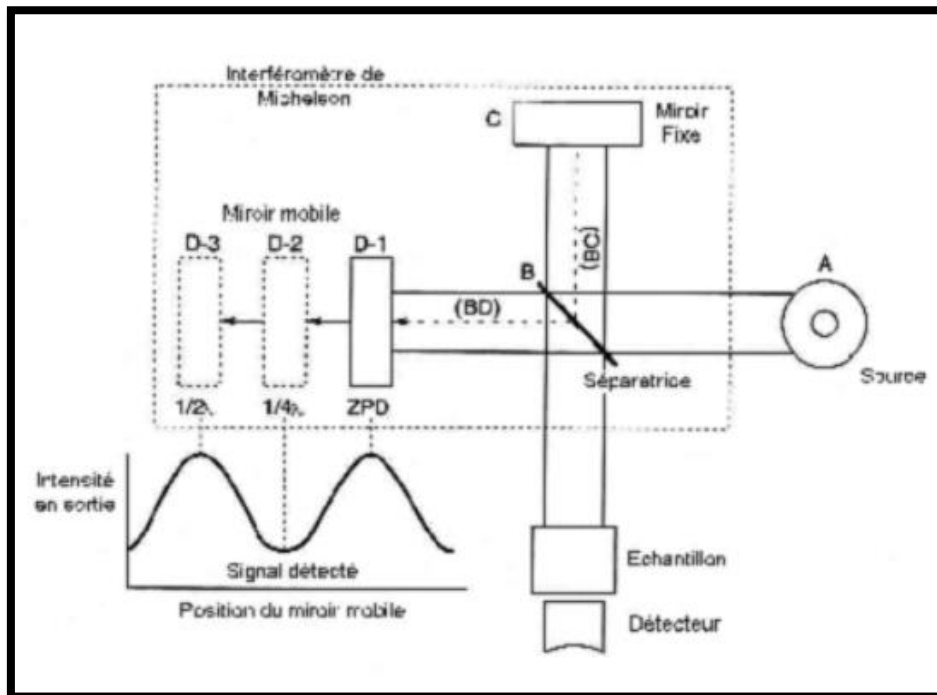


Figure II.7 - Schéma simplifié d'un appareillage spectromètre FT-IR.

Le signal obtenu est sous forme d'un interférogramme (interférences des deux faisceaux sortant de l'interféromètre) c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir mobile de l'interféromètre. En vrai, ce signal ne nous donne pas l'intensité en fonction de la longueur d'onde (ni même en fonction du nombre d'onde), il est donc nécessaire de convertir ces données brutes en données directement exploitables, et ce procédé requiert un traitement mathématique qui est donc la transformée de Fourier et de cela effectuée par un logiciel de pilotage de mesure.

II.4 Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) s'appuie sur le phénomène de luminescence, plus précisément comme son nom l'indique, de photoluminescence. Ce phénomène résulte d'une excitation d'une molécule (ou d'un atome), après que ce dernier ait absorbé un rayonnement électromagnétique, s'accompagne ensuite d'une émission d'un autre rayonnement moins énergétique que le premier.

On distingue deux grandes catégories, selon la nature de l'état excité : la fluorescence et la phosphorescence.

II.4.1 Différence entre Fluorescence et Phosphorescence

La figure II.8 présente le diagramme de Jablonski qui illustre les deux phénomènes de phosphorescence et fluorescence. D'après ce diagramme, on peut constater que ces deux phénomènes partent du même principe : L'énergie d'excitation E d'un photon fait passer un électron de son état fondamental vers un état excité, ce passage persiste pendant un temps fini caractéristique de l'échantillon étudié. Puis cet électron retrouve son état fondamental en libérant un autre photon moins énergétique que le premier.

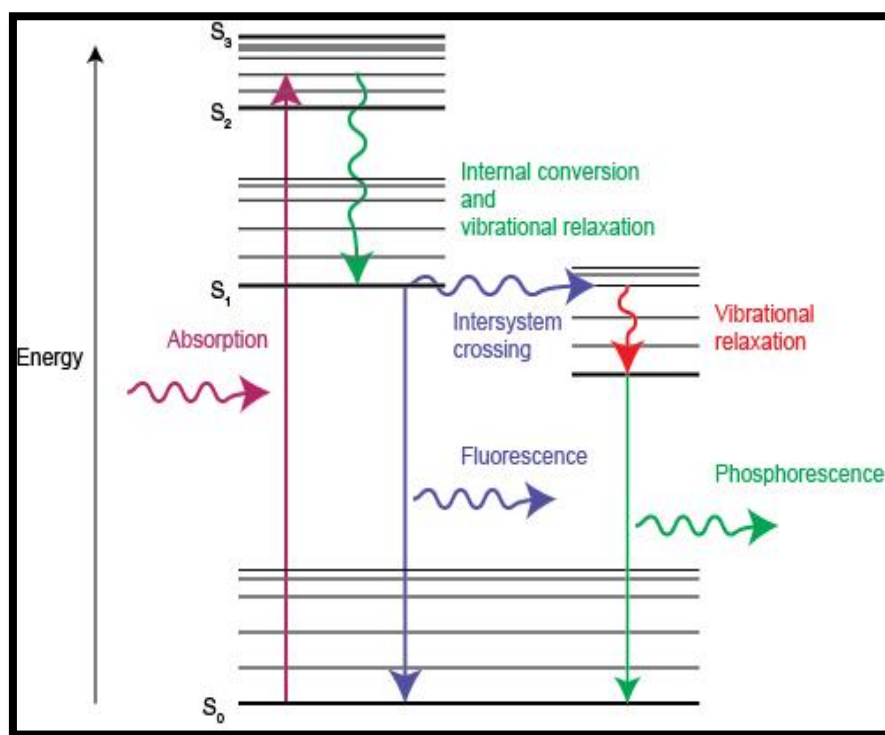


Figure II.8 - Diagramme de niveau d'énergie électronique et la transition affectant la fluorescence et la phosphorescence.

Distinction des deux phénomènes

Au début du XIXe siècle, on considérait qu'il s'agissait de fluorescence si l'émission disparaissait instantanément après l'excitation, par contre si cette émission perdurait, c'était de la phosphorescence. Mais cette distinction est plus subtile qu'on le croit. Or, les progrès instrumentaux nous ont permis de montrer que l'intensité de la fluorescence ne disparaît pas instantanément, mais qui décroît à une échelle de temps qui va de 10 ps à 100 ns. Cependant, une telle vitesse nous ne pouvons jamais nous en rendre compte.

À vrai dire, cette *hypothèse* qui est seulement fondée sur la durée de temps n'est pas suffisante pour comprendre cette différence entre ces deux phénomènes. La vraie explication est la suivante : En ce qui concerne la fluorescence, l'électron excité retombe directement pour retrouver son état initial (généralement de 10^{-9} sec), par contre pour le cas de la phosphorescence, l'électron passe d'un état excité vers un état intermédiaire (perte d'énergie *non radiative* sous forme de chaleur) et c'est à partir de cet état qu'il retombe à son état fondamental. La durée de vie des phénomènes de phosphorescence est généralement considérablement plus longue par rapport à celle de la fluorescence (de 10^{-4} à 10^{-2} sec).

II.4.2 Instrumentation du spectromètre de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique non destructive pour examiner la structure électronique de certains matériaux. La fluorescence d'un échantillon quelconque est mesurée par un appareil qui n'est autre que le spectrofluorimètre (ou même un spectromètre photoluminescence, car ce dernier comprend à la fois des processus de fluorescence et de phosphorescence)

Afin d'enregistrer cette fluorescence, un balayage de l'excitation et d'émission est nécessaire.

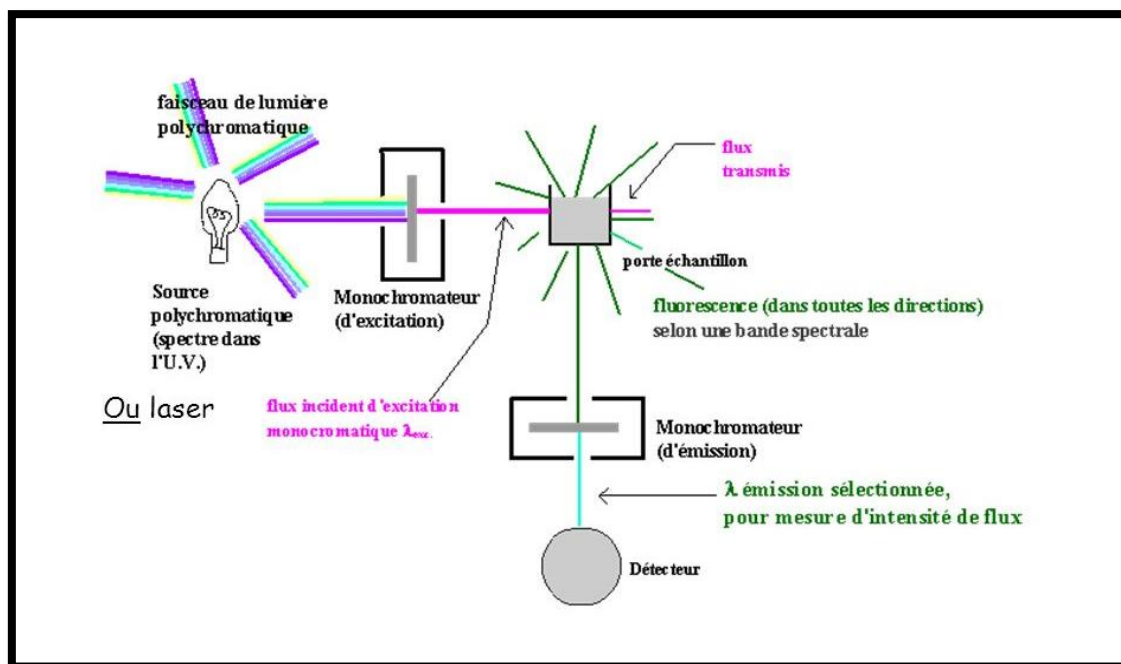


Figure II.9 - Schéma simplifié d'un appareillage d'un spectromètre photoluminescence.

Le schéma fonctionnel d'un spectrofluorimètre est représenté sur la figure II.9. Ils utilisent des sources polychromatiques ou des lasers, un porte-échantillon, un détecteur, mais aussi deux monochromateurs, le premier est placé après la source, le deuxième avant le détecteur¹⁶.

Une fois excité par l'onde d'excitation, l'échantillon va émettre de la lumière dans toutes les directions de l'espace, pour éviter de mesurer en plus du flux transmis à travers l'échantillon, le détecteur est placé de manière à ce que la lumière émise fasse un angle de 90° avec le flux incident d'excitation [10].

II.4.3 Spectres d'émission et d'excitation

Constitués de plusieurs centaines de points de mesures, les deux spectres sont enregistrés par le spectrofluorimètre. Leurs allures varient en fonction de la structure électronique de l'échantillon à étudier.

Les électrons ne sont pas tous issus des mêmes sous-couches électroniques et ne seront pas non plus sur la même couche ou sous-couche une fois excités. Il n'existe donc pas une seule valeur, mais une gamme de valeurs d'énergie ou de longueur d'onde qui sera absorbée ou émise par l'échantillon.

¹⁶ Leurs buts est de conserver une grande résolution sur la gamme complète du spectre.

On peut établir un spectre de longueur d'onde capable d'exciter et un autre spectre d'émission (Figure II.10). Ces spectres sont définis par plusieurs caractéristiques [11] :

- Une longueur d'onde d'absorption (excitation) et une autre d'émission (fluorescence) maximale spécifique pour chaque matériau fluorescent,
- Une symétrie des deux spectres (allures identiques, mais opposées),
- L'écart de Stokes ; l'écart entre la valeur maximale d'excitation et celle de l'émission, plus cet écart est grand, plus simple est la discrimination de la fluorescence (facilité de mesure).

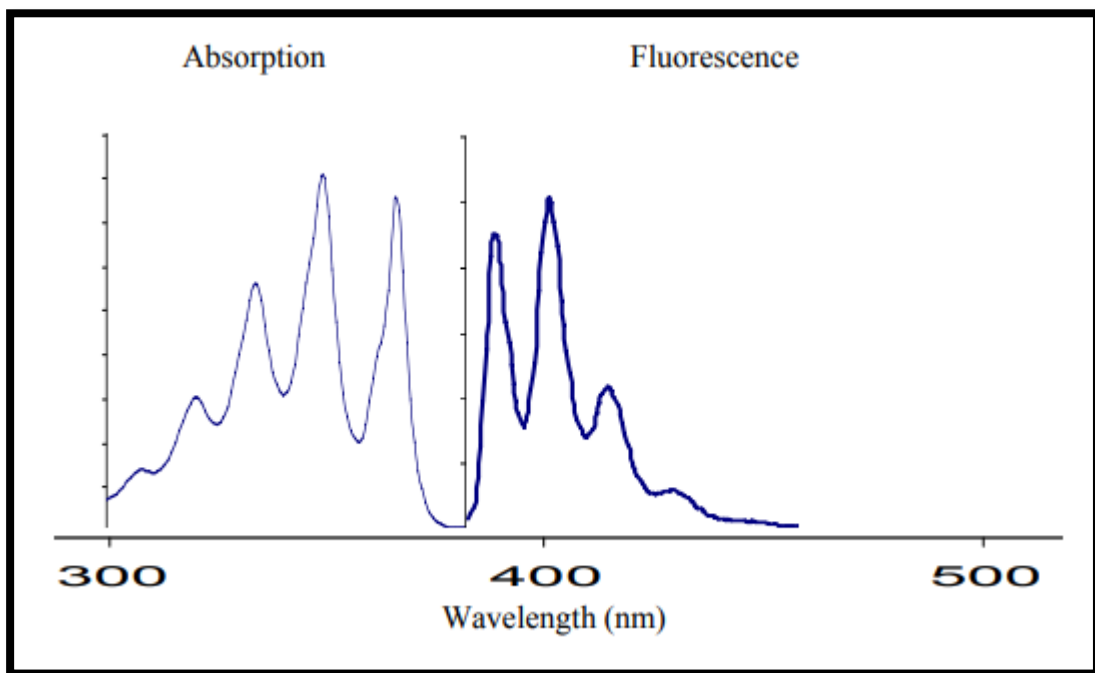


Figure II.10 - Illustrations des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la molécule d'anthracène ($C_{14}H_{10}$) comme symétrie miroir approximative .

Bibliographie

- [1] J.J. ROUSSEAU, A. GIBAUD. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Paris : Dunod, 2007.
- [2] M. MEBARKI. *Bio minéralisation du carbonate de calcium CaCO₃: Effet de la glycine*. Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2020
- [3] P. GRAVEREAU. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Diss. Sciences chimiques, 2011.
- [4] S. OUHENIA, D. CHATEIGNER. *Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée: application aux systèmes CaCO₃*. Diss. Université de Caen, 2008.:
- [5] L. ISSAD,. *Synthèse et caractérisation des nanoparticules de carbonate de calcium*. Diss. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2020.
- [6] S.K. Sharma et al. *Handbook of Materials Characterization*. New York, NY, USA. Springer International Publishing, 2018.
- [7] P. LARKIN. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [8] Y. LENG. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons, 2009.
- [9] B. TOURKYA. *Mise au point de la spectroscopie de fluorescence pour la taxonomie des Pseudomonads. Application à la caractérisation d'isolats d'ateliers carnés*. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université d'Auvergne-Clermont-Ferrand I, 2009.
- [10] J. Kunnil, *Identification Studies of Bacillus Spores Using Fluorescence Spectroscopy*. (2005).
- [11] M. MUSELLI, *Synthèse et fonctionnalisation directe catalytique de la liaison CH d'imidazolones: nouvel accès aux fluorophores analogues de la GFP*. Normandie Université. 2017.

Chapitre III

Synthèse, résultats et discussion

III.1 Introduction

Nous avons déjà mentionné précédemment les trois polymorphes du CaCO_3 : la calcite qui est la plus stable, l'aragonite et la vaterite. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet d'un composé chimique qui possède des propriétés fluorescentes qui n'est autre que la Fluorescéine, sur la cristallisation des différentes phases du carbonate de calcium. Ces phases ont été élaborées par précipitation dans des solutions aqueuses.

III.2 La Fluorescéine

La Fluorescéine est un composé chimique de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (Tableau III.1), découverte par le chimiste et prix Nobel de chimie en 1905 Adolf Von Baeyer. C'est une substance poudreuse rougeâtre qui est utilisée pour colorer l'eau en hydrogéologie, mais aussi en médecine et en techniques dentaires. Lorsqu'elle est exposée à la lumière, la Fluorescéine absorbe certaines longueurs d'onde pour en émettre une autre (couleur jaune-vert) (Figure III.1).



Figure III.1 - Image représentant à gauche la Fluorescéine sous forme de poudre et à droite sous forme de solution aqueuse.

Facteurs qui affectent la Fluorescéine :

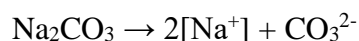
- La concentration de la substance ;
- Le pH de la solution ;
- la présence d'autres substances.

Tableau III.1 - Propriétés et structure de la molécule de Fluorescéine.

Fluorescéine	
Formule	$C_{20}H_{12}O_5$
Structure	
Masse molaire	$332,306 \pm 0.0183$ g/mol
Température de fusion	315 °C
Longueur d'onde d'absorption	494 nm

III.3 Matériels et méthodes utilisées pour les synthèses

Les particules de CaCO_3 sont synthétisées par précipitation à partir de solutions aqueuses de Carbonate de Sodium Na_2CO_3 de masse molaire 105,98 g/mol, et de solutions aqueuses de Chlorure de Calcium CaCl_2 de masse molaire 110,98 g/mol. Ces deux précurseurs ont été dissous avec de l'eau bidistillée. Les équations de dissolution de ces deux précurseurs sont :



III.3.1 Solution de Fluorescéine

On prépare d'abord la solution de Fluorescéine avec 0,005 g de poudre diluée dans 20 ml d'eau bidistillée sous agitation jusqu'à ce que la poudre soit totalement dissoute.

III.3.2 Préparation de l'aragonite

Pour commencer, on synthétisera trois échantillons différents, et chaque échantillon sera divisé en deux, le premier comme échantillon témoin et le deuxième en présence de la Fluorescéine qui sera incorporée avec une micropipette.

- **1^{er} échantillon d'aragonite:**

On prépare deux solutions mères de 200 ml, une de CaCl_2 de concentration 0,1 M et l'autre de Na_2CO_3 de concentration 0,4 M en lui ajoutant du Chlorure de Magnésium MgCl_2 de concentration 0,1 M. Ensuite on prend un volume de 100 ml de chaque solution et avant de les mélanger on ajoute dans l'une des deux solutions 1 ml de solution de Fluorescéine avec une pipette, puis on les mélange ensemble et on laisse sous agitation pendant 1h (Figure III.3). On refait l'expérience avec le reste des deux solutions, c'est-à-dire 100 ml chacune, mais cette fois sans ajouter de Fluorescéine. Enfin, on récupère les échantillons grâce à une centrifugeuse de la série *NF1200* de la marque *Nüve* représentée sur la figure III.2.



Figure III.2- Centrifugeuse Nuve NF 1200.

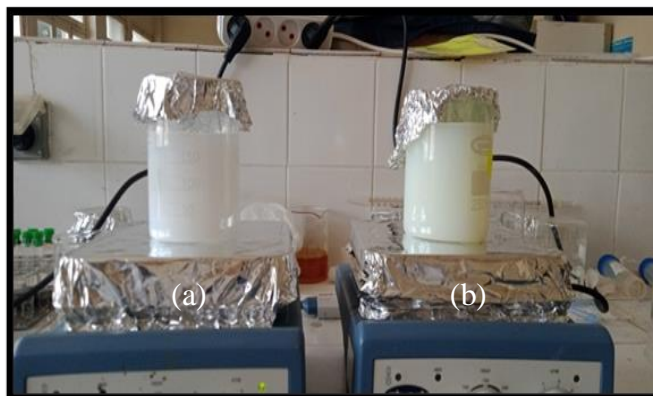
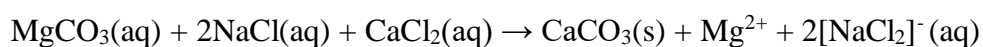
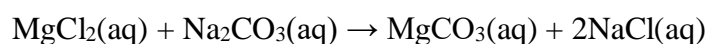


Figure III. 3 - Les deux solutions sous agitateur (a) sans additif et (b) avec additif.

Les équations illustrant les réactions chimiques sont



• **2^{ème} échantillon d'aragonite**

On refait l'expérience précédente, mais avec une concentration de Na_2CO_3 de 0,1 M.

• **3^{ème} échantillon d'aragonite**

Cette fois, on n'utilisera pas de MgCl_2 , mais on mettra en œuvre le facteur de température. On prépare deux solutions mères de 200 ml, une solution de CaCl_2 de concentration 0,5 M, l'autre composé de Na_2CO_3 de concentration 0,5 M. Ensuite on prend 100 ml de chaque solution et on les porte à une température de 80 °C, sans oublier d'ajouter 1 ml de Fluorescéine, puis on mélange les deux solutions sous agitation à vitesse maximale pendant 30 secs et on verse directement la solution finale dans un filtre à pompe afin de récupérer l'échantillon sous forme d'une pâte (Figure III.4)



Figure III.4 - L'échantillon récupéré sous forme de pâte et prêt à mettre à l'étuve.

On refait la même expérience cette fois avec le reste des deux solutions mères, mais sans ajouter d'additif. Au total, on obtient six échantillons d'aragonite, trois sans additif et trois avec additif.

III.3.3 Préparation de la vatérite

Pour ce qui est de la vatérite, la synthèse consiste à préparer deux solutions mères de 200 ml, avec une concentration de CaCl_2 de 0,5 M, et une concentration de Na_2CO_3 de 0,5 M. Ensuite on divise les deux solutions en deux, on prend 100 ml de la première solution et 100 ml de la deuxième et on ajoute 1 ml de Fluorescéine puis on mélange les deux solutions sous agitation à vitesse maximale pendant 30 secs à 33 °C, puis on filtre directement à l'aide d'un filtre à pompe.

Pour ce qui est du reste des deux solutions, on procède de la même manière sans ajouter d'additif.

Au final, on obtient 8 échantillons après avoir été filtrés et lavés avec de l'acétone et de l'eau bidistillé, et séchés pendant 12 heures à une température de 60 °C dans une étuve (Figure III.5).

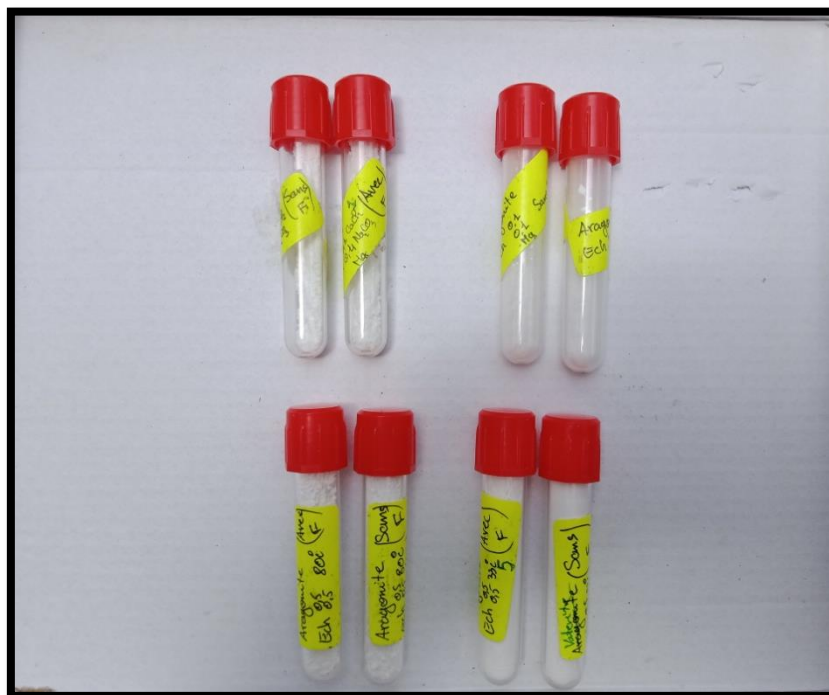


Figure III.5 - Échantillons obtenus après séchage.

III.4 Méthodes de caractérisation

III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour obtenir les spectres de diffractions, nous avons utilisé un diffractomètre *Miniflex BENCHTOP* de la compagnie *Rikagu* (Figure III.6). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $\lambda=1,5405\text{\AA}$ et il opère en géométrie Bragg-Brentano.



Figure III.6 - Diffractomètre Miniflex BENCHTOP de la compagnie Rigaku.

Les résultats obtenus ont été traités avec les deux logiciels HighScore de Panalytical pour l'analyse qualitative, et pour l'étude quantitative, on a utilisé la méthode de Rietveld implémentée dans le programme MAUD afin de calculer la taille des cristallites et les paramètres de maille.

III.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Afin de confirmer les résultats de la DRX et de déterminer si la molécule de Fluorescéine est bien présente dans nos échantillons, on procède par une spectrométrie à transformée de Fourier. La présence des différents polymorphes de CaCO_3 et de la Fluorescéine est déterminée à partir de la présence de certains modes liés à certains de ces groupes fonctionnels.

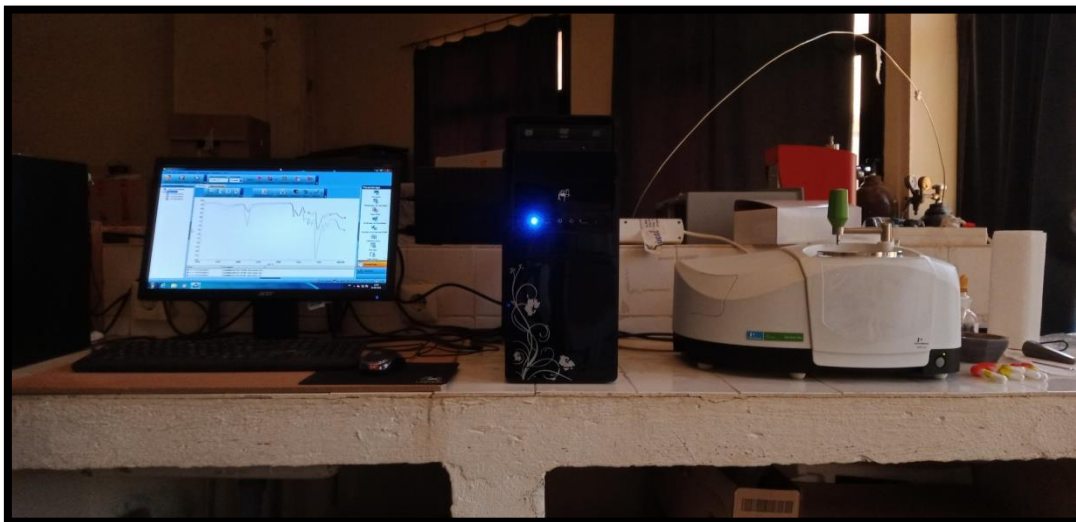


Figure III.7 - Spectromètre L160000A de la marque Perkin Elmer.

Les données ont été récoltées grâce au spectromètre L160000A de la marque *Perkin Elmer* (Figure III.7), qui possède un détecteur LiTaO_3 . La collecte de données se fait sur une plage spectrale de 8300cm^{-1} à 350cm^{-1} .

III.4.3 Spectroscopie photoluminescence (PL)

La fluorescence des échantillons contenant la molécule de Fluorescéine est analysée avec le spectrofluorimètre RF-6000 de la marque *SHIMADZU* (Figure III.8), afin de déterminer si la molécule de l'additif est bien présente.



Figure III.8 - Spectrofluorimètre RF-6000 de la marque SHIMADZU.

III.5 Résultats

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la molécule de Fluorescéine sur la précipitation des trois phases de carbonate de calcium : l'aragonite, la vaterite et la calcite, à différentes concentrations des précurseurs, en utilisant la diffraction des rayons X pour déterminer les proportions des phases obtenues et leurs tailles, mais aussi la spectroscopie FT-IR et la photoluminescence pour prouver l'existence de la molécule de Fluorescéine dans les échantillons synthétisés.

III.5.1 Effets de la Fluorescéine sur les échantillons d'aragonite

III.5.1.1 Echantillon N°1 : Aragonite obtenu avec les concentrations 0,1 mol pour CaCl_2 , 0,4 mol Na_2CO_3 et présence d'ions Mg^{2+} à température ambiante

a- Résultats Diffraction des rayons X

- Sans Fluorescéine

La figure III.9 montre les deux diagrammes observés et calculés par la méthode de Rietveld obtenue par diffraction des rayons X sur l'échantillon d'aragonite en présence d'ions de Mg^{2+} et à température ambiante. L'affinement par la méthode de Rietveld a été fait avec le logiciel MAUD. On remarque que le pic le plus intense correspond à $2\theta=20.446(4)^\circ$, ce qui correspond au pic de la phase monohydrocalcite, puis vient le pic à $2\theta=26.176(4)^\circ$ qui correspondent au pic le plus intense de la phase aragonite.

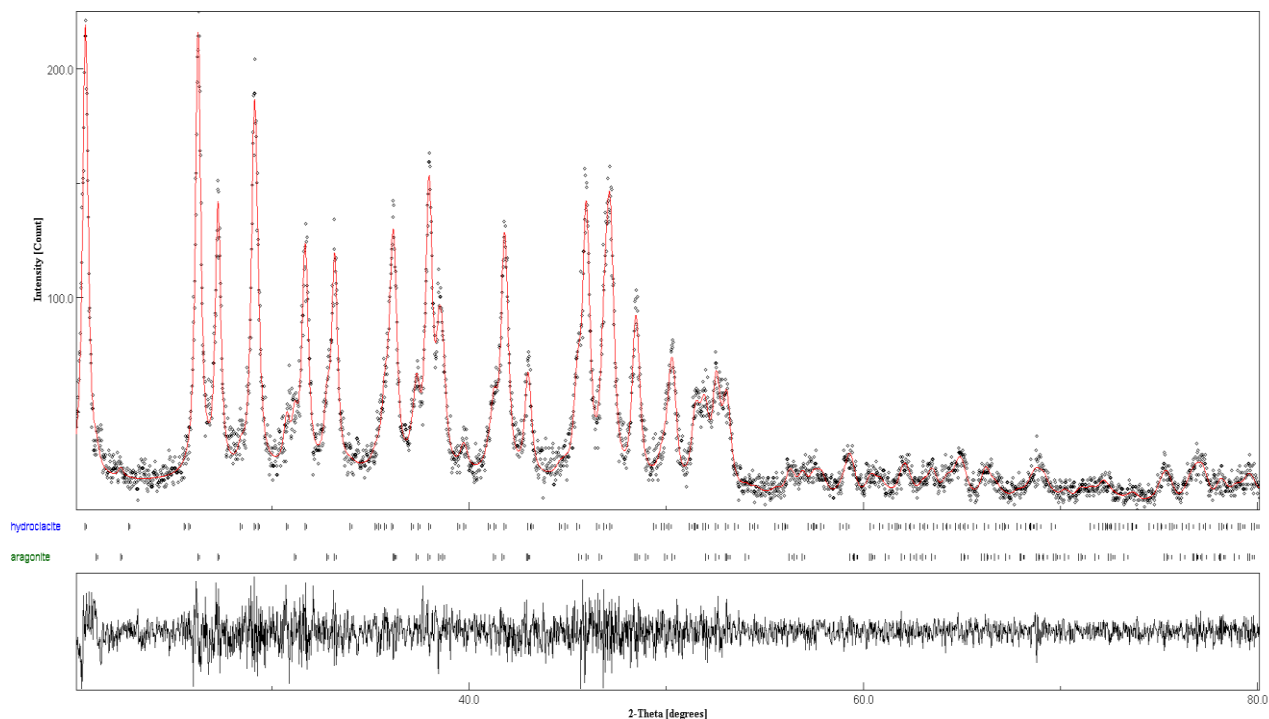


Figure III.9 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 1 sans Fluorescéine.

Les résultats de cet affinement nous montrent que cet échantillon contient deux phases de CaCO_3 : l'aragonite avec une proportion volumique de 55,1 %, et de la monohydrocalcite avec une proportion de 44,9 %. Notons que cet échantillon n'a pas été séché convenablement et a été retiré de l'étuve plus tôt, d'où la présence des molécules d'eau (H_2O) et donc formation de la phase monohydrocalcite.

La taille moyenne des cristallites de l'aragonite est de 391 (6) Å, et la taille moyenne des cristallites de monohydrocalcite est inférieure à celle de l'Aragonite avec 357(2) Å.

• Avec Fluorescéine

La Fluorescéine a été introduite sous forme de solution aqueuse dans la solution de Chlorure de Calcium CaCl_2 avec une concentration de 7,52 mmol/L.

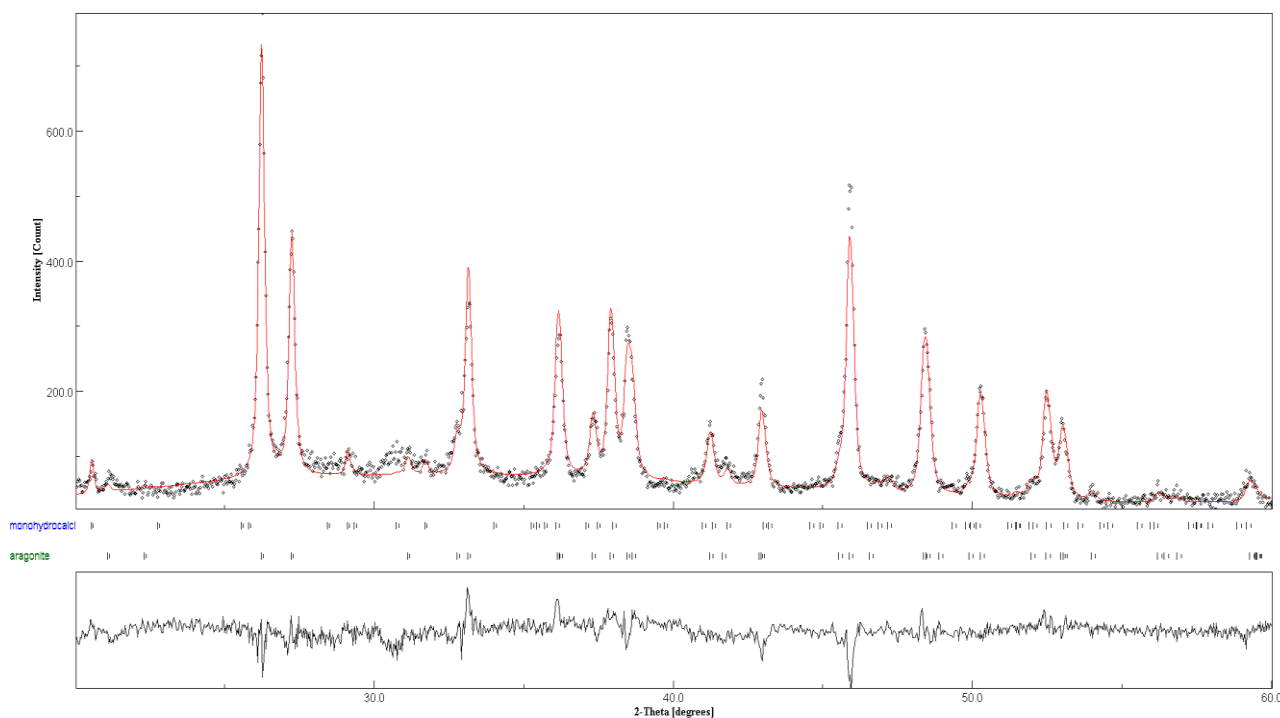


Figure III.10 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°1 en présence de Fluorescéine.

La figure III.10 représente le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X. On remarque que le pic de la phase monohydrocalcite a diminué par rapport à l'analyse précédente et celui de l'aragonite est le plus intense et qui se situe à $2\theta=26.197^\circ$. Les données obtenues par l'affinement par la méthode Rietveld ont montré qu'en présence de la Fluorescéine, nous avons enregistré une augmentation du taux d'aragonite et une diminution de celle de la monohydrocalcite (94 % pour l'aragonite et 6 % pour la monohydrocalcite).

On remarque aussi l'augmentation de la taille moyenne des cristallites de la phase aragonite qui est de $653(9) \text{ \AA}$, mais aussi une diminution remarquable de la phase monohydrocalcite qui est seulement de $40(3) \text{ \AA}$.

b- Résultats de la spectroscopie FT-IR

En comparant les deux spectres FT-IR représentés dans la figure III.11 des deux échantillons précédents (sans additif et avec additif) obtenus lors de l'analyse IR, on remarque bien la présence des liaisons C=C, C-H et O-H propre à la molécule de Fluorescéine.

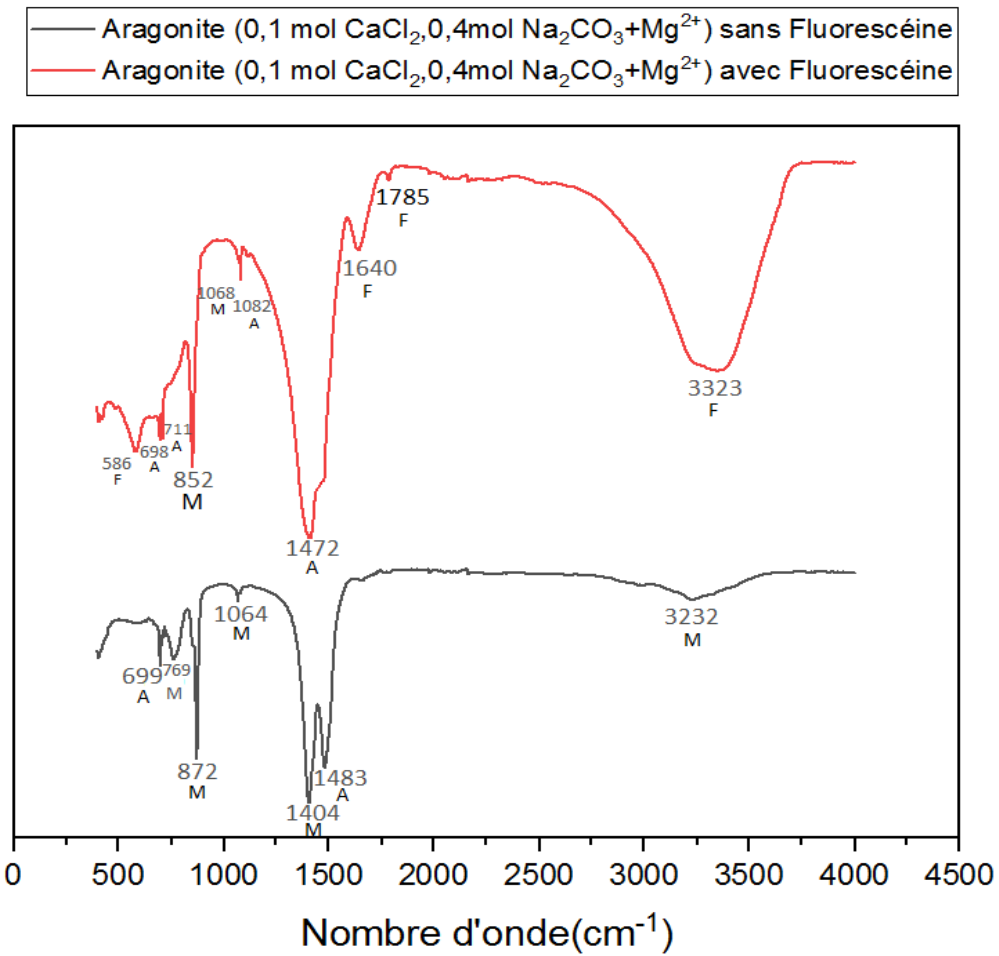


Figure III.11 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 1 sans et avec Fluorescéine.

Les deux tableaux III.2 et III.3 résument les bandes d'absorption des différentes liaisons chimiques des deux phases (aragonite et monohydrocalcite) présentes dans les deux échantillons ainsi que la molécule de Fluorescéine.

Tableau III.2 — Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 1 sans la Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions Littérature (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	699	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Faible
	1082	étirement C-O symétrique.	1082	Très faible
	1483	Étirement C-O	1486	Moyenne
Monohydrocalcite [8]	769	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	766	Faible
	872	CO ₃ flexion hors du plan	872	Intense
	1068	étirement C-O symétrique	1060	Très faible
	1404	Étirement C-O asymétrique	1401	Intense
	3232	Etirement O-H	3200-3570	Très faible

Tableau III.3 — Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 1 avec la Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	698	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	700	Moyenne
	712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	712	Moyenne
	1082	Étirement C-O symétrique.	1082	Très faible
	1472	Étirement C-O asymétrique	1475	Très intense
Monohydrocalcite [8]	1068	Étirement C-O symétrique	1060	Très faible
	852	CO ₃ flexion hors du plan	872	Intense
Fluorescéine [9,10]	3232-3454	Etirement O-H lié.	3200-3570	Moyenne
	586	C-H aromatique.	580-700	Moyenne
	1640	C=C cycle aromatique	1625-1685	Faible
	1785	Étirement C=O	1775	Très faible

III.5.1.2 Echantillon N°2 : Aragonite obtenu avec les concentrations 0,1 mol pour CaCl₂, 0,1 mol Na₂CO₃ et présence d'ions Mg²⁺ à température ambiante

a- Résultats de la diffraction des rayons X

- Sans Fluorescéine

En analysant le diffractogramme sur la figure III.12 qui correspond à l'échantillon d'aragonite en présence d'ions Mg²⁺ sans ajouter de Fluorescéine, on remarque bien le pic le plus intense qui correspond à la phase calcite qui se manifeste en $2\theta = 29,594^\circ$. L'analyse quantitative par la méthode de Rietveld montre la présence de la phase aragonite avec un taux de 48,9 %, et la phase calcite majoritaire avec un taux de 51,1 %.

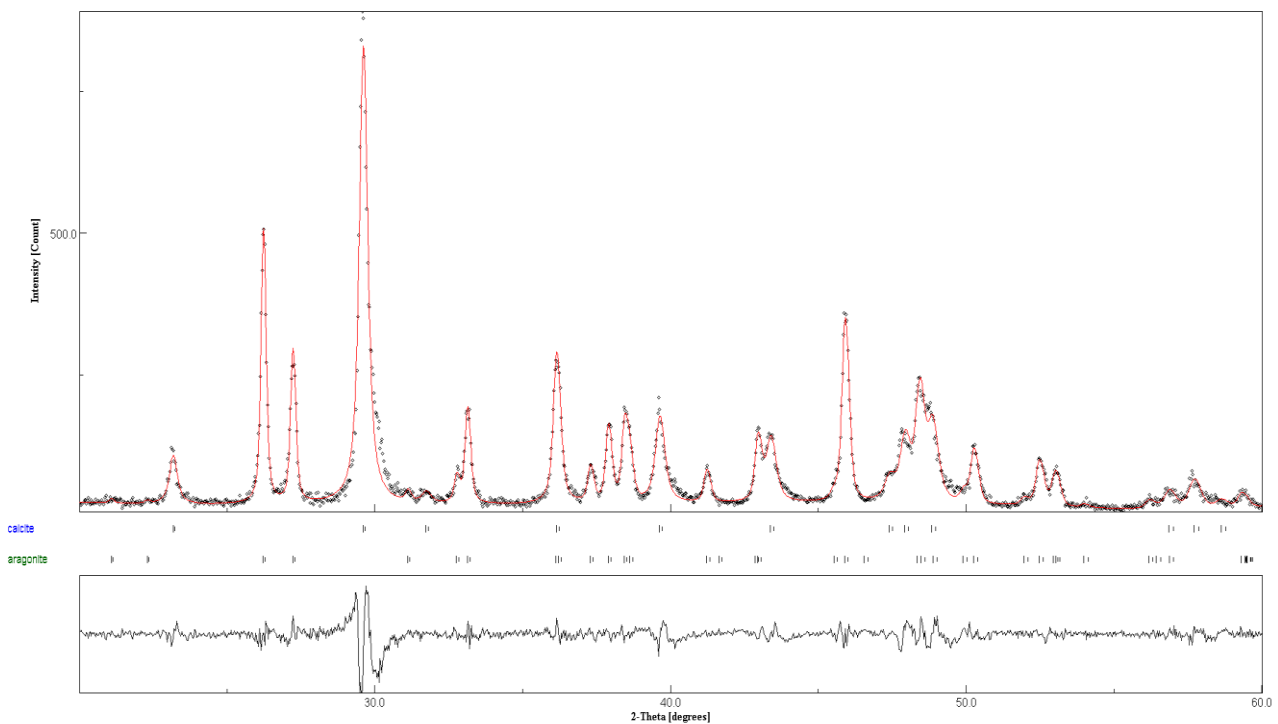


Figure III.12 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°2 sans Fluorescéine.

Les cristallites d'aragonite ont une taille moyenne de 857 (38) Å, et ceux de la calcite ont une taille moyenne de 384 (7) Å. On remarque bien une différence de taille avec les grains de l'échantillon précédent ce qui est une chose normale puisque la concentration de l'un des précurseurs n'est pas la même.

- Avec Fluorescéine

Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld sur le diffractogramme de la figure III.13 nous montrent que la présence de Fluorescéine a pour effet d'augmenter la proportion volumique de la phase d'aragonite qui atteint 87,9 %, mais aussi de diminuer la fraction de la calcite à 12,1 %.

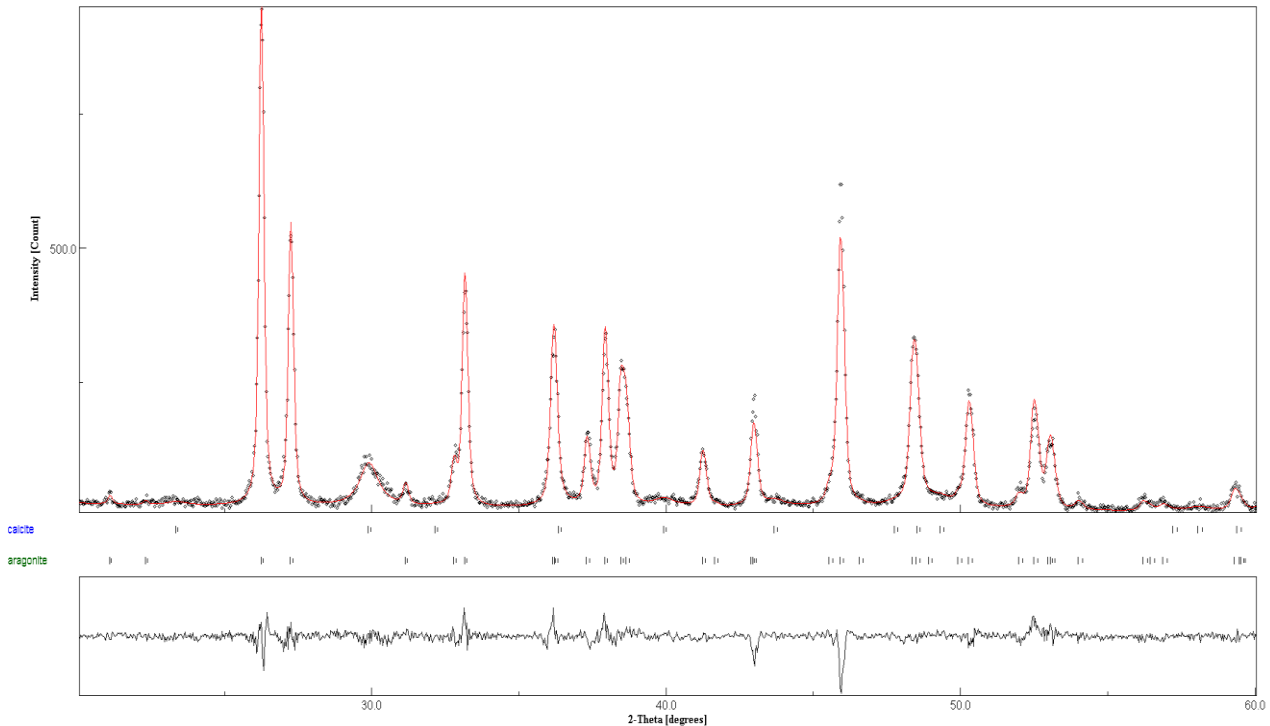


Figure III.13 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N°2 avec Fluorescéine.

Pour ce qui est des tailles moyennes des cristallites des deux phases, une légère augmentation des tailles des grains d'aragonite qui est de 865 (16) Å, pour le cas des grains de calcite, on observe une diminution de la taille moyenne qui est de 139 (6) Å.

b- Résultats spectroscopie FT-IR

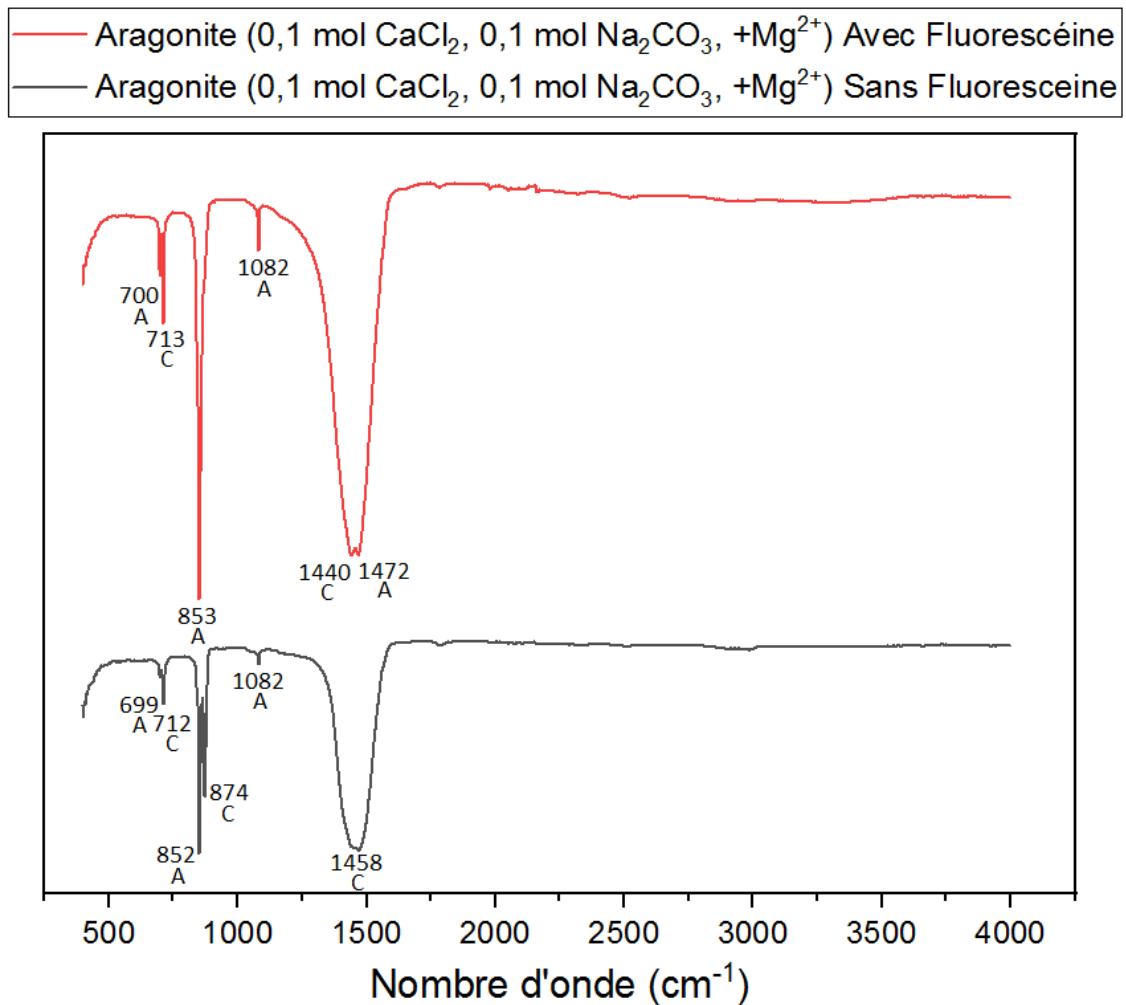


Figure III.14 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 2 synthétisé sans et avec Fluorescéine.

On remarque bien sur la figure III.14 que, malgré l'ajout de l'additif lors de la synthèse, que ce dernier ne s'est pas fixée sur l'échantillon, d'où l'absence des bandes IR caractéristiques de la Fluorescéine.

Les deux tableaux III.4 et III.5 résument bien la position et leurs attributions des bandes IR des deux phases obtenues dans l'échantillon N° 2.

Tableau III.4 — Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 2 sans la Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	699	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Faible
	852	CO ₃ flexion hors du plan	854	Moyenne
	1082	Étirement C-O symétrique	1082	Très faible
Calcite [1, 2,4-7]	712	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Faible
	874	CO ₃ flexion hors du plan	877	Moyenne
	1458	Étirement asymétrique doublement dégénéré de C-O	1435	Moyenne

Tableau III.5 — Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 2 avec Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positons (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	700	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Faible
	853	CO ₃ flexion hors du plan	854	Très intense
	1082	étirement C-O symétrique	1082	Faible
	1472	étirement C-O asymétrique	1475	Très intense
Calcite [1, 2,4-7]	713	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Faible
	1440	Étirement asymétrique doublement dégénéré de C-O	1435	Très intense

III.5.1.3 Echantillon N°3 : Aragonite obtenu avec les concentrations 0,5 mol pour CaCl_2 , 0,5 mol pour Na_2CO_3 , à température de 80°C

a- Résultats de la diffraction des rayons X

- Sans Fluorescéine

La figure III.15 nous montre le diffractogramme obtenu sur un échantillon d'aragonite synthétisé à 80°C avec des concentrations des précurseurs différents des échantillons précédemment élaborés, et en absence de Mg^{2+} . On remarque bien le pic le plus intense se manifeste en $2\theta = 26,283^\circ$, qui correspond à la phase aragonite.

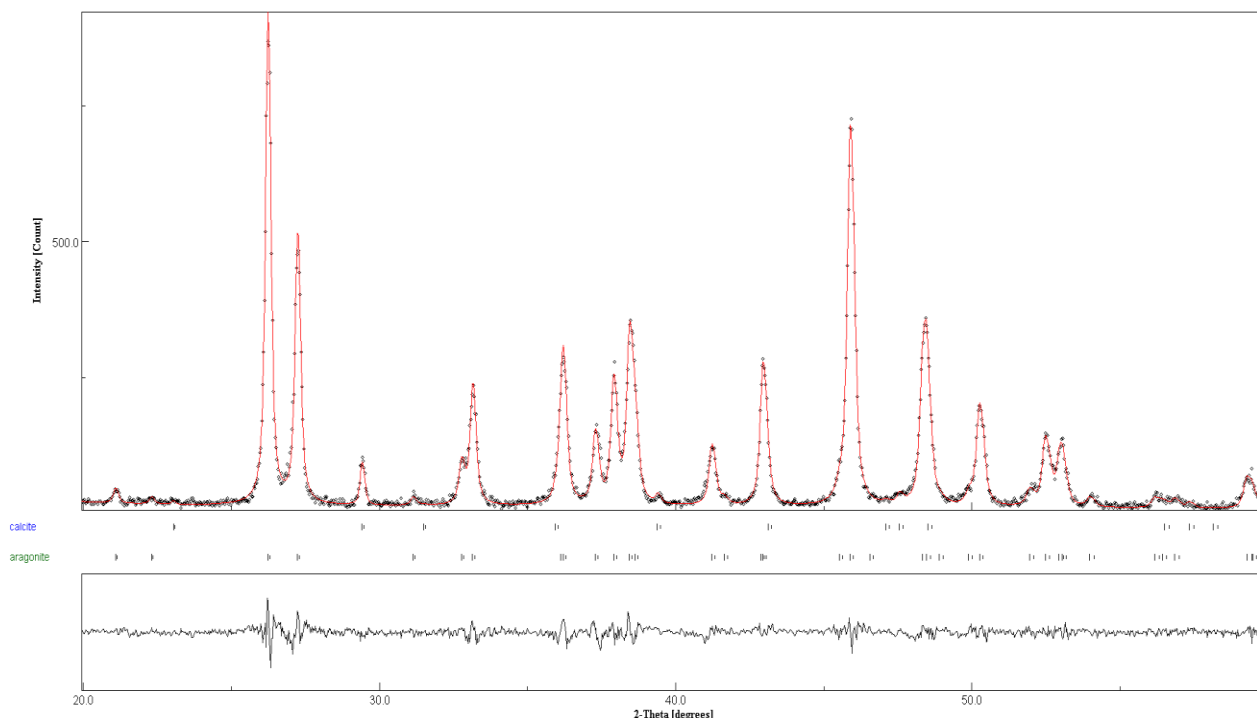


Figure III.15 - Diffractogramme obtenus après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 3 sans Fluorescéine.

L'analyse quantitative nous a permis d'identifier les deux phases, l'aragonite qui est majoritairement présente avec une proportion de 97 %, et la calcite avec une proportion de seulement 3 %.

Pour ce qui est de la taille des cristallites, les résultats obtenus ont montré que la taille moyenne des grains d'aragonite est de $669(7) \text{ \AA}$ et la taille moyenne des grains de calcite est de $1007(117) \text{ \AA}$.

- Avec Fluorescéine

Après avoir ajouté la même quantité de Fluorescéine et avec la même concentration, on effectue bien évidemment la diffraction des Rayons X pour finalement obtenir la figure III.16.

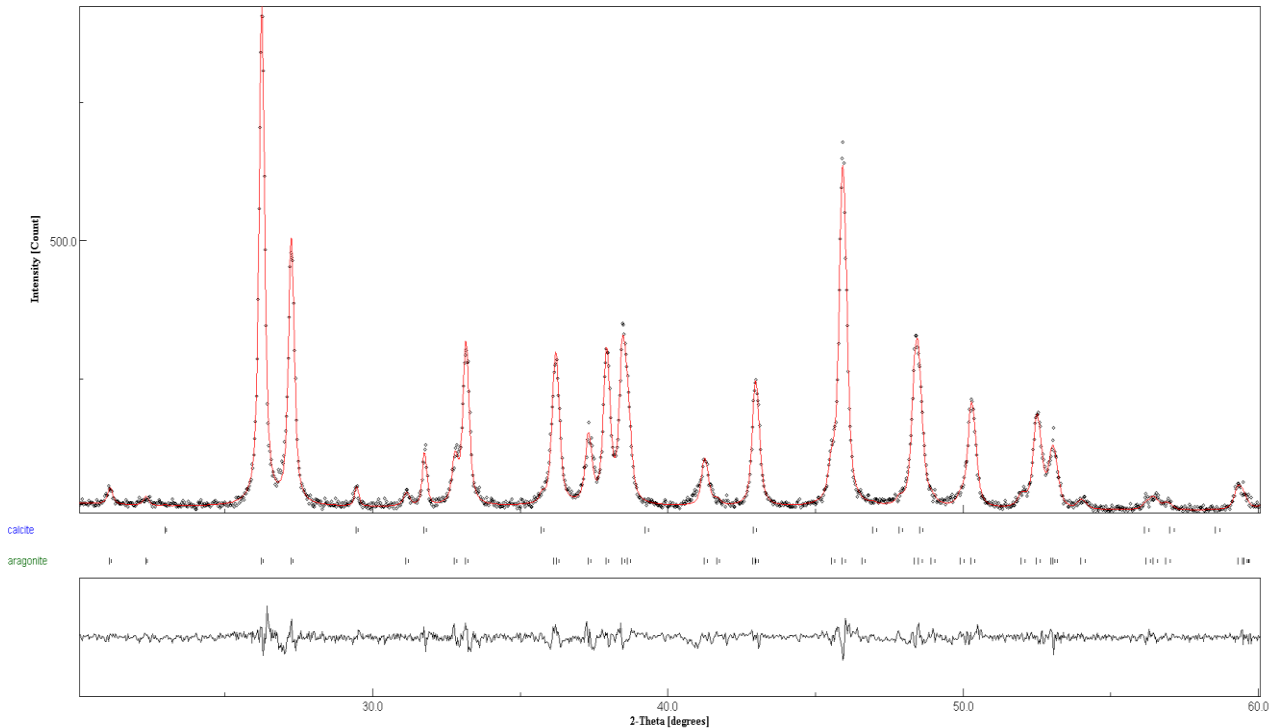


Figure III.16 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 3 avec Fluorescéine.

L'analyse quantitative de ce diffractogramme a permis d'identifier les deux phases présentes : l'aragonite avec un taux de 99 % et la calcite avec un taux de seulement 1 %.

On remarque clairement que la présence de la molécule de Fluorescéine a influencé sur la fraction volumique de la calcite et l'aragonite, en revanche pour ce qui en est de la taille moyenne des grains, celle de l'aragonite a légèrement augmenté de 6 Å, et une augmentation de 55 Å de la taille des grains de calcite.

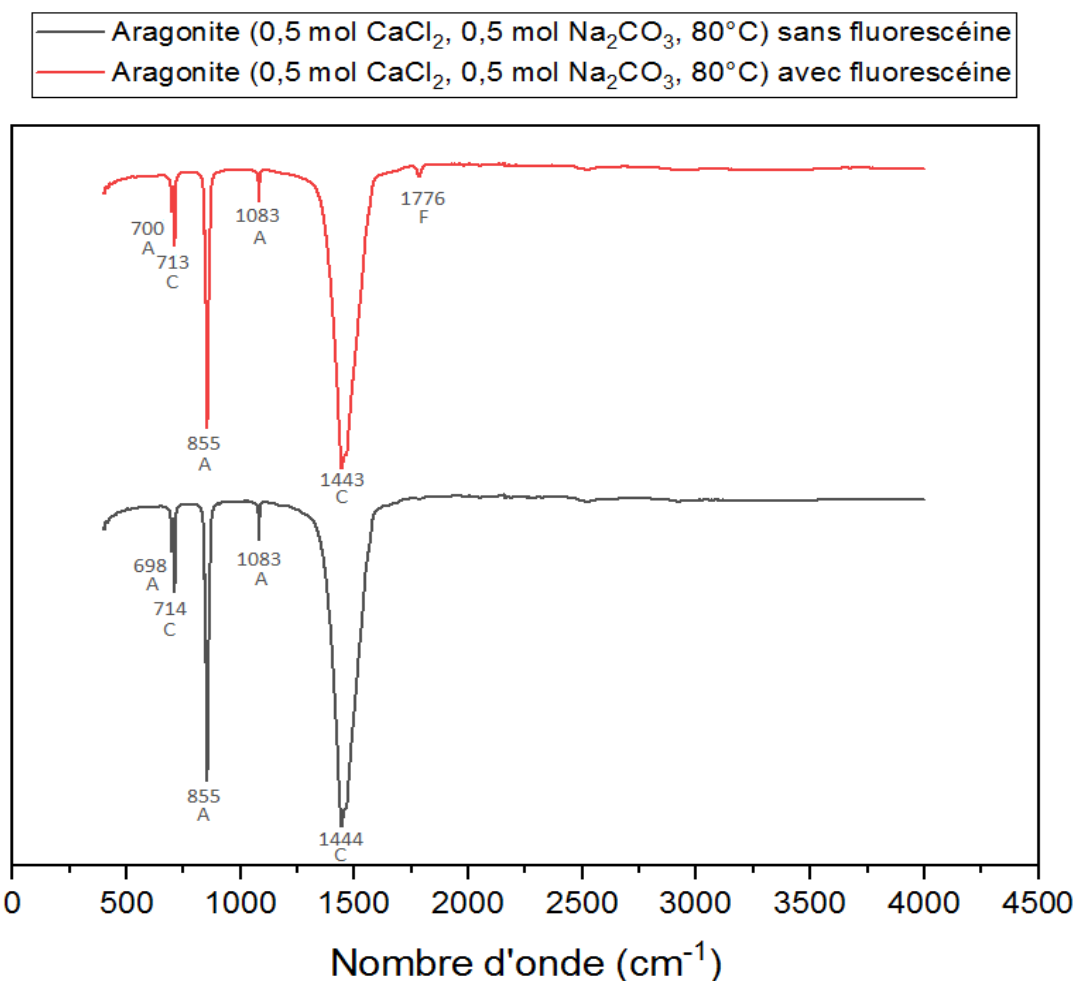
b- Résultats de la spectroscopie FT-IR

Figure III.17 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 3 synthétisé sans et avec Fluorescéine.

En comparant les deux spectres FT-IR représentés dans la figure III.17 des deux échantillons précédents (sans additif et avec additif) obtenus lors de l'analyse IR, on remarque bien la présence des liaisons C=O propre à la molécule de Fluorescéine.

Les deux tableaux III.6 et III.7 résument les bandes d'absorption des différentes liaisons chimiques des deux phases (aragonite et calcite) présentes dans les deux échantillons ainsi que la molécule de Fluorescéine.

Tableau III.6 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 3 sans Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Position (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	698	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Faible
	855	CO ₃ flexion hors du plan	854	Intense
	1083	étirement C-O symétrique	1082	Très faible
Calcite [11, 2,4-7]	714	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Moyenne
	1444	Étirement asymétrique doublement dégénéré de C-O	1435	Très intense

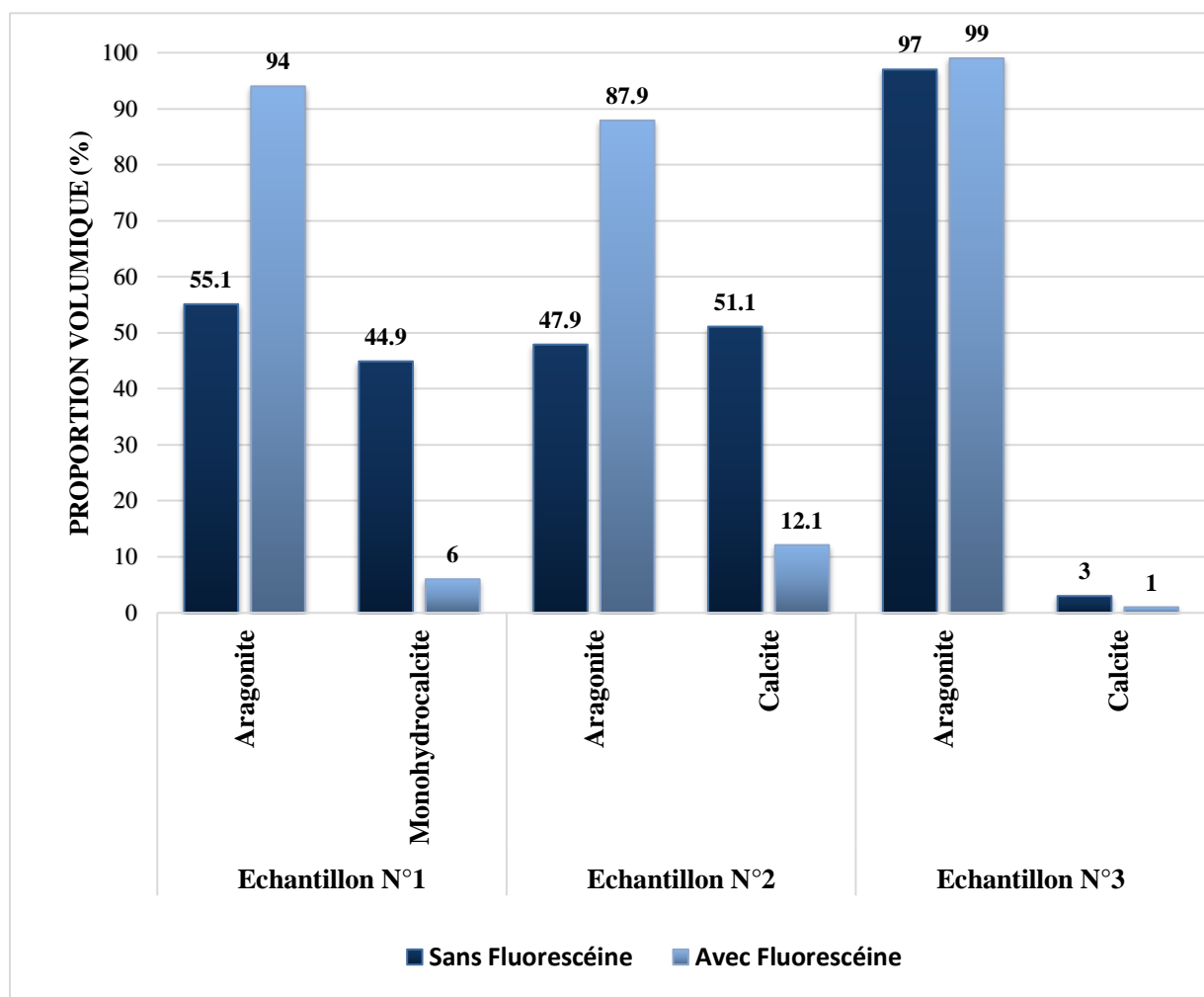
Tableau III.7 - Positions, attributions et intensités des bandes IR des différentes phases de l'échantillon N° 3 avec Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Position (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Aragonite [1-5,7]	700	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	700	Faible
	855	CO ₃ flexion hors du plan	854	Intense
	1083	étirement C-O symétrique	1082	Très faible
Calcite [1, 2,4-7]	713	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan	712	Moyenne
	1443	Étirement asymétrique doublement dégénéré de C-O	1435	Très intense
Fluorescéine [9,10]	1785	Étirement C=O	1775	Très faible

Le tableau III.8 résume tous les résultats obtenus sur les trois différents échantillons d'aragonite. Il présente en plus des proportions des phases formées et de leurs tailles moyennes les paramètres de mailles des deux phases.

Tableau III.8 - Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les échantillons d'aragonite.

Echantillons	Effet de la Fluorescéine	Phases	Taille (Å)	Paramètres de mailles		
				a (Å)	b (Å)	c (Å)
Échantillon N°1	Sans (F)	Aragonite (55,1%) Monohydroalcite (44,9%)	391(6) 357(2)	4,9553(6) 10,546(1)	7,955(1) b=a	5,7377(7) 7,5352(4)
	Avec (F)	Aragonite (94%) Monohydroalcite (6%)	653(9) 40(3)	4,9592(7) 10,537(8)	7,961(1) b=a	5,7443(8) 7,540(5)
Échantillon N°2	Sans (F)	Aragonite (47,9%) Calcite (52,1%)	857(38) 384(7)	4,9570(8) 4,9678(8)	7,962(1) b=a	5,6434(9) 16,899(5)
	Avec (F)	Aragonite (87,9%) Calcite (12,1%)	865(16) 139(6)	4,9563(2) 4,944(3)	7,9616(5) b=a	5,7411(3) 16,69(2)
Échantillon N°3	Sans (F)	Aragonite (97%) Calcite (3%)	669(7) 1007(117)	4,9570(7) 4,994(2)	7,965(1) b=a	5,7417(8) 17,037(6)
	Avec (F)	Aragonite (99%) Calcite (1%)	675(10) 1062(134)	4,9569(7) 5,019(1)	7,964(1) b=a	5,6421(7) 16,904(4)

**Figure III.18** – Histogramme représentant l'effet de la Fluorescéine sur les proportions volumiques de différentes phases des 3 échantillons d'aragonite.

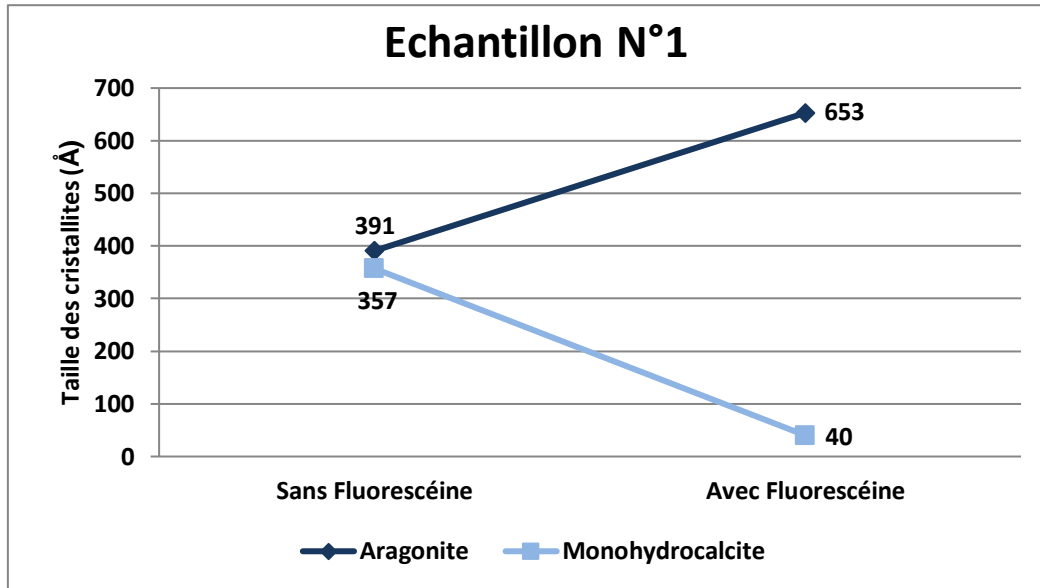


Figure III.19 – Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°1 en absence et en présence de Fluorescéine.

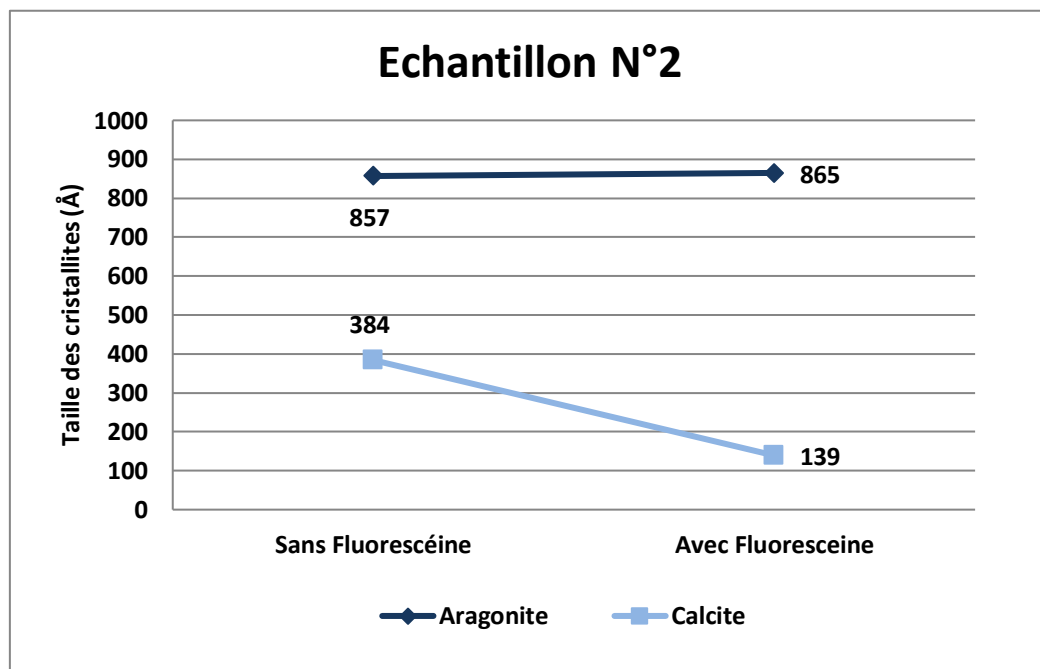


Figure III.20 – Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°2 en absence et en présence de Fluorescéine.

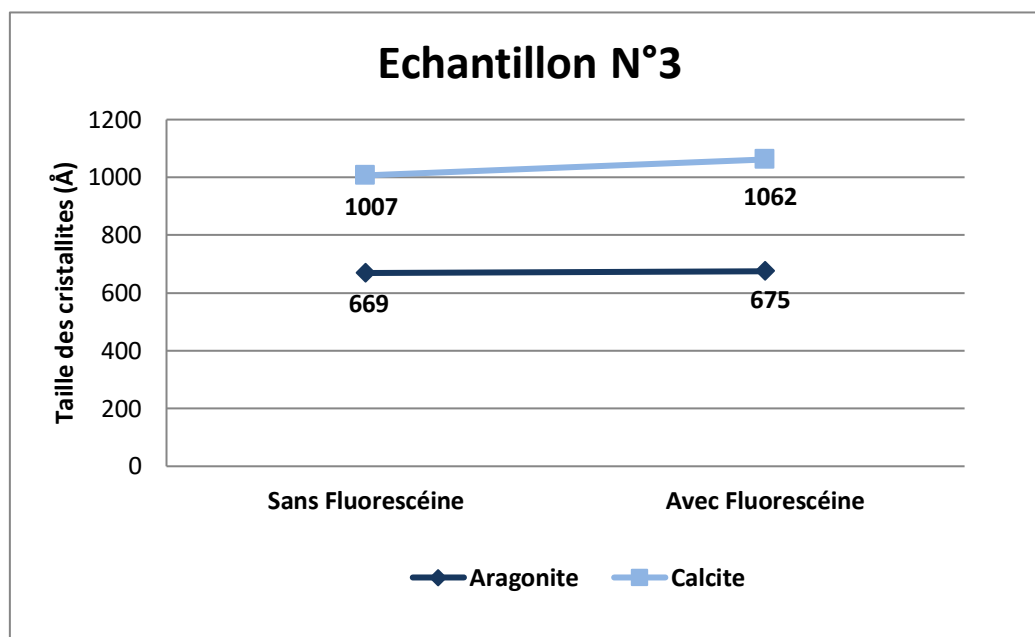


Figure III.21 – Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°3 en absence et en présence de Fluorescéine.

Les résultats des paramètres d'affinement des diffractogrammes correspondant aux échantillons d'aragonite sont présentés dans le tableau III.9. Ces données sont acceptables vu la courte durée de mesure de la diffraction des rayons X sur les échantillons.

Tableau III.9 - Paramètres d'affinement correspondant aux échantillons d'aragonite.

Echantillons	Sigma	R_{wp} (%)	R_b (%)	R_{exp} (%)
Échantillon N°1	0,8213298	13,125427	9,841742	15,980704
	1,1189283	11,840984	9,33602	10,582433
Échantillon N°2	1,2350789	15,333347	11,302417	12,414872
	0,98867655	12,584786	9,248579	12,52663
Échantillon N°3	1,0295861	12,720658	8,81056	12,948234
	1,3161325	12,150018	8,4405155	12,257536

III.5.2 Effets de la Fluorescéine sur l'échantillon de vatérite

III.5.2.1 Echantillon N°4 : Vatérite obtenue avec les concentrations 0,5 mol pour CaCl_2 , 0,5 mol Na_2CO_3 à température de 33°C

a- Diffraction des rayons X

- Sans Fluorescéine

L'affinement par la méthode Rietveld avec MAUD sur le diagramme de diffraction des rayons X, sur l'échantillon de vatérite synthétisée à 33 °C a été réalisé. On obtient un diffractogramme sur la figure III.22. On distingue bien le pic de la calcite le plus intense qui se situe à $2\theta=29,3803^\circ$.

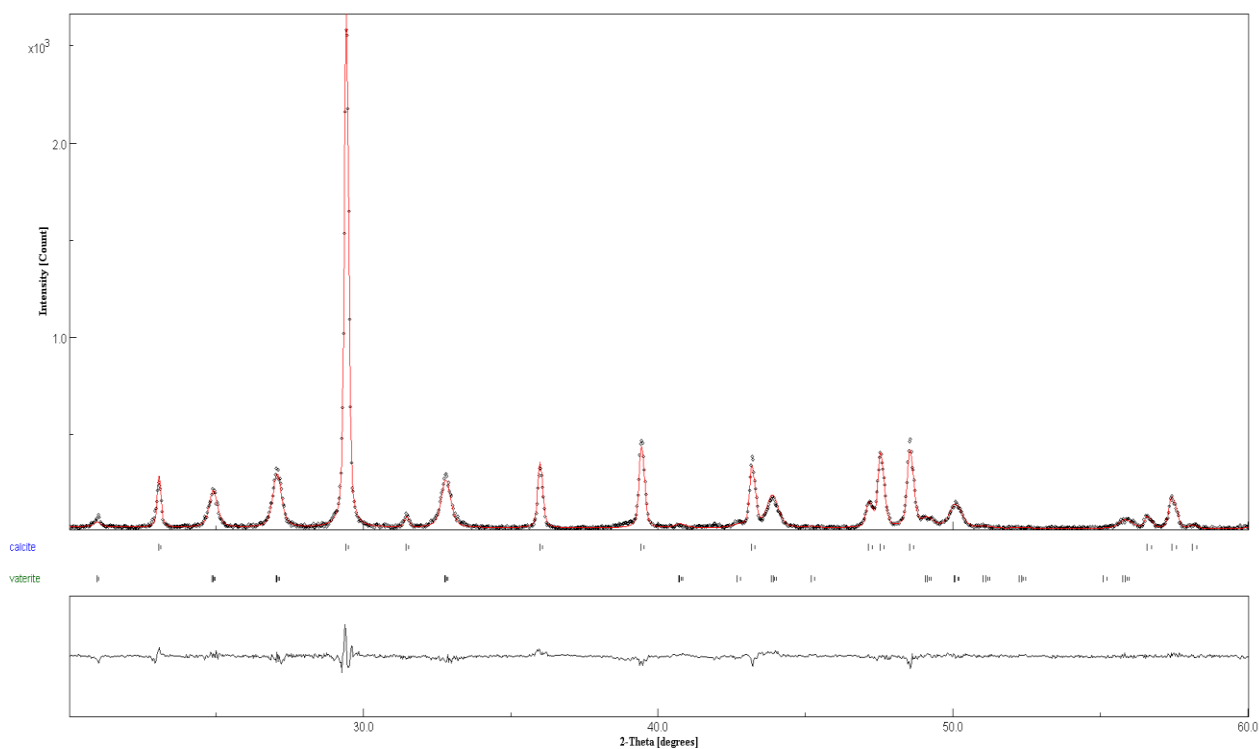


Figure III.22 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 4 sans Fluorescéine.

L'analyse quantitative a montré que la calcite est majoritaire avec une proportion de 69,5 % et une proportion de 30,5 % en ce qui concerne la vatérite.

Les tailles moyennes des cristallites de vatérite sont de 464(13) Å et ceux de la phase calcite sont de 1367(32) Å.

- **Avec Fluorescéine**

En ajoutant l'additif lors de la synthèse de cet échantillon, et après la diffraction des rayons X, on obtient le diffractogramme illustré sur la figure III.23, on observe le pic le plus intense qui se situe vers $2\theta = 29,374^\circ$, qui correspond à la calcite.

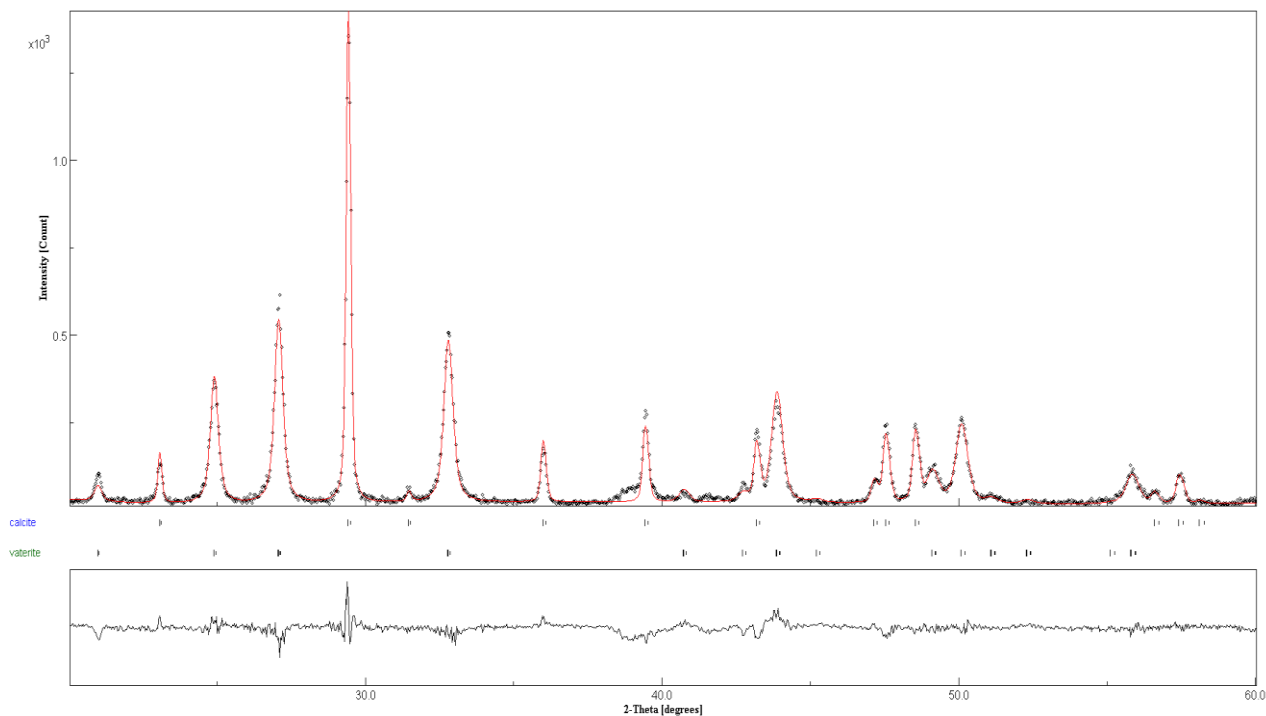


Figure III.23 - Diffractogramme obtenu après analyse quantitative MAUD de l'échantillon N° 4 avec Fluorescéine.

L'analyse quantitative nous montre une augmentation de la proportion de la phase vatérite dans l'échantillon avec un taux de 59,6 % et une baisse de la proportion de celle de la calcite avec un taux de 40,4 %. Cette diminution est accompagnée avec une diminution remarquable de la taille des grains avec une taille moyenne de $1284(37) \text{ \AA}$. Par contre une légère augmentation de la taille des cristallites de vatérite est observée qui est de $472(20) \text{ \AA}$.

b- Résultats de la spectroscopie FT-IR

La figure III.24 représente les deux spectres FT-IR obtenus sur l'échantillon N° 4 en présence et en absence de l'additif.

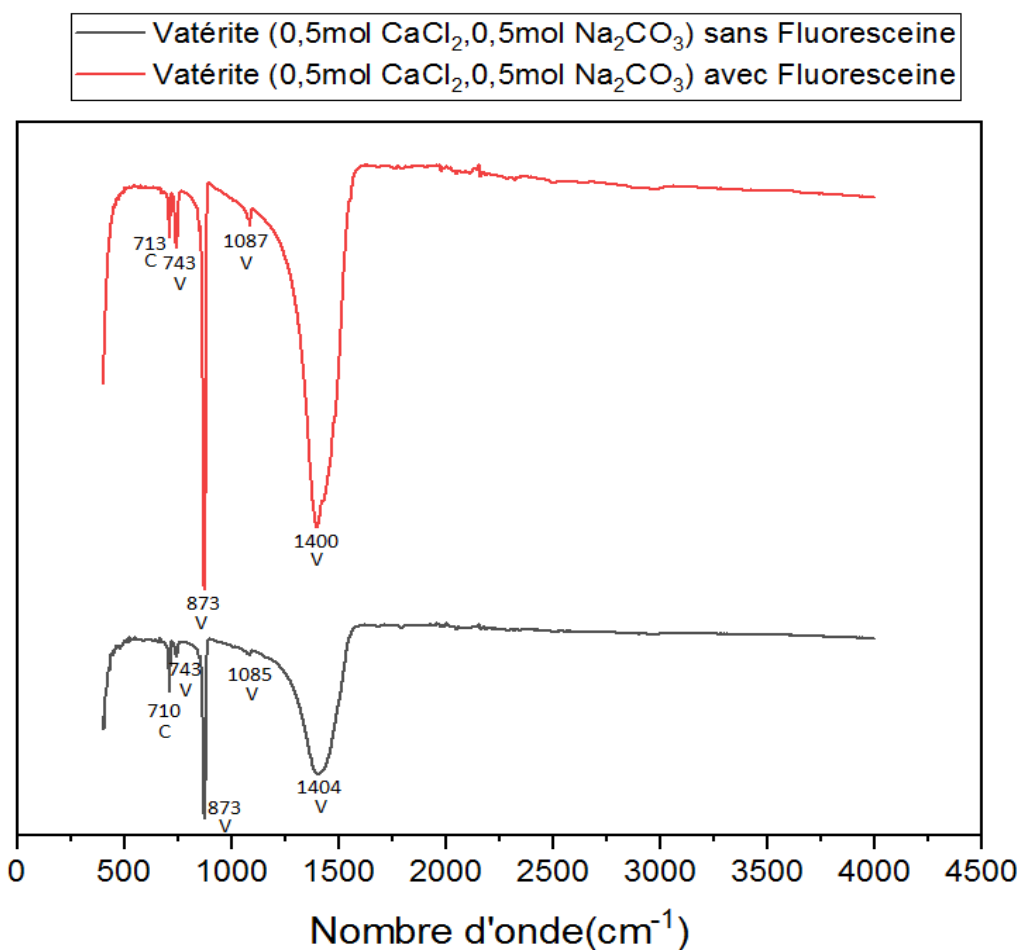


Figure III.24 - Comparaison des deux spectres FT-IR de l'échantillon N° 4 synthétisé sans et avec Fluorescéine.

On remarque bien sur la figure III.24 que, malgré l'ajout de l'additif lors de la synthèse, que ce dernier ne s'est pas fixée sur l'échantillon, d'où l'absence des bandes IR caractéristiques de la Fluorescéine.

Les deux tableaux III.10 et III.11 résument les différentes bandes d'absorption apparues sur les deux graphes de la figure III.24.

Tableau III.10 - Positions, attributions et intensités des bandes FT-IR des différentes phases de l'échantillon N° 4 avant l'ajout de Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positions (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Vatérite [1, 3, 4, 11,12]	743	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	744	Très faible
	873	CO ₃ flexion hors du plan.	877	Intense
	1085	Étirement C-O symétrique.	1090	Très faible
	1404	Étirement C-O	1401	moyenne
Calcite [1, 2,4-7]	710	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	712	Faible

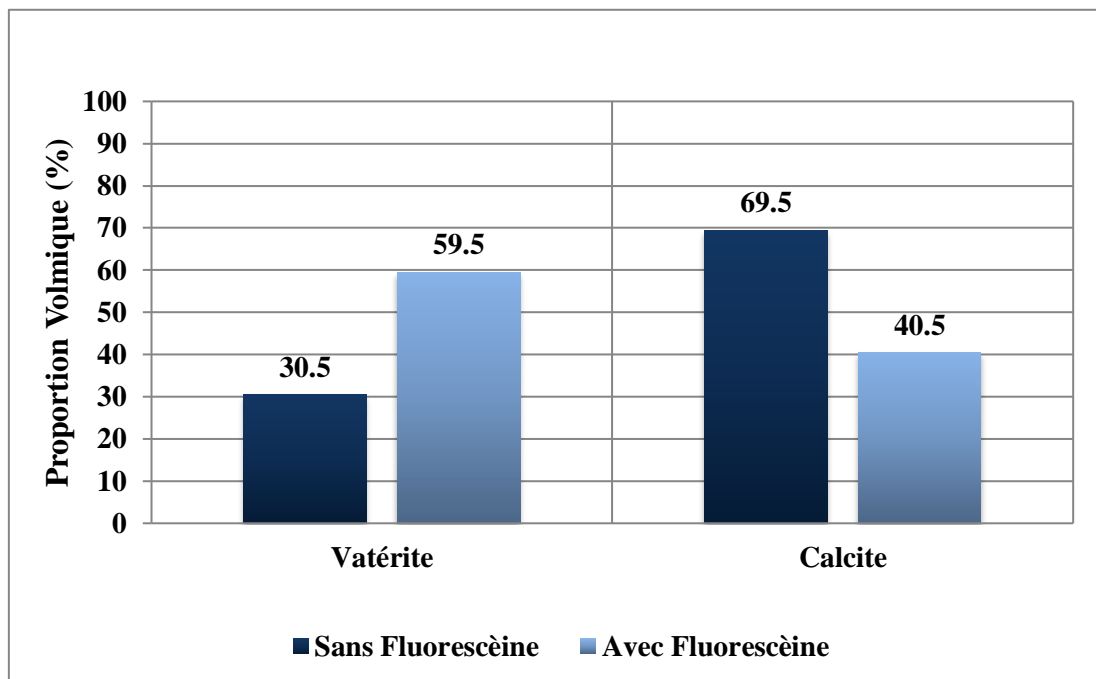
Tableau III.11 - Positions, attributions et intensités des bandes FT-IR des différentes phases de l'échantillon N° 4 après l'ajout de Fluorescéine.

Phases	Positions (cm ⁻¹)	Attribution	Positons (littérature) (cm ⁻¹)	Intensité
Vatérite [1, 3, 4, 11,12]	743	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	744	Faible
	873	CO ₃ flexion hors du plan.	877	Intense
	1087	Étirement C-O symétrique.	1090	Très faible
	1404	Étirement C-O.	1401	Moyenne
Calcite [1, 2,4-7]	713	Déformation OCO doublement dégénérée dans le plan.	712	Faible

Dans le tableau III.12 regroupe les données obtenues des deux échantillons de Vatérite en absence et en présence de la molécule de Fluorescéine. Ce tableau contient les proportions de chaque phase de chacun des échantillons élaborés, leurs tailles moyennes, mais aussi leurs paramètres de maille.

Tableau III.12 - Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'échantillon de Vatérite.

Échantillon	Effets de la Fluorescéine	Phases	Taille (Å)	Paramètres de maille		
				a(Å)	b(Å)	c(Å)
Échantillon N°4	Sans (F)	Vatérite (30,5%)	464(13)	8,464(1)	7,153(3)	4,121(2)
		Calcite (69,5%)	1367(32)	4,9880(3)	b=a	17,051(1)
	Avec (F)	Vatérite (59,6%)	472(20)	8,462(1)	7,148(2)	4,124(2)
		Calcite (40,4%)	1284(37)	4,9878(5)	b=a	17,051(4)

**Figure III.25**- Histogramme représentant l'effet de la Fluorescéine sur les proportions volumiques de phases obtenues dans l'échantillon N°4.

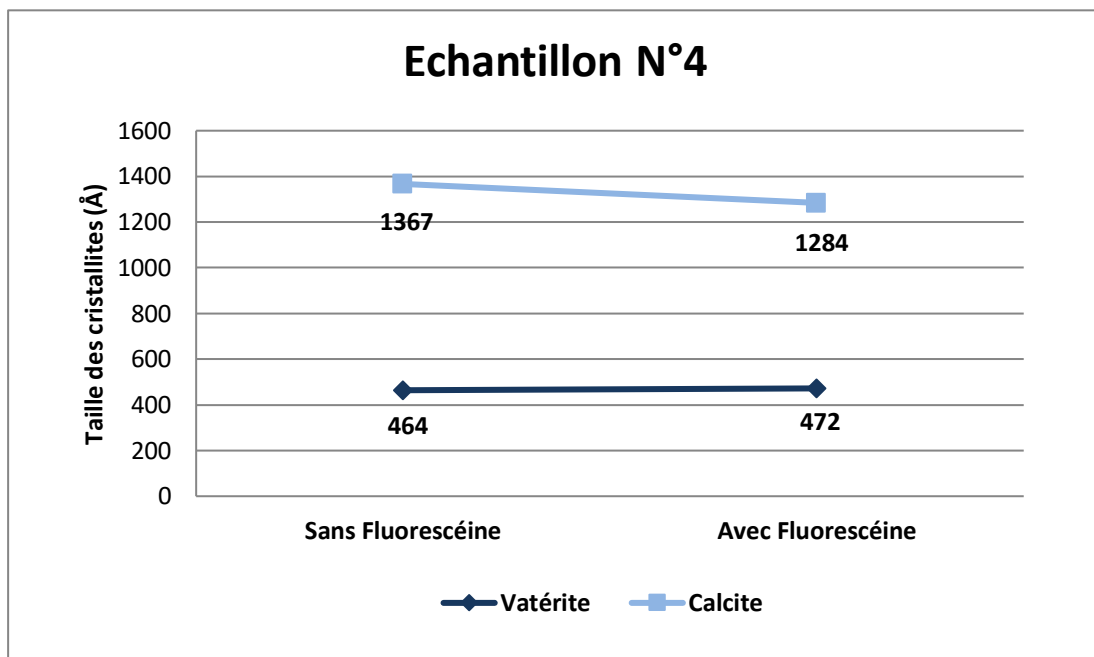


Figure III.26 – Variation de la taille moyenne des deux phases coexistant dans l'échantillon N°4 en absence et en présence de Fluorescéine.

Les résultats des paramètres d'affinement des diffractogrammes correspondant à l'échantillon de vatérite sont présentés dans le tableau III.13.

Tableau III.13 - Paramètres d'affinement correspondant à l'échantillon de Vatérite.

Échantillon	sigma	R_{wp}	R_b	R_{exp}
Échantillon N°4	1,0295861	12,611695	8,419213	12,249285
	1,3101325	16,058996	11,669918	12,257536

c- Résultats Photoluminescence

La figure III.27 montre les spectres d'émission enregistrés sous excitation d'une longueur d'onde de 480 nm des quatre échantillons qui contiennent de la Fluorescéine. Les spectres sont formés d'une bande large de forme Gaussienne entre 480 nm et 620 nm.

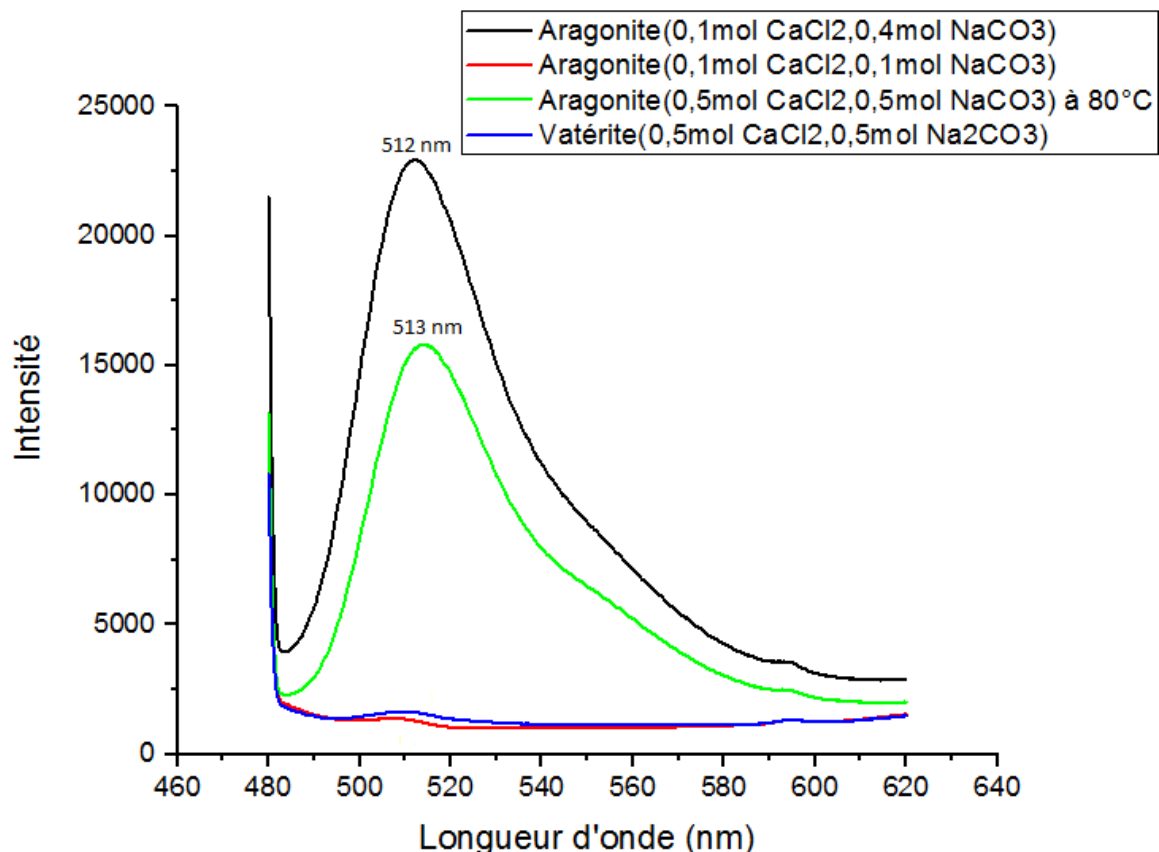


Figure III.27 - Spectres photoluminescence des échantillons synthétisés avec Fluorescéine.

Les échantillons conduisant aux meilleures performances en termes d'intensité correspondent aux deux échantillons N° 1 et N° 3, par contre les deux autres échantillons N° 2 et N° 4 ne présentent aucune émission. Le tableau résume les longueurs d'onde d'émission et leurs intensités des échantillons N° 1 et N° 3.

Tableau III.14 – Longueurs d'onde d'émission et leurs intensités des échantillons N° 1 et N° 3.

Echantillons	Longueurs d'onde (nm)	Intensité (U.a)	Longueur d'onde d'émission de la fluorescéine : 513 nm [13]
N°1	512	22976,79	
N°3	513	15768,25	

III.6 Discussion

L'utilisation d'additifs pour modifier la nucléation et la croissance des cristaux de CaCO_3 a reçu beaucoup d'attention non seulement pour les théories de la cristallisation, mais aussi pour le potentiel de conception de nouveaux matériaux à base de CaCO_3 utilisés dans de nombreux domaines.

Pour ce qui est de l'objet de ce travail, nous avons entamé cette étude en utilisant la molécule de Fluorescéine, en prenant en compte la concentration des précurseurs.

III.6.1 Effet sur le procédé d'Aragonite

Lors de l'incorporation de la Fluorescéine, une amélioration de la proportion volumique et de la taille moyenne de l'aragonite a été observée dans les trois échantillons synthétisés, mais pas de la même manière. En effet, en ce qui concerne le premier échantillon, la présence de l'additif a entraîné une hausse importante de la proportion volumique de l'aragonite pour atteindre un taux de 94 %, en parallèle, une baisse remarquable de la quantité de calcite a été observée. Sans oublier l'effet impactant sur la taille moyenne des cristallites des deux phases, entraînant une augmentation de la taille de l'aragonite et une diminution de celle de la calcite.

Pour le cas de l'échantillon N° 2, tout comme l'échantillon précédent, l'effet de la Fluorescéine est marqué par l'augmentation de la phase aragonite sans effet sur sa taille moyenne, mais aussi la diminution de la calcite qui s'accompagne d'une légère diminution de la taille des cristallites.

Par contre l'échantillon N° 3, l'ajout de l'additif a engendré une légère augmentation du taux d'aragonite initialement majoritaire pour atteindre les 99 %, cela peut être considéré comme de l'aragonite pure avec seulement 1 % de calcite. Sans pour autant influencer sur la taille des cristallites des deux phases.

Ces résultats obtenus sur les trois échantillons s'expliquent par le fait que cet additif favorise la croissance des nanoparticules d'Aragonite et augmente sa taille. On note aussi la présence de la Fluorescéine dans ces échantillons. Grâce aux spectres photoluminescence, une émission d'une longueur d'onde de 512 nm a été observée pour l'échantillon N° 1 et une émission d'une longueur d'onde de 513 nm pour l'échantillon N° 3. Il y'a apparition de bandes d'absorption des liaisons O-H C-H et C=C caractéristiques de la molécule de Fluorescéine grâce à la spectroscopie FT-IR, cela prouve que cet additif peut s'accrocher aux nanoparticules de CaCO_3 .

III.6.2 Effet sur le procédé de Vatérite

La présence de la Fluorescéine a favorisé la formation de la vatérite avec une augmentation de sa proportion volumique sans pour autant changer sa taille moyenne. C'est le même cas pour la calcite avec une diminution de sa proportion.

Les deux spectres FT-IR et Photoluminescence nous montrent l'absence totale d'émission et aucune bande d'absorption caractéristique de la molécule de Fluorescéine n'est apparue, cela indique que l'additif ne s'est pas fixé sur les nanoparticules de CaCO_3 .

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la molécule de Fluorescéine a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X et l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld, sur les proportions volumiques des phases de CaCO_3 . Ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Photoluminescence, afin de déterminer la présence de la Fluorescéine. Les résultats obtenus ont montré que cet additif a affecté l'équilibre chimique entre les polymorphes du Carbonate de Calcium. En améliorant la proportion de l'aragonite et de la vatérite, cet additif peut être utilisé dans le cas où la calcite est indésirable. L'étude a aussi montré que la Fluorescéine affecte la taille des cristallites des trois polymorphes, en diminuant celle de la calcite, en augmentant celle de l'aragonite et de la vatérite dans certains des cas. Les résultats de la spectroscopie FT-IR ont pu démontrer l'existence des bandes correspondantes à la molécule de Fluorescéine. Mais aussi, une émission d'une longueur d'onde de 512 nm et de 513 nm a été observée à l'aide de la spectroscopie photoluminescence qui est une longueur d'onde propre à l'additif ajouté.

Bibliographies

- [1] R. ŠEVČÍK et al. *Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives*. Powder Technology, 2015.
- [2] S. GOPI, V. SUBRAMANIAN, K. PALANISAMY. *Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA*. Materials Research Bulletin, 2013.
- [3] S. GUNASEKARAN, G. ANBALAGAN, S. PANDI. *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 2006..
- [4] B. XU, K.M. PODUSKA, *Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014.
- [5] F. WANG et al. *Green synthesis and bioactivity of vaterite-doped beta-dicalcium silicate bone cement*. Ceramics International, 2016.
- [6] A.J. XIE et al. *Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems*. Journal of Crystal Growth, 2005.
- [7] M. LERMA-GARCÍA et al., *Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy*. Food Chemistry, 2010. 118(1): p. 78-83.
- [8] J. PAN, H. ZHAO, M. TUCKER et al. *Biom mineralization of monohydrocalcite induced by the halophile Halomonas smyrnensis WMS-3*. Minerals, 2019, vol. 9, no 10, p. 632.
- [9] G.A. MHAMMEDI. *Caractérisation de la matière organique particulaire des milieux aquatiques par spectroscopie de réflectance infrarouge et chimiométrie*. Université de Moncton, 2011.
- [10] M.F.H. AL-KADHEMY, E.M. ALWAAN. *FTIR spectrum of laser dye fluorescein doped polymer PMMA films*. RRPL, 2012, vol. 3, no 3, p. 102-106.
- [11] Z.G. WU et al. *Preparation of vaterite CaCO₃ microspheres by fast precipitation method*. International Journal of Materials Research, 2017. 108(3): p. 245-248.

- [12] H. NOUKRATI. *Etude physicochimique de l'association d'un antibiotique avec un ciment apatitique pour la substitution osseuse*. 2015. Thèse de doctorat.
- [13] R. SIMON. *Transferts d'énergie de différents fluorophores pour une application en PCR*. 2005. Thèse de doctorat. UHP-Université Henri Poincaré.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les effets de la molécule de Fluorescéine et son efficacité sur la formation des trois formes allotropiques du Carbonate de Calcium, à savoir la calcite, l'aragonite et la vaterite.

Après la synthèse et la caractérisation des échantillons obtenus, en utilisant la diffraction des rayons X et l'analyse quantitative avec la méthode Rietveld sur le logiciel MAUD, nous avons obtenu les proportions volumiques et leurs tailles moyennes des phases dans chaque échantillon. Grâce à la spectroscopie FT-IR et de photoluminescence, on a pu prouver la présence de l'additif dans certains des échantillons.

À température ambiante, et en absence d'additif, la formation de la calcite est plus favorisée. Alors qu'à 80°C et en absence de Mg^{2+} , la phase aragonite est majoritaire.

La présence de la molécule de fluorescéine, ainsi que les ions Mg^{2+} favorise la formation de l'aragonite qui se traduit par l'augmentation importante de sa proportion volumique et de sa taille des cristallites. À 80°C, l'effet de la fluorescéine se traduit par une légère augmentation de la proportion volumique de l'aragonite, sans pour autant influencer sur sa taille des cristallites.

À 33°C, l'incorporation de la fluorescéine a réduit la formation de la calcite. Favorise la vaterite en augmentant sa proportion volumique, sans avoir d'impact sur sa taille des cristallites.

La spectroscopie FT-IR et de photoluminescence ont permis de voir que, dans certains cas, la molécule de fluorescéine peut se fixer sur les nanoparticules de $CaCO_3$. Avec l'apparition

de bandes d'absorption de certaines liaisons chimiques de l'additif, mais aussi une émission de rayonnement a été observé.

Pour conclure, précédemment mentionnés, les effets de la molécule de Fluorescéine varient d'un milieu à un autre, et les résultats diffèrent aussi. Cela prouve que cet additif pourrait donner de multitudes de résultats des critères voulus. Des expériences et des analyses complémentaires seront nécessaires pour comprendre davantage les effets de la molécule de Fluorescéine sur les nanoparticules de CaCO_3 .

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la Fluorescéine comme additif dans la précipitation du CaCO_3 . Les particules obtenues ont été caractérisées par trois méthodes : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la spectroscopie photoluminescence (PL). Les résultats obtenus nous ont montré que l'additif favorise la formation de la phase aragonite à température ambiante, ainsi que la phase vaterite. L'étude nous a également montré que la molécule de Fluorescéine peut se fixer sur les nanoparticules de CaCO_3 acquérant ainsi des propriétés fluorescentes.

Mots clés: Nanoparticules de carbonate de calcium, Calcite, Aragonite, Vaterite, Fluorescéine.

Abstract

In our experiments, fluorescein was used as an additive in the precipitation of CaCO_3 . The obtained particles were characterised by three methods: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and photoluminescence spectroscopy (PL). The obtained results showed that the additive favors the formation of the aragonite phase at room temperature, as well as the vaterite phase. The study also showed that the fluorescein molecule can bind to the CaCO_3 nanoparticles, thus acquiring fluorescent properties.

Keywords: Calcium carbonate nanoparticles, Calcite, Aragonite, Vaterite, Fluorescein.