

# Mémoire de Magister

Présenté par

M<sup>lle</sup> AIT ABDELOUHAB Zina

Pour l'obtention du Diplôme de

**MAGISTER**

Filière : Chimie

Option : Chimie et Environnement

Thème

**Etude de quelques aspects de la bio-minéralisation du  
carbonate de calcium**

Soutenue le : 20/12/2012

Devant le Jury composé de :

Mr. BEZZI	Nacer	Professeur	Univ. Bejaïa	Président
Mr. SOUALAH	Ahcène	MCA	Univ. Bejaïa	Examineur
M <sup>me</sup> AIT BRAHAM	Lila	MCA	Univ. Bejaïa	Examineur
Mr. BELABBAS	Imad	MCA	Univ. Bejaïa	Rapporteur
Mr. OUHENIA	Salim	MCA	Univ. Bejaïa	Invité

Année Universitaire : 2011/2012

## ***Remerciements***

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans le cadre d'un Mémoire de Magister réalisée à l'Université A. Mira de Bejaia, Algérie. La partie pratique de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire Génie des Procédés.

Je tiens, tout d'abord à remercier mon promoteur M<sup>f</sup> **BELABBAS Imad** Maitre de Conférence à l'Université A.MIRA Bejaia, pour sa confiance exprimée envers mes capacités à réaliser ce travail, ses conseils, sa disponibilité et surtout ses remarques pertinentes qui m'ont beaucoup aidé durant toute la période de réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs vont aussi vers M<sup>f</sup> **AIT AMOKHTAR Hakim** Maitres de Conférences à l'Université A.MIRA Bejaia du Département Physique, M<sup>f</sup> **OUHENIA Salim** et M<sup>f</sup> **SOUICI A.Hafid** Enseignants-Chercheurs à l'université A.MIRA Béjaia et à toute l'équipe du **CS-Mat** (Cristallographie et Simulation des Matériaux).

Il m'est très agréable de remercier vivement M<sup>f</sup> **BEZZI Nacer**, Professeur à l'Université A.MIRA Bejaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury du mémoire.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : M<sup>f</sup> **SOUALAH Ahcène**, Maitre de Conférences à l'Université A.MIRA Bejaia, M<sup>me</sup> **AIT BRAHAM Lila**, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés à l'ensemble des techniciens et techniciennes du Laboratoire Génie des Procédés en particulier M<sup>f</sup> **SAADI** et M<sup>me</sup> **SIFAOU**. Sans oublier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et nos pensées vont en particulier à mes dames **BRADAI** et **BENAMOR** et M<sup>f</sup> **BENIDIRI** de l'Université de Béjaia, pour leurs contributions dans la réalisation des techniques MEB et DRX.

Mes profondes et sincères pensées vont à mes très **Chers Parents** dont je ne trouverai pas assez de mots pour leurs exprimer toute mon affection et ma reconnaissance pour leurs patiences et leurs soutiens permanents et à mes très chères sœurs **Faiza** et **Karima** et à mon frère adoré **Abderezak** qui ont eu à supporter mes exigences et à partager mes soucis.

*A mes très chers parents*

*Mes sœurs et mon frère*

*Et à mes amies.*

## *Table des matières*

**Table des matières**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I</i> : Bio-minéralisation du carbonate de calcium</b>	<b>5</b>
I. Introduction	5
II. Bio-inspiration ou Bio-mimétisme	5
II.1. Exemples de bio-inspiration	7
II.1.1. Le martin pêcheur	8
II.1.2. La soie de l'araignée	8
II.1.3. La bardane	9
III. Bio-minéralisation	10
III.1. La bio-minéralisation induite	11
III.2. La bio-minéralisation contrôlée	11
IV. Les biominéraux	11
IV.1. Les étapes de la formation des biominéraux	15
V. Le carbonate de calcium géologique	17
V.1. La calcite	19
V.2. La vaterite	21
V.3. L'aragonite	24
VI. Le carbonate de calcium biogénique	25
VII. Bio-minéralisation chez les mollusques	25
VII.1. Les mollusques	26
VII.2. La classification des mollusques	27
VII.3. Structure d'une coquille de mollusque	28

VII.4. Procédé de la bio-minéralisation	30
VII.5. La nacre biogénique	34
VIII. Conclusion	37
IX. Bibliographie	38

## ***Chapitre II : Techniques de Caractérisation*** **44**

I. Introduction	44
II. La microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.1. Principe	45
II.2. Les composants du MEB	47
II.3. Mode d'imagerie	48
II.3.1. Image en électrons secondaires	48
II.3.2. Image à électrons rétrodiffusés	49
III. La microanalyse X	49
III.1. Principe	49
IV. Diffraction de rayons X sur poudres	51
IV.1. Principe de la méthode	51
IV.2. Description du montage	53
IV.3. Conditions de diffraction	53
IV.4. Intensité des raies de diffraction	54
IV.5. L'origine des profils de raies de diffraction	55
IV.6. La modélisation d'un diagramme de diffraction par les poudres	58
IV.6.1. La modélisation des raies de diffraction	58
IV.7. Le code utilisé dans la méthode de Rietveld	62
IV.8. La modélisation des paramètres	63
IV.8.1. La modélisation du fond continu	63

IV.8.2. Le facteur de la structure	63
IV.8.3. La correction du déplacement systématique des pics	64
IV.8.4. La correction de Lorentz polarisation	65
IV.8.5. Modélisation de la microstructure	65
IV.9. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement	66
IV.10. Analyse quantitative de phases par la méthode de Rietveld	69
V. Conclusion	71
VI. Bibliographie	71
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	<b>75</b>
I. Introduction	75
II. Procédures expérimentales	76
II.1. Elaboration des échantillons	76
II.2. Méthodes de caractérisation	78
III. Résultats et discussion	80
III.1. Proportions des polymorphes	80
III.1.1. Influence de la concentration des réactifs	80
III.1.2. Influence de la température	84
III.2. Taille des cristallites	90
III.2.1. Influence de la concentration des réactifs	91
III.2.2. Effet de la température	94
III.3. Discussion	97
IV. Conclusion	99
V. Bibliographie	99
<b>Conclusion Générale et Perspectives</b>	<b>104</b>

## Liste des Figures

### *Chapitre I* : Bio-minéralisation du carbonate de calcium

Figure 1 : Evolution du concept Bio-mimétisme à travers le temps.	6
Figure 2 : Exemple de bio-inspiration de la forme.	8
Figure 3 : Exemple de bio-inspiration de la nature (la soie de l'araignée).	9
Figure 4 : Exemple de bio-inspiration de la nature (la bardane).	10
Figure 5 : Représentation des différentes étapes de la bio-minéralisation contrôlée.	17
Figure 6 : Représentation de la calcite.	20
Figure 7 : Représentation de la vaterite.	22
Figure 8 : Représentation de l'aragonite.	23
Figure 9 : Schémas des différentes étapes de la cyphoplastie par ballonnets.	25
Figure 10 : Les principales caractéristiques d'un mollusque ancestral hypothétique.	27
Figure 11 : Exemples représentant les différentes classes des mollusques.	28
Figure 12 : Schéma restructurant la structure d'une coquille de mollusque.	29
Figure 13 : Physiologie de la sécrétion de la coquille de mollusque pour un bivalve nacropismatique.	31
Figure 14 : Procédé de la calcification de la coquille chez les mollusques.	32
Figure 15 : Procédé de bio-minéralisation chez un bivalve.	33
Figure 16 : Microstructure de la nacre.	35
Figure 17 : Image MEB d'une section du film poly-électrolyte/argile, mettant en évidence l'organisation lamellaire.	36
Figure 18 : Images MET de la nacre reminéralisée après 24 h de réaction et de la nacre originale utilisée pour la rétro-synthèse.	37



## **Chapitre II : Techniques de caractérisations**

Figure 1 : Représentation de l'interaction rayonnement-matière.	46
Figure 2 : Représentation d'un microscope électronique à balayage (MEB).	47
Figure 3 : Image MEB en électrons secondaires montrant la morphologie des polymorphes du carbonate de calcium à différentes conditions de synthèse.	48
Figure 4 : Mécanismes d'ionisation et d'émission des R.X. et des électrons Auger.	50
Figure 5 : Détecteur de rayons X à spectromètre de diffusion d'énergie.	50
Figure 6 : Spectre EDX obtenu sur un échantillon de carbonate de calcium.	51
Figure 7 : Principe de la loi de Bragg.	52
Figure 8 : Présentation d'un diffractomètre par poudre.	58
Figure 9 : Spectres observés, calculés et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon de concentration 0.5M obtenu à 45°C avec ajout d'EDTA.	70

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

Figure 1 : Représentation de la molécule EDTA.	77
Figure 2 : Diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano de marque X Pert Pro Panalytical.	78
Figure 3 : Microscope électronique à balayage MEB de la marque FEI Quanta 200.	79
Figure 4 : Quantité des polymorphes en fonction de la température à différentes concentrations des réactifs sans et avec EDTA.	83
Figure 5 : Particules de CaCO <sub>3</sub> à 0.1M et à différentes températures sans EDTA.	85
Figure 6 : Cristallites de CaCO <sub>3</sub> à 0.1M et à différentes températures avec ajout d'EDTA.	86
Figure 7 : Quantité des polymorphes en fonction de la concentration des réactifs à différentes températures sans et avec EDTA.	88

- Figure 8 : Cristallites de  $\text{CaCO}_3$  à 0.5M et à différentes températures en l'absence d'EDTA 89
- Figure 9 : Cristallite de vaterite à  $T=85^\circ\text{C}$  à 0.5M. 90
- Figure 10 : Cristallites de  $\text{CaCO}_3$  à la concentration 1M des réactifs et  $T=65^\circ\text{C}$ . 90
- Figure 11 : Taille des cristallites en fonction de la concentration des réactifs à différentes températures des sans et avec EDTA. 92
- Figure 12 : Taille des cristallites en fonction de la concentration des réactifs à différentes températures sans et avec EDTA. 95

## Liste des tableaux

### *Chapitre I* : Bio-minéralisation du carbonate de calcium

Tableau 1 : Diversité des bio-minéralisations, de leurs structures et de leurs fonctions au sein du vivant.	12
Tableau 2 : Noms et composition chimique des minéraux produits par le processus de minéralisation biologiquement induite et contrôlé.	15
Tableau 3 : Polymorphes de carbonate de calcium dans différents organismes vivants.	18
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la calcite.	21
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de la vaterite.	22
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de l'aragonite.	24

### *Chapitre II* : Techniques de caractérisations

Tableau 1 : Les fonctions de profil les plus utilisées.	59
Tableau 2 : Résultats correspondant à l'analyse quantitative de l'échantillon 0.5T45E0.1 par la méthode d'affinement de Rietveld.	71

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

Depuis toujours, les êtres humains, de façon plus ou moins consciente se sont inspirés de la nature dans leur façon de vivre, de construire ou de produire. Cependant, c'est davantage l'aspect formel ou esthétique des organismes vivants, qui fut longtemps reproduit. Seulement, les progrès fulgurants des technologies sont la cause d'un remaniement de la science et de l'entreprise de nouvelles idées dirigées vers la nature. De plus, l'instauration récente de nouvelles techniques d'analyse ont permis une meilleure évolution des matériaux. Par exemple, la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 est à l'origine de la détermination des premières structures cristallines et la perception du monde de la cristallographie. Cependant et pour d'avantage d'information et de détails, les scientifiques se sont penchés vers l'exploration de l'infiniment petit introduisant d'autres techniques d'analyse comme la microscopie à balayage. Parallèlement à ces développements techniques, de nouveau courant de pensée ont rapproché systèmes naturels et systèmes artificiels et sont à l'origine du nouveau concept inspiré de la nature; c'est la *bio-inspiration* ou le *bio-mimétisme*. Ce concept est une approche scientifique qui consiste à copier voir même imiter les plus belles inventions de la nature.

La comparaison des matériaux du vivant laissent les scientifiques éblouis, car ces derniers révèlent des propriétés remarquables et inégalables en laboratoire en raison de leurs conditions très particulières d'élaboration. Les biominéraux font partie de cette fascinante gamme. Ceux sont des minéraux pouvant être formés par des organismes vivants [Lowenstam 1981]. On dénombre actuellement, plus de 60 types différents, les plus abondants sont les biominéraux carbonatés, phosphatés, siliceux et les biominéraux composés d'oxyde de fer.

Les biominéraux carbonatés sont ceux qui suscitent le plus l'engouement de nombreux chercheurs. Cela peut être dû à leurs prépondérances dans de nombreuses espèces vivantes, parmi elles les coquilles mollusques [Grenshaw 1982] dont le carbonate de calcium est le constituant majeur.

L'élaboration de ce type de biominéraux demande des processus biologiquement contrôlés régis par les êtres vivants. Tout cela est par définition le procédé de la bio-

minéralisation ; qui peut aussi être défini comme les processus qui permettent la formation de matériaux inorganiques par des organismes vivants [Marie 2008].

A la différence des minéraux élaborés par les espèces vivantes et ceux synthétisés au laboratoire c'est la présence de la matrice organique. Celle-ci est à l'origine des propriétés imminentes des biominéraux. De ce fait, pour reproduire certains biominéraux, les chercheurs ont combinés entre des matériaux organiques et des matériaux inorganiques [Hunter 1996]. Ils ont constatés que la présence de la phase organique contribue au contrôle de la structure cristallographique et la morphologie du biominéral.

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus abondants dans la biosphère [Sikes1988], il se présente sous trois polymorphes à savoir la calcite, la vaterite et l'aragonite [Watabe 1981; Manoli 1999]. L'inclusion des molécules organiques dans ce dernier est à la base de la bio-minéralisation [Wang 2011]. Il a été constaté que la phase organique influençait la croissance et la morphologie de ces différentes polymorphes où de nombreuses études lui ont été consacrées [Amjad 1987 ; Kanakis 2001 ; Chen 2011].

L'objet de notre étude est d'étudier l'effet de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) sur l'équilibre chimique voir la croissance des cristallites et aussi d'élucider l'aspect morphologique des polymorphes du carbonate de calcium.

Nous allons synthétiser des cristallites carbonate de calcium, par la méthode de la précipitation dont on introduira l'EDTA, cela se fera par le processus de la chimie douce avec la variation des paramètres suivants : la température et la concentration des réactifs.

Dans un premier temps, nous introduisons les notions générales sur les biomatériaux et leur élaboration (Chapitre I). Le premier chapitre de ce travail portera sur des notions jugées nécessaires à savoir : la bio-inspiration, la bio-minéralisation et les polymorphes du carbonate de calcium.

Dans le deuxième chapitre, on abordera les techniques physiques qui permettront la caractérisation de nos échantillons à savoir la diffraction des rayons X munis d'étude quantitative basée sur la méthode de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969] implémentée du programme MAUD [Lutteroti 1999] ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse X.

Le troisième et dernier chapitre concernera et portera sur la discussion des résultats obtenus et une conclusion générale sera tirée.

Afin d'approfondir ce travail, des perspectives peuvent être envisagées pour le compléter et l'enrichir d'avantage.

## **Bibliographie**

**Amjad Z., (1987)** Kinetic Study of the seeded growth of Calcium Carbonate in the presence of Benzenepolycarboxylic Acids, *Langmuir.*, 3, 224.

**Chen Z., Nan Z., (2011)** Controlling the polymorph and morphology of CaCO<sub>3</sub> crystals using surfactant mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 358, 416.

**Grenshaw M.A., in: Nancollas G.H., (Ed.) (1982)** Biological Mineralization and Demineralization, Springer, Berlin., 243.

**Hunter K.G., (1996)** Interface aspects of biomineralization, *Current Opinion Solid State & Materials Sci.*, 1, 430.

**Kanakis J., Malkaj P., Petroheilos J., Dalas E., (2001)** The crystallization of calcium carbonate on porcine and human cardiac valves and the antimineralization effect of sodium alginate. *J. CRYST GR.*, 223 (4) 557.

**Lowenstam H.A., (1981)** Minerals formed by organisms. *Science.*, 211,1126.

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

**Manoli F., Dalas E., (1999)** Calcium carbonate over growth on elastin substrate. *J. Cryst.Growth.*, 204, 369.

**Marie. B., (2008)** Évolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaire des matrices coquillières du céphalopode nautiloïde *Nautilus macromphalus* et du bivalve paléohétérodonte *Unio pictorum* Thèse De Doctorat Université de Bourgogne – Dijon.

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

**Rietveld** H.M., (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65.

**Sikes** C.S., Whuler A.P., (1988) Biopolymers from biominerals as regulators of mineralization. *Chemtech.*, 18, 620

**Wang** X., Nan Z, (2011) Formation of novel morphologies of aragonite induced by inorganic template *Materials Research Bulletin*, 46, 1130.

**Watabe** N., in: Pamplin B.R. (Ed.), (1981) *In Progress in Crystal Growth Characterization* Pergamon Press, New York., 4, 99.



*Chapitre I : Bio-minéralisation du carbonate  
de calcium*

## I. Introduction

Il y a environ 540 millions d'années, un grand nombre d'espèces vivantes se sont révélées capables de produire des structures calcaires externes remarquables dont leurs évolutions et font apparaître des processus chimiques et biochimiques innovants. Celles-ci aboutiraient à la synthèse et à la formation de constructions minéralisées fonctionnelles. De ce fait, la nature se révèle la meilleure source d'inspiration voir une école pour l'être humain. La *bio-inspiration* ou le *bio-mimétisme* sont deux concepts fars définissant cette nouvelle vision des choses. De plus, la *bio-minéralisation* est le procédé clé de cette discipline. À travers ce chapitre, nous allons donner des généralités bibliographiques sur la *bio-inspiration* et la *bio-minéralisation*. Seulement, nous allons porter l'accent sur la bio-minéralisation procédé clé et pilier de la construction des biomatériaux. En évoquant l'exemple de "la sécrétion de la coquille de mollusque" modèle d'un procédé mystérieux avec pour résultat une surprenante coquille aux capacités exceptionnelles.

## II. Bio-inspiration ou Bio-mimétisme

La « *bio-inspiration* » ou le « *bio-mimétisme* » est un mot grec signifiant : bio=vie et mimesis = imiter. C'est un concept inspiré directement de la nature.

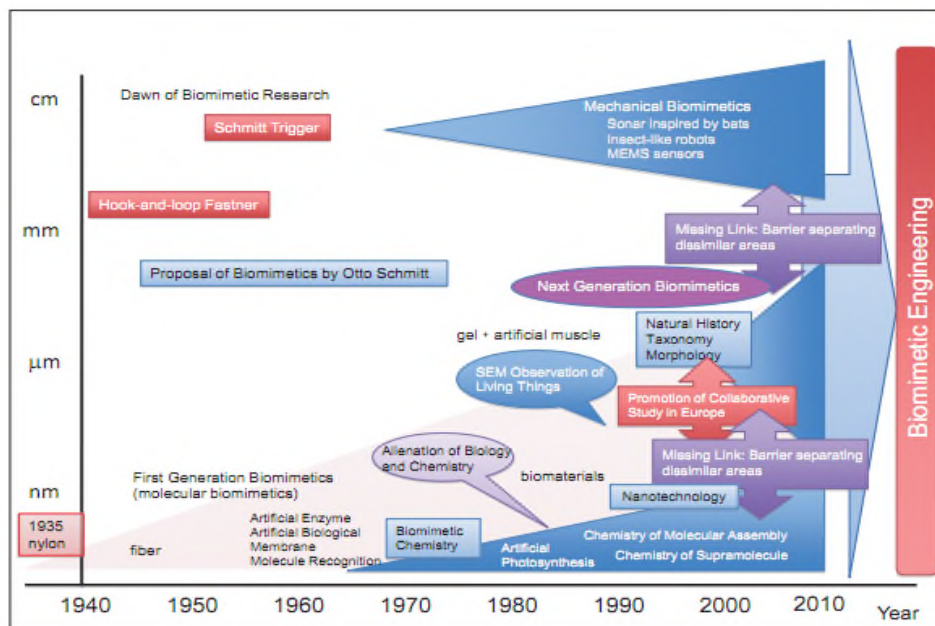
Le terme « *bio-mimétisme* » a fait son apparition en 1957 par le biais du neurophysiologiste Allemand-Américain *Otto Schmitt* [Bhushan 2009]. Ce dernier est l'inventeur du *Déclencheur dit de Schmitt*, qui est un circuit électrique utilisé pour éliminer le bruit superposé d'un signal d'entrée et le transforme en série d'impulsions rectangulaires. Cette invention est un exemple de simulation du traitement des signaux situés dans le système nerveux [Shimomura 2010]. En 1960, Jack Steele (de la base aérienne de Wright-Patterson à Dayton) introduisait un autre terme en rapport avec le bio-mimétisme : c'est la *bionique* [Bhushan 2009]. La *bionique* est la contraction des deux termes "biologie" et "électronique" ou la science fait appel aux mécanismes et aux fonctionnements d'organismes vivants pour permettre leurs applications dans les créations humaines. La bionique est une autre forme de bio-mimétisme qui concerne les domaines de l'intelligence artificielle telle que la robotique et l'aéronautique et s'applique surtout à l'ingénierie des technologies avancées [Morinière 2009].

La figure 1 montre que le concept du bio-mimétisme a existé bien avant les années cinquante. Cependant, après ces années, des progrès technologiques considérables ont été accomplis et tout en élucidant quelques processus biologiques à l'échelle moléculaire (les

réactions de biocatalyse), ils ont permis d'instaurer le bio-mimétisme dans le domaine de la chimie [Shimomura 2010].

La première apparition du terme *bio-mimétisme* dans un dictionnaire a été dans le *Webster*(1974). Le terme en question a pris comme définition : l'étude de formation, de structure ou de la fonction biologique produisant des substances ou des matériaux (enzymes ou soie) par un mécanisme ou un processus biologique (la synthèse des protéines ou la photosynthèse) particuliers, dans le but de synthétiser des produits semblables imitant la nature, mais en utilisant des procédés artificiels'' [Bhushan 2009].

L'intérêt porté à cette nouvelle discipline grandit et s'étale au fil des temps touchant de nombreux domaines scientifiques [Shimomura 2010] (Fig.1) et faisant d'elle un champ pluridisciplinaire.



**Figure 1** Evolution du concept Bio-mimétisme à travers le temps [Shimomura 2010].

Précédemment, nous avons défini le bio-mimétisme et décrit son évolution dans le temps (Figure 1). Maintenant, il serait intéressant de penser à introduire ce concept dans notre vie courante. Qu'est-ce qu'il faut faire ? Et qu'elles sont les démarches à suivre ?

Le paragraphe suivant souligne les principaux points répondant à nos préoccupations et permettant de promouvoir un développement durable dans la vie courante et même rendant la vie plus aisée. Pour cela, les chercheurs devraient déployer les compétences suivantes :

- Concevoir, modéliser, synthétiser et établir les structures de tout types d'objets, partant des molécules à des assemblages supramoléculaires jusqu'aux nano- et macro-matériaux [Guilard 2005] ;
- Imiter les méthodes par lesquelles la nature fabrique ces remarquables et exceptionnels matériaux, pour en créer de nouveaux ;
- Faire de la nature la première source d'inspiration.

Le concept du bio-mimétisme peut être classé selon trois niveaux d'exigences croissants pour permettre sa durabilité dans notre vie. Partant de la plus simple idée à la plus complexe:

1. Imiter les formes des êtres vivants et les adapter au besoin de la créativité et du design ;
2. Comprendre les processus et les mécanismes mis en œuvre dans la vie des espèces vivantes ;
3. Comprendre et maîtriser les interactions développées par les espèces vivantes entre elles, ainsi que le fonctionnement de l'écosystème naturel.

Afin de percevoir les bienfaits apportés par ce nouveau concept, en l'occurrence : le bio-mimétisme, nous allons présenter quelques exemples qui permettent de montrer son importance dans la vie des êtres humains.

## **II.1. Exemples de bio-inspiration**

Les paragraphes suivants présentent des exemples de différents concepts de la bio-inspiration partant de la simple idée d'imitation de la forme à la complexité du processus de conception mis en œuvre par l'organisme vivant. L'exemple du martin-pêcheur (Fig.2.a) illustre l'aspect formel de la bio-inspiration, par contre, ceux de la soie de l'araignée et de la bardane mettent en évidence les procédés et les mécanismes entrepris par les espèces vivantes.

### II.1.1. Le martin-pêcheur



**Figure 2** Exemple de bio-inspiration de la forme. (a) L'oiseau martin-pêcheur ; (b) Train à Grande Vitesse japonais (TGV).

Le martin-pêcheur est un oiseau très connu pour la forme pointue de son bec (Fig.2.a). Cette forme lui procure la faculté de se déplacer très rapidement d'un milieu à un autre (air-eau, eau-air). Les ingénieurs Japonais ont pensé à donner cette forme de tête au TGV (Fig.2.b), et cela afin de remédier au problème de la ligne Osaka et Hakata qui passe à travers plusieurs tunnels. Ces derniers réduisent sa vitesse et consomme plus d'énergie. L'adoption de la forme aérodynamique de la tête du martin-pêcheur a permis de réduire la consommation électrique du TGV de 15% et augmenté sa vitesse de 10%.

### II.1.2. La soie de l'araignée

Les araignées peuvent fabriquer différents types de fils, concordant à leurs divers besoins, tels que le déplacement, la protection de leurs œufs et la capture de leurs proies. Leur fil est un produit fascinant muni de qualités exceptionnelles telles qu'un allongement à la rupture  $> 400\%$ , une résistance de 1,3GPa, associées à une biodégradabilité totale et une faible densité [Arribart 2002]. A titre comparatif, le fil de l'araignée est cinq fois plus solide que l'acier.

Le Kevlar est une fibre synthétique de soie transgénique mise au point par des chercheurs américains en s'inspirant du fil d'araignée (Fig.3.a). Bien que possédant des propriétés nettement inférieures à celles du fil d'araignée, le Kevlar est utilisé dans la fabrication des gilets par balle (Fig.3.b).

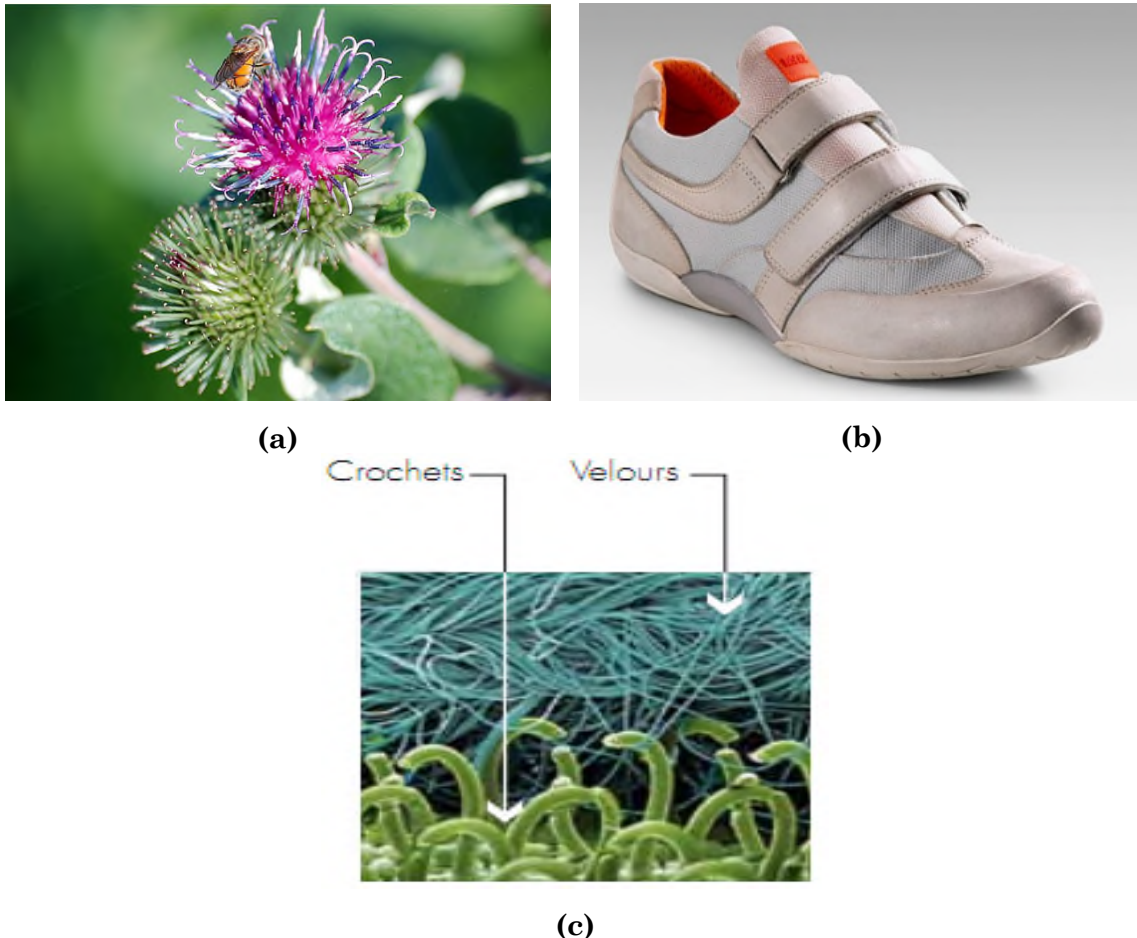


**Figure 3** Exemple de bio-inspiration de la nature. **(a)** Une toile d'araignée; **(b)** Gilets pare balles réformés para-aramide.

### II.1.3. La bardane

La bardane (*Arctium lappa*) (Fig.4.a) appartient à la famille des Astéracées, une plante indigène dont la hauteur peut atteindre 1,5m est à l'origine de l'invention du *Velcro*. C'est une plante aux capacités d'accroche surprenantes et dans le fruit possède une multitude de petits crochets de forme spirale [Morinière 2009].

En 1941, au cours d'une balade, l'ingénieur Suisse *Georges de Mestral* remarque l'accroche des fruits de la bardane sur son pantalon ainsi que sur le pelage de son chien, pris de curiosité, il décide de les étudier de plus près. Il réfléchit à réunir deux bandes recouvertes d'une texture différente de façon à permettre au contact une liaison amovible, l'une des deux bandes est recouverte de crochets de plastique et l'autre de fibres de velours (Fig.4.c). Inspiré de ce fruit de la plante, il invente le *Velcro* pour **Velours-Crochet** et le breveta en 1951.



**Figure 4** Exemple de bio-inspiration de la nature. (a) Une plante nommée la bardane; (b) Basket contenant des fermetures en scratch. (c) Le principe des bandes auto-agrippantes du Velcro.

### III. Bio-minéralisation

La bio-minéralisation est un processus biologiquement contrôlé produisant des minéraux biogéniques. Autrement dit, c'est un procédé biologique géniteur de minéraux dotés de propriétés remarquables comme les propriétés mécaniques, optiques et magnétiques à la différence des minéraux géologiques. Pour exprimer cette dissimilitude entre les deux minéraux, il est impératif de définir un biominéral.

Un biominéral est un minéral dont la synthèse dépend de l'activité d'un organisme vivant [Hermans 2010] et dont la particularité est liée à la présence d'une fraction organique. Celle-ci est à l'origine des propriétés exceptionnelles de ces biominéraux. Il existe deux types de procédés permettant la minéralisation en présence d'espèces vivantes : la bio-minéralisation induite et la bio-minéralisation contrôlée.

**III.1. La bio-minéralisation induite [Lowenstam 1981]** est un procédé qui ne requière pas de dispositif biologique spécifique nécessaire à une conception du biominéral, néanmoins, un contrôle biologique minimal est mis en œuvre tel qu'une interaction entre le métabolisme, l'organisme et les ions du milieu extérieur. Le biominéral ainsi produit possède des propriétés analogues, voir très proches de celui élaboré dans les conditions non biologique.

**III.2. La bio-minéralisation contrôlée [Mann 1983]** est à l'opposé du procédé précédent, exige la présence d'un dispositif biologique spécifique entraînant un contrôle purement biologique dépendant directement de l'organisme ; c'est le contrôle génétique [Marie 2008 ; Hermans 2010]. La production du biominéral par le biais de ce dernier procédé passe par trois étapes importantes :

1. La première étape est la formation par l'organisme d'un espace de minéralisation (lieu de la cristallisation) : comme dans la cellule, entre les cellules ou entre l'organisme et le milieu externe.
2. Ensuite, un mécanisme de transport cellulaire assurera le déplacement des ions vers l'endroit de la minéralisation.
3. Au final vient une matrice organique (composé de protéines, de polysaccharides ou de lipides) pour contrôler l'élaboration du biominéral, commençant par la nucléation, puis la croissance et terminant par l'arrêt de croissance [Marie 2008]. Les biominéraux produits par ce procédé sont différents de ceux élaborés au laboratoire (procédé de précipitation ou autre) [Weiner 1984].

#### **IV. Les biominéraux**

Afin de mieux s'adapter à l'environnement naturel, les espèces vivantes ont développé leur propre stratégie évolutionnaire permettant la formation des biominéraux répondant à leurs besoins biologiques [Knoll 2003]. Par conséquent, la bio-minéralisation a été la clé de l'existence de nombreuses espèces historiques, comme les invertébrés, les bactéries et les plantes. En outre, la diversité et richesse de cet habitat a permis la conception de plus de 60 biominéraux différents dont le classement a été répertorié selon leurs abondances et prépondérances dans le milieu naturel [Lowenstam 1989]. Ils sont majoritairement composés de carbonate de calcium (coquilles de mollusques, exosquelettes de micro-organismes), de phosphate de calcium (os, dents – émail et ivoire), de silice amorphe (exosquelette) et



d'oxyde de fer [Mann 2001]. Les tableaux ci-dessous (1 et 2) témoignent de la diversité de la bio-minéralisation dans l'habitat naturel.

**Tableau 1** Diversité des bio-minéralisations, de leurs structures et de leurs fonctions au sein du vivant [Mann 2001].

Minéraux	Structures	Organismes	Fonction
Carbonates de Calcium $\text{CaCO}_3$	Coccolithe	Algues	Protection
	Coquillage	Mollusques	Exosquelettes
	Coquilles d'œufs	Oiseaux	Protection
	Roche de pancréas	Hommes	Pathologique
	Exosquelette	Crustacés	Réserve de calcium
	Exosquelette	Cnidaires	Capteurs de gravité
Phosphate de Calcium $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Os	Vertèbres	Endosquelettes
	Dents	Mammifères	Coupant
Oxydes de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Magnétosomes	Bactéries	Orientation
	Dents Radula	Chitons	Grattage de la nourriture sur roches
Silice	Spicules	Diatomées	Exosquelettes

**Tableau 2** Noms et composition chimique des minéraux produits par le processus de minéralisation biologiquement induite et contrôlé [Fenaiolo 1982 ; Lowenstam 1989 ; Simkiss 1989 ; Mann 2001 ; Weiner 2002].

Nom	Formule
<i>Carbonate</i>	
Calcite	$\text{CaCO}_3$
Mg-calcite	$(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$
Aragonite	$\text{CaCO}_3$

Vaterite	$\text{CaCO}_3$
Monohydrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Protodolomite	$\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$
Hydrocerussite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Carbonate de Calcium amorphe	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaCO}_3$
<b>Phosphates</b>	
Octacalcium de phosphate	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Franoroapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Carbonate d'hydroxyle apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Whitlockite	$\text{Ca}_{18}\text{H}_2 (\text{Mg, Fe})_2^{+2}(\text{PO}_4)_{14}$
Struvite	$\text{Mg}(\text{NH}_4) (\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Phosphate de Calcium amorphe	Variable
Pyrophosphate de Calcium amorphe	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Sulfates</b>	
Gypses	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Barytine ou sulfate de baryum	$\text{BaSO}_4$
Celestite ou sulfate de strontium	$\text{SrSO}_4$
Jarosite	$\text{KFe}_3^{3+} (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
<b>Sulfites</b>	
Pyrite	$\text{FeS}_2$
Hydrotroillite	$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Sphalérite ou Sulfure de zinc	$\text{ZnS}$
Wurtzite	$\text{ZnS}$
Galena	$\text{PbS}$
Greigite	$\text{Fe}_3\text{S}_4$
Pentlandite	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$
Sulfure d'argent	$\text{Ag}_2\text{S}$
<b>Arsenates</b>	
Orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3$
<b>Hydro-silice</b>	
Silice amorphe	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

<i>Chlorides</i>	
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
<i>Fluorides</i>	
Fluorites	$\text{CaF}_2$
Hieratite	$\text{K}_2\text{SiF}_6$
<i>Métaux</i>	
Soufre	S
<i>Oxydes</i>	
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Ilménite amorphe	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$
j	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Tétra-oxyde de manganèse	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
<i>Hydroxydes et oxydes hydrures</i>	
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ferrhydrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Birnessite	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
<i>Cristaux organiques</i>	
Earlandite	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Whewellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Weddellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$ avec ( $x < 0.5$ )
Glushinskite	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
oxalate de manganèse	$\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Urate de Sodium	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{NaO}_3$
Acide urique	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$
Ca tartrate	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CaO}_3$
Ca mallâtes	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CaO}_6$
Hydrocarboné paraffiné	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CaO}_5$
Guanine	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}_4\text{O}$

Après avoir illustré la diversité et de la richesse des biomatériaux, il serait intéressant de comprendre les étapes de leurs formations. Le paragraphe suivant détaille les différentes étapes de la conception d'un biominéral.

#### **IV.1. Les étapes de la formation des biominéraux**

La formation d'un biominéral s'effectue en quatre étapes fondamentales, celles-ci sont illustrées dans la figure 5 [Marie 2008].

##### **a) La solution saturée**

La première étape d'élaboration d'un biominéral est la formation d'un espace clos indispensable à la minéralisation. Pour cela, une saturation du milieu est nécessaire, en plus, il doit permettre le passage et la diffusion des espèces ioniques. Ce transit ionique peut être assuré par deux types de transport ionique ; l'un est actif et l'autre est passif. Le transport actif est assuré par des pompes ioniques, par contre le transport passif l'est par des canaux ioniques transmembranaires ou par diffusion à travers une membrane cellulaire. Néanmoins, ce dernier exige la présence d'une variation de concentration entre les deux milieux.

Cette étape est une source majeure d'approvisionnement en minéraux indispensable au processus de bio-minéralisation. En revanche, il a été montré que les organismes vivants possèdent la capacité de sécréter leurs minéraux même dans les conditions les plus hostiles à leur précipitation (eaux de mer sous-saturées en silice ; eaux au pH acide ; domaine marin profond situé en dessous de la limite de compensation des carbonates...) et ils ont un pouvoir d'adaptation à tout environnement. L'organisme vivant contrôle tous les processus de la bio-minéralisation par exemple, les mécanismes actifs de transport ioniques sont responsables du contrôle de la sursaturation. Par ailleurs, les cellules minéralisantes contrôlent l'ordre d'introduction des ions dans l'espace de minéralisation. Par conséquent, il existe un bon nombre de cellules spécialisés qui participent aux différentes phases de formation du biominéral.

##### **b) La nucléation**

On définit la nucléation comme le commencement du processus de cristallisation [Teychené 2004]. Cependant, avant d'atteindre la forme d'un cristal, les constituants de la solution saturée forment des agrégats qui peuvent être affectés par la présence des

macromolécules. L'action de ces dernières consiste en une dissolution ou une stabilisation des agrégats formés. Ainsi, les macromolécules jouent un rôle primordial dans la croissance du cristal. Elles peuvent orienter sa croissance à travers un support organique (*hétéro-épitaxie*). Par exemple, chez les mollusques « le *péριοstracum* », les macromolécules organiques sont responsables de la croissance, de l'orientation et même de la hiérarchisation de la structure cristalline [Meenakshi 1974].

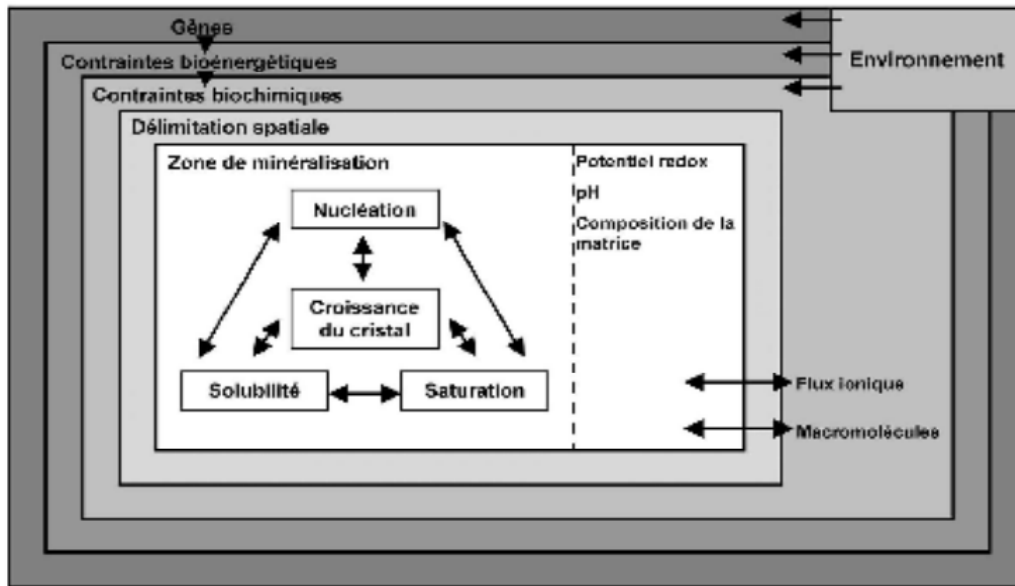
### c) La croissance du cristal

La croissance des cristaux se poursuit progressivement avec l'adjonction des constituants de la solution (les ions et les molécules). Cependant, la morphologie dépend de la vitesse de cette croissance [Marie 2008]. Nombreux sont les effets induits par la présence de la matrice organique. Addadi *et al.* ont attribué la forme d'aiguille des cristallites de calcite issus des oursins à la présence de macromolécules organiques qui sont responsables de l'orientation de leur croissance et suivant un axe préférentiel c [Addadi 1985]. Par ailleurs, d'autres auteurs ont expliqué l'apparition d'un polymorphe du  $\text{CaCO}_3$  au profit d'un autre, à la présence de certaines molécules organiques spécifiques [Felani 1996]. Il a été aussi montré que la matrice organique extraite des biominéraux carbonatés était composé principalement de protéines ou des glycoprotéines acides. En outre, son introduction dans le cadre d'étude *in-vitro* avait la capacité de modifier la croissance des cristaux formés [Albeck 1996 (a;b)].

Après avoir vu les différentes étapes de la formation d'un cristal, de la solution saturée à sa croissance. À quel moment s'arrêt-il de croître et quels sont les facteurs induisant son arrêt ?

### d) L'arrêt de croissance

L'arrêt de croissance constitue une étape indispensable pour la formation d'un cristal, puisque c'est elle qui détermine sa forme finale, soit par l'extinction de l'un des constituants formant le biominéral, ou par un phénomène dit « phénomène de la compétition de croissance cristalline » engendré par la présence d'un autre cristal ou sous l'effet d'une matrice organique inhibante [Marie 2008].



**Figure 5** Représentation des différentes étapes de la bio-minéralisation contrôlée [Mann 1988].

## V. Le carbonate de calcium géologique

Le calcium est l'un des constituants minéralogiques de la terre. Il représente un pourcentage de 4% [Krauss 2009] suivant la répartition des éléments de la croûte terrestre. On le retrouve le plus fréquemment sous la forme carbonaté (carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ) dans les roches calcaires, les stalactites et les geysers.

Les minéraux du carbonate de calcium sont les minerais biogéniques les plus importants en quantités produites et leur distribution est très répandue dans les différents taxons [Lowenstam 1989]. Le tableau 3 illustre la présence du carbonate de calcium dans les différents organismes du vivant.

**Tableau 3** Polymorphes de carbonate de calcium dans différents organismes vivants [Mann 2001].

Minéral	Formule	Organismes	Localisations	Fonctions
<b>Calcite</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Foraminifères	Coquille	Exosquelette
		Trilobites	Lentille oculaire	Vision
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Crustacés	Cuticule	Résistance
		Oiseaux	Coquille d'œuf	mécanique
		Mammifères	Oreille interne	Résistance mécanique Orientation
<b>Aragonite</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Céphalopodes	Coquille	Flottabilité
		Téléostéens	Statolithes	Orientation
<b>Vaterite</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Gastéropodes	Coquille	Exosquelette
		Ascidies	Spicules	Protection
<b>CaCO<sub>3</sub> Amorphe</b>	<b>CaCO<sub>3</sub>,nH<sub>2</sub>O</b>	Crustacés	Organes de stockage divers	Stockage

Avant de détailler les différentes structures du carbonate de calcium, il est indispensable de définir une notion cristallographique qui est le *polymorphisme*. Celui-ci est défini comme composé ayant la même formule chimique (même composition) mais présentant des structures cristallines différentes [Teychené 2004].

On dénombre six polymorphes du carbonate de calcium répartis en deux groupes :

1. Les carbonates de calcium anhydres [Addadi 2003] que constituent : la calcite, l'aragonite et la vaterite.
2. Les carbonates de calcium hydratés, qui sont moins stables que les précédents, ils comprennent : le carbonate de calcium monohydraté (CaCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O), le carbonate de calcium hexahydraté (CaCO<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O) et le carbonate de calcium amorphe.

Dans notre étude, on s'intéressera uniquement aux carbonates de calcium anhydres présentant un polymorphisme. L'origine de ce dernier est les différents arrangements des ions en  $\text{CaCO}_3$  cristallin qui peut être décrit en termes de couches séparées de cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et d'anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). De plus, l'environnement de coordination des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  respectivement) dans les polymorphes qui diffèrent entre eux, en raison des positions et successions des couches et aussi aux différentes orientations cristallographiques des groupes d'espaces du carbonate dans le réseau cristallin.

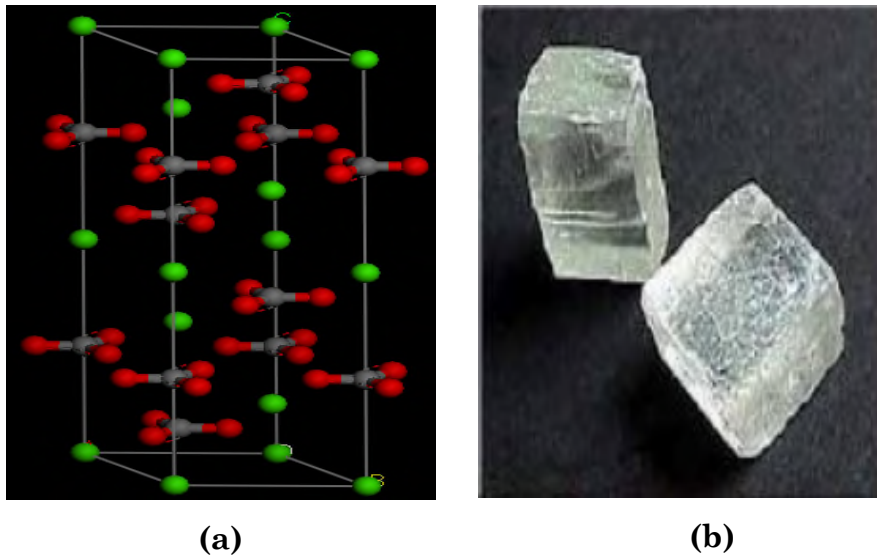
Dans ce qui suit, nous allons présenter dans le détail les trois formes anhydres du carbonate de calcium, en donnant leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs structures.

### V.1. La calcite

A pression et température ambiante, la calcite est la forme allotropique du carbonate de calcium la plus thermodynamiquement stable, vers laquelle toutes les formes métastables tendant à se transformer [Brečević 2007].

La calcite appartient au système rhomboédrique (Fig.1.b), avec un groupe d'espace  $R\bar{3}c$  et des paramètres structuraux de la maille:  $a=4.988\text{Å}$ ,  $c=17.068\text{Å}$  [Maslen 1995]. Elle présente une alternance des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  le long de l'axe  $c(001)$ . Les trois oxygènes des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  forment un triangle équilatéral contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe  $c$  (Fig.6.a).





**Figure 6** Représentation de la calcite. **(a)** Structure de la calcite rhomboédrique montrant l'alternance entre des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (boule verte) avec ceux des carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  (oxygène représenté en boule rouge et le carbone en boule grise) [Maslen 1995] ; **(b)** calcite en gisement minéral.

Afin de compléter notre étude sur la calcite, nous présentons le tableau (Tab.4) ci-dessous comprenant les différentes propriétés physico-chimiques.

**Tableau 4** Propriétés physico-chimiques de la calcite.

<i>Calcite</i>	
Composition chimique	CaCO <sub>3</sub> (Carbonate de calcium).
Masse molaire	100.09 g/ l
Système cristallin	Trigonal
Réseau de Bravais	Rhomboédrique
Groupe d'espace	R-3c
Les impuretés	Mn; Fe; Zn; Co; Ba; Sr; Pb; Mg; Cu; Al; Ni; V; Cr; Mo
Densité	2,6 à 2,8
Dureté	3 (membre de l'échelle de Mohs).
Clivage	Clivage parfait (1010)
Forme des cristaux	Cubiques et rhomboédriques
Couleur	Incolore, blanche laiteuse opaque ou translucide, brunâtre, jaune-orangé (miel), rouge, rose, noire, verte et même bleue. Cette variation de coloration est due à la présence divers impuretés.
Trace	blanche poudre incolore
Eclat	Vitreux, nacré sur les faces du clivage.
fluorescence à l'ultra violet	blanche, jaune, bleu, rouge, orange et vert
Réaction avec l'acide	Réagit en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et provoque un bouillonnement sur la roche et un dégagement de gaz carbonique (CO <sub>2</sub> ).

## V.2. La vaterite

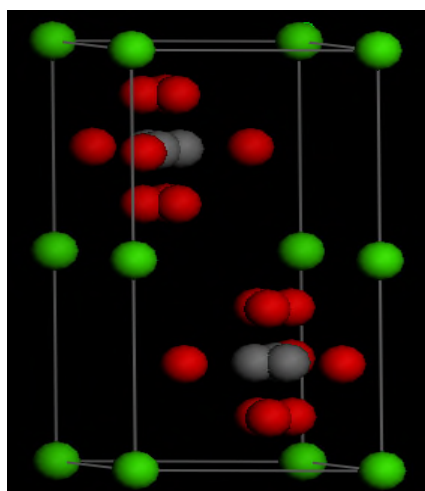
La vaterite est le polymorphe le moins instable du carbonate de calcium. Elle se transforme facilement et irréversiblement en une des deux formes thermodynamiquement plus stable à savoir l'aragonite ou la calcite. Toutefois, aux conditions particulières dans les organismes vivants, la vaterite arrive à se stabiliser empêchant sa transformation en aragonite ou en calcite. On la trouve dans les sédiments, les roches métamorphiques, les calculs biliaires, les otolithes de poissons et les coquilles de mollusques [Brečević 2007]. En raison

de son instabilité, la vaterite demeure le polymorphe le moins répandu dans la nature [Grasby 2003].

La vaterite appartient au système cristallin hexagonal dont le groupe d'espace est  $P6_3/mm$  et les paramètres de maille selon Kamhi sont  $a=4.13\text{Å}$ ,  $c=8.49\text{Å}$  [Kamhi 1963].

**Tableau 5** Propriétés physico-chimiques de la vaterite.

<i>Vaterite</i>	
Composition chimique	$\text{CaCO}_3$ (Carbonate de calcium).
Masse molaire	$100.09 \text{ g mol}^{-1}$
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/mm$ .
Réseau cristallin	Primitif (P)
Densité	2.54
Dureté sur l'échelle de Mohs	3
solubilité	Très soluble
Couleur	Incolore
Réaction avec l'acide	soluble dans les acides $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , avec un dégagement de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ).



(a)



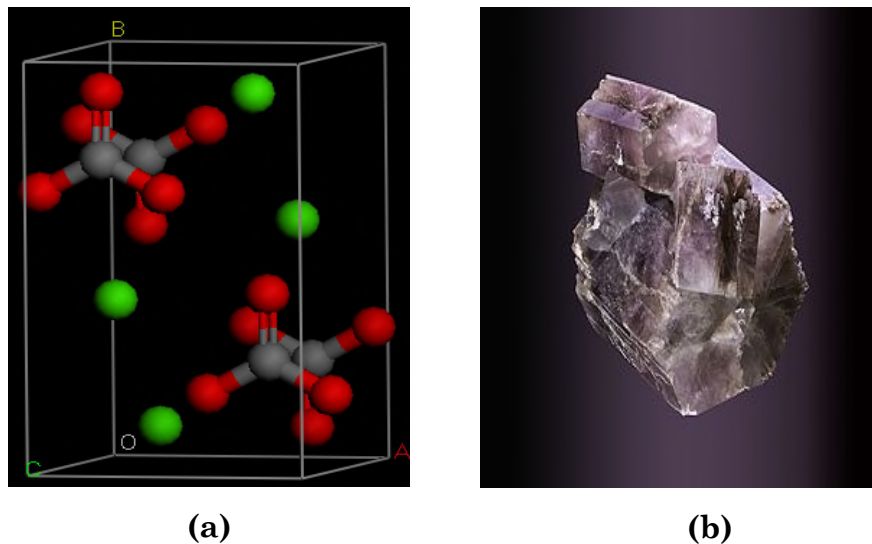
(b)

**Figure 7** Représentation de la vaterite. (a) Structure hexagonale de la vaterite (les ions  $\text{Ca}^{2+}$  représenté en boule verte, l'oxygène en boule rouge et le carbone en boule grise) [Kemhi 1963] ; (b) Gisement de la vaterite.

### V.3. L'aragonite

L'aragonite est l'un des polymorphes les plus en vogue de la bio-minéralisation, car, elle est le constituant principale de la nacre perlière [Paris 2004] et rentre dans la composition de nombreux biomatériaux. C'est la forme métastable la plus favorisée à température élevée.

L'aragonite cristallise sous la forme orthorhombique (Fig.8.a) (groupe d'espace Pmcn), ses paramètres de maille sont :  $a=4,96174\text{Å}$  ;  $b=7,9618\text{Å}$  et  $c=5,74265\text{Å}$  [Antao 2009] (Fig.8.a).



**Figure8** Représentation de l'aragonite. (a) Structure orthorhombique de l'aragonite (les ions  $\text{Ca}^{2+}$  représenté en boule verte, l'oxygène en boule rouge et le carbone en boule grise) [Antao 2009] ; (b) Gisement de la vaterite.

**Tableau 6** Propriétés physico-chimiques de l'aragonite.

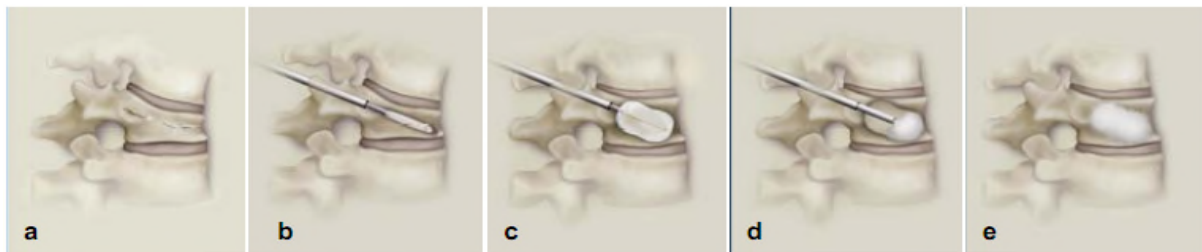
<i>Aragonite</i>	
Composition chimique	Carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> ) dont la composition massique de ces constituants est $\text{CaCO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Calcium (Ca) 40.04 \%} \\ \text{Carbone (C) 12.00 \%} \\ \text{Oxygène (O) 47.96 \%} \end{array} \right.$
Masse molaire	100,087 ± 0,006 g·mol <sup>-1</sup>
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pmnc
Réseau cristallin	Primitif (P)
Densité	2.95
Dureté sur l'échelle de Mohs.	3,5 à 4
Clivage	Nul ou prismatique difficile (distinct sur {010} ; imparfait sur {110} et {011}).
Forme des cristaux	L'aragonite se présente sous la forme de cristaux fins et allongés, on peut aussi la trouver en gros cristaux maclés en forme de prismes hexagonaux.
Couleur	Incolore et transparente, ou colorée de jaune, rouge ou orange
Trace	Blanche
Fluorescence à la lumière ultraviolette	Une fluorescence de différentes couleurs (bleu, rose, jaune).
Réaction avec l'acide	Elle est soluble dans les acides (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...), même dilués et froids, avec un dégagement de gaz carbonique (CO <sub>2</sub> ).

## VI. Le carbonate de calcium biogénique

Le carbonate de calcium biogénique, sous ses différentes formes : corail, nacre, coquille de mollusque ...etc, présente des propriétés exceptionnelles. La présence de ces propriétés dans les biomatériaux à base de carbonate de calcium permettent leurs applications dans la reconstruction osseuse [Demers 2002 ; Berland 2005]. Par exemple, les coraux sont

constitués majoritairement d'aragonite, cette dernière grâce à une porosité naturelle, peut servir de support pour la recolonisation du tissu osseux [Guillemin 1989]. En revanche, la nacre présente une propriété importante qui est l'*ostéoconductrice* capacité à engendrer la formation osseuse lorsqu'elle est mise au contact de l'os par la formation d'une couche riche en phosphate à sa surface lui procurant la faculté d'établir la liaison nacre-os [Kim 2002], la régénération et le comblement osseux. Par conséquent, ces dernières permettent d'éviter certaines étapes chirurgicales [Chevallard 2006] (Fig.9). Par ailleurs, les biomatériaux à base de carbonate de calcium naturel peuvent être utilisés sous forme de poudre (ciment), de céramique poreuse ou de gel [Chatainier 2007].

La figure (Fig.9) illustre l'usage des biomatériaux à base de  $\text{CaCO}_3$  dans le domaine biomédical. Ainsi, un biomatériau de type ciment carbonaté est injecté dans les zones lésées ou décalcifiées et mis en évidence par radiographie afin de prévenir les fractures [Goncalves 2001].



**Figure 9** Schémas des différentes étapes de la cyphoplastie par ballonnets. (a) Fracture vertébrale; (b) Mise en place du ballonnet; (c) Gonflement du ballonnet; (d) Remplissage de la cavité par le ciment; (e) Résultat postopératoire [Tadier 2009].

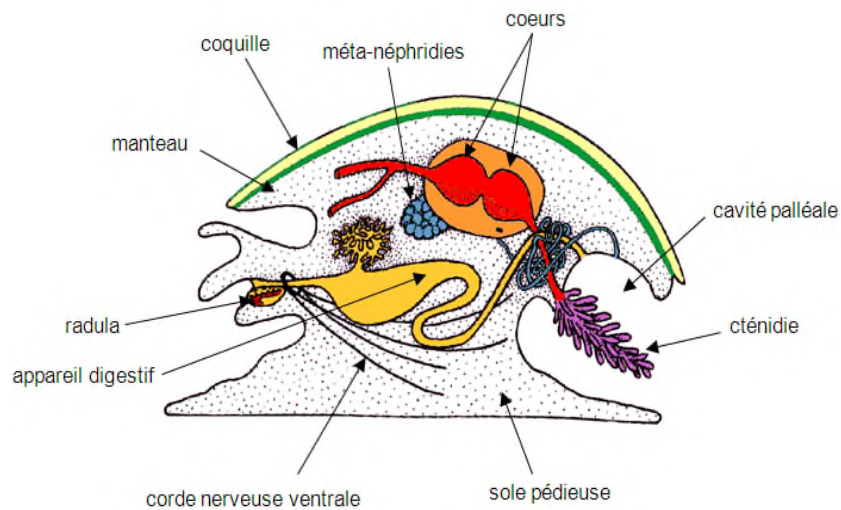
## VII. Bio-minéralisation chez les mollusques

La bio-minéralisation est un procédé qui permet l'élaboration de minéraux par les espèces vivantes. L'étude de la bio-minéralisation chez les mollusques est la meilleure façon d'illustrer et de mettre en évidence ce procédé, mais avant cela, nous allons voir quelques notions qui éclairciront de nombreux points très utiles à notre étude.

## VII.1. Les mollusques

L'embranchement des mollusques représente l'un des plus anciens et le plus diversifié du règne animal. Il regroupe une multitude d'espèces aux formes et aux structures coquillères extrêmement diversifiées [Seed 1980]. Il comprend entre 80.000 et 130.000 espèces vivantes [Marie 2008] ; les escargots, les limaces, les pieuvres, les calmars et les palourdes font tous partie de cet embranchement.

Les mollusques (du latin molluscus, mou) sont des *métazoaires triploblastiques* dont divers organes s'édifient à partir de trois feuilletts embryonnaires (l'ectoderme, l'endoderme et le mésoderme) ; ils sont aussi des espèces *ubiquistes* qui possèdent la faculté d'adaptation aux milieux les plus diverses (milieu marin, eau douce et terrestre). Ils se caractérisent par la présence d'une cavité mésodermique ou cavité interne dite *cœlome*. Ils se caractérisent aussi par la présence d'une symétrie bilatérale (toujours présente chez le stade larvaire ou au cours du développement embryonnaire) qui peut toutefois disparaître, chez l'adulte, par torsion ou enroulement. Mais, derrière l'immense diversité de leurs formes, les mollusques présentent des homologues anatomiques communes. Ils possèdent des caractéristiques ancestrales provenant d'un seul et même ancêtre. La figure 10 représente un schéma d'un mollusque dont les caractéristiques ancestrales sont les suivantes: un pied ventral musculéux cilié dans le rôle est la locomotion, une masse viscérale dorsale qui est constitué d'un ensemble d'organes internes (tube digestif, systèmes nerveux, circulatoire et reproducteur) et un manteau fixé dorsalement et enveloppant la masse viscérale qui sécrète la coquille et dont la majeure composition est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

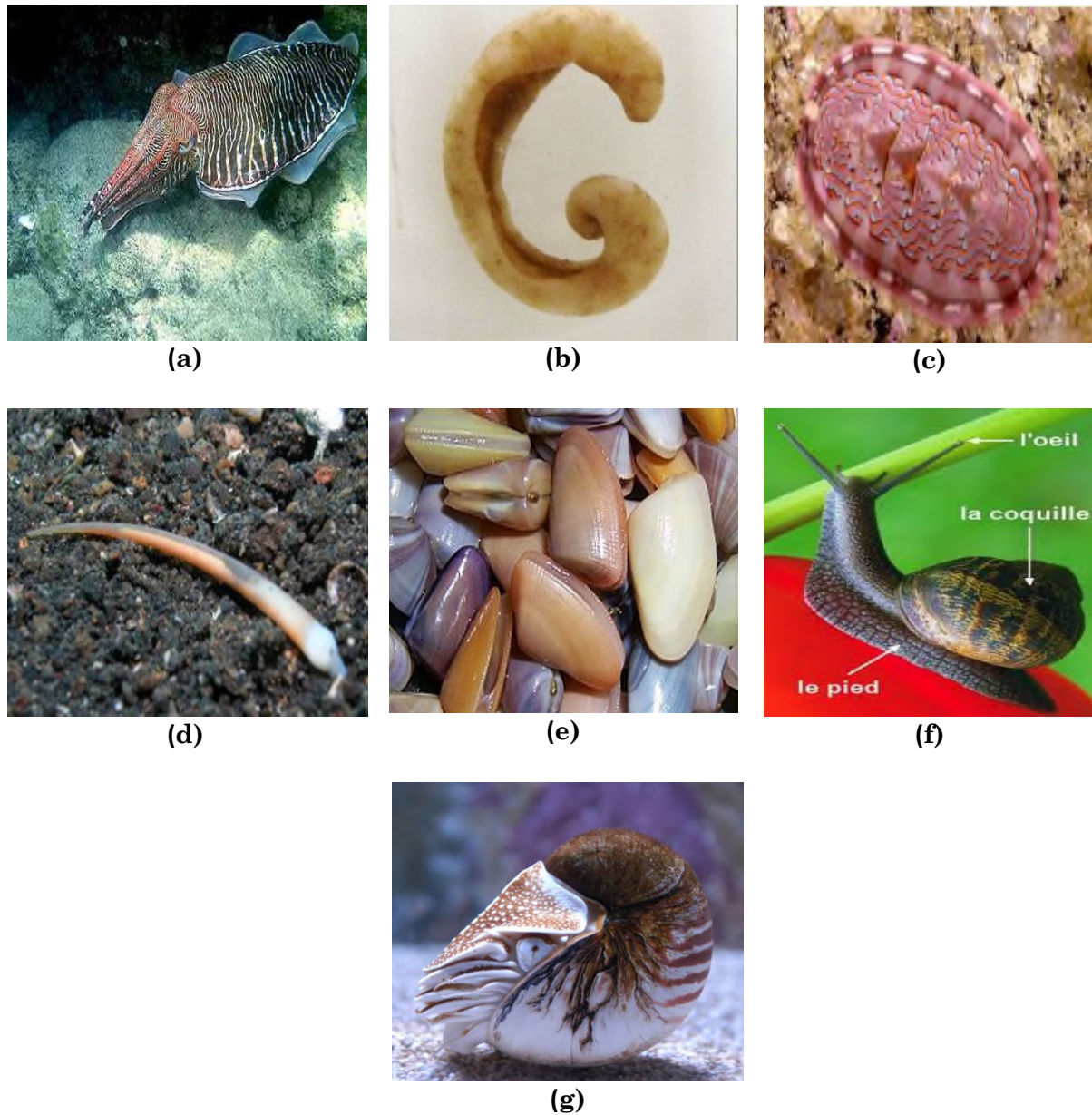


**Figure10** Les principales caractéristiques d'un mollusque ancestral hypothétique.

## VII.2. La classification des mollusques

On distingue sept classes de mollusque : les Monoplacophores (Fig.11.a), les Aplacophores (Fig.11.b), les Polyplacophores (Fig.11.c), les Scaphopodes (Fig.11.d), les Lamellibranches (= Bivalves) (Fig.11.e), les Gastéropodes (Fig.11.f), et les Céphalopodes (Fig.11.g) [Adamkawicz 1997]. Par ailleurs, on dénombre actuellement que le plus grand nombre d'espèce vivante appartiennent aux bivalves (huître, moule, palourde...) et aux Gastéropodes (limace, escargot...).





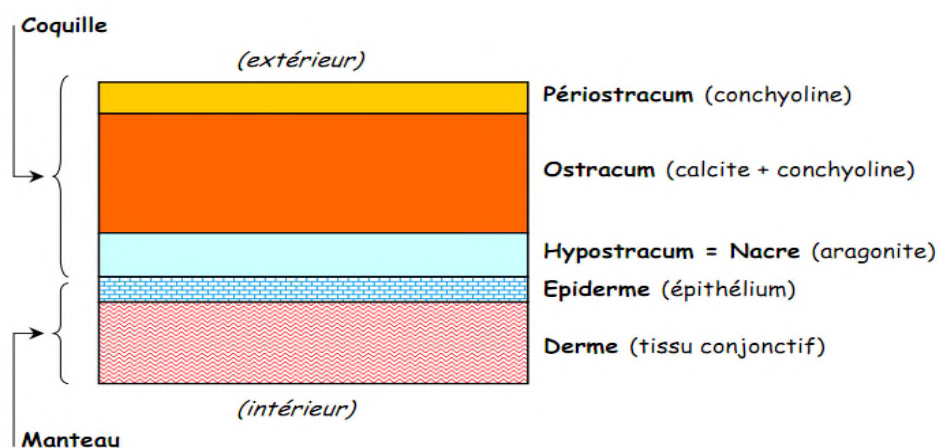
**Figure 11** Exemples représentant les différentes classes des mollusques. **(a)** Monoplacophores ; **(b)** Aplousobranchs ; **(c)** les Polyplacophores ; **(d)** Scaphopodes ; **(e)** Lamellibranches (= Bivalves), **(f)** Gastéropodes ; **(g)** les Céphalopodes.

### VII.3. Structure d'une coquille de mollusque

La coquille représente l'organe protecteur du corps mou des mollusques. Celle-ci est sécrétée par le manteau, enveloppant l'animal et constituée d'une matrice organique imprégnée de carbonate de calcium.

La coquille comporte trois couches principales. La figure 12 permet d'illustrer ces trois dernières : le *Péριοstracum*, l'*Ostracum* et l'*Hypostracum* [Richardson 1981; Mc Connaughey 2008]. On peut les classer de l'extérieur vers l'intérieur selon l'ordre suivant:

1. le *Péριοstracum* (Fig.12) est composé d'un ensemble de substances organiques (les glycoprotéines, les polysaccharides et les protéines comme la conchyoline) secrété par le sillon péριοstracal situé dans une zone spécifique du manteau [Marie 2008]. Il contribue à la délimitation de l'espace pour la minéralisation et sert de support à la formation des premiers cristaux faisant office de trame pour la nucléation et l'orientation et de stabilisateur lors de l'agencement des microcristaux [Chateignier 2000 ; Tong 2001 ; Carré 2006 ; Kobayashi 2006].
2. L'*Ostracum* (Fig.12) est constitué d'une couche contenant de la calcite ; de l'aragonite ou du mélange des deux ; enrobés d'une matrice protéique conchyoline [Timmermans 1969 ; Hennebelle 1975]. La précipitation des minéraux de cette couche se produit dans la cavité extra-palléale externe [Mc Connaughey 2008].
3. L'*hypostracum* (Fig.12) est la couche la plus interne dite aussi couche à la nacre. Elle est formée de feuillets parallèles d'aragonite et de conchyoline [Timmermans, 1969 ; Hennebelle, 1975]. La production de l'aragonite dans cette couche s'effectue dans la cavité extra-palléale interne [Mc Connaughey 2008].



**Figure 12** Schéma restructurant la structure d'une coquille de mollusque.

Après avoir vu les principales couches composantes une coquille de mollusque, il est jugé intéressant et complémentaire à notre étude d'illustrer à travers le paragraphe suivant les principales étapes de sa formation.

#### VII.4. Procédé de la bio-minéralisation

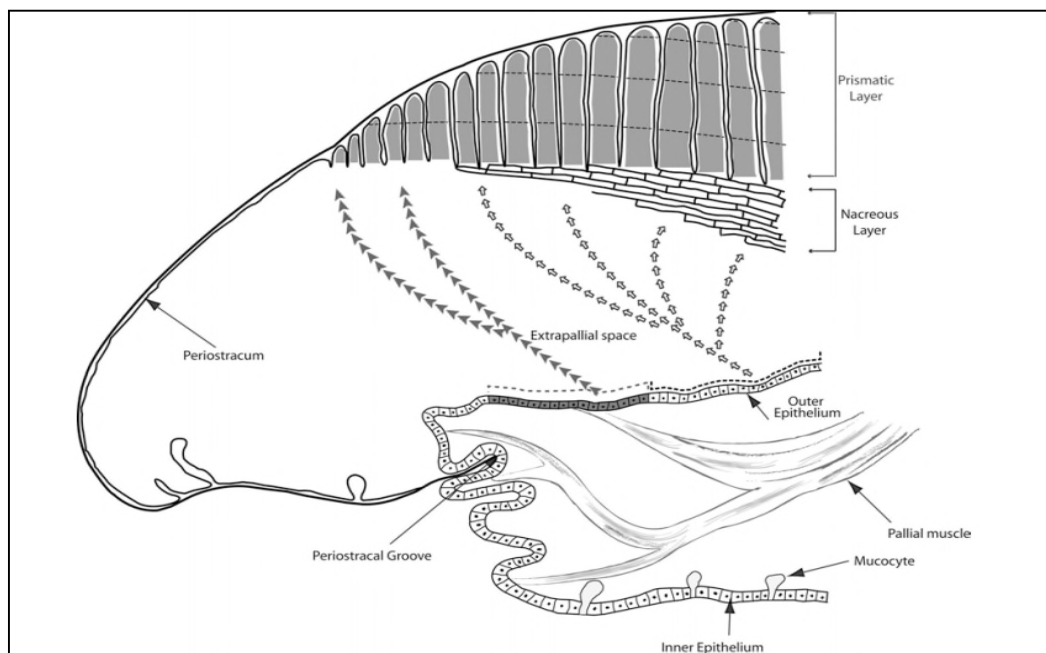
Certaines espèces vivantes possèdent un corps mou. Entravé par les aléas de la nature, ces espèces ont vu leurs corps se métamorphoser et même développer une structure externe calcifiée (carapace ou coquille). Celle-ci a pour objectif d'assurer le soutien corporel et la protection contre les agressions environnementales et les différents prédateurs.

La coquille de mollusque représente un des remarquables exemples de la minéralisation contrôlée par le vivant. Cette coquille constitue une fraction minérale dans le pourcentage varie entre 95% et 99% composé de carbonate de calcium sous la forme de calcite et/ou d'aragonite, par contre le reste 1% à 5% constitue la fraction organique [Hennebelle 1975; Marin 2004; Lartaud 2006 ; Jacob 2008] mélange complexe de protéines, glycoprotéines, polysaccharides acides et de chitine [Marin 2004]. Cette fraction organique joue un rôle prépondérant dans la morphologie des cristaux ainsi que leurs propriétés mécaniques [Li 2003]. Le résultat de ce mélange hybride organique/inorganique forme une structure de multicouche caractéristique donnant un matériau bio-composite exceptionnel.

La formation de la coquille commence aux premières étapes du développement larvaire par le stade dit *trochophore*. Elle implique des cellules bien précises responsable de la sécrétion du *péριοstracum*, qui est une couche chitino-protéique se situant à la surface externe de la coquille (Fig.12) [Marie 2008]. Cette dernière est considérée comme un support de la dite proto-coquille [Kono 2000] et les cellules précédentes donneront naissance par la suite au manteau calcifiant (organe responsable de la sécrétion de la coquille ; d'origine ectodermique composée de deux épithéliums (épithélium interne en contact avec l'hémolymphe et l'épithélium externe en contact direct avec la coquille) séparés par un tissu conjonctif) (Fig.13) [Marie 2008], mais avant d'entamer le procédé de la calcification au niveau du manteau, les mollusques s'approvisionnent en ions précurseurs : les ions calcium et les ions carbonatés, ces derniers sont puisés directement de l'habitat naturel.

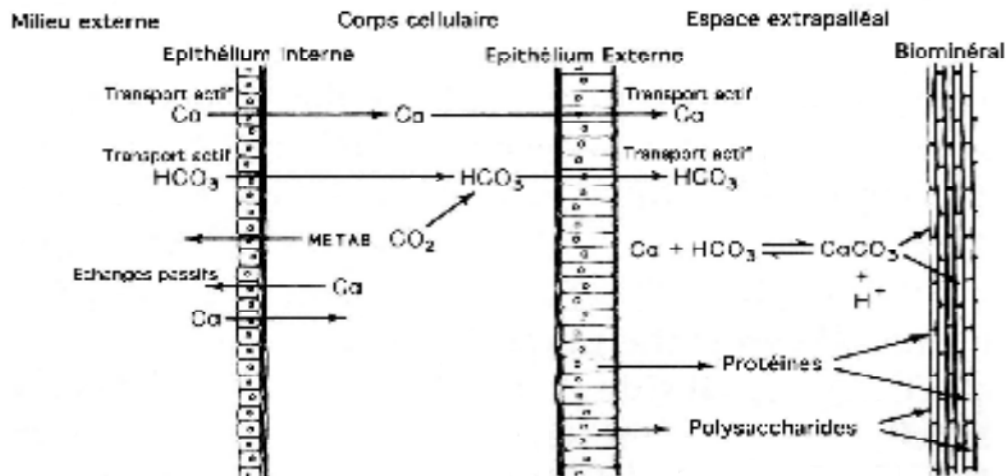
Dans le cas des mollusques, les ions calcium proviennent en générale de l'alimentation mais, ils existent des exceptions tels que les bivalves, par contre les ions carbonatés ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se forment après hydratation du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à l'aide de l'enzyme anhydrase

carbonique. Ces ions précurseurs sont absorbés au niveau de l'épithélium interne sous l'action de pompes ioniques ou des canaux trans-épithéliaux [Sud 2002] et transportés dans les tissus connectifs du manteau par l'hémolymphe, ensuite ils sont dirigés vers l'épithélium externe calcifiant [Istin 1970]. Ce dernier forme avec le périostacum [Simkiss 1989] un espace clos dit *l'espace extrapalléal* (Fig.13).

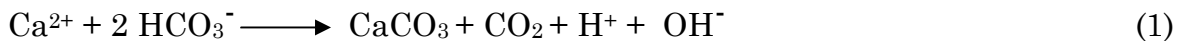


**Figure 13** Physiologie de la sécrétion de la coquille de mollusque pour un bivalve nacropismatique [Marin 2009].

Cet espace contient un fluide précurseur composé d'ions minéraux (les ions calcium et les ions carbonatés) et d'une matrice macromoléculaire organique ; l'ensemble constitue la matrice organique coquillière. De ce fait, l'espace extrapalléal est le lieu de la minéralisation ; c.-à-d l'espace où s'effectue la transition de la phase liquide vers la phase solide (Fig.14) seulement, la transition demeure mystérieuse ; la complexité et la variété des composants organiques présents dans les biominéraux sont à l'origine des divers types microstructuraux formés par la coquille [Borbás 1991]. Cependant, dans un résonnement classique, la calcification se produit suivant la figure 14 et peut se résumer à la réaction (1)



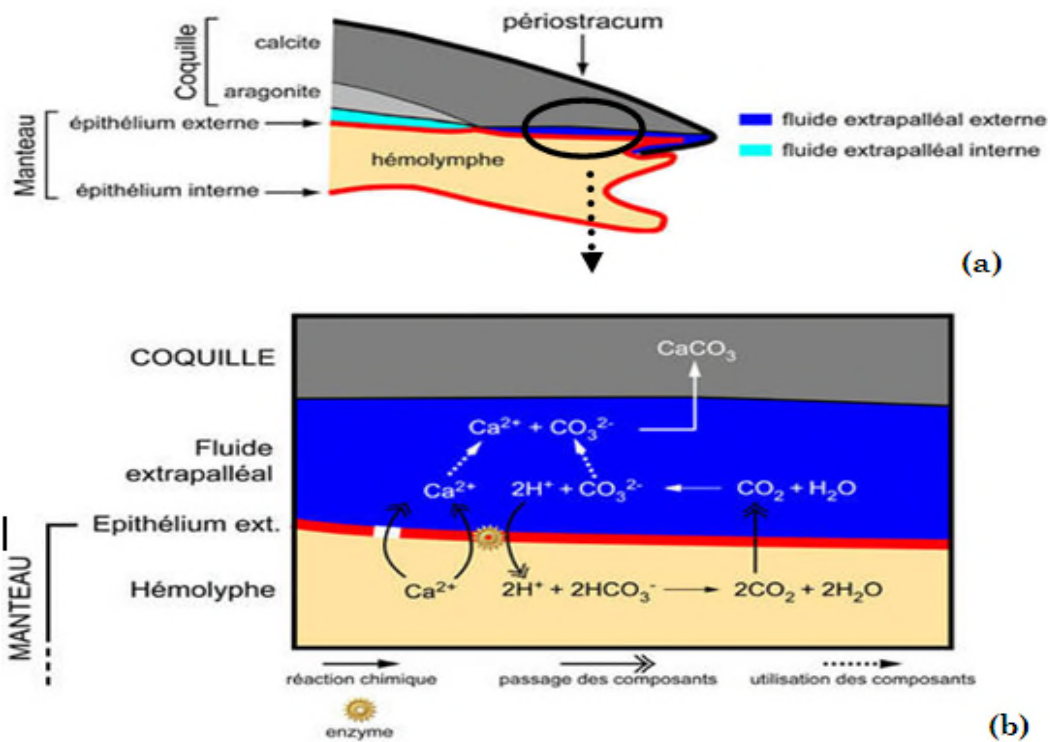
**Figure 14** Procédé de la calcification de la coquille chez les mollusques [Simkiss 1989].



A partir de l'équation 1, on constate une production des protons  $\text{H}^+$  qui risque d'acidifier le milieu. Afin d'éviter cela, des pompes à protons (H-ATPases) membranaires de l'épithélium ont pour rôle de les réabsorber puis les soustraire du milieu.

Pour une meilleure compréhension du procédé de la bio-minéralisation, nous l'avons représenté sur la figure 15 (bio-minéralisation chez un bivalve type moule). Seulement, les processus schématisés et évoqués sur cette dernière ne reflètent qu'une partie du processus de la bio-minéralisation pour cause, elles n'introduisent pas les composants organiques dans la formation de la coquille de mollusque.

Une fois la sursaturation en ions précurseurs calcium et carbonates dans l'espace extrapalléal est atteinte, il se produit alors un processus d'auto-assemblage des ions minéraux sous contrôle de la matrice organique calcifiante résultant des microstructures compacts et organisés [Marin 2004] comme, il est nécessaire de savoir que la matrice organique peut contenir également des inhibiteurs organiques [Wilbur 1983] qui contrôlent la réorganisation des cristaux suivant des directions privilégiées assurant une architecture tridimensionnelle supramoléculaire bien contrôlée.



**Figure 15** Procédé de bio-minéralisation chez un bivalve. (a) Description d'un bord d'un bivalve type moule ©C.E. Lazareth. (b) Représentation illustrant quelques réactions chimiques et biologique du procédé de la bio-minéralisation pour la coquille de mollusques des bivalves. © C. E. Lazareth.

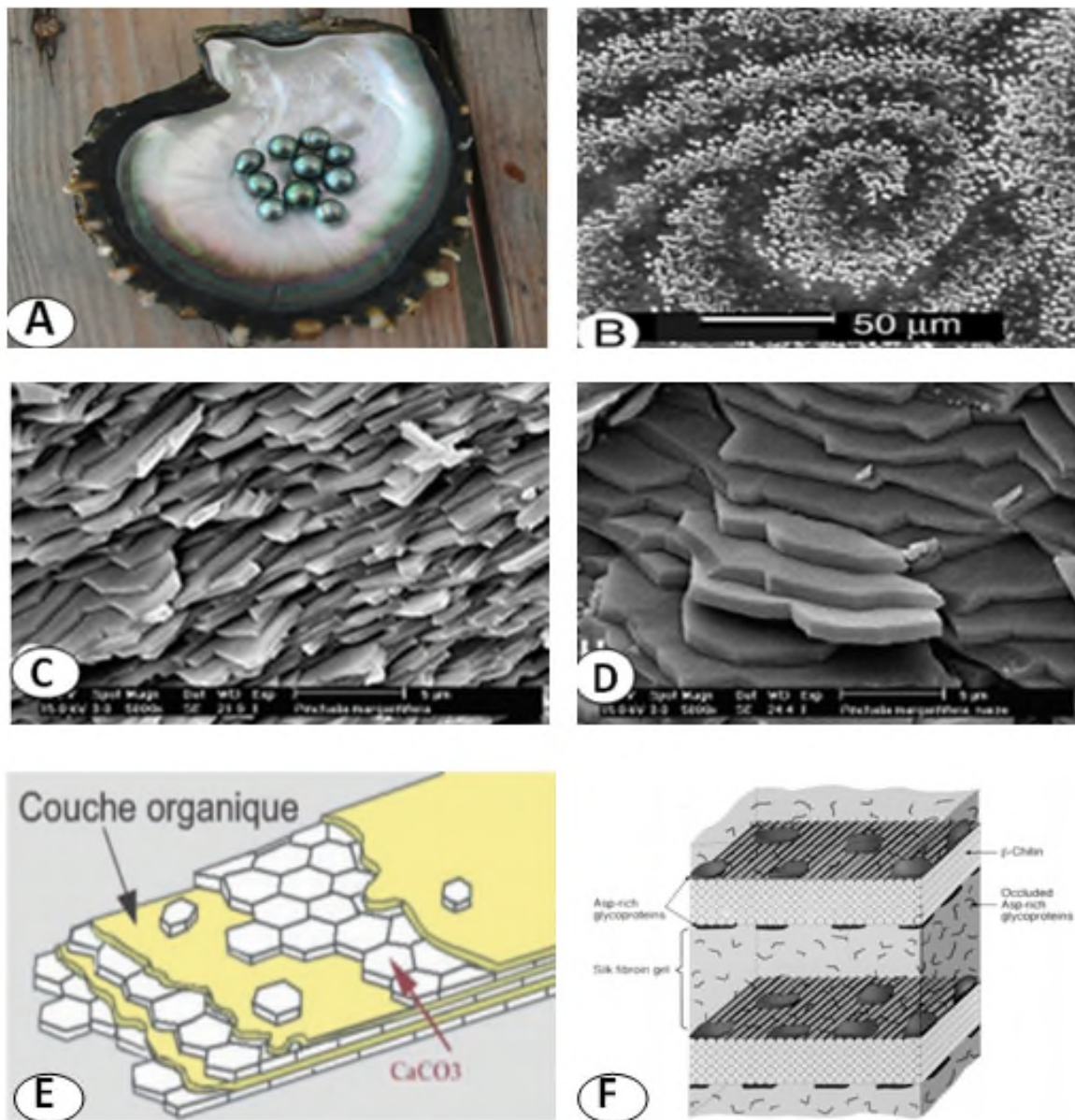
La sécrétion de la coquille de mollusque est un bon modèle de bio-minéralisation produisant un biominéral de conception remarquable. Ce dernier implique de nombreux mécanismes moléculaires qui sont à ce jour mal compris. Parmi eux ceux qui rentrent dans la formation des cristaux fortement orientés et ceux qui impliquent la croissance d'une phase particulière d'un cristal par rapport à un autre [Falini 1996 ; DeYoreo 2004].

La nacre est aussi un fascinant biominéral qui ne cesse d'éblouir le monde de la science. Alors, les chercheurs ont développé de nouveaux courants de pensée pour rapprocher les systèmes naturels aux systèmes artificiels. Dans ce qui va suivre un petit aperçu sur la nacre suivi de quelques approches visant à son élaboration.

### **VII.5. La nacre biogénique**

Les bivalves et les gastéropodes font partie de la famille des mollusques. Ils élèvent une coquille dure qui leur permet de protéger leur corps mou contre tous types d'agression externe, les prédateurs et même les aléas de l'environnement tels que sont les roches ou les débris déplacés par les courants et les vagues. Plusieurs types de ces structures (coquilles) ont évolué et se sont manifestées au fil des temps, mais la nacre s'avère la structure la plus forte et la plus dure [Currey 1974]. La nacre est étudiée en raison de son rapport avec les activités perlières, sa structure superbe et aussi sa tenue mécanique [Wegst 2004 ; Barthelat 2007].

Les études structurales ont montré que la nacre est formée de tablettes de carbonate de calcium, composées d'aragonite (Fig.16.C), séparées par de fines couches organiques (Fig.16.E). Ces dernières sont constituées de chitine associée à des protéines de fibre de soie et des macromolécules acides (Fig.16.F) [Weiner 1984]. L'organisation structurale lamellaire de la nacre lui procure une résistance à la fracture trois mille fois supérieure à celle d'une aragonite purement sédimentaire [Currey 1999 ; Chevillard 2006]. Des études récentes, basées sur la microscopie à force atomique, ont montré que les tablettes d'aragonite sont en fait des matériaux composites formés de nano-grains d'aragonite noyés dans une matrice organique [Rousseau 2005 ; Barthelat 2006].

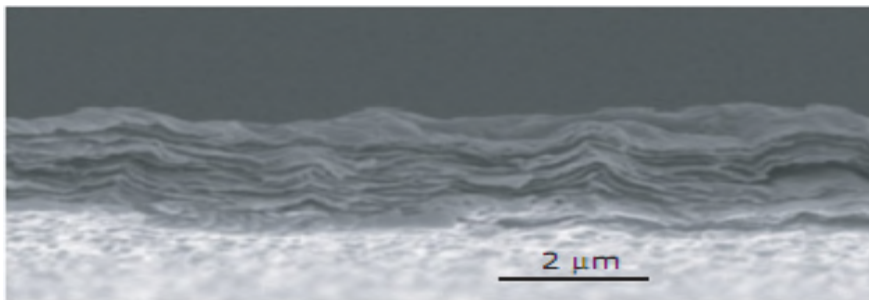


**Figure 16** Microstructure de la nacre. (A) Vue intérieure d'une valve de *Pinctada margaritifera* montrant une grande surface couverte par une couche nacrée contenant des perles. (B) Croissance spirale d'une surface intérieure de la couche nacrée de la *Pinctada margaritifera* représentée par une image MEB. (C) Couche nacrée de *Pinctada margaritifera* (D) Vue agrandie de la couche nacrée de *Pinctada margaritifera* constituée de tablettes de nacre arrangées en « mur de brique » [Marin 2004 ; Farre 2009]. (E) Représentation schématique de la structure alternée organique / inorganique de la nacre [Chevallard 2006]. (F) Composition de la couche organique [Levi-Kalisman 2001].



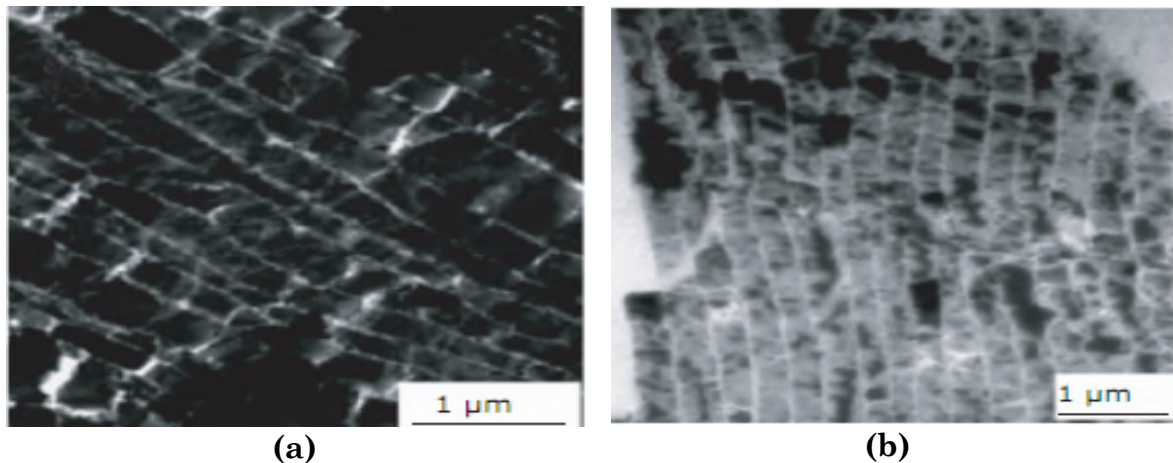
Dans ces dernières années, quelques approches ont été proposées pour la synthèse d'une nacre artificielle possédant les mêmes propriétés que la nacre biogénique.

Une première approche a été mise au point par une équipe de chercheurs américains [Tang 2003]. Ces chercheurs ont adopté une technique de dépôt dite « couche par couche », plus connu sous le nom de LBL « layer-by-layer assembly » [Decher 1997]. Dans cette technique, on réalise une séquence constituée d'adsorption d'une matière organique suivi d'un rinçage, puis d'une adsorption d'une matière minérale. Cette séquence doit être répétée plusieurs fois. En utilisant la technique LBL, Tang *et al.* ont obtenu un matériau hybride dont l'organisation en couches successives est quelque peu différente de celui fabriqué par un organisme vivant. La figure 17 met en évidence la technique du dépôt « couche par couche » pour la synthèse d'une nacre artificielle avec pour résultat un film poly-électrolyte/argile d'organisation lamellaire.



**Figure 17** Image MEB d'une section du film poly-électrolyte/argile, mettant en évidence l'organisation lamellaire [Tang 2003].

Une deuxième approche proposée par Gehrke *et al.*, consiste à utiliser la matrice organique de la nacre naturelle comme une matrice directrice d'un système biomimétique modèle [Gehrke 2005]. Ces auteurs, ont récupéré la matrice organique (insoluble) de la nacre naturelle, après avoir dissout la partie minérale. Cette matrice organique extraite a été, ensuite, déployée comme base pour une réaction de re-minéralisation. Dans celle-ci, du carbonate de calcium amorphe a été injecté dans la matrice organique. Le résultat obtenu correspond à une nacre artificielle identique à la nacre naturelle de départ(Fig.17.b).



**Figure 18** Images MET de la nacre reminéralisée après 24 h de réaction et de la nacre originale utilisée pour la rétro-synthèse (a) Nacre reminéralisée après 24 h de réaction ; (b) Nacre originale utilisée pour la rétro-synthèse [Gehrke 2005].

#### IIIIV. Conclusion

La *bio-inspiration* est le concept clé de la modernité avec la nature comme professeur universel. C'est un concept innovant cherchant des solutions soutenables en s'inspirant de stratégies ayant fait leurs preuves dans la nature. De ce fait, La *bio-inspiration* arrive à résoudre quelques problèmes de la vie courante mais, le meilleur stratagème renvoie à copier et à imiter de façon consciente cette formidable nature, afin de modifier notre vision des choses et d'appréhender le monde ; ce concept est dit le *bio-mimétisme*.

La bio-minéralisation est un autre procédé phare de la recherche scientifique. L'os et la nacre sont deux remarquables biomatériaux résultant de ce procédé. Seulement, la bio-minéralisation demeure à ce jour mal comprise, car l'organisme vivant fait intervenir des mécanismes génétiques très complexes. Alors, la compréhension de la bio-minéralisation est un challenge pour les chercheurs car arriver à concevoir des biomatériaux de la sorte assurera un confort inouï pour l'humanité. De plus, comprendre et reproduire les procédés biologiques impliquent la compréhension des procédés biogéniques et la perception des secrets du monde du vivant. Par conséquent, identifier toute la machine biologique déployée, commençant par le simple rôle de chaque organisme vivant, jusqu'aux gènes régissant les activités métaboliques. Aboutir à tout cela sera une aubaine dans le domaine biomédical et permettra l'élaboration de prothèse ou d'implant dont la qualité serait supérieure à celle d'une coquille de mollusque ou de la nacre.

Dans ce qui va suivre, nous allons détailler les techniques d'analyses permettant la caractérisation de nos différents échantillons à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB et la microanalyse X.

## IX. Bibliographie

**Adamkewicz S.L., Harasweych M.G., Blake J., Saudek D., Bult C.J., (1997)** A molecular phylogeny of the bivalve mollusks. *MO/ Biol Evol*, 14, 619.

**Addadi A., Raz S., Weiner S., (2003)** Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Adv. Mater.*, 15, 959.

**Addadi L., Weiner S., (1985)** Interactions between acidic proteins and crystals: Stereochemical requirements in biomineralization. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)* ., 82, 4110.

**Albeck S., Addadi L., Weiner S., (1996a)** Regulation of calcite crystal morphology by intracrystalline acidic proteins and glycoproteins. *Connect. Tissue Res.*, 35, 365.

**Albeck S., Weiner S., Addadi L., (1996b)** Polysaccharides of intracrystalline glycoproteins modulate calcite crystal growth in vitro, *Chem. Eur. J.*, 2, 278.

**Antao S.M., Hassan I., (2009)** The orthorhombic structure of CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub>: Linear structural trends Locality: Italy Note: *SXTL The Canadian Mineralogist.*, 47, 1245.

**Arribart H., (2002)** Du biomimétisme à l'ingénierie génétique : la production de fil d'araignée par voie laitière à faible coût' *Biomimétisme et matériaux, OFTA* 139-143 ibers spun from soluble recombinant Silk produced in Mamalians cells' *Science.*, 295, 472.

**Barthelat F., (2006)** Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance *J. Mater. Res.*, 21, 1977.

**Barthelat F., (2007)** Biomimetics for next generation materials *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 365, 2907.

**Berland S., Delattre O., Borzeix S., Catonné Y., Lopez E., (2005)** Nacre/bone interface changes in durable nacre endosseous implants in sheep. *Biomaterials.*, 26, 2767.

- Bhushan B., (2009)** Biomimetics: lessons from nature *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 367, 1445.
- Borbas J.E., Wheeler A.P., Sikes C.S. (1991)** Molluscan shell matrix phosphoproteins : correlation of degree of phosphorylation to shell mineral microstructure and to in vitro regulation of mineralization. *The Journal of Experimental Zoology* , 258, 1-13.
- Brečević L., Kralj D., (2007)** On Calcium Carbonates from Fundamental Research to Application *Croat. Chem. Acta.*, 80, (3-4) 467.
- Carré M., Bentaleb I., Bruguier O., Ordinola E., Barrett N.T., Fontugne M., (2006)** Calcification rate influence on trace element concentrations in aragonitic bivalve shells : Evidences and mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 70, 4906.
- Chatainier S., (2007)** Évaluation de ciments à base de carbonate de calcium synthétique en comblement osseux : étude expérimentale chez le rat, thèse d'exercice, faculté de chirurgie dentaire de Toulouse, UPS.
- Chateignier D., Hedegaard C., Wenk H.-R., (2000)** Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology.*, 22, 1723.
- Chevallard C., Guenoun P., (2006)** Les matériaux biomimétiques. *Bulletin de la Société Française de Physique.*, 155, 5.
- Currey D. J., Taylor D.J., (1974)** The mechanical behavior of some Molluscan hard tissues *J. Zool. (London)*, 173, 395.
- Currey J.D., (1999)** The design of mineralized hard tissues for their mechanical functions, *J. Exp. Biol.*, 202, 3285.
- De Yoreo J.J., Dove P.M ., (2004)** Shaping crystals with biomolecules. *Science*, 306, 1301.
- Decher G., (1997)** Fuzzy nanoassemblies toward layered polymeric multicomposites. *Science.*, 277, 1232.
- Demers C., Tabrizian M., Petit A., Hamdy R.C., Yahia L.H., (2002)** Effect of experimental parameters on the in vitro release kinetics of transforming growth factor from coral particles, *Biomed Mater Eng.*, 12, 15.
- Falini G., Albeck, S., Weiner S., Addadi L., (1996)** Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science.*, 271, 67.

- Farre B., Dauphin Y., (2009)** Lipids from the nacreous and prismatic layers of two Pteriomorpha Mollusc shells. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B* 152, 103.
- Ferraiolo J. A. (1982)** A systematic classification of nonsilicate minerals. *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.* 172, 1-237.
- Gehke N., Nassif, N., Pinna N., Antonietti M., Gupta H.S., Colfen H., (2005)** Retrosynthesis of Nacre via Amorphous Precursor Particles. *Chem. Mater.*, 17, 6514.
- Goncalves S., (2001)** Élaboration d'un ciment phosphocalcique injectable : études physico-chimique, galénique et de biocompatibilité, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Grasby S., (2003)** Naturally precipitating vaterite ( $\mu$ -CaCO<sub>3</sub>) spheres : unusual carbonates formed in an extreme environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 67, 1659.
- Guillard K., Griffin G.F., Allinson D.W. Rafey M.M. Yamartino W.R. Pietrzyk S.W., (1995)** Nitrogen utilization of selected cropping systems in the U.S. Northeast: II. Soil profile nitrate distribution and accumulation. *Agron. J.*, 87,199.
- Guillemin G., Meunier A., Dallant P., Christel P., Pouliquen J.C., Sedel L., (1989)** Comparison of coral resorption and bone apposition with two natural corals of different porosities, *J Biomed Mater Res*, 23, 765.
- Hennebelle J.M., (1975)** La coque. Thèse doctorat vétérinaire, Université de médecine de Créteil, 100.
- Hermans J., (2010)** Incorporation du magnésium dans les squelettes calcitiques des échinodermes et des éponges hypercalcifiées, Thèse doctorat de l'Université Libre de Bruxelles (ULB).
- Istin M., Girard, J. P., (1970)** Carbonic anhydrase and mobilization of calcium reserves in the mantle of lamellibranches. *Calcif. Tissue. Res.* 5, 247-260.
- Jacob D.E., Soldati A.L., Wirth R., Huth J., Wehrmeister U., Hofmeister W., (2008)** Nanostructure, composition and mechanisms of bivalve shell growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5401.
- Kamhi S.R. (1963)** On the Structure of Vaterite, CaCO<sub>3</sub> *Acta. Cryst.*, 16, 770.

**Kim Y.W., Kim J.J., Kim Y.H., Rho J.Y., (2002)** Effects of organic matrix proteins on the interfacial structure at the bone-biocompatible nacre interface in vitro, *Biomaterials.*, 23, 2089.

**Knoll A.H., (2003)** Biomineralization and evolutionary history. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54, 329-356, ISSN 1529-6466.

**Kobayashi I., Samata T., (2006)** Bivalve shell structure and organic matrix. *Materials Science and Engineering.*, C 26, 692.

**Kono M., Hayashi N., Samata T., (2000)** Molecular mechanism of the nacreous layer formation in *Pinctada maxima*, *Biochem. Bio-phys. Res. Commun.*, 269, 213.

**Krauss C., (2009)** Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique. Thèse Doctorat de l'université de CAEN/ Basse-Normandie.

**Lartaud F., Langlet D., De Rafélis M., Emmanuel L., Renard M., (2006)** Description of seasonal rhythmicity in fossil oyster shells *Crassostrea aginensis* Tournour, 1914 (Aquitanian) and *Ostrea bellovacina* Lamarck, 1806 (Thanetian). *Cathodoluminescence and sclerochronological approaches. Géobios*, 39, 845.

**Levi-Kalisman Y., Addadi L., Weiner S., (2001)** Structure of the nacreous organic matrix of a bivalve mollusk shell examined in the hydrated state using cryo-TEM. *J. Struct Biol.*, 135, 8.

**Li C., Kaplan D.L., (2003)** Biomimetic composites via molecular scale self-assembly and biomineralization *Current Opinion in Solid State and Materials Science.*, 7, 265.

**Lowenstam H. A., Weiner S., (1989)** *On Biomineralization.* Oxford University Press, New-York. pp. 324.

**Lowenstam H.A., (1981)** Minerals formed by organisms. *Science.*, 211, 1126.

**Mann S. (1988)** Molecular recognition in biomineralization. *Nature.*, 332, 119.

**Mann S., (1983)** Mineralization in biological systems. *Struct Bonding.*, 54, 125.

**Mann S., (2001)** *Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry.* Oxford University Press, Oxford.

- Marie B., (2008)** Evolution des biominéralisations nacrées chez les mollusques : caractérisation moléculaire des matrices coquillières du céphalopode nautiloïde *Nautilus macromphalus* et du bivalve paléohétérodonte *Unio pictorum* Thèse de Doctorat Université de Bourgogne – Dijon.
- Marin F., (2009)** Biominéralisation de la coquille des mollusques : origine, évolution, formation, Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), Université de Bourgogne.
- Marin F., Luquet G., (2004)** Molluscan shell proteins *C. R. Palevol.*, 3, 469.
- Maslen E.N., Streltsov V.A., Streltsova N.R., Ishizawa N., (1995)** Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$  *Acta Crystallographica, Section B.*, 51, 929.
- McConnaughey T.A., Gillikin D.P., (2008)** Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. *Geo-Mar Lett.*, 28, 287.
- Meenakshi V. R., Donnay G., Blackwelder P. L. & Wilbur K. M. (1974)** The influence of substrata on calcification patterns in molluscan shell. *Calcif. Tissue. Res.*, 15, 31.
- Morinière A., (2009)** Le bio-mimétisme pour un design durable, Section Design Objet ENSAD.
- Paris C., (2004)** Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19<sup>ème</sup> au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Thèse Doctorat Université Paris 6.
- Richardson C.A., Runham N.W., Crisp D.J., (1981)** A histological and ultrastructural study of the cells of the mantle edge of a marine bivalve, *Cerastoderma edule*. *Tissue & Cell*, 13, 715.
- Rousseau M., Lopez E., Stempfle P., Brendle M., Franke L., Guette A., et al. (2005)** Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials.*, 26 (31) 6254.
- Seed R., (1980)** Shell growth and form in the Bivalves. In "Skeletal Growth of Aquatic Organisms" (Ed. Rhoads D.C. & Lutz RA): 23-67.
- Shimomura M., (2010)** The New Trends in Next Generation Biomimetics Material Technology: Learning from Biodiversity., *Quarterly Review N°37.*, 53-75.

**Simkiss K., Wilbur K.M., (1989)** Biomineralization, Cell Biology and Mineral Deposition, Academic Press, New York., pp. 337.

**Sud D., Poncet J. M., Saihi A., Lebel J. M., Doumenc D., Boucaud-Camou E., (2002)** A cytological study of the mantle edge of *Haliotis tuberculata* L. (Mollusca, Gastropoda) in relation to shell structure. *J. Shellfish Res.* 21, 201.

**Tadier S., (2009)** Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage., Thèse Doctorat à l'université de Toulouse.

**Tang Z., Kotov N.A., Moganov S., Ozturk B., (2003)** Nanostructure artificial nacre *Nature Mater.*, 2, 413.

**Teychené S., (2004)** Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe Thèse Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse.

**Timmermans L.P.M., (1969)** Studies on shell formation in molluscs, *Neth. J. Zool.* 19, 417.

**Tong H., Hu J., Ma W., Zhong G., Yao S., Cao N., (2001)** In situ analysis of the organic framework in the prismatic layer of mollusc shell. *Biomaterials*, 23, 2593.

**Wegst U.G.K., Ashby M.F., (2004)** The Mechanical Efficiency of Natural Materials, *Philos. Mag.*, 84, 2167.

**Weiner S., Traub. W., (1984)** Macromolecules in mollusc shells and their functions in biomineralization. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 304, 425.

**Weiss I.M., Tuross, N., Addadi L., Weiner S., (2002)** Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite. *The Journal of Experimental Zoology.*, 293, 478.

**Wilbur K.M., Saleuddin A.S.M., Shell formation, in: Saleuddin A.S.M., Wilbur K.M. (1983)** (Eds.) *The Mollusca*, vol. 4, Physiology, Academic Press, New York, pp. 235–287.



## *Chapitre II : Techniques de Caractérisation*

## **I.Introduction**

Au cours de ces dernières années, de nombreux progrès ont été enregistrés au niveau technique de caractérisation des matériaux. Ces techniques d'analyses ont permis un développement considérable à de nombreux domaines tels que : la cristallographie, l'électronique, l'imagerie, l'acquisition et le traitement des données.

Les matériaux carbonatés, très répandus dans notre environnement, ont vu leur importance grandir au fil du temps, surtout avec l'arrivée des biomatériaux avec leurs diverses applications dans de nombreux domaines comme le biomédical (les implants à base de biomatériaux carbonatés).

Pour caractériser nos échantillons de carbonate de calcium, sous forme de poudre, nous avons utilisé trois techniques qui nous ont permis de déterminer la structure, les proportions relatives des phases, la morphologie et l'analyse chimique. Dans la partie, qui va suivre, nous allons décrire les principes généraux sur lesquels sont basées les différentes techniques utilisées.

## **II. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

C'est en 1930, que le principe de la microscopie électronique fut étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne. Cependant, c'est Charles Oatley qui l'a mis au point dans les années 60 à l'université de Cambridge [Lynch 2001], cela grâce aux progrès techniques réalisés dans les domaines de la télévision et des détecteurs d'électrons.

Le microscope électronique à balayage est différent du microscope conventionnel (optique). En effet, il n'y a pas de formation d'image par une lentille objective comme dans le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission ; l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises [Eberhart 1997].

## II.1. Principe

Le principe du microscope électronique à balayage consiste à balayer un faisceau d'électrons incidents sur la surface d'un échantillon et à faire correspondre son déplacement avec celui du faisceau d'électrons réémis sur un écran cathodique [Paqueton 2006]. L'interaction entre les électrons primaires du faisceau incident et l'échantillon engendre plusieurs types d'émissions (les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger et les photons X...) [Vu Thien 2004] (Fig.1).

### 1. Les électrons secondaires

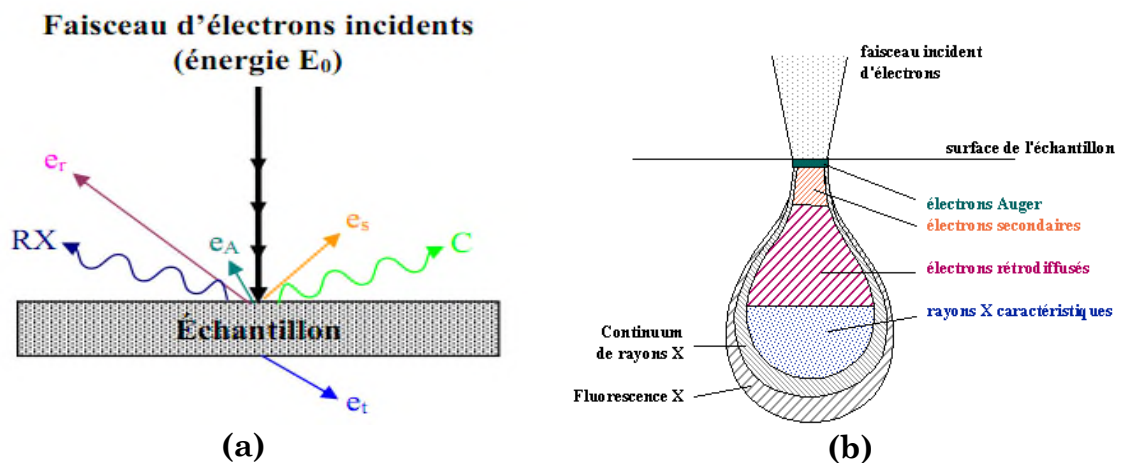
Lorsqu'un électron du faisceau primaire interagit avec un atome de l'échantillon, des électrons sont arrachés et éjectés avec une énergie inférieure à 50eV (électrons orbitaux, en particulier les électrons de valence) [Reimer 1985] ces électrons sont dit électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, les électrons secondaires sont détectés, seulement, s'ils sont produits près de la surface de l'échantillon (Fig.3.a).

### 2. Les électrons rétrodiffusés

Ce sont les électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont interagi de façon élastique ou quasi-élastique avec eux. Les électrons ressortent dans une direction proche de celle de l'origine avec une faible perte d'énergie (Fig.1.a) [Eberhart 1997].

### 3. Émission de rayons X

Ils sont produits lorsqu'un faisceau d'électron, suffisamment énergétique, bombarde les atomes de l'échantillon provoquant son ionisation. Les électrons éjectés des couches profondes créent des lacunes électroniques et pour combler ces vides, des électrons des niveaux supérieurs se déplacent vers ces derniers. Cela s'accompagne d'une émission de rayons X.



**Figure 1** Représentation de l'interaction rayonnement-matière. (a) Interaction entre faisceau d'électrons incidents et l'échantillon [Mermillod-Blondin 2003] ; (b) Poire de diffusion illustrant le degré de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon.

## II.2. Les composants du MEB

La figure 2 suivante permet de visualiser les différents constituants d'un microscope électronique à balayage MEB.

### 1. Une colonne (Fig.2a)

Constituée de :

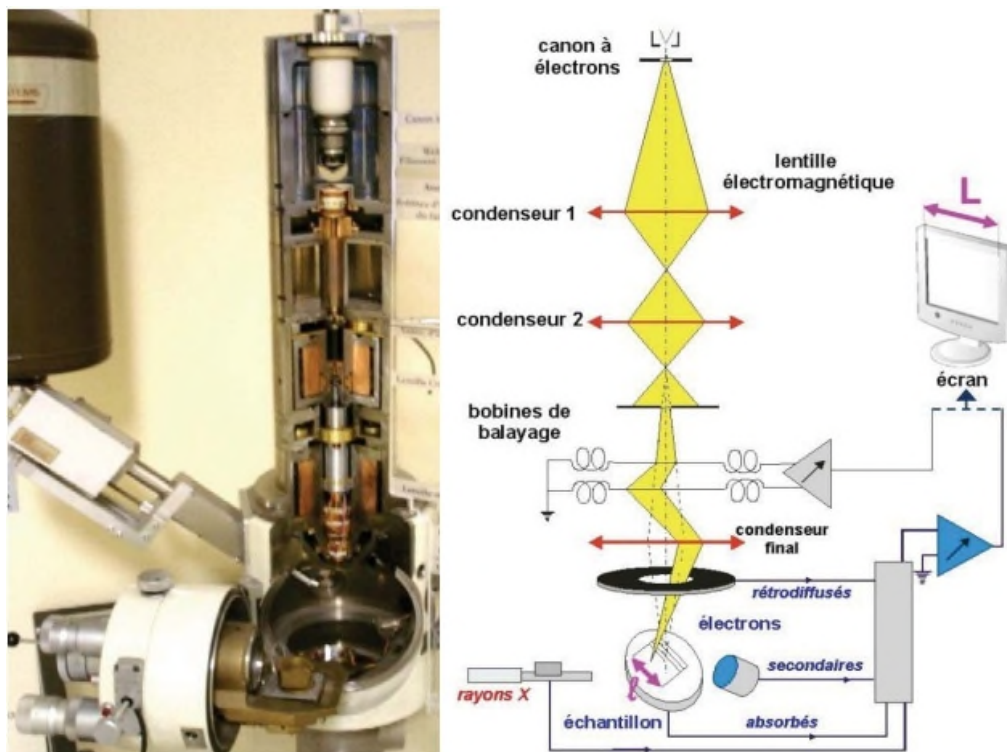
- Un Canon [Rouselle-Dherbye 2006] permet la production du faisceau électronique, grâce à un filament relié à une tension d'accélération courante se situant entre 10 et 50keV. Le filament est soit un filament de tungstène ou une pointe d'hexaborure de lanthane (LaB6) ;
- Système de balayage constitué de bobines défectrices qui permettent le balayage point par point des électrons sur l'échantillon ;
- Platine porte-objet mobile ;
- Détecteurs d'électrons [Grillon 2006] qui sont reliés avec un écran permettant la visualisation de l'image photographique.

## 2. Ensemble électronique (Fig.2.b)

- a) Dispositifs d'observation et d'enregistrement : tubes cathodiques ou écran ;
- b) Sources de tensions continues ou variables ;
- c) Dispositifs de commande qui permet à l'opérant d'effectuer les commandes suivantes : le grandissement, le contraste, la focalisation, la correction d'astigmatisme...

## 3. Système d'analyse et de traitement des données (Fig.2.b)

- a) un programme d'analyse qualitative : identification des éléments chimiques détectés;
- b) un programme d'analyse quantitative avec ou sans étalon : calcul de concentration.



**Figure 2** Représentation d'un microscope électronique à balayage (MEB). (a) Coupe d'une colonne d'un microscope électronique à balayage (Jeol 35CF). (b) Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Dans ce qui va suivre nous allons voir comment on obtient les images en microscopie électronique à balayage.

### II.3. Mode d'imagerie

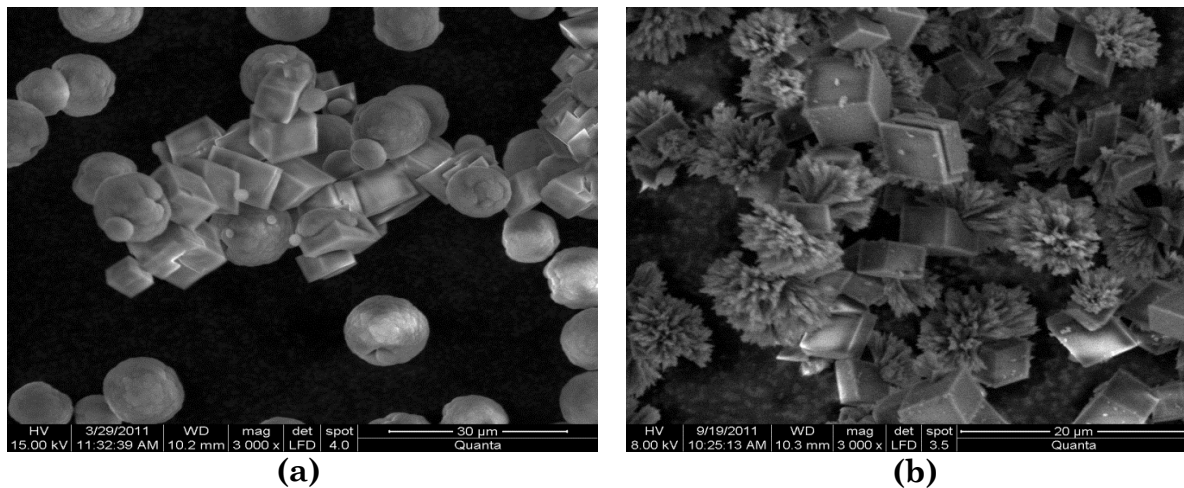
Les images sont formées lors d'un balayage point par point ou ligne par ligne sur la surface d'un échantillon par un faisceau électronique focalisé (sonde électronique), l'impact de ce dernier produit différents signaux [Lynch 2001]. Les signaux sont ensuite reçus dans un détecteur approprié, amplifié et utilisé pour moduler la brillance du spot d'un oscillographe cathodique. L'écran de ce dernier est balayé ligne par ligne en synchronisme avec les déflexions de la sonde [Philibert 1968].

Parmi les signaux émis, ceux considérés en microscopie électronique sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. A partir de ce qui suit nous allons essayer de comprendre l'usage de ces deux derniers en MEB, illustrés par des exemples.

#### II.3.1. Image en électrons secondaires

Les images en électrons secondaires (Fig.3) sont utilisées pour décrire la morphologie de l'échantillon [Hollner 2009; Errais 2011]. La résolution peut atteindre une dizaine de nanomètres, pour un échantillon de quelques millimètres de diamètres [Lynch 2001].

##### ➤ Exemples d'image en électrons secondaires



**Figure 3** Image MEB en électrons secondaires montrant la morphologie des polymorphes du carbonate de calcium à différentes conditions de synthèse. **(a)** Image MEB représentant la calcite et la vaterite à  $T=25^{\circ}\text{C}$ ; **(b)** Image MEB représentant la calcite et l'aragonite à  $T=45^{\circ}\text{C}$ .

### II.3.2. Image à électrons rétrodiffusés

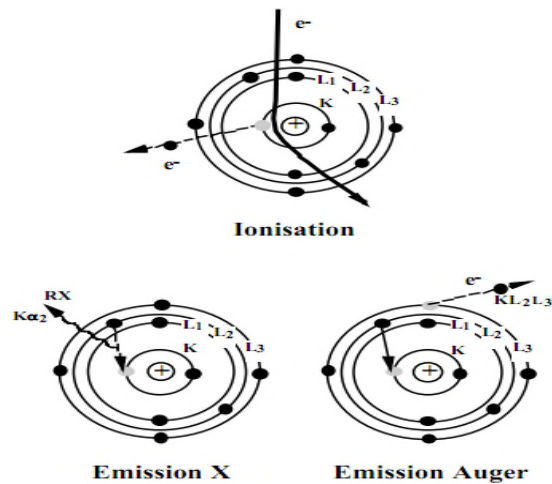
Les images en rétrodiffusées sont utilisés pour décrire la répartition des différentes phases présentent dans un matériau. On peut donc détecter des hétérogénéités chimiques ou bien décrire la distribution des tailles des particules des différentes phases.

## III. La microanalyse X

La microanalyse X consiste à analyser le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons. Il existe deux techniques de microanalyse X : la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (ou WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry) et la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry ou EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry) [Charlot 2007]. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la spectrométrie à sélection d'énergie dispersive EDX. L'idée de cette technique remonte en 1913 par Henry Moseley, elle comprend l'identification des éléments constituant l'échantillon cible, à partir de leur spectre d'émission X [Moseley 1913].

### III.1. Principe

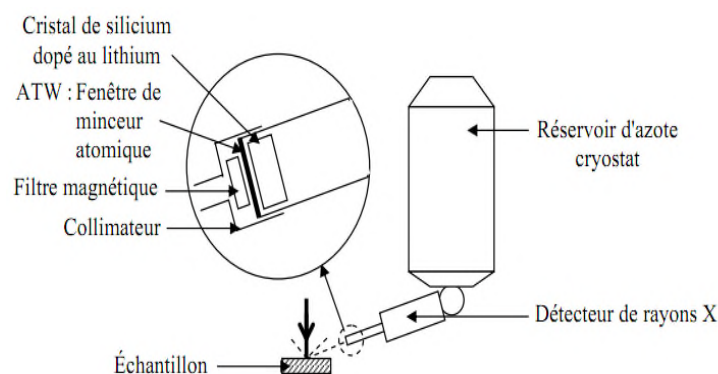
Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons du cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau supérieur vers la lacune. La différence d'énergie est libérée par l'émission soit d'un photon X soit d'un électron Auger (Fig.4). L'émission X émergente (rayonnement caractéristique) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion (Fig.1.b). Sa dimension (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon [Faerber 2004].



**Figure 4** Mécanismes d'ionisation et d'émission des R.X. et des électrons Auger.

Les raies d'émission X émises dépendent de la nature de l'échantillon. Pour leurs identifications, il faut effectuer une dispersion en énergie du faisceau de rayons X émis en utilisant un détecteur spécifique.

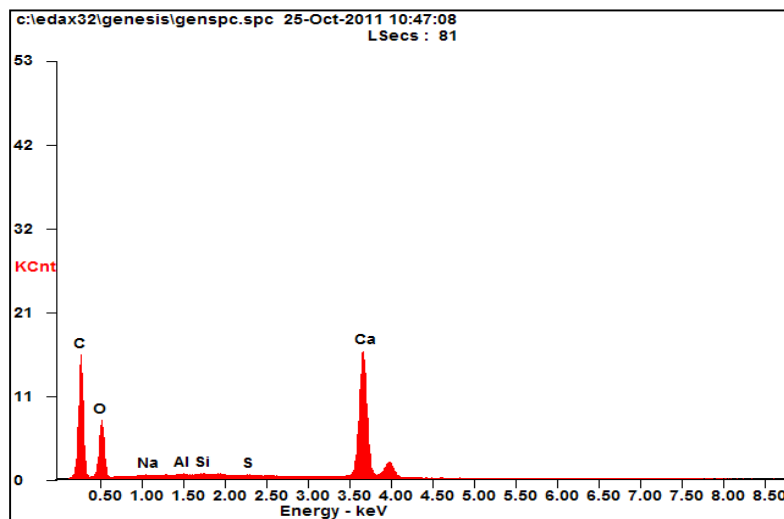
Le type de détecteur utilisé est un semi-conducteur (silicium dopé au lithium) [Strüder 1999] capable de mesurer l'énergie de chaque rayon X avec une bonne précision. Sa gamme de détection s'étend de 1 à 40 keV avec une résolution de 150 eV à 200 eV. Le détecteur fonctionne à très basse température; il est donc refroidi à l'azote liquide [Mermillod-Blondin 2003] (Fig5).



**Figure 5** Détecteur de rayons X à spectromètre de diffusion d'énergie.



La figure 6 représente un exemple de spectre EDX obtenu avec un spectromètre EDX. La mesure est réalisée sur un échantillon en poudre de carbonate de calcium.



**Figure 6** Spectre EDX obtenu sur un échantillon de carbonate de calcium.

#### IV. Diffraction de rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est l'une des techniques d'analyse les plus utilisées. Elle permet l'étude des solides cristallins et non cristallins. Grâce à cette technique de nombreuses informations peuvent être obtenues telles que les informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), microstructurales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et composition des échantillons (qualitatives et quantitatives).

##### IV.1. Principe de la méthode

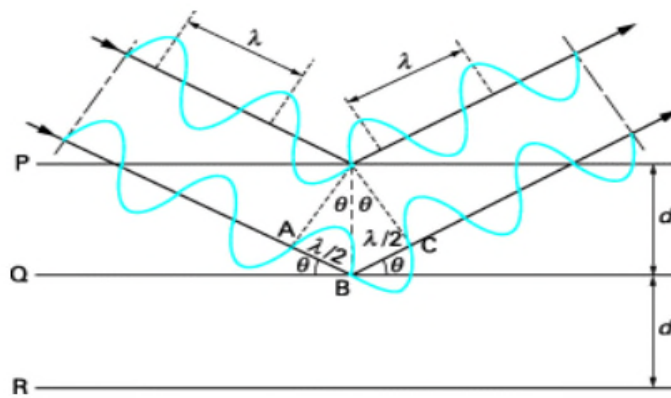
Pour une expérience de diffraction, une poudre est une substance solide divisée en très petites particules homogènes. Les paramètres importants sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent la poudre. Dans la suite, la poudre est considérée comme étant un très grand nombre de cristallites ayant des orientations aléatoires.

La condition de diffraction est que certaines cristallites soient orientées de manière que le faisceau incident de rayons X diffracte sur les plans réticulaires (hkl) avec un angle

d'incidence  $\theta$  satisfaisant l'équation de Bragg (équation 1), ce qui produit une réflexion de Bragg (Fig.7) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

- $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques (hkl) consécutifs,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X et  $n$  l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans (hkl) correspond un angle  $\theta_{hkl}$ .



**Figure 7** Principe de la loi de Bragg.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Par exemple, pour un système cubique de paramètre  $a$ , la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est égale à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Par conséquent, l'équation de Bragg (1) pour un système cubique s'écrit :

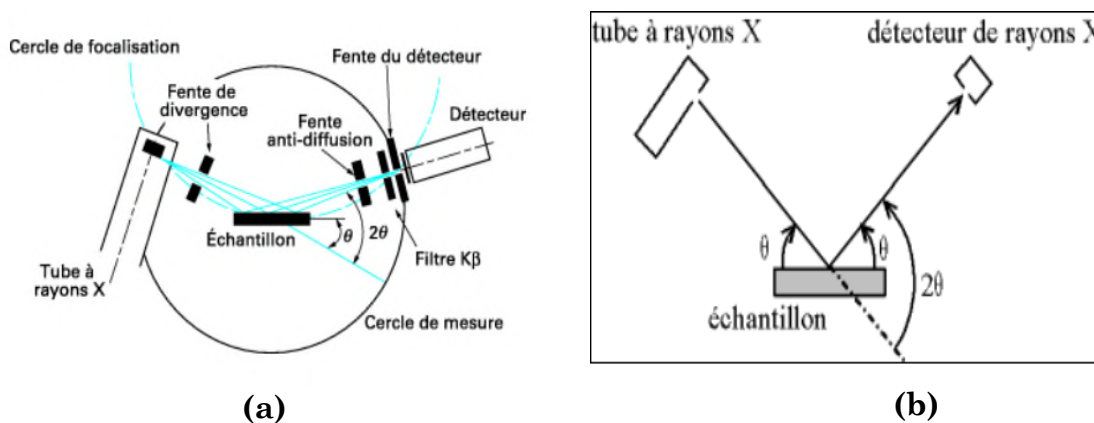
$$n\lambda = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta \quad (3)$$

D'un point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [Eberhart 1991]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. Ce dernier est l'un des appareils les

plus utilisés actuellement dans l'analyse structurale des poudres [Rousseau 2000]. L'avantage qu'il présente par rapport aux précédents ; c'est de permettre un enregistrement à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible. En plus, il permet aussi l'obtention des raies de diffraction très fines et d'intensités importantes.

## IV.2. Description du montage

Les constituants d'un diffractomètre conventionnel sont : un tube à rayons X, un goniomètre, un système de fentes, un détecteur [Rousseau 2000]. La figure ci-dessous (Fig.8) schématise un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano.



**Figure 8** Présentation d'un diffractomètre par poudre. (a) Montage d'un diffractomètre pour poudre; (b) Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

## IV.3. Conditions de diffraction

Les conditions idéales pour la diffraction nécessitent la satisfaction de l'équation (1) et la réalisation des conditions fondamentales suivantes :

- a) Un ordre tridimensionnel parfait existant dans la totalité du volume diffractant ;
- a) Des dimensions du cristal infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant en positions adjacentes ;
- b) Appareillage parfait, dépourvu d'aberrations ;

- c) Un faisceau de rayons X strictement monochromatique [Klug 1974]. En réalité, ces conditions ne sont jamais réunies.

#### IV.4. Intensité des raies de diffraction

L'intensité  $I_h$  pour une réflexion  $h$  s'exprime par une relation établie selon la théorie cinématique de la diffraction X. Dans le cas des cristaux ayant des imperfections de réseau, elle s'écrit suivant la relation 4 :

$$I_h = \left( \frac{I_0 \lambda^3 I_S}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_h}{V_C^2} L_p |F_h|^2 \quad (4)$$

Avec :

- $I_0$  intensité du faisceau incident ;
- $\lambda$  longueur d'onde de la radiation utilisée;
- $I_S$  hauteur de la fente du détecteur ;
- $R$  distance échantillon-détecteur ;
- $j_h$  multiplicité de la réflexion  $h$  ;
- $F_h$  est le facteur de structure de la réflexion  $h$  ;
- $V_C$  est le volume de la maille unitaire ;
- $L_p$  combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre ; dans le cas d'un faisceau monochromatique non polarisé, ce terme

est égal: 
$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_h}{\sin^2 \theta_h \cos \theta_h}$$

Si un monochromateur est employé, ce terme devient : 
$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta_M) \cos^2(2\theta_h)}{\sin^2 \theta_h \cos \theta_h}$$

où  $2\theta_M$  désigne l'angle de réflexion du monochromateur.

#### IV.5. L'origine des profils de raies de diffraction

Le résultat obtenu par un diffractomètre lors d'une analyse d'un échantillon en poudre est un spectre brut. Le traitement de ce dernier permet alors une analyse structurale de cet échantillon. Le principe du traitement repose essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, distance et angle de liaison, taille des particules, fractions massiques,...etc.).

Les conditions idéales citées dans la partie précédente ne sont jamais réalisable car on ne peut avoir un instrument dépourvu d'aberration et une poudre parfaite ne contenant pas de déformation de réseau ou de dislocations voir même des fautes d'empilement.

Pour cela, l'origine du profil des raies observées  $h(x)$  est la contribution de deux fonctions de profil différentes, l'une représente les imperfections structurales propres à l'échantillon notée  $f(x)$  et l'autre représente la fonction instrumentale notée  $g(x)$ .

L'opération mathématique qui relie ces trois fonctions de profils est un produit de convolution [Jones 1938] :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \oint_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad (5)$$

Où les variables  $x$  et  $y$  définissent la position angulaire de chaque point de profil et ont les mêmes dimensions que  $2\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle de Bragg.

Le paragraphe suivant permet de détailler l'origine des deux fonctions composantes de la fonction profil des raies  $h(x)$ .

##### a) L'origine de $g(x)$

Les aberrations instrumentales diffèrent suivant les sources instrumentales et d'une géométrie à une autre (géométrie de Bragg-Brentano chambre de Guinier,...etc.). La fonction instrumentale  $g(x)$  représente la résultante de plusieurs aberrations de type géométrique (divergence du faisceau, l'écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur de la fonte d'analyse, écart à la planéité de la source irradiée) et

physique comme la largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon [Alexander 1948 ; Alexander 1955].

Il est à noter que la fonction  $g(x)$  dépend de l'angle de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des raies de diffraction est généralement représentée par la relation de Cagliotti *et al.* exprimée suivant l'équation (6) [Cagliotti 1958] :

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (6)$$

Où U, V et W sont des constantes.

Par ailleurs, la fonction  $g(x)$  est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le solide étudié.

#### b) L'origine de $f(x)$

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

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

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (7)$$

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

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

On a la relation suivante:

$$\Delta(2\theta) = 4\epsilon \tan \theta \quad (8)$$

Où  $\epsilon$  représente la déformation relative.

On remarque à partir de l'équation (8), que la variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante par rapport au cas précédent (équation(7)). Cependant, il est possible d'avoir les deux effets, à savoir la taille et la distorsion dans un même échantillon.

La détermination de la morphologie anisotrope des particules peut nécessiter la mesure des tailles et des distorsions en utilisant des données de diffraction. Seulement, cette approche peut s'avérer difficile et diverses méthodes de complexités variables ont été proposées [Warren 1969 ; Klug 1974].

Après avoir vu, l'origine des profils de raies de diffraction, le paragraphe suivant permet de définir ses paramètres.

### c) Paramètres définissant un profil de raies

Un profil de raies de diffraction des rayons X peut être défini par les paramètres suivant : le paramètre de position, dispersion, l'aire et la forme.

Le centre de gravité de la réflexion est, aussi parfois employé. Il est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (9)$$

Ces mesures interviennent dans l'identification de solides, l'indexation d'un diagramme de poudre sert aussi à préciser la nature et la position des atomes ; ce qui va permettre d'accéder aux distances interatomiques et les angles de liaison. Cependant, une mesure précise des positions (angles de Bragg) exige une précision de réglage et un calibrage soigneux du diffractomètre afin de réduire les erreurs systématiques.

En revanche, il peut y avoir d'autres erreurs induites par l'échantillon lui-même telles que les défauts structuraux (fautes d'empilement), tout cela peut fausser les résultats. En vue de remédier à ces problèmes, des méthodes de modélisation ont été développées.

## IV.6. La modélisation d'un diagramme de diffraction par les poudres

### IV.6.1. La modélisation des raies de diffraction

Parmi les problèmes rencontrés dans la diffraction par les poudres, celui du chevauchement engendré par le recouvrement des pics de diffraction [Wagner 1966 ; Smith 1989]. On peut expliquer le chevauchement des pics de diffraction par le rapprochement des réflexions diffractées provoquant la superposition des pics et formant ainsi un profil continu vite inexploitable. Ceci explique aussi la restriction de cette technique à l'étude de composées relativement simples. Pour faire face à tout cela, il faut augmenter la résolution instrumentale (optimiser la fonction  $g(x)$ ).

Pour remédier aux problèmes constatés précédemment, on dénombre trois méthodes de modélisation dont l'usage dépend du but recherché.

#### A. Décomposition des diagrammes de poudre (Ajustement individuel de profil)

Afin d'extraire l'information des pics de diffraction, on peut utiliser différentes méthodes d'analyse, celle-ci consiste à ajuster une fonction analytique simple sur chacun des pics de diffraction du diagramme. Dans le but de faciliter l'analyse, il est d'usage courant de diviser aléatoirement le diagramme en sous domaines puis entamer l'analyse séparément. Grâce à des logiciels interactifs, on peut repérer les positions approximatives des pics de Bragg de manière visuelle sur un écran graphique, ensuite, on doit ajuster par la méthode des moindres carrés au maximum de vraisemblance en minimisant le résidu donné comme suit :

$$M = \sum_i \frac{1}{y_{ci}} (y_i - y_{ci})^2 \quad (10)$$

Malgré la simplicité de cette méthode d'analyse, elle s'avère difficile à mettre au point (avec exactitude), car il faut choisir convenablement la fonction profil (fonction mathématique décrivant chaque profil individuel). Les fonctions profils sont nombreuses, les plus simples sont la Lorentzienne et la Gaussienne [Snyder 1983 ; Suorti 1993], mais la plus utilisée est la fonction de Voigt [Langford 1992]. Le tableau 1 ci-dessous regroupe quelques unes de ses fonctions.



**Tableau 1** Les fonctions de profil les plus utilisées [Ouhenia 2008].

Fonction	Nom
$\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_K \pi^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{C_0 (2\theta_0 - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right)$	Gaussienne (G)
$\frac{2}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2}$	Lorentzienne (L)
$\eta L + (1 - \eta)G$	Pseudo-Voigt (PV)

Cette méthode peut être employée lorsqu'on a un échantillon dépourvu d'informations cristallographiques, mais celle-ci reste très limitée face au chevauchement des raies voisines.

Dans ce qui suit nous allons décrire une approche différente de la précédente avec une meilleure modélisation de profil des raies.

### B. L'affinement de profil avec contrainte de maille (whole pattern fitting)

Dans cette approche, le profil global de diffraction est analysé sans référence à un modèle structural (ensemble de positions atomiques) mais sous contraintes d'une maille élémentaire [Toraya 1986].

L'intensité observée  $y_i$  à chaque pas  $i$  du profil est modélisée par une intensité calculée :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{K=K_1}^{K_n} I_K \Omega_{iK} \quad (11)$$

- $y_{bi}$  est l'intensité mesurée du fond continue au pas de mesure  $i$  ;
- $\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_K)$  décrit la forme du  $k^{\text{ième}}$  pic à l'angle de Bragg  $2\theta_K$  ;

- $I_k$  est l'intensité intégrée du  $k^{\text{ième}}$  pic du diagramme contribuant au pas de mesure  $i$ .

On a vu précédemment que cette approche est mise sous contrainte de la maille élémentaire, i.e. la position des raies est liée à ces paramètres de maille, par contre leurs intensités ne sont pas fixées, car il n'y a pas de contrainte structurale (le contenu de la maille n'est pas précis), ce qui impose aux intensités d'être ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil des raies. Pour ce qui est de la dépendance angulaire et des largeurs des raies, elle est généralement décrite par la relation de Cagliotti (équation (6)) [Cagliotti 1958 ; Prince 1989 ; Cheary 1994].

Pawley [Pawley 1981] est le premier à avoir proposé cette méthode. Celle-ci, nous renseigne sur la maille cristalline mais pas sur son arrangement structural. Malgré cela elle permet l'extraction d'un bon nombre d'information sur le diagramme de diffraction de l'échantillon.

Dans cette approche, les réflexions qui peuvent apparaître dans le domaine angulaire étudié sont d'abord générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, ensuite les intensités intégrées correspondantes sont affinées par la méthode des moindres carrés parallèlement aux paramètres du réseau et de la fonction du profil de raie choisi.

### **C. La méthode de Rietveld (affinement de structure par ajustement de profil de diffraction)**

La méthode de Rietveld a été publiée dans le « Journal of Applied Crystallography » en 1969, intitulé "*A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*" [Rietveld 1967 ; Rietveld 1969]. Cette méthode a trouvé comme première application les diagrammes de diffraction obtenus en rayons monochromatiques puis étendue aux diagrammes des rayons X. Actuellement, elle est l'approche la plus efficace déployée dans les analyses des diagrammes de diffraction.

Le caractère essentiel de la méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité, son algorithme va ajuster toutes les variables affectant ce diagramme (le diagramme de diffraction expérimental), elles sont comme suit :

- 1) Caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution de diffractomètre et le profil instrumental) ;
- 2) Paramètres structuraux (paramètres de la maille, position atomique) ;
- 3) Paramètres microstructuraux (taille et déformation des cristallites).

On cherche par la technique des moindres carrés à minimiser la différence (M) appelée résidu entre les pics observés ( $y_i$ ) et calculés ( $y_{ci}$ ) (les phases sont à priori connues).

$$M = \sum_i \frac{1}{y_{ci}} (y_i - y_{ci})^2 \quad (12)$$

- $W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{\text{ième}}$  pas de mesure ( $\sigma_i$  est la variance associé à l'observable  $y_i$ ) lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à  $W_i = \frac{1}{y_i}$  alors que dans l'affinement par le maximum de vraisemblable, ils sont choisis égaux à  $W_i = \frac{1}{y_{ci}}$ , la seconde est préférable pour la plupart des applications où le diagramme présente un faible taux de comptage ;
- $y_i$  est l'intensité mesurée au  $i^{\text{ième}}$  pas ;
- $y_{ci}$  est l'intensité calculée au  $i^{\text{ième}}$  pas.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{\text{Phases}} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\Phi K} L_{P\Phi K} O_{\Phi K} M |F_{\Phi K}|^2 \Omega_{j\Phi K} \quad (13)$$

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

- ❖  $j_K$  est le facteur de multiplicité de la raie ;
- ❖  $L_{PK}$  est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X) ;
- ❖  $O_K$  est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle ;
- ❖  $M$  est une fonction empirique de la correction de la micro-absorption ;
- ❖  $|F_K|$  est le module du facteur de structure ;
- ❖  $\Omega_{iK}$  décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

Dans l'équation (13), la première sommation porte sur toutes les phases présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions  $K_i$  qui contribuent au  $i^{i\text{ème}}$  pas. Comme les extrémités de la fonction de forme PSF (Profile Shape Function) décroissent souvent rapidement, le calcul de la contribution d'une réflexion donnée  $K$  à l'angle  $2\theta_i$  n'est pas nécessaire que dans un domaine angulaire limité de part et d'autre du centre du pic. Pour le pic gaussien, ce domaine est typiquement de l'ordre de 1.5 fois la largeur à mi-hauteur du pic; il est toutefois nécessaire d'accroître cette valeur (parfois jusqu'à environ 30 fois la largeur à mi-hauteur), pour des profils contenant une Lorentzienne plus importante.

#### IV.7. Le code utilisé dans la méthode de Rietveld

Le programme original fut publié en 1969 [Rietveld 1969], mais fut ignoré par les cristallographes. En 1973, le scientifique Hewat s'y intéresse et lui-même et lui apporte des améliorations [Hewat 1973].

Les premières applications de la méthode de Rietveld à l'analyse des données de diffraction des rayons X n'ont été rapportées que vers la fin des années 70 par [Malmros 1977 ; Khattak1977]. Depuis, de nombreux programmes ont vu le jour. Par exemple, le programme de Pawley [Pawley 1981] qui permet de réaliser un affinement en utilisant un système compliqué de contraintes. Néanmoins et avec le progrès des technologies, divers programmes ont vu le jour même en plusieurs versions comme celui de Wiles et Young 1981, mais le plus en vogue est le FULLPROF [Rodriguez-Carvajals 1990] car il permet de

faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et peut même traiter plusieurs phases simultanément.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un logiciel gratuit libre d'accès très performant permettant l'analyse des diagrammes multi-phases des données de diffraction X ou de diffraction des neutrons mis au point par Lutterotti [Lutterotti 1999]. C'est le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

## IV.8. La modélisation des paramètres

### IV.8.1. La modélisation du fond continu

On peut modéliser le fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas suivant l'un des procédés suivants [Richardson 1993] :

- 1) par une table de valeur donnée par l'utilisateur ;
- 2) par extrapolation linéaire entre des points sélectionnés des diagrammes ;
- 3) par une fonction analytique spécifiée du fond continu.

Mais dans le cas où il y a absence d'un modèle de fonction, on utilise celui du modèle correspondant à un polynôme d'ordre cinq, dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleure modélisation, par exemple des bosses dûs aux phases amorphes, le polynôme est comme suit :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[ \left( \frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right) \right]^m \quad (14)$$

Où  $Bkpos$  est l'origine spécifiée dans le fichier de données.

### IV.8.2. Le facteur de la structure

Le facteur de structure est donné par :

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (15)$$

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

$$M_j = 8\pi^2 \overline{U_s^2} \sin^2 \theta / \lambda \quad (16)$$

- $U_s^2$  est le déplacement moyen de l'atome  $j$  parallèlement au vecteur de diffraction ;
- $N_j$  est le taux d'occupation de site.

#### IV.8.3. La correction du déplacement systématique des pics

Lors d'une analyse de poudre faite par un diffractomètre, les diagrammes de diffraction obtenus peuvent être affectés par des erreurs systématiques causés soit par l'échantillon, le diffractomètre lui-même ou un dérèglement des diffractomètres [Wilson 1963]. Ces derniers peuvent engendrer des erreurs systématiques de type aberration conduisant aux déplacements des pics de diffraction. Pour remédier à ces problèmes, les programmes de Rietveld donnent la possibilité d'affiner les erreurs de positions des raies correspondant aux variations suivantes (les erreurs présentant l'une des deux formes) :

$$\Delta(2\theta) = A \cos \theta \quad (17)$$

$$\Delta(2\theta) = A \sin \theta \quad (18)$$

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes restreint aux erreurs systématiques d'une géométrie Bragg-Brentano. Les deux erreurs les plus importantes rencontrées lorsqu'on utilise des diffractomètres de poudre ( $\theta, 2\theta$ ) de ce type sont le décentrement et la transparence de l'échantillon.

- Pour le décentrement de l'échantillon Matulis et *al.* l'expriment par la relation suivante :

$$\Delta 2\theta = -2sR^{-1} \cos \theta \quad (19)$$

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

Le signe négatif dans l'équation indique qu'un déplacement au-dessous du cercle de focalisation déplace les raies de diffraction vers les bas angles. Le paramètre affiné dans la méthode de Rietveld est  $(2sR^{-1})$  avec R est le rayon du goniomètre.

#### ➤ **Transparence de l'échantillon**

La correction de la transparence est donnée par la relation [Alexander 1948] :

$$\Delta 2\theta = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (\Delta(2\theta) \text{ en radians}) \quad (20)$$

- $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon.

Cette relation n'est valable que dans le cas d'échantillons minces.

#### ➤ **La planéité de l'échantillon**

Dans le cas de la géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre. Généralement, elle est plane et tangente à ce cercle. De ce fait résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité, il est donné par l'équation suivante :

$$\Delta(2\theta) = (\alpha^2 / 6)^{-1} \cot g\theta \quad (21)$$

- $\alpha$  désigne la divergence du faisceau incident.

#### **IV.8.4. La correction de Lorentz polarisation**

La correction de Lorentz polarisation est donnée par [Ouhes 1984] :

$$L_p = \frac{[1 + CTHM \cos(2\theta)^2]}{2(\sin \theta)^2 \cos \theta} \quad (22)$$

- $CTHM = \cos(2\theta_m)^2$ . Par exemple dans le cas d'un monochromateur de graphite plan et pour  $K_{\alpha 1}$  nous avons  $CTHM=0.7998$ .

#### IV.8.5. Modélisation de la microstructure

On explique la présence des deux termes  $tg\theta$  et  $\cos\theta$  dans les expressions donnant la largeur des composantes Gaussienne et Lorentzienne d'un profil pseudo-Voigtien par les déformations et la taille des cristallites présentes dans l'échantillon.

Pour le cas des déformations, elles peuvent se manifester sous la forme de micro-distorsion affectant deux des termes du profil et possèdent deux composantes, comme suit :

$$\varepsilon_G(en\%) = \left(\frac{\pi}{1.8}\right)[U - U_0]^{1/2} \quad (23)$$

$$\varepsilon_L(en\%) = \left(\frac{\pi}{1.8}\right)[X - X_0] \quad (24)$$

- $U_0$  et  $X_0$  dénotent les contributions instrumentales à la largeur des raies.

Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi.

Par contre, pour la taille des cristallites, elle peut s'obtenir à partir du second terme d'élargissement Lorentzien :

$$T_L = 180K\lambda / \pi Y \quad (25)$$

Ou par le dernier terme de la composante Gaussienne :

$$T_G = 180K\lambda / \pi P \quad (26)$$

- $k$  désigne la constante de Scherrer.



Généralement, on considère que les distorsions donnent un élargissement Gaussien alors que les effets de taille des cristallites conduisent à un élargissement Lorentzien [Delhez 1993 ; Langford 1993 ; Lutterotti 1994].

#### IV.9. Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

La validation d'un affinement est plus délicate que celle d'un affinement de structure de monocristaux basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Afin d'évaluer la qualité de l'affinement (connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé) de nombreux facteurs ont été insérés [Hill 1987], les plus utilisés sont :

$$\text{R-pattern} \quad R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (27)$$

$$\text{R-weighted pattern} \quad R_{wp} = \left[ \frac{M}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (28)$$

La valeur  $R_{wp}$  est dominée par la fonction de profil, elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil.

Par contre, pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus sur les monocristaux, il est habituel de calculer le facteur de Bragg qui constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement (paramètres structuraux).

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{calc}|}{\sum_K I_K} \quad (29)$$

$$\text{Ou} \quad I_K = \sum_i I_K^{calc} \Omega_{iK} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (30)$$

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

$$R_F = \frac{\sum_K |(I_K)^{1/2} - (I_K^{calc})^{1/2}|}{\sum_K (I_K)^{1/2}} \quad (31)$$

Les facteurs  $R_{Bragg}$  et  $R_F$  sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expressions ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

On peut citer d'autres facteurs utilisés comme :

$$R_e = Rwp / \sqrt{\chi^2} = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (32)$$

$$\chi^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad (33)$$

Où N, P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le "Goodness-of-Fit"  $\chi^2$  devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

Après avoir fait part de l'ensemble des facteurs de reliabilités permettant de juger de la qualité de l'affinement de notre diagramme, il serait judicieux de connaître sa composition en phase (proportion des phases contenant dans l'échantillon). Quelle est la méthode qui permet cette étude ?

Elle est basée sur le fait que l'intensité diffractée par une phase cristalline est proportionnelle à la quantité de matière irradiée.

#### IV.10. Analyse quantitative de phases par la méthode de Rietveld

Il a été vu précédemment que l'intensité calculée pour chaque pas de mesure, peut être exprimée par l'équation (12) et dans le cadre de notre étude, le facteur d'échelle correspondant à une géométrie Bragg-Brentano est donné par l'expression suivante :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} \left( \frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C' \rho'}{\mu'} \left( \frac{V}{\rho V_c^2} \right)_j \quad (34)$$

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

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

$$S_j \propto \frac{m_j}{(Z M V_c)_j} \quad (35)$$

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

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

$$W_j = \frac{S_j (Z_j M_j V_{c_j})}{\sum_{i=1}^N S_j (Z_i M_i V_c)} \quad (36)$$

- ❖  $S_j$  est le facteur d'échelle de la phase j ;
- ❖  $Z_j$  le nombre d'unités formulaires par maille unitaire pour la phase j ;
- ❖  $M_j$  la masse de l'unité formulaire ;

- ❖  $V_{c_j}$  le volume de la maille de la phase j.

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

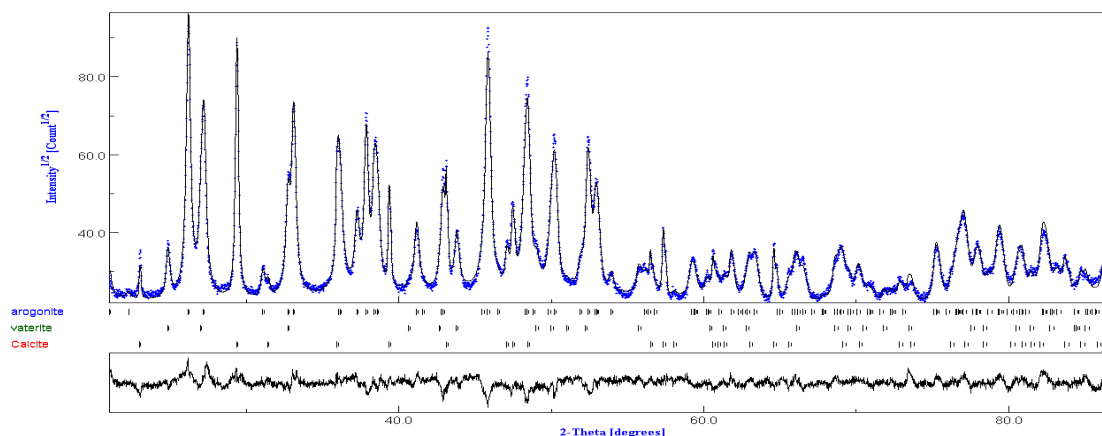
Si l'affinement de profil est une méthode d'analyse quantitative plus pratique et en principe plus précise que la méthode usuelle utilisant une seule réflexion, il ne faut pas oublier qu'elle ne supprime pas nombre d'erreurs systématiques qui peuvent venir entraver la précision des mesures. En particulier, la différence entre les coefficients d'absorption des différents composants d'une poudre doit être soigneusement prise en considération pour effectuer une correction de micro-absorption.

➤ **Exemple d'application de la méthode Rietveld (analyse quantitative)**

L'analyse DRX de nos échantillons a été réalisée à l'aide du diffractomètre X Pert Pro Panalytical opérant en géométrie Bragg-Brentano. Ce dernier a permis l'acquisition de spectres bruts qui par la suite sont exploitées selon l'application envisagée. Dans notre étude, nous avons déployé l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld [Rietveld 1967 ; Rietveld 1969] implémentée dans le programme MAUD [Lutterotti 1999].

La figure 9 présente un exemple d'analyse quantitative réalisée par la méthode de Rietveld pour l'échantillon 0.5T45E0.1. Le tableau 2 résume l'essentiel de ces résultats.

L'analyse quantitative de cet échantillon (figure 9 et tableau 2) donne des proportions volumiques de 14.7% pour la calcite, 9.7% pour la vaterite et 75.5% pour l'aragonite ; par rapport à ces conditions de synthèse (une concentration de 0.5M de  $\text{CaCO}_3$  à  $T=45^\circ\text{C}$  en présence d'additif organique EDTA). L'aragonite représente la phase prépondérante. Par ailleurs, la qualité de l'affinement est donnée par les deux facteurs de reliabilité pondéré :  $R_{wp}$  et  $R_p$  dont les valeurs sont respectivement faibles (0.0705 et 0.0574) démontrant un bon résultat d'affinement.



**Figure 9** Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon de concentration 0.5M obtenu à 45°C avec ajout d'EDTA.

**Tableau 2** Résultats correspondant à l'analyse quantitative de l'échantillon 0.5T45E0.1 par la méthode d'affinement de Rietveld.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Quantité de phase	Taille des Cristallites (Å)	Rwp (%) Rp (%)
Calcite	4.9909 (1)		17.063 (1)	0.147 (1)	1844 (40)	7.05
Aragonite	4.9619 (1)	7.9666 (2)	5.7470 (2)	0.755 (3)	493 (2)	
Vatérite	4.1296 (3)		8.469 (1)	0.097 (1)	428 (13)	5.74

## V. Conclusion

Le chapitre ci-dessus élucide les principes des techniques d'analyses nécessaires à notre étude. La séparation et l'identification des phases allotropiques du carbonate de calcium est rendu possible par l'analyse des spectres DRX, par contre, l'imagerie MEB, nous permettra de visualiser les différentes morphologies cristallines de nos poudres. En revanche, l'analyse quantitative basée sur la méthode de Reitveld, nous donnera les proportions et la taille moyenne des cristallites des différents polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ .

## VI. Bibliographie

**Alexander L.E., (1948)** Geometrical factors affecting the contours of X-Ray spectrometer maxima. I. factors causing asymmetry, J. Appl. Phys., 19, 1068.

**Alexander L.E., (1955)** The synthesis of X-Ray spectrometer line profiles with application to crystallite size measurements, *J. Appl. Phys.*, 25, 155.

**Caglioti G., Paoletti A., Ricci, F. P., (1958)** Choice of collimator for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.*, 3, 223.

**Charlot F., Crisci A., Maniguet L., Robaut F., Roussel-Dherbey F., (2007)** Le point sur la microanalyse X ; *Technologie Appliquée Spectra Analyse* N° 256 22-43 Juin – Juillet.

**Cheary R.W., Cline J.P. (1994)** An analysis of the effect of different instrumental conditions on the shapes of x-ray powder line profiles. *Advances in X-ray analysis.*, 3 8, 75.

**Delhez R., Keijser T.H., Langford J.I., Louër D., Mittemeijer E.J., Sonneveld E.J., (1993)** Crystal imperfection and peak shape in the Rietveld method, *The Rietveld Method* (R.A.Young, Ed.), Chap. 8, 132.

**Eberhart J.P., (1991)** *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley and Sons.

**Eberhart J.P., (1997)** *analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, Paris.

**Errais E., (2011)** Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse doctorat à l'université De Strasbourg.

**Faerber J., (2004)** *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, Institut de Physique et Chimie Des Matériaux Strasbourg IPCMS.

**Grillon F., (2006)** Les détecteurs utilisés dans le microscope électronique a balayage, cet ouvrage, Ecole d'été GNMEBA, Grenoble.

**Hewat A. W., (1973)** Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures. *J. Phys. C: Solid State Phys*, 6, 2559.

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

**Holloner S., (2009)** Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objet en fer du patrimoine culturel Thèse de Doctorat à l'Université Henri-Poincaré Nancy I.

**Jones F.W., (1938)** The measurement of particle size by the X-ray method, *Proc Roy Soc.*, 166A, 16.

- Khattak G.P., Cox D.E., (1977)** Profile analysis of x-ray powder diffractometer data: structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ . *Journal of Applied Crystallography.*, 10, 405.
- Klug H.P., Alexander L.E., (1974)** X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2<sup>nd</sup> Ed (New York: Wiley).
- Langford J. I. (1992)** Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II, Nist special publ, 846, 110.
- Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.R. (1999)** MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa., 1599.
- Lynch J, (2001)** Analyse Physico-chimique des Catalyseurs Industriels, Ed. Technip, Paris.
- Malmros G., Thomas J.O., (1977)** Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *Journal of Applied Crystallography.*, 10, 7.
- Mermillod-Blondin R., (2003)** Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images application a la caractérisation minéralogique de résidus miniers. Rapport technique dans le cadre du cours Séminaire des Géo-matériaux.
- Moseley H.G.J., (1913)** The high frequency spectra of the elements, *Phil. Mag.*, 26, 1024.
- Ouhenia S., (2008)** Simulation de diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes  $\text{CaCO}_3$ , Thèse doctorat à l'Université A/ Mira de Bejaia (Algérie) et à l'Université de Caen Basse-Normandie (France).
- Ouhes R., (1984)** Eléments de radiocristallographie, Ed. OPU, Alger.
- Paqueton H., Ruste J., (2006)** Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur*, P 865v2.
- Pawley G.S. (1981)** Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.*, 14,357.
- Philibert J., (1968)** La microscopie électronique a balayage et ses applications métallurgiques. *Revue De Physique Appliquée* Tome 3, Décembre, Page 325.
- Reimer L., (1985)** Scanning electron microscopy, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag.
- Richardson J.W., (1993)** Background modelling in Rietveld analysis. In *The Rietveld Method*. Young R.A. (Ed.), IUCr/Oxford University Press, 102.

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

**Rietveld H.M., (1969)** A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst., 2, 65.

**Rodriguez-Carvajals J., (1990)** Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting Ed .J. Galy., Toulouse., France p 127.

**Rousseau J.J., Gibaud A., (2000)** Cristallographie géométrique et radiocristallographie, 3<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris.

**Roussel-Dherbey F., (2006)** Les canons à électrons en microscopie électronique à balayage, cet ouvrage Ecole d'été GNMEBA, Grenoble.

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

**Smith D.K., (1989)** Computer-analysis of diffraction data. Reviews in Mineralogy., 20, 183.

**Snyder R.L., (1983)** In advance in materials characterisation II, Ed. Plenum Press, 449.

**Strüder L., Meidinger N., Stötter D., Kemmer J., Lechner P., Leutenegger P., Soltau H., Eggert F., Rohde M., Schüle T., (1999)** High Resolution X-Ray Spectroscopy Close To Room Temperature, Microscopy And Microanalysis, 4 , 622.

**Suorti P., (1993)** Rietveld Method, R. A. Young, Oxford University Press.

**Taylor J.C., Miller S.A., Bibby D.M. (1985)** A study of decomposition methods for refinement of H<sup>+</sup>-ZSM<sub>5</sub> zeolite with powder diffraction data. Zeitschrift für Kristallographie 176(3-4) 183.

**Toraya H., (1986)** Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: application to x-ray powder diffraction data. Journal of Applied Crystallography., 19, 440.

**Vu Thien B., (2004)** Les sources d'électrons, Conférence, Réunion GN-MEBA des 2 et 3 décembre, Paris.

**Wagner C.N.J., (1966)** Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction, Edited by J. B. Cohen & J. E. Hiluad. New York: Gordon and Breach, 219-268.

**Warren B.E., (1969)** X-ray diffraction, Warren (Ed.), Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

**Wilson A. J. C., (1963)** Mathematical theory of X-ray powder diffraction, Philips Technical Library: Eindhoven.



## ***Chapitre III : Résultats et Discussion***

## I. Introduction

La présence d'additifs organiques dans les biominéraux produits par les espèces vivantes leur confère des propriétés remarquables. Ces molécules organiques jouent un rôle prépondérant dans le contrôle de la nucléation et de la croissance des cristallites minérales fabriquées par ses êtres vivants [Falini 1996 ; DeOliveira 1997]. Ce procédé inspiré de la biominéralisation a été exploité dans l'élaboration de matériaux biomimétiques possédant des structures complexes et des morphologies peu communes [Mann 1993 ; Colfen 2000].

Au cours des dernières décennies, le carbonate de calcium a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, en raison de ses différentes structures cristallines, qui donne lieu à trois polymorphes [Stumm 1996] (calcite, vaterite et aragonite). Il a été montré que l'ajout de molécules organiques, au cours de la synthèse, donne lieu à des résultats intéressants, tels que le contrôle de la croissance de ces cristallites et l'inhibition de certains polymorphes [Kitano 1965 ; Wada 1999]. En effet, Westin *et al.* ont rapporté que la présence de l'acide citrique (CIT) favorise la formation de la calcite tout en empêchant la formation d'autres polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  [Westin 2003]. Par ailleurs, Wada *et al.* ont attribué le phénomène d'inhibition de la croissance du  $\text{CaCO}_3$ , par des acides carboxyliques, à un effet d'adsorption [Wada 2001].

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

morphologie des particules du  $\text{CaCO}_3$  (calcite sous forme de noyau de pomme à  $T=30^\circ\text{C}$  et  $[\text{EDTA}]=1\text{g/l}$ ) sans y préciser le mécanisme responsable d'un tel phénomène [Altay 2007].

Dans ce chapitre, nous allons présenter et décrire nos résultats relatifs à l'étude de l'influence de l'acide éthylènediaminetétraacétique l'EDTA sur la croissance et la morphologie des différents polymorphes du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), à savoir : la calcite, l'aragonite et la vaterite. Le carbonate de calcium a été élaboré par précipitation dans un mélange de solutions aqueuses. L'influence de l'EDTA sur la fraction volumique, la taille moyenne des cristallites et la morphologie des cristaux des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  sont étudiés en fonction des conditions de synthèse. Ces derniers sont : la concentration des réactifs, qui varie entre 0.1M et 1M, et la température, qui varie entre  $25^\circ\text{C}$  et  $85^\circ\text{C}$ .

## II. Procédure expérimentale

Dans ce qui suit nous allons décrire les procédures expérimentales qui ont été adoptées dans notre présente étude. A cet effet, nous allons décrire la méthode d'élaboration de nos échantillons de  $\text{CaCO}_3$  ainsi que les différentes techniques utilisées de caractérisation physiques.

### II.1. Elaboration des échantillons

Nombreuses sont les méthodes de synthèse du carbonate de calcium. Parmi celles-ci on compte la méthode de la précipitation, dite aussi de chimie douce. Il existe deux façons de procéder dont la différence réside dans les produits chimiques utilisés et la manière d'élaboration.

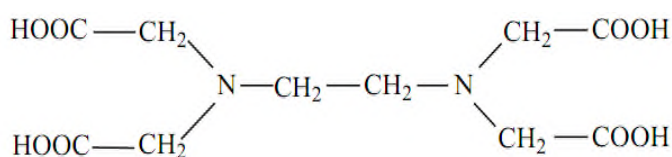
Le premier procédé consiste en la préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Cette dernière est sujette à une carbonatation avec des bulles de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , ce qui conduit à un précipité de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) [Yamada 1986; Xiang 2002 ; Wen 2003 ; Xiang 2004]. Ce processus peut être illustré à travers les réactions suivantes :



Le deuxième procédé consiste en un simple mélange de deux solutions aqueuses de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) ou de nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) [Wray 1957 ; Sinha 2002]. Ceci conduit à la formation d'un précipité de  $\text{CaCO}_3$ , comme décrit par les réactions suivantes :



Dans le présent travail, on a utilisé le dernier procédé de synthèse comme décrit ci-dessus. Ainsi, nos cristallites de carbonate de calcium ont été synthétisées par précipitation à partir de solutions aqueuses de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (produit de la société Biochem Chemopharma), dont la masse molaire est de 105.99 g/mol, et de chlorure de calcium dihydraté ( $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ ), dont la masse moléculaire est égale à 147.02 g/mol (produit de la société MERCK). Cette procédure a été réalisée en l'absence ou en présence de l'additif organique que constitue l'acide éthylène diamine tétra-acétique EDTA (tous les produits utilisés sont de pureté supérieure à 99%).



**Figure 1** Représentation de la molécule EDTA.

La synthèse du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) a été effectuée à différentes concentrations des réactifs (0.1M, 0.5M et 1M). Pour ce faire, nous avons suivi les étapes suivantes: au début, les masses correspondantes aux concentrations des réactifs de synthèse, à savoir la masse de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et celle du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ont été pesées. Ensuite, chacune d'entre elles a été dissoute dans 50 ml d'eau distillée. Les deux solutions obtenus ont été mélangées pendant 10min à l'aide d'un agitateur

fixe, à l'intérieur d'un bain marie. Celui-ci est équipé d'un thermostat, ce qui nous a permis de maintenir la solution à température de synthèse voulue, à savoir 25°C, 45°C, 65°C et 85°C. Dans la solution finale, il y a formation d'un précipité de  $\text{CaCO}_3$ . Ce dernier a été filtré à travers un papier filtre, muni d'une pompe à vide lavé à l'acétone et à la fin avec de l'eau distillée. Les particules du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ont été séchées pendant 1 heure à la température de 89°C. Deux types de poudres ont été synthétisées : sans et avec la présence de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA). Ce dernier a été ajouté en faibles quantités de l'ordre de 0.1g/L. Une fois les échantillons synthétisés, on procède à leurs caractérisations.

## II.2. Méthodes de caractérisation

Les poudres obtenues de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Cette technique nous a permis d'identifier les phases cristallines existantes (polymorphes), leurs proportions ainsi que la taille moyenne des cristallites.

L'acquisition des spectres de diffraction relatifs aux poudres de  $\text{CaCO}_3$  a été réalisée à température ambiante. Pour cela, on a utilisé un diffractomètre de marque X Pert Pro Panalytical, équipé d'un détecteur X-celarator, opérant en géométrie de type Bragg-Brentano (Fig.2), dont la longueur d'onde  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$ ). Le pas en  $2\theta$  adopté est de  $0.017^\circ$  associé à un temps de comptage d'environ 200 secondes par pas.



**Figure 2** Diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano de marque X Pert Pro Panalytical.

A partir des spectres de rayons X, l'analyse quantitative a été effectuée en utilisant la méthode de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969] implémentée dans le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [Lutterotti 1999].

La visualisation de la morphologie des cristallites de  $\text{CaCO}_3$  a été effectuée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), qui est une technique d'imagerie non destructrice. Le principe de cette technique est basé sur un balayage de l'échantillon par une sonde électronique puis les informations provenant de l'interaction rayonnement-matière (les électrons secondaires) sont collectés par un détecteur. L'image est obtenue après un balayage complet sur un écran. Cette dernière nous renseigne uniquement sur la morphologie de notre échantillon. Dans le cadre de notre étude, nous avons procédé sans métallisation, avec un microscope électronique à balayage de la marque FEI Quanta 200 (Fig.3) dont la résolution est de 20 nm entre deux grains d'or mais, ce dernier n'atteint que 500nm. Nous avons travaillé aussi avec une tension de 8 à 15 KV. Les différents résultats obtenus sont présentés et discutés.



**Figure 3** Microscope électronique à balayage MEB de la marque FEI Quanta 200.

### III. Résultats et discussion

Selon de nombreuses études, la variation des paramètres de synthèses du  $\text{CaCO}_3$  tels que la température [Wray 1957 ; Cheng 2009], le pH [Gómez-Morales 1996 ; Han 2006], la concentration des réactifs [Brooks 1950 ; Lei 2006b] et la présence ou l'absence d'additifs [Chen 1997 ; Tai 1998 ; Westin 2003], la concentration de l'additif [Westin 2003 ; Westin 2005b ; Altay 2007] joue un rôle sur la prépondérance des polymorphes et affecte leurs morphologies.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus ont confirmé que le  $\text{CaCO}_3$  synthétisé est constitué des trois polymorphes : la calcite, la vaterite et l'aragonite. Les proportions de ces polymorphes ainsi que la taille des cristallites dépendent des conditions de synthèse (concentration des réactants, la température) et de la présence ou de l'absence d'additif organique. Dans ce qui suit, nous allons discuter l'influence d'EDTA sur les proportions des polymorphes, ainsi que la taille de leurs cristallites. Pour cela, nous avons jugé bon de représenter nos résultats sous la forme d'histogrammes. Cette présentation permet de mettre en évidence l'influence de l'additif organique EDTA sur les polymorphes du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### III.1. Proportions des polymorphes

Dans ce qui suit nous allons étudier l'effet de la température ainsi que la concentration des réactifs sur les quantités des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  dans les poudres synthétisées. A chaque fois nous allons considérer le cas de la présence ou de l'absence de l'aditif organique EDTA.

Nous allons commencer par l'étude de l'effet de la concentration des réactifs sur les polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  en l'absence ou la présence d'EDTA. Pour cela, nous devons maintenir la température constante et faire varier la concentration des réactifs.

##### III.1.1. Influence de la concentration des réactifs

On observe que l'augmentation des concentrations des réactifs à  $25^\circ\text{C}$ , conduit à l'accroissement de la quantité de la vaterite au détriment de celle de la calcite. Ceci est vrai en

l'absence ou en présence de d'additif organique EDTA (Fig.4.a, 4.b, 4.c). En effet, par exemple, à une concentration de 0.5M, la quantité de la vaterite est 37 fois supérieure à celle de la calcite (2.6% de calcite contre 97.3% de vaterite (voir annexe (Tab.1)) (Fig.4.b), même après l'ajout d'EDTA, la vaterite reste le polymorphe prédominant.

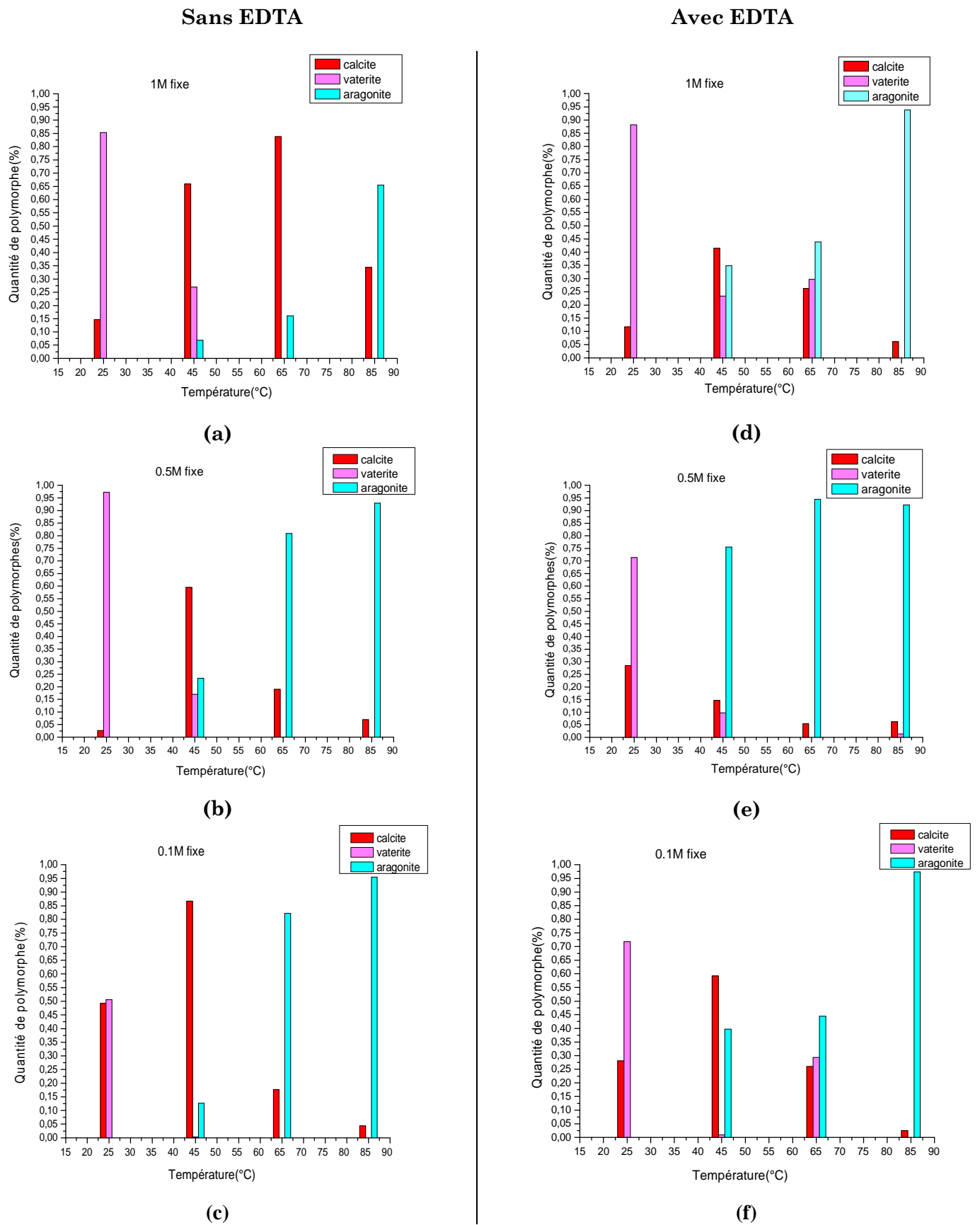
On enregistre l'apparition d'un troisième polymorphe, en l'occurrence l'aragonite, à partir de  $T=45^{\circ}\text{C}$  et cela pour toute les concentrations des réactifs (Fig.4.a, 4.b, 4.c). Ceci est vrai en l'absence ou en présence de d'additif organique EDTA. A cette même température, l'augmentation de la concentration des réactifs entraîne une diminution simultanée des quantités de la calcite et de l'aragonite accompagnée d'une augmentation de celle de la vaterite. En l'absence de l'EDTA (Fig.4), la calcite représente le polymorphe le plus prépondérant.

On constate aussi un accroissement de la quantité de l'aragonite au détriment d'une importante baisse de celle de la calcite en présence d'additif organique EDTA par rapport à sans absence. En effet, à la concentration 0.5M des réactifs, la quantité de calcite est de 59.5% sans EDTA contre 14.7% avec EDTA voir une baisse de 4 fois en présence de l'additif organique EDTA (Fig.4.b, 4.e). Par ailleurs, à la même concentration (0.5M) des réactifs et en présence d'EDTA, un déséquilibre des quantités de polymorphes (Fig.4.e) a été enregistré, la calcite ne figure plus le polymorphe prédominant et c'est l'aragonite qui l'est avec une quantité 5 fois supérieure à ce dernier (14.7% de la calcite contre 75.5% d'aragonite (voir annexe(Tab.2)) (Fig.4.b). Toutefois, l'augmentation de la concentration des réactifs engendre une diminution de la quantité de la calcite et de celle de l'aragonite contre une augmentation de celle de la vaterite (Fig.4.d, 4.e, 4.f).

A  $T=65^{\circ}\text{C}$ , et pour toutes les concentrations considérées, on remarque la disparition de la vaterite (Fig.4.a, 4.b, 4.c). Par contre, en présence d'EDTA, on constate sa réapparition aux deux concentrations 1M et 0.1M des réactifs. De ce fait, on enregistre une légère supériorité de la quantité de la vaterite à celle de la calcite (Fig.4.d, 4.f). Par exemple, on a 29.7% de la quantité de la vaterite contre 26.3% de celle de la calcite (voir annexe (Tab.3)) (Fig.4.d). L'aragonite est le polymorphe dominant dans toutes les concentrations des réactifs en l'absence ou en présence de l'additif organique EDTA à l'exception de la concentration 1M des réactifs et celle-ci en absence d'EDTA. La tendance ici est à l'accroissement de la quantité de l'aragonite en dépit d'une baisse des deux autres polymorphes (calcite, vaterite) (Fig.4.d, 4.e, 4.f).



A  $T=85^{\circ}\text{C}$  et sans EDTA, on observe que l'élévation de la concentration des réactifs engendre une augmentation de la quantité de calcite parallèlement à une diminution de celle de l'aragonite (Fig.4.a, 4.b, 4.c). On note aussi à ces mêmes conditions la disparition de la vaterite. En revanche, l'ajout de l'additif organique EDTA entraîne un accroissement de la quantité d'aragonite suivi d'une importante réduction de la calcite. L'effet marquant de cette induction, est de faire resurgir la vaterite à la concentration 0.5M des réactifs, alors qu'elle n'existait pas à son absence (Fig.4.d, 4.e, 4.f).



**Figure 4** Quantité des polymorphes en fonction de la température à différentes concentrations des réactifs sans et avec EDTA.

**Sans EDTA** (a) 1M (b) 0.5M (c) 0.1M

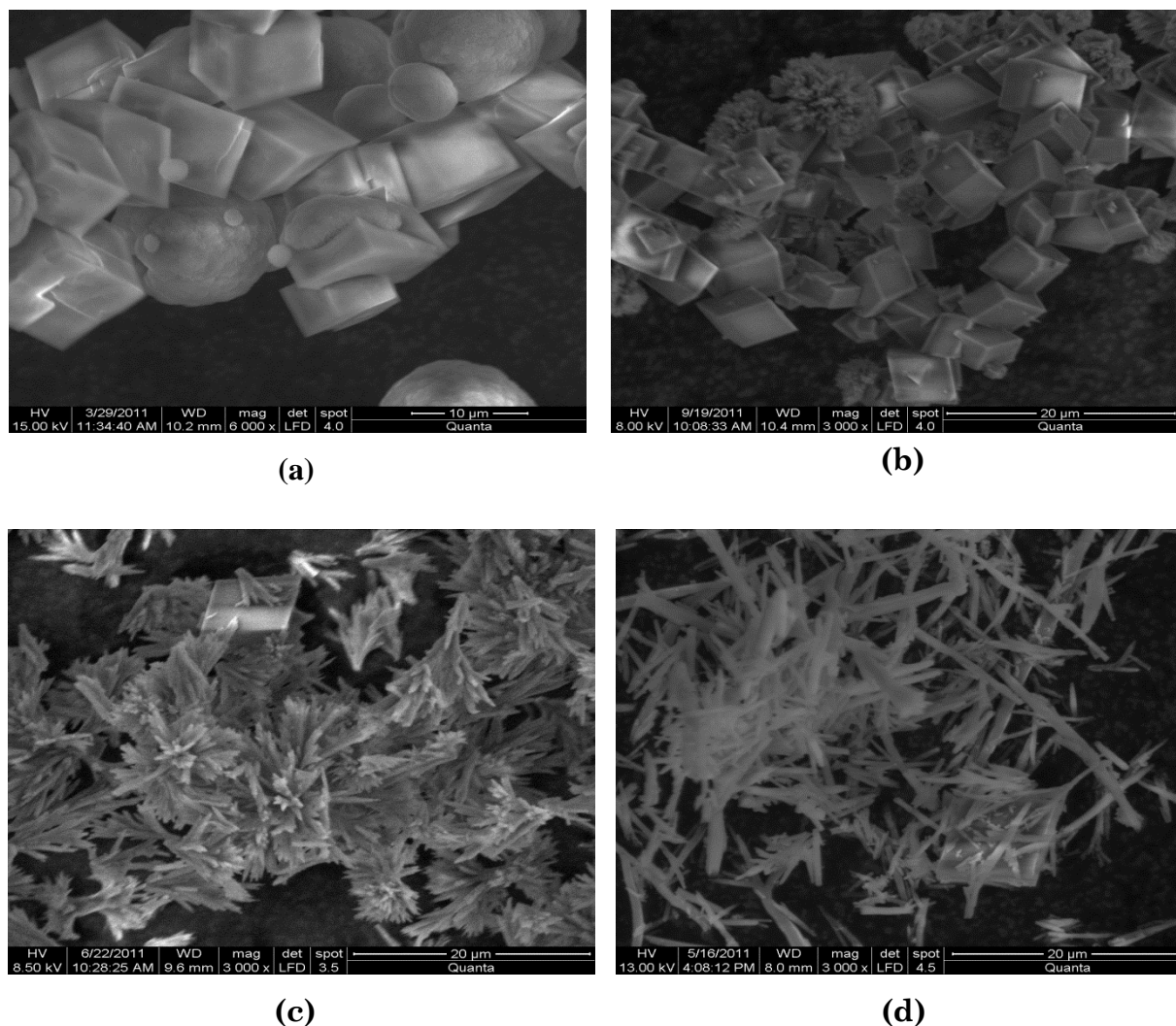
**Avec EDTA** (d) 1M (e) 0.5M (f) 0.1M

### V.1.2. Influence de la température

Nous allons étudier l'effet de la température sur la quantité des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  et identifier les modifications entraînées lors de leurs formations. Sachant que la température est l'un des principaux facteurs, affectant directement la quantité et la morphologie des trois polymorphes du carbonate de calcium [Cheng 2009]. Pour entreprendre cette étude, nous allons fixer la concentration des réactifs et faire varier la température de synthèse et à travers essayer de sillonner l'influence de l'additif organique EDTA.

A température ambiante et en l'absence de l'EDTA, on note la présence unique de la calcite et la vaterite, avec une dominance de celle-ci à la concentration des réactifs de 0.1M. Ceci a été vérifié à travers les images MEB où on observe la présence d'un mélange de particules cubiques et sphériques correspondantes à la calcite et à la vaterite respectivement (Fig.5.a). Cependant, à  $T=45^\circ\text{C}$ , les images MEB montrent l'apparition d'une troisième forme allotropique ayant une morphologie de chou-fleur : c'est l'aragonite. Dans la figure 5.b, en plus de l'aragonite, on observe la présence de rhomboèdres correspondants à une deuxième morphologie de la calcite.

Avec l'élévation de la température au-delà de  $45^\circ\text{C}$ , on constate une tendance de la quantité d'aragonite à augmenter et celle de la calcite à diminuer, accompagnée de la disparition la vaterite. Par exemple, à concentration des réactifs de 0.1M et à  $T=65^\circ\text{C}$ , on obtient une quantité de 82.2% d'aragonite contre 17.7% de calcite (voir annexe (Tab.3)) (Fig.7.3), par contre, en augmentant la température à  $T=85^\circ\text{C}$ , on enregistre une quantité plus élevée d'aragonite, soit 95.5% contre 4.4% de calcite (voir annexe (Tab.4)) (Fig.7.4).

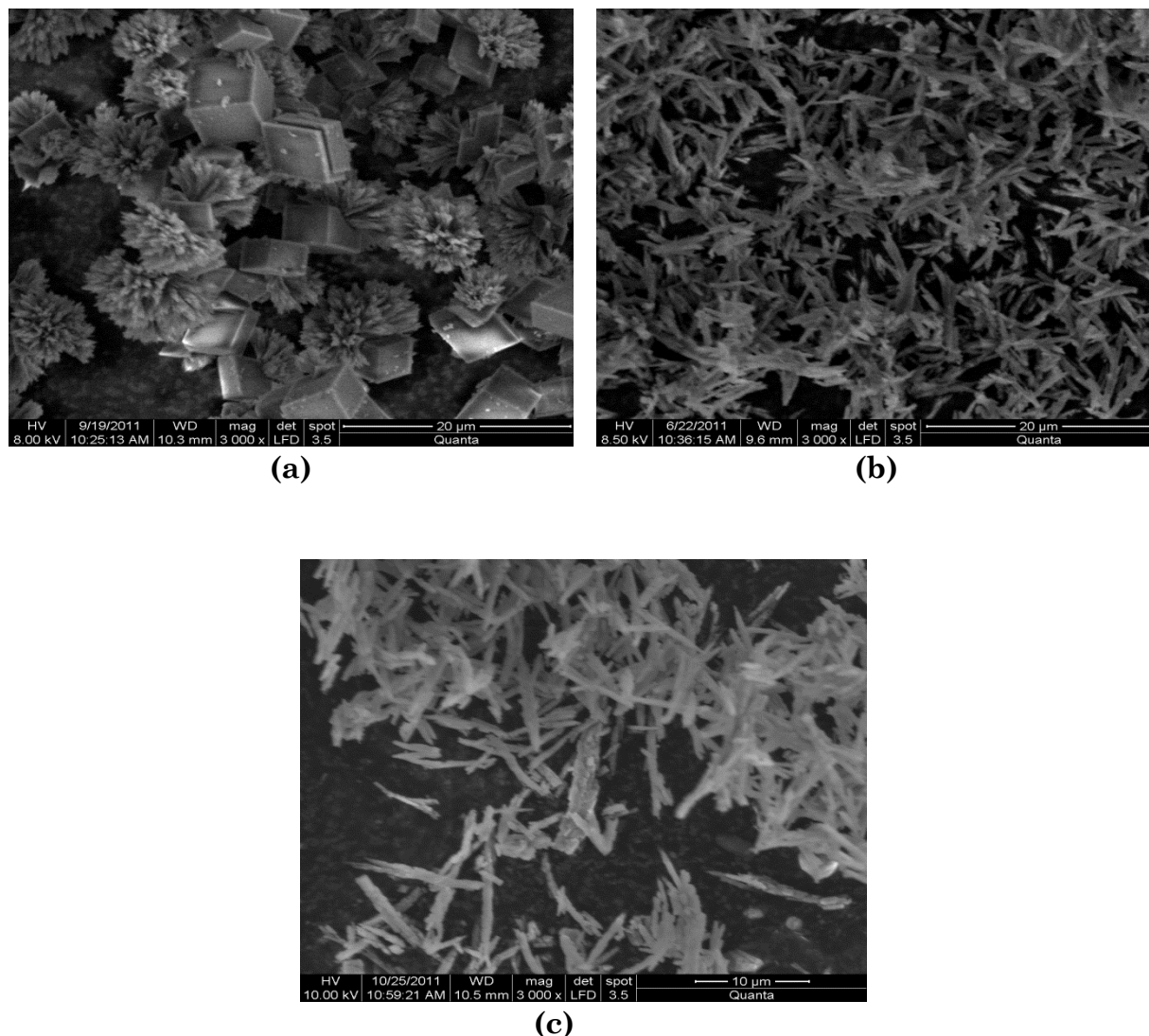


**Figure 5** Particules de  $\text{CaCO}_3$  à 0.1M et à différentes températures sans EDTA. (a) Coexistence de la calcite cubique et de la vaterite sphérique à  $T=25^\circ\text{C}$  ; (b) Calcite sous deux formes différentes rhomboédriques ou cubiques et l’aragonite présentant une morphologie de choux-fleurs  $T=45^\circ\text{C}$  ; (c) Aragonite sous la forme d’agglomérats de dendrites à  $T=65^\circ\text{C}$ ; (d) Bâtonnets et aiguilles d’aragonites à  $T=85^\circ\text{C}$ .

Concernant la morphologie, nous remarquons à l’observation de la figure 5.c (à  $T=65^\circ\text{C}$ ), une remarquable forme d’aragonite correspondante à des agrégats de dendrites. Avec l’élévation de la température, les dendrites tendent à prendre la forme de bâtonnets, comme le montre la figure 5.d à  $T=85^\circ\text{C}$ .

L’adjonction de l’additif organique EDTA engendre une baisse 21.2% de la quantité de calcite et de même pour la vaterite (Fig.7.4) à  $T=25^\circ\text{C}$  et 0.1M (voir annexe (Tab.1)), seulement, aucun effet n’est observé sur la morphologie des polymorphes. A  $T=45^\circ\text{C}$ , on observe la calcite majoritaire en forme cubique et l’aragonite en forme de chou-fleur poreux (Fig.6.a). En revanche, l’augmentation de la température allonge la taille des cristallites

d'aragonites (exemple (Fig.6.b) à T=65°C). Par ailleurs, à T=85°C on obtient une morphologie en germe de blé (Fig.6.c).



**Figure 6** Cristallites de  $\text{CaCO}_3$  à 0.1M et à différentes températures avec ajout d'EDTA. (a) Calcite sous une forme majoritairement cubique et avec plus de présence d'aragonite en forme choux-fleurs poreux à T=45°C ; (b) Aragonite en forme de bâtonnets à T=65°C ; (c) Aragonites en forme de germe de blé à T=85°C.

En ce qui concerne la quantité des polymorphes en présence d'EDTA (0.1M), on remarque une diminution accentuée de la quantité de la calcite au profit de l'aragonite. Cette tendance est confirmée avec l'accroissement de la température (Fig.7.5, 7.6, 7.8). A T=65°C, la présence d'additif organique fait surgir la vaterite qui avait disparu en son absence en plus avec une quantité supérieure à celle de la calcite (29.3% de vaterite contre 26% de calcite

(voir annexe(Tab.3)) (Fig.7.7), mais l'aragonite reste le polymorphe prépondérant aux hautes températures même en présence d'EDTA.

A  $T=25^{\circ}\text{C}$ , en l'absence d'EDTA, la vaterite est la polymorphe dominant. Cependant, l'élévation de la température bouleverse l'équilibre chimique des quantités avec l'aragonite comme le polymorphe prépondérant. Ce résultat corrobore l'image MEB (Fig.8.b) à  $T=65^{\circ}\text{C}$  qui montre l'aragonite en forme d'agglomérat de dendrite et la calcite en forme de rhomboèdre à peine décelable à ces cotés. Par ailleurs, l'inclusion de l'additif organique EDTA module les proportions des polymorphes, on enregistre à  $T=45^{\circ}\text{C}$ , une quantité d'aragonite 3 fois supérieure à celle en son absence (sans EDTA 23.4% contre 75.5% avec EDTA) (Fig.7.6). On note aussi une importante diminution des deux autres polymorphes, elle est de 4 fois pour la calcite et de 2 fois pour la vaterite (avec EDTA) (quantité de calcite sans EDTA 59.5% contre 14.7% avec EDTA, 17% de vatarite sans EDTA contre 9.7% avec EDTA) (Fig.7.6). En revanche, la tendance avec l'élévation de la température, c'est l'accroissement de la quantité d'aragonite au détriment de celle de la calcite. Toutefois, la présence d'EDTA fait resurgir la vaterite à  $T=85^{\circ}\text{C}$ , ce résultat est mis en évidence par l'image MEB (Fig.9) tout cela a été obtenu à la concentration 0.5M des réactifs.

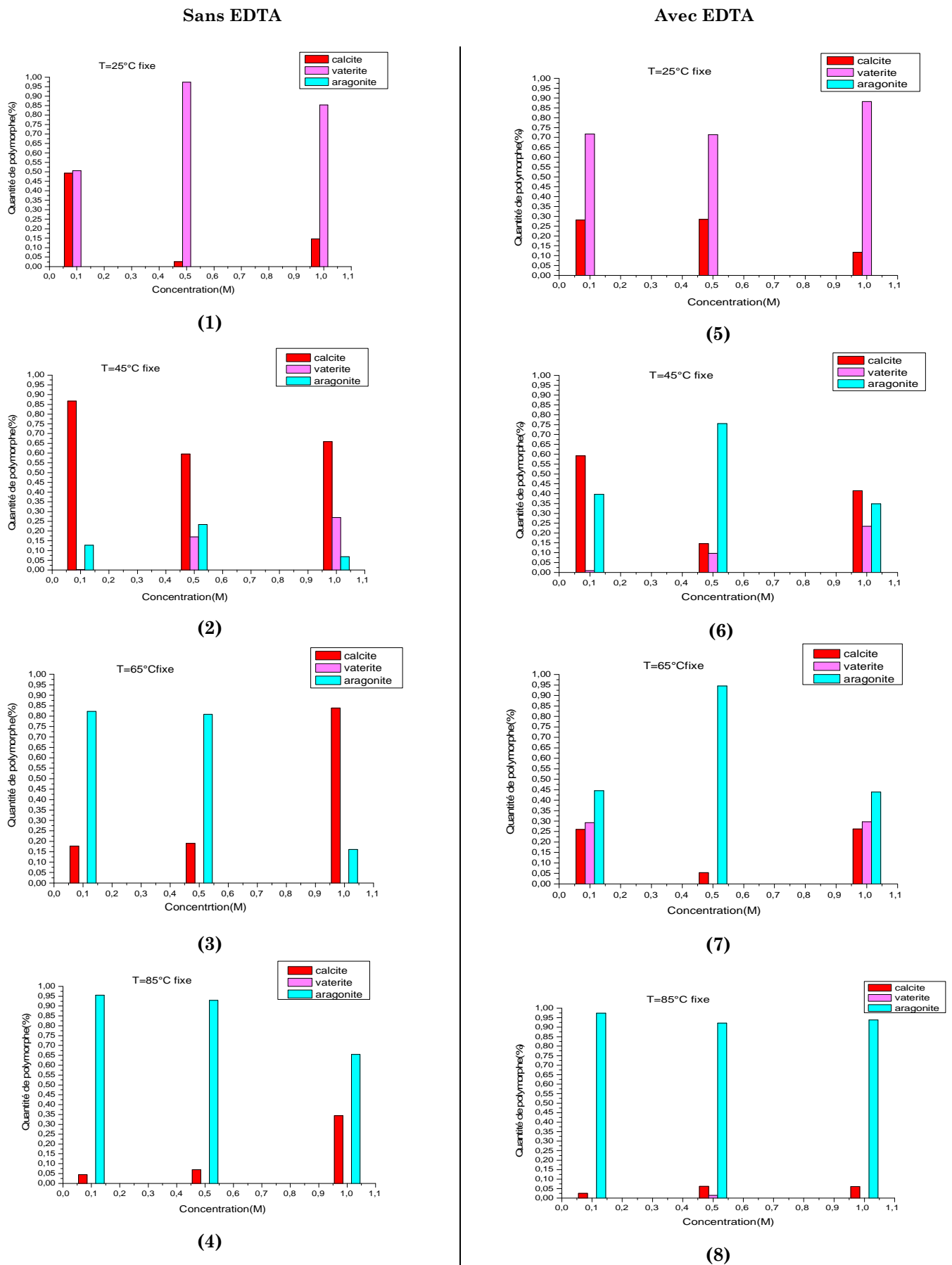
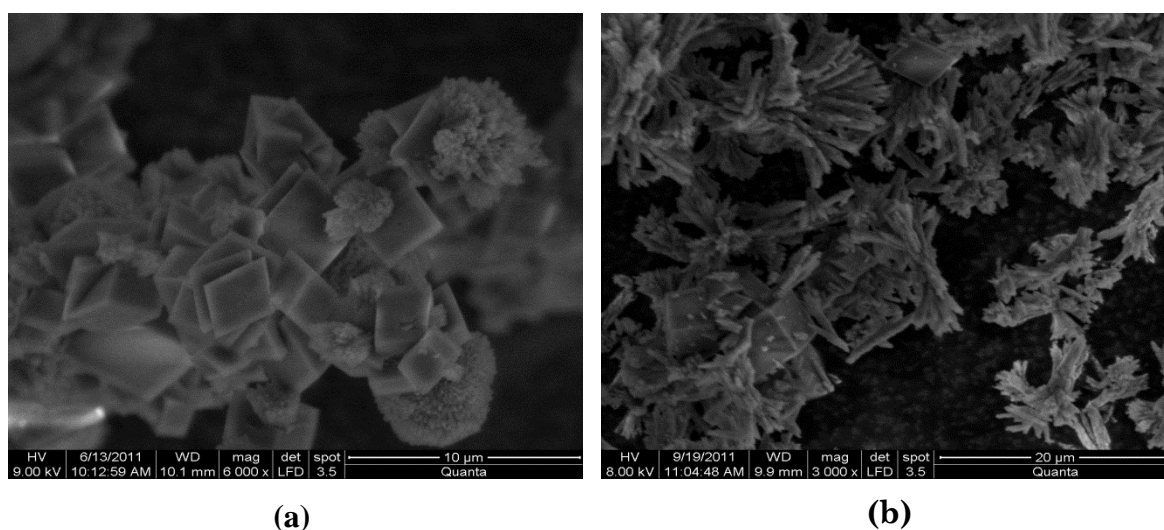


Figure 7 Quantité des polymorphes en fonction de la concentration des réactifs à différentes températures sans et avec EDTA

Sans EDTA (1)T=25°C (2)T=45°C (3)T=65°C (4)T=85°C

Avec EDTA (5)T=25°C (6)T=45°C (7)T=65°C (8)T=85°C.

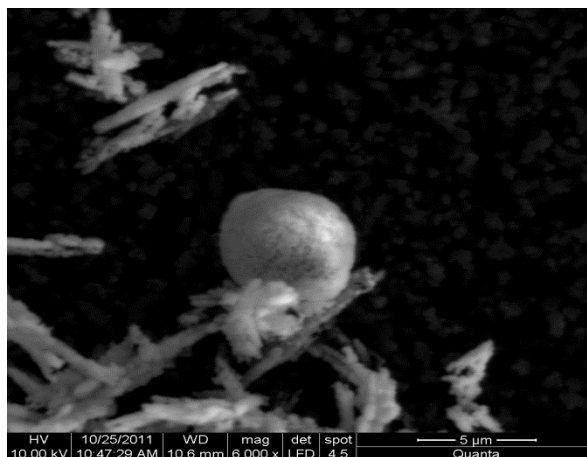
A la concentration des réactifs de 1M, en l'absence de l'EDTA, l'accroissement de la température engendre une augmentation de la quantité de calcite et d'aragonite contrairement à la vaterite qui diminue. Cette diminution de la quantité de vaterite est accompagnée par la formation de l'aragonite qui s'accroît en quantité de plus en plus voir jusqu'à la disparition de la vaterite. Par exemple, à  $T=45^{\circ}\text{C}$ , on a une quantité de calcite égale à 65.9%, 27% de vaterite et 6.9% d'aragonite contre à 34.4% de calcite et 65.5% d'aragonite à  $T=85^{\circ}\text{C}$  (Fig.7.6, 7.8). L'image MEB de la figure (Fig.8.a) montre une nouvelle morphologie de la calcite différente à celle retrouvé précédemment, elle est en forme d'un entassement de plaquette.



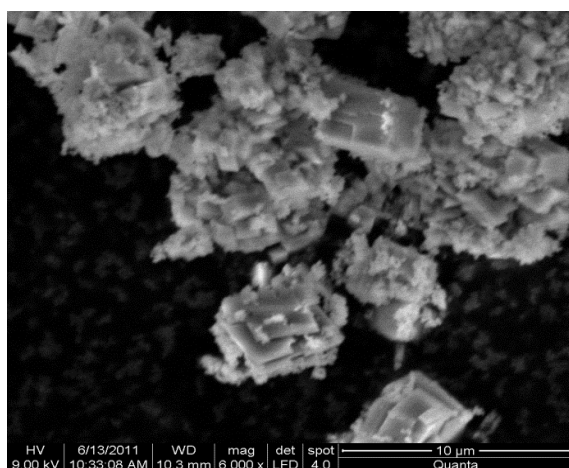
**Figure 8** Cristallites de  $\text{CaCO}_3$  à 0.5M et à différentes températures en l'absence d'EDTA. **(a)** Agglomérat de rhomboèdres représentant la calcite et l'aragonite en forme choux-fleurs à  $T=45^{\circ}\text{C}$  ; **(b)** Aragonite en forme d'amas de dendrite à  $T=65^{\circ}\text{C}$ .

Après l'adjonction d'EDTA, on remarque que les différents polymorphes évoluent, en fonction de la température, de manière semblable au cas sans EDTA, à la différence de leurs quantités et leurs morphologies. On enregistre une quantité de 88.2% de vaterite contre 11.7% de la calcite à  $T=25^{\circ}\text{C}$  (voir annexe (Tab.1)), au delà, on note la réapparition de la vaterite à  $T=65^{\circ}\text{C}$ , avec une quantité de 29.7% (voir annexe (Tab.3)) légèrement supérieure à celle à  $T=45^{\circ}\text{C}$  (23.4%) (voir annexe (Tab.2)). Concernant la morphologie, on marque un changement visible des cristallites d'aragonites, elles sont en forme d'agglomérat d'hexagone (Fig.10.b). L'aragonite reste le polymorphe le plus privilégié aux hautes températures et la présence d'additif décroît la quantité de la calcite en faveur de son accroissement.

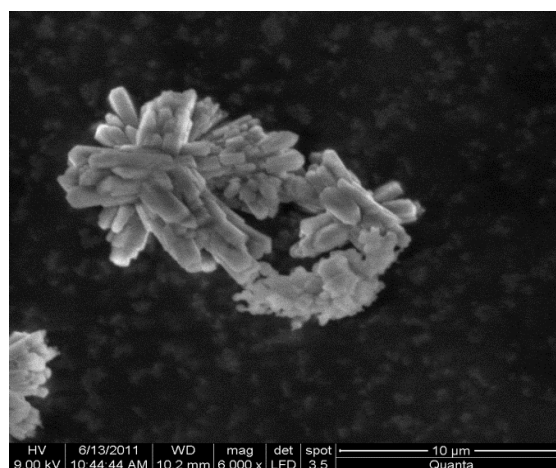




**Figure 9** Cristallite de vaterite à  $T=85^{\circ}\text{C}$  à 0.5M.



**(a)**



**(b)**

**Figure 10** Cristallites de  $\text{CaCO}_3$  à la concentration 1M des réactifs et  $T=65^{\circ}\text{C}$ . **(a)** Cristallites de calcite sans EDTA ; **(b)** Agglomérat d'hexagone d'aragonite avec EDTA.

### III.2. Taille des cristallites

Nous avons étudié précédemment (§III.1.1, §III.1.2) l'évolution des quantités de polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  en fonction de la concentration des réactifs et de la température ainsi que l'influence de l'additif organique l'EDTA sur ces dernières. Dans ce qui suivra, nous allons essayer de déterminer l'impact des paramètres de synthèse précédents sur la taille moyenne des cristallites du carbonate de calcium ainsi que l'effet de l'additif organique EDTA.

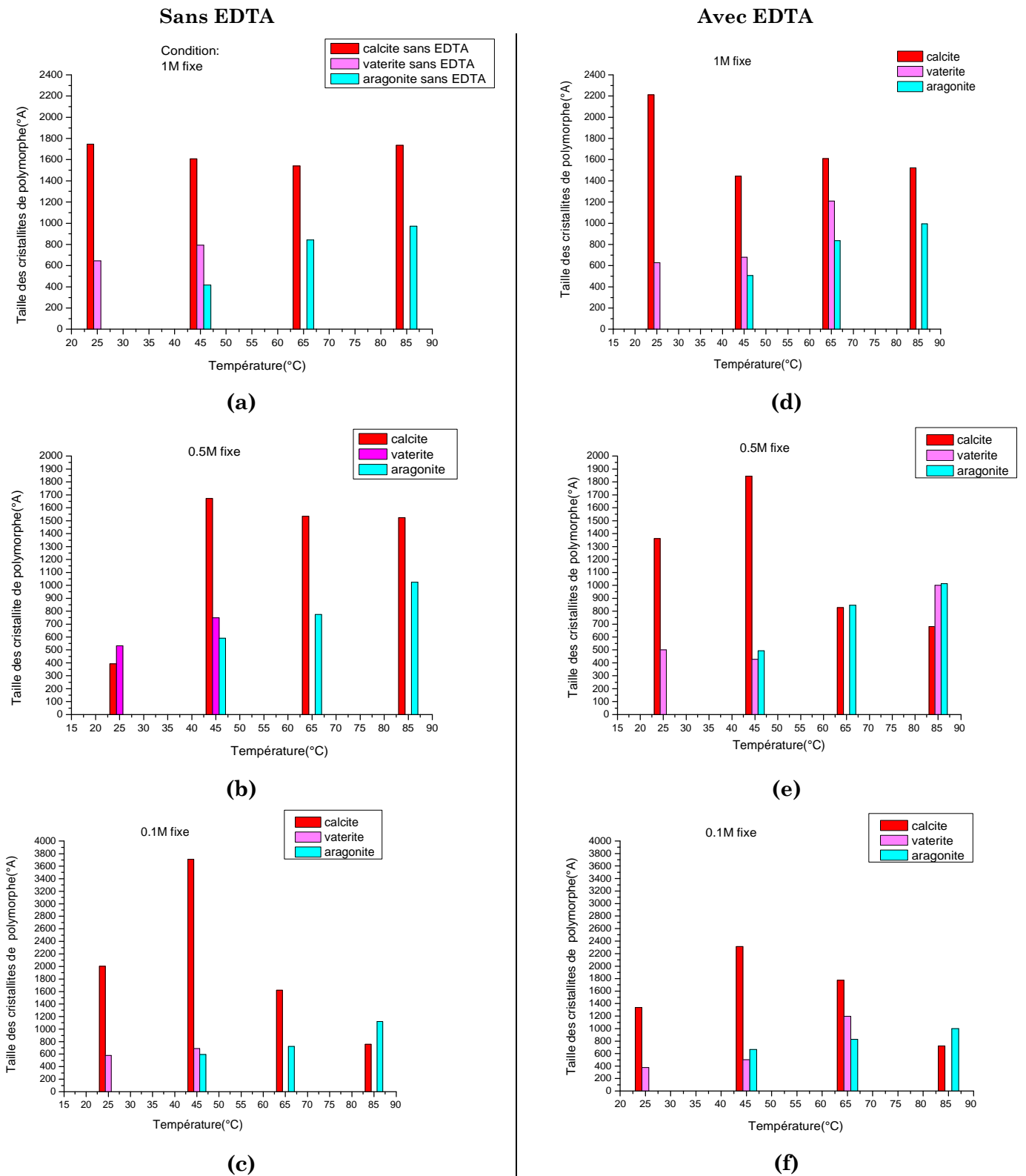
De nombreux travaux ont révélé l'existence d'un impact des paramètres de synthèse sur la taille des cristallites du carbonate de calcium, tels que : la température, la concentration des réactifs, l'absence ou l'ajout d'additif [Westin 2003], le pH [Yu 2004b ; Lei 2006b] et la concentration des additifs [Atlay 2007].

Dans ce travail, nous allons essayer de prospecter l'influence de la concentration des réactifs et celle de la température sur la taille des cristallites du  $\text{CaCO}_3$ , cependant en l'absence ou en présence d'additif organique EDTA. Nous commencerons tout d'abord, par voir l'influence des réactifs sur la taille des cristallites des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ .

### III.2.1. Influence de la concentration des réactifs

Notre but étant de voir les effets causés par la variation du paramètre concentration des réactifs sur la taille des cristallites du  $\text{CaCO}_3$ . Nous allons fixer la température et faire varier la concentration des réactifs entre temps, nous essayerons de percevoir les modifications entraînées par la présence d'additif organique EDTA.

A température ambiante ( $T=25^\circ\text{C}$ ) et en l'absence d'EDTA, on remarque que la taille des cristallites de calcite est supérieure à celle de la vaterite aux deux concentrations des réactifs 1M et 0.1M des réactifs. La taille des cristallites de calcite est 2 fois voir 3 fois supérieure à celle de la vaterite. Par exemple à 1M, elle est de  $1746^\circ\text{Å}$  pour la calcite contre  $645^\circ\text{Å}$  pour la vaterite (Fig.11.a, 11.c), (voir annexe (Tab.1)). On enregistre aussi une augmentation de la taille des cristallites de la vaterite et une diminution de celle de la calcite avec l'accroissement de la concentration des réactifs. En outre, l'adjonction de l'additif organique EDTA à la même température induit une augmentation de la taille des cristallites de la calcite et une diminution de celle de la vaterite. Hormis la concentration 0.1M où la taille des cristallites de la calcite diminue ( $2004^\circ\text{Å}$  sans EDTA et  $1339^\circ\text{Å}$  avec EDTA) (Fig.11.b) (voir annexe (Tab.1)).



**Figure 11** Taille des cristallites en fonction de la concentration des réactifs à différentes température des sans et avec EDTA.

**Sans EDTA** (a) 1M (b) 0.5M (c) 0.1M

**Avec EDTA** (d) 1M (e) 0.5M (f) 0.1M

A  $T=45^{\circ}\text{C}$ , l'accroissement de la concentration des réactifs induit la diminution de la taille des cristallites la calcite et celle de l'aragonite, par contre celle de la vaterite augmente. La calcite possède la plus grande taille aux différentes concentrations des réactifs. Par exemple : à une concentration de 1M et sans EDTA, la taille de des cristallites de calcite est de  $1609^{\circ}\text{A}$ , la vaterite est de  $793^{\circ}\text{A}$  et celle de l'aragonite est de  $417^{\circ}\text{A}$  (voir annexe (Tab.2)) (Fig.11.a, 11.c). On aperçoit aussi la présence d'un troisième polymorphe qui est l'aragonite dont la taille de ces cristallites est inférieure à celle des deux autres polymorphes. Par ailleurs, en présence d'EDTA et avec l'accroissement de la concentration des réactifs, on observe une évolution des trois polymorphes semblables à celle à son absence.

A  $T=65^{\circ}\text{C}$  et en l'absence d'EDTA, l'élévation de la concentration des réactifs engendre une baisse de la taille des cristallites de calcite et l'augmentation de celle de l'aragonite. Cependant, la calcite demeure le polymorphe qui détient la taille la plus élevée (Fig.11.a, 11.b, 11.c). En effet, par exemple, à une concentration de 1M des réactifs, la taille des cristallites de calcite ( $1541^{\circ}\text{A}$ ) est égale à presque le double de celle de l'aragonite ( $841^{\circ}\text{A}$ ) (voir annexe(Tab.3)) (Fig.11.a). L'adjonction de l'EDTA entraîne une augmentation de la taille des cristallites de la calcite et celle de l'aragonite. L'accroissement de taille des cristallites d'aragonite a été enregistré aux deux concentrations 0.5M et 0.1M des réactifs (Fig.11.e, 11.f). Par contre, l'accroissement des cristallites de calcite est obtenu à 1M et 0.1M. En plus à ces deux dernières concentrations, on enregistre la réapparition de la vaterite avec une taille supérieure à celle de l'aragonite (Fig.11.d, 11.f).

A  $T=85^{\circ}\text{C}$  et en l'absence d'EDTA, on note que la taille des cristallites de calcite tend à augmenter par opposition à celle de l'aragonite et cela avec l'accroissement des concentrations des réactifs (Fig.11.a, 11.b, 11.c). L'ajout de l'EDTA réduit la tailles des ces cristallites. L'EDTA permet l'apparition de la vaterite avec une taille supérieure à celle de la calcite à une concentration des réactifs égale à 0.5M ( $999^{\circ}\text{A}$  pour la vaterite contre  $681^{\circ}\text{A}$  pour la calcite) (voir annexe (Tab.4)).Cependant, l'aragonite possède la taille des cristallites la plus grande par rapport à la calcite et vaterite aux différentes concentrations des réactifs sauf à 1M à  $T=85^{\circ}\text{C}$ (Fig.11.d).

### III.2.2. Effet de la température

La température constitue un facteur accessible et modifiable lors de la précipitation du carbonate de calcium, avec des effets considérables. Suite aux résultats obtenus, nous allons étudier l'effet la température sur la croissance du  $\text{CaCO}_3$  en fixant la concentration des réactifs et en l'ajout de l'additif organique EDTA.

En l'absence d'EDTA, on observe que la taille des cristallites de la calcite est supérieure à celle de la vaterite et celle de l'aragonite dans presque toutes températures (25°C, 45°C et 65°C) sauf à  $T=85^\circ\text{C}$ , où la taille de l'aragonite est la plus importante. En revanche, l'augmentation de la température engendre la diminution de la taille des cristallites de la calcite et l'augmentation de celle de l'aragonite (Fig. 12a, 12.b, 12.c, 12.d). Cependant, l'adjonction de l'EDTA entraîne la diminution de la taille des cristallites de la calcite et de la vaterite contrairement à celle de l'aragonite qui augmente avec l'accroissement de la température. Néanmoins, la vaterite s'avère le polymorphe le plus instable car à  $T \leq 45^\circ\text{C}$ , la présence de l'additif organique EDTA rétrécit la taille de ces cristallites, en revanche à  $T=65^\circ\text{C}$ , l'additif la fait resurgir avec une taille importante (1197°A) que précédemment (Fig.12.g) et tout cela a été observé à la concentration 0.1M des réactifs.

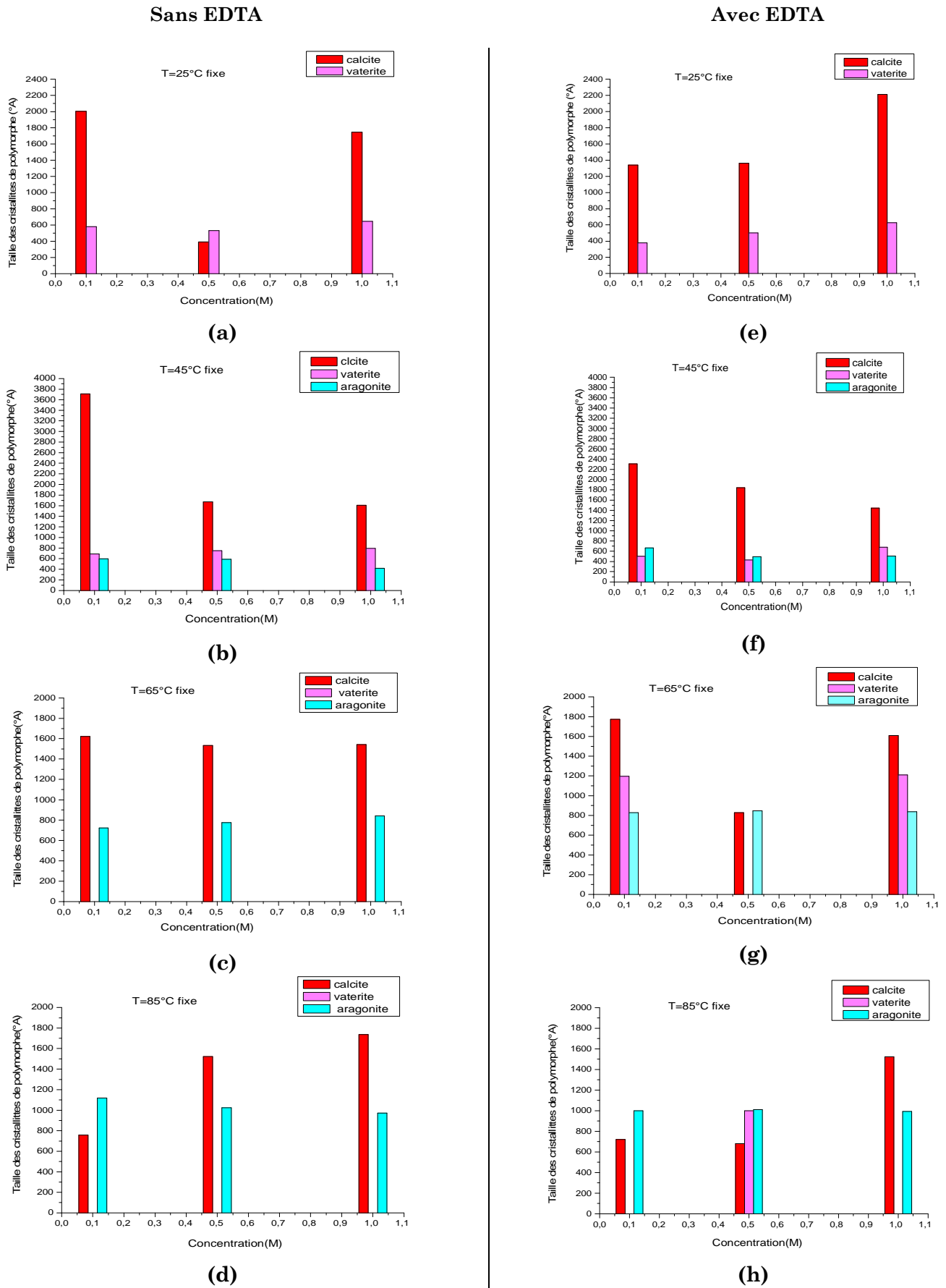


Figure 12 Taille des cristallites en fonction de la concentration des réactifs à différentes températures sans et avec EDTA

Sans EDTA (a) T=25°C ; (b) T=45°C (c) T=65°C (d) T=85°C Avec EDTA (e) T=25°C (f) T=45°C (g) T=65°C (h) T=85°C.

En l'absence d'EDTA, l'élévation de la température engendre l'augmentation de la taille des cristallites des trois polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  (Fig.12.a, 12.b, 12.c, 12.d). Les cristallites de calcite détiennent la plus grande taille par rapport aux deux autres polymorphes à presque toutes les températures (Fig.12.e, 12.f, 12.g), sauf à  $T=85^\circ\text{C}$ . Cependant, l'ajout de l'additif organique EDTA réduit la taille des cristallites de la calcite considérablement, alors que celle de l'aragonite est légèrement affectée. L'élévation de la température et en présence d'additif organique EDTA engendre la diminution de la taille des cristallites de la calcite et l'augmentation de celle de l'aragonite (Fig.12.f, 12.g, 12.h) et fait réapparaître la vaterite avec une taille considérable ( $999^\circ\text{A}$ ) (Fig.12.h) à la concentration 0.5M (voir annexe (Tab.4)).

Nous remarquons que sans ajout d'EDTA la calcite demeure le polymorphe qui possède la taille la plus importante parallèlement à celles des deux autres. En outre, avec l'élévation de la température, la taille des cristallites des trois polymorphes tendent à augmenter. Quoique, l'ajout de l'additif organique EDTA abaisse celle de la calcite et augmente celle de l'aragonite. Seulement, pour le cas de la vaterite, on constate que la présence d'EDTA à  $T \leq 45^\circ\text{C}$  réduit la taille de ces cristallites. Toutefois à  $T=65^\circ\text{C}$ , elle resurgit avec une taille presque le double ; à  $T=25^\circ\text{C}$ , elle est égale à  $627^\circ\text{A}$  contre  $1210^\circ\text{A}$  à  $T=65^\circ\text{C}$ , voir un accroissement de  $528^\circ\text{A}$  (F.12.e, 12.g) à la concentration 1M des réactifs.

### III.3. Discussion

Sachant que l'utilisation des additifs organiques lors de la précipitation du carbonate de calcium pouvaient changer certaines des propriétés du précipité final, telles que la morphologie de ces cristaux [Chen 2011], modifié la répartition des proportions de ces polymorphes et voir même affecter la taille de leurs cristallites. Nous avons entrepris cette étude, en utilisant l'EDTA comme additif et en prenant en considération deux autres paramètres de la synthèse du  $\text{CaCO}_3$  : la température et la concentration des réactifs, qui font aussi l'objet de ce travail.

On a vu précédemment qu'à la température ambiante ( $T=25^\circ\text{C}$ ), la vaterite est le polymorphe favorisé par rapport à la calcite. A cette température l'aragonite est absente. Par contre, on observe une tendance de la quantité de l'aragonite à baisser et celle de la vaterite à augmenter avec l'accroissement de la concentration des réactifs, aux différentes températures de synthèse. Pour le cas de la calcite aucune tendance stricte n'a été observée, cependant on enregistre une diminution de sa quantité à  $T \leq 45^\circ\text{C}$  et une augmentation de cette dernière au-delà. On note aussi, la disparition de la vaterite à  $T > 45^\circ\text{C}$  et tous cela, a été obtenu en l'absence d'additif organique EDTA.

La présence de l'EDTA entraîne une baisse importante de la quantité de la calcite au profit de l'accroissement de celle de l'aragonite. Cependant, l'élévation de la concentration des réactifs en présence d'additif, engendre la diminution de la quantité de l'aragonite et une augmentation de celle de la vaterite. EDTA fait resurgir la vaterite aux hautes températures aux deux concentrations des réactifs 0.1M et 1M à  $T=65^\circ\text{C}$ , et à la concentration 0.5M des réactifs à  $T=85^\circ\text{C}$ , avec des quantités égales à 29.3%, 29.7% et 1.4% respectivement (voir annexe (Tab.3 ; Tab.4)).

En l'absence d'EDTA, dans toutes les concentrations des réactifs et à température ambiante, on aperçoit la présence de la calcite avec une morphologie cubique et la vaterite en forme sphérique (Fig.5.a). A partir de  $T=45^\circ\text{C}$ , on observe l'apparition d'un troisième polymorphe l'aragonite, qui celui-ci a révélé divers morphologies dépendantes de la température. La figure (Fig.5.c) montre une forme d'agglomérat de dendrite à  $T=65^\circ\text{C}$ , ce résultat corrobore les résultats de Peters *et al.* qui ont rapporté que l'élévation de la sursaturation et de la température favorisaient la formation de l'aragonite dendritique, qui s'agglomère souvent pour former une morphologie de rosace [Peters 1987]. L'élévation d'avantage de la température donne lieu à des cristallites d'aragonite en forme de bâtonnet ou



d'aiguille (à  $T=85^{\circ}\text{C}$ ) (Fig.5.d). On constate aussi une tendance de ces cristallites à s'étendre en longueur avec l'accroissement de la température. De plus, la présence d'EDTA accentue la diminution de la quantité de la calcite au profit d'un accroissement de celle de l'aragonite. Néanmoins, l'effet marquant de cet additif, c'est de faire resurgir la vaterite à des températures élevées où elle avait disparu. On enregistre sa présence à  $T=65^{\circ}\text{C}$  et à  $T=85^{\circ}\text{C}$  à des quantités différentes, elle est plus importante à  $T=65^{\circ}\text{C}$ . L'apparition de la vaterite peut être expliquée par l'augmentation des ions libres de calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [Xiang 2002] dans la solution, entraînant un accroissement de sursaturation favorisant la formation de la vaterite [Anderssean 2001], sachant que, la vaterite est le premier polymorphe à se précipiter [Brečević 2007], car d'après la loi d'Ostwald, lors d'une réaction de précipitation, les cristaux formés adoptent d'abord les structures polymorphiques les plus solubles puis se transforment avec le temps vers les structures les moins solubles [Chevalier 2010], la vaterite est le polymorphe le plus soluble.

Concernant, la taille des cristallites des polymorphes, on enregistre une tendance de la taille des cristallites de la vaterite à augmenter avec l'accroissement de la concentration des réactifs et dans toutes les températures de synthèse. Par contre, la calcite détient la taille des cristallites la plus élevée et cela dans pratiquement toutes les températures de synthèse. Tout cela est vérifié en l'absence d'EDTA. En revanche, la présence de l'additif organique EDTA dans le milieu réactionnel induit à l'accroissement de la taille des cristallites de calcite et la réduction de celle de la vaterite (comparablement à son absence), par contre les deux polymorphes croissent avec l'augmentation de la concentration des réactifs.

À  $T=45^{\circ}\text{C}$ , l'apparition de l'aragonite entraîne une diminution de la taille de la calcite, mais pas celle de la vaterite suivant l'augmentation de la concentration des réactifs. L'induction de l'additif organique EDTA engendre une baisse de la taille des cristallites des trois polymorphes en comparaison à son absence.

Nous observons à  $T=65^{\circ}\text{C}$ , la diminution de la calcite et l'augmentation de l'aragonite avec l'accroissement de la concentration des réactifs, par suite à l'ajout d'EDTA, la taille des deux polymorphes augmentent seulement la vaterite réapparaît avec une taille importante supérieure même à celle de l'aragonite aux deux concentrations 0.1M et 1M des réactifs (Fig.11.d, 11.f) (voir annexe (Tab.3 ; Tab.4)). Nous remarquons, à  $T=85^{\circ}\text{C}$ , la taille de la calcite et de l'aragonite baissent avec l'élévation de la concentration des réactifs, par

conséquent l'induction d'EDTA, réduit leurs tailles et réapparaît la vaterite à 0.5M toujours avec une taille supérieure à l'aragonite (Fig.11.e).

En l'absence d'EDTA, suivant l'accroissement de la température, on enregistre une tendance des cristallites de l'aragonite à augmenter au détriment de la calcite et de la vaterite. En revanche, avec l'induction d'EDTA, on enregistre la même évolution des polymorphes à la différence d'une réduction plus accentuée de la taille des cristallites de calcite. Ce résultat est en accord avec les travaux de [Westin 2003] qui ont indiqué que la présence des agents complexants de calcium tel que l'EDTA pouvait gêner le processus de précipitation, en abaissant la taille moyenne des cristallites.

En revanche, dans le cadre de notre travail, la présence d'EDTA a permis la réapparition de la vaterite avec une taille supérieure à celle de la calcite mais cela à de hautes températures. Par ailleurs, on enregistre aussi une tendance à l'accroissement de la taille de la vaterite et de l'aragonite avec l'élévation de la température. Par contre, on note une diminution de celle de la calcite. Néanmoins, la calcite demeure le polymorphe détenant la plus importante taille de ces cristallites (sans et avec EDTA). L'adjonction d'EDTA réduit la taille des cristallites de la calcite au profit d'un allongement de celles l'aragonite. Ces résultats démontrent l'influence de l'adjonction de l'additif organique EDTA sur la croissance des cristallites des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$ .

## VI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu comment l'ajout de l'additif organique EDTA pouvait évoluer avec les différents paramètres expérimentaux. La concentration des réactifs en solution peut modifier la fraction des phases produites et modifier la taille moyenne de leurs cristallites. La présence d'EDTA semble inhiber l'apparition de la calcite au profit de la formation des autres polymorphes. La température à révéler être un facteur clé pouvant déstabiliser l'équilibre chimique de la formation des polymorphes du carbonate de calcium, elle change aussi la taille des cristallites, d'autant plus son influence sur la morphologie des cristallites de carbonate de calcium et cela ont leurs procurant diverses formes. Néanmoins, l'effet marquant de la présence d'EDTA est la réapparition de la vaterite à de hautes températures telles que 65°C et 85°C et avec une importante taille de ces cristallites.

## V. Bibliographie

**Altay E.**, Shahwan T., Tanoğlu M., (2007) Morphosynthesis of CaCO<sub>3</sub> at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability Powder Technology, 178, 194.

**Andereassen J.P.**, (2005) Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite nano-aggregation or crystal growth Journal of Crystal Growth ,274, 256.

**Anderssean J.P.**, (2001) Growth and aggregation phenomena in precipitation of calcium carbonate Thèse Doctorat Norwegian University of Science and Technology.

**Brečević L.**, Kralj D., (2007) On Calcium Carbonates from Fundamental Research to Application Croat. Chem. Acta ,80, (3-4) 467.

**Brooks R.**, Clark L. M., Thurstone E. F., (1950) Calcium carbonate and its hydrates. Phil. Trans. Roy.Soc. London, Ser. A 243, 145±167.

**Chen J.**, Xiang L., (2009) Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures Powder Technology, 189, 64.

**Chen Z.**, Nan Z., (2011) Controlling the polymorph and morphology of CaCO<sub>3</sub> crystals using surfactant mixtures, J. Colloid Interface Sci. 358 416.

**Cheng B.**, Lei M., Yu J.G., Zhao X.J. (2004) Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. Materials Letters, 58, (10), 1565.

**Chevalier N.**, (2010) Influence de surfaces organiques sur la nucléation-croissance du carbonate de calcium, Thèse Doctorat à l'Université PARIS 6.

**DeOliveira D.B.**, Laursen R.A., (1997) Control of calcite crystal morphology by a peptide designed to bind to a specific surface. J. Am. Chem. Soc, 119, 10627.

**Falini G.**, Albeck S., Weiner S., Addadi L., (1996) Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. Science, 271, 67.

**Gómez-Morales J.**, Torrent-Burgués J., Rodríguez-Clemente R., (1996) Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions Journal of Crystal Growth, 169, 331.

- Han** Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M., (2006) Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH *Journal of Crystal Growth*, 289, 269.
- Kitano** Y., Hood D. W., (1965) The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 29
- Krauss** C., (2009). Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique. Thèse Doctorat de l'Université de CAEN/Basse-Normandie.
- Lei** M., Li P.G., Sun Z.B., Tang W.H., (2006a) Effects of organic additives on the morphology of calcium carbonate particles in the presence of CTAB ; *Materials Letters*, 60, 1261.
- Lei** M., Tang W.H., Cao L.Z., Li P.G., Yu J.G., (2006b) Effects of poly (sodium 4-styrene-sulfonate) on morphology of calcium carbonate particles *Journal of Crystal Growth*, 294, 358.
- Lutterotti** L., Matthies S., Wenk H.R. (1999) MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa., 1599.
- Mann** S., *Handbook of Biomineralization*, (1993) Biomimetic and Bioinspired Chemistry *Nature*, 365, 499.
- Nan** Z., Shi Z., Yan B., Guo R., Hou W., (2008) A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 77.
- Ota** Y., Inui S., Iwashita T., Kusaga T., Abe, Y., (1995) Preparation of aragonite whiskers *J. Am. Ceram. Soc*, 78, 1983.
- Peters** R.W., Chang T.K., (1987) The Effect of Pb(II) as a trace Impurity on the crystallization kinetics of CaCO<sub>3</sub> precipitation *AIChE Symp.Ser.*, 83, (253) 62.
- Rietveld** H.M., (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement *Acta. Crystallogr.*, 22, 151.
- Rietveld** H.M., (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65.
- Rosa** S, Hans., E. Lundager Madsen (2011) Kinetics of mass crystallization of calcium carbonate at 25, 30 and 37°C *Journal of Crystal Growth*, 318, 99.

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

**Sinha A.**, Agrawal A., Nayar S., Das S.K., Ramachandrarao P., (2002) Morphosynthesis of Calcium Carbonate in Poly(vinylalcohol). *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10, (3), 149.

**Stumm W.**, Morgan J.J., (1996) *Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Aquatic Chemistry, Wiley, New York, 3rd ed. 1022.

**Tai Y.T.**, Chen F.B., (1998) Polymorphism of  $\text{CaCO}_3$  precipitated in a constant-composition environment, *J. Alchem*, 44, 1790.

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

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

**Wen Y.**, Xiang L., Jin Y., (2003) Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route *Materials Letters*, 57, 2565.

**Westin K.J.**, Rasmuson Å.C., (2005a) Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 359

**Westin K.J.**, Rasmuson Å.C., (2005b) Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 370.

**Westin K.J.**, Rasmuson Å.C., (2005b) Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 370.

**Westin K.-J.**, Rasmuson Å.C., (2003) Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA *Desalination*, 159, 107.

**Wray J.L.**, Daniels F., (1957) Precipitation of calcite and aragonite, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2031.

**Xiang L.**, Xiang Y., Wang Z.G., Jin Y., (2002) Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate Powder Technology, 126, 129.

**Xiang L.**, Xiang Y., Wen Y., (2004) Mater. Lett, 58, 959.

**Yamada H.**, Oka S., (1986) Synthesis of Plate-like Calcium Carbonate, Japanese Patent 61-219717.

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

**Yu J.**, Lei M., Cheng B., Zhao X., (2004b) Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles. Journal of Solid State Chemistry, 177, 681.

## *Conclusion Générale et Perspectives*

## **Conclusion Générale et Perspectives**

Dans ce travail, nous avons abordé l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la formation des trois formes allotropiques du carbonate de calcium à savoir : la température et la concentration des réactifs en particulier l'adjonction de la molécule organique EDTA sur les proportions et la taille des cristallites du  $\text{CaCO}_3$ . Cette étude a été menée suivant l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld. Il a été constaté que la variation de la température favorisait la formation d'un polymorphe au détriment d'un autre. Par exemple, il a été enregistré que les faibles températures privilégiaient la formation de la vaterite à celle de la calcite. Par contre, à des hautes températures, l'aragonite y est favorisée. En outre, il a été constaté que la température introduisait des modifications morphologiques sur les cristallites de  $\text{CaCO}_3$  et plusieurs formes ont été obtenues, telles que : la forme cubique, sphérique, prismatique, bâtonnet, etc. Toutes ces formes ont été élaborées dans la gamme de la température 25–85°C et détecté par le moyen de la microscopie électronique à balayage. Concernant, l'impact engendré par l'ajout de la fraction organique EDTA sur les polymorphes  $\text{CaCO}_3$ , il a été révélé que cette dernière induisait un déséquilibre chimique entraînant des changements dans leurs fractions volumiques ainsi que la taille de ces cristallites. A titre d'exemple, il a été observé que l'ajout d'EDTA ralentissait la croissance des cristallites de la calcite en réduisant leurs tailles et aussi en inhibant sa formation. Ce résultat peut être utilisé quand la calcite est indésirable. En outre, l'effet marquant de l'adjonction de l'EDTA est de permettre la formation de la vaterite à des températures élevées. Tous ces résultats confirment que la présence de la phase organique contribue au contrôle de la structure cristallographique et la morphologie du minéral. Ce principe est à la base du procédé de la bio-minéralisation et le facteur clé de la construction de biominéraux exceptionnelles.

Il peut être intéressant dans l'avenir proche, d'étudier d'avantage l'effet de l'EDTA sur la croissance des polymorphes de  $\text{CaCO}_3$ , en variant sa concentration et en élargissant la gamme de température de son élaboration. De plus, introduire d'autres études comme l'étude cinétique ou de l'adsorption voir même envisager des simulations qui tenteraient d'élucider ou de reproduire les mécanismes de croissance ou d'inhibition du  $\text{CaCO}_3$  qui sont à ce jour mal compris et ainsi permettre d'appuyer et confirmer nos résultats. Elargir la gamme des



additifs organiques et opter pour d'autres techniques de synthèse plus précises et plus sophistiqués. Envisager le concept du bio-mimétisme pour l'élaboration de nouveaux matériaux de qualité et de propriété remarquable. Néanmoins, cela nécessiterait une collaboration des chimistes, des physiciens et voir même des biologistes pour une meilleure compréhension des matériaux du vivant et la construction des matériaux de demain.

## *Annexe*

## Résumé des principaux résultats

La présente annexe contient un résumé des principaux résultats de ce travail. Elle est constituée de tableaux contenant les paramètres affinés des différents échantillons élaborés dans notre laboratoire à savoir les quantités des polymorphes de carbonate de calcium, leurs paramètres de maille ainsi que la taille de leurs cristallites. Tout cela a été obtenu après une analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld des spectres bruts résultant de l'analyse DRX par le programme MAUD.

A T= 25°C

Echantillon	phase	a (Å°)	b(Å°)	c (Å°)	Quantité de phase	Taille Cristallite (Å°)
<b>1T25</b>	Calcite	4.9917(3)		17.056 (1)	0.146 (2)	1746(111)
	Vatérite	4.1281(1)		8.4653 (5)	0.853 (7)	645 (2)
<b>1T25E0.1</b>	Calcite	4.9923(2)		17.065 (1)	0.117 (1)	2213(190)
	Vatérite	4.1299(1)		8.4694(5)	0.882 (5)	627 (21)
<b>0.5T25</b>	Calcite	4.997 (3)		16.99 (1)	0.026 (1)	393 (73)
	Vatérite	4.1251(3)		8.4597 (6)	0.973 (7)	532 (11)
<b>0.5T25E0.1</b>	Calcite	4.9935(2)		17.056 (1)	0.285 (2)	1362 (29)
	Vatérite	4.1270(2)		8.47027(6)	0.714 (5)	500 (15)
<b>0.1T25</b>	calcite	4.9988(1)		17.0523(5)	0.493 (2)	2004 (44)
	Vatérite	4.1288(2)		8.4724 (6)	0.506 (3)	579(15)
<b>0.1T25E0.1</b>	Calcite	4.9933(2)		17.054 (1)	0.281 (3)	1339(32)
	Vatérite	4.1268(2)		8.4698 (6)	0.718(4)	377 (7)

**Tableau1** Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969] et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD [Lutterotti 1999] à T=25°C.

## A T=45°C

Echantillon	phase	a (Å)	b(Å)	c (Å)	Quantité de phase	Taille Cristallite (Å)
1T45	Calcite	4.99105(9)		17.0696 (4)	0.659 (3)	1609 (53)
	Aragonite	4.962 (1)	7.9573(3)	5.746 (1)	0.069 (1)	417 (28)
	Vaterite	4.1296 (2)		8.4681 (7)	0.270(2)	793 (37)
1T45E0.1	Calcite	4.99173(8)		17.0658(4)	0.415 (2)	1444 (12)
	Aragonite	4.9620 (3)	7.9639(6)	5.7473 (4)	0.349 (2)	507(4)
	Vaterite	4.1297 (2)		8.46826 (8)	0.234 (2)	678 (27)
0.5T45	Calcite	4.99257(3)		17.0683(4)	0.595 (3)	1671 (32)
	Aragonite	4.9626(4)	7.9671(8)	5.7479(5)	0.234 (2)	590 (11)
	Vatérite	4.1302(3)		8.469(1)	0.170 (1)	749 (44)
0.5T45E0.1	Calcite	4.9909 (1)		17.063 (1)	0.147 (1)	1844(40)
	Aragonite	4.9619 (1)	7.9666(2)	5.7470 (2)	0.755 (3)	493 (2)
	Vatérite	4.1296(3)		8.469(1)	0.097 (1)	428 (13)
0.1T45	Calcite	4.99651(5)		17.0538 (2)	0.867 (5)	3710 (128)
	Aragonite	4.961 (1)	7.968 (1)	5.746(1)	0.127 (1)	596 (28)
	Vatérite	4.130 (5)		8.46(2)	0.003 (1)	689(1)
0.1T45E0.1	Calcite	4.9967 (5)		17.0543 (3)	0.592 (3)	2310 (38)
	Aragonite	4.9621(1)	7.9684(6)	5.7467(3)	0.397(3)	665 (9)
	Vaterite	4.190 (4)		8.45 (1)	0.009 (1)	501 (142)

**Tableau2** Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969]et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD [Lutterotti 1999] à T=45°C.

A T=65°C

Echantillon	phase	a (Å)	b(Å)	c (Å)	Quantité de phase	Taille cristallite (Å)
<b>1T65</b>	Calcite	4.98887(6)		17.0556 (4)	0.838 (5)	1541 (29)
	Aragonite	4.9604 (5)	7.962(3)	5.7419 (5)	0.161 (2)	841 (45)
<b>1T65E0.1</b>	Calcite	4.9900 (1)		17.0682(5)	0.263 (2)	1610(57)
	Aragonite	4.9623 (4)	7.9657(3)	5.7460(2)	0.439 (3)	836 (11)
	Vaterite	4.1298 (1)		8.4684 (5)	0.297(2)	1210 (77)
<b>0.5T65</b>	Calcite	4.9904(1)		17.0624 (6)	0.190(1)	1533 (50)
	Aragonite	4.9611 (1)	7.9700(3)	5.7458 (1)	0.809(4)	775 (2)
<b>0.5T65E0.1</b>	Calcite	4.9902(6)		17.063 (3)	0.054 (1)	829 (44)
	Aragonite	4.9618 (2)	7.9682(2)	5.7475 (2)	0.945 (5)	846 (2)
<b>0.1T65</b>	Calcite	4.9905 (1)		17.0636 (7)	0.177 (1)	1621 (49)
	Aragonite	4.9613 (1)	7.9700(2)	5.7456 (1)	0.822 (4)	723 (7)
<b>0.1T65E.1</b>	Calcite	4.9897 (1)		17.0714 (5)	0.260 (1)	1772 (21)
	Aragonite	4.9630 (2)	7.9670(3)	5.7473 (2)	0.445 (3)	828 (12)
	Vaterite	4.1304 (1)		8.4688(5)	0.293(2)	1197 (54)

**Tableau3** Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969] et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD [Lutterotti 1999] à T=65°C.

## A T=85°C

Echantillon	phase	a (Å)	b(Å)	c (Å)	Quantité de phase	Taille Cristallite (Å)
<b>1T85</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.98946(1)</b>		<b>17.0609(6)</b>	<b>0.344 (2)</b>	<b>1736(30)</b>
	Aragonite	4.9612 (1)	7.9671 (2)	5.7439 (1)	0.655(4)	972 (13)
<b>1T85E0.1</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.9896 (1)</b>		<b>17.061(2)</b>	<b>0.061(1)</b>	<b>1523(17)</b>
	Aragonite	4.9620 (2)	7.9683 (4)	5.7487 (3)	0.938(8)	994 (3)
<b>0.5T85</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.9893 (5)</b>		<b>17.061 (2)</b>	<b>0.070 (1)</b>	<b>1523(107)</b>
	Aragonite	4.9606 (2)	7.9691 (3)	5.7454 (2)	0.929(7)	1025 (5)
<b>0.5T85E0.1</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.991 (1)</b>		<b>17.063 (6)</b>	<b>0.062(2)</b>	<b>681 (77)</b>
	Aragonite	4.9624 (2)	7.9689 (4)	5.7489 (4)	0.922(9)	1012(9)
	Vaterite	4.130(2)		8.489(9)	0.014(2)	999(223)
<b>0.1T85</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.992 (1)</b>		<b>17.050 (6)</b>	<b>0.044(1)</b>	<b>757 (89)</b>
	Aragonite	4.9610 (2)	7.9710 (4)	5.7477 (4)	0.955 (9)	1120(5)
<b>0.1T85E0.1</b>	<b>Calcite</b>	<b>4.998(2)</b>		<b>17.038 (3)</b>	<b>0.025 (1)</b>	<b>722 (98)</b>
	Aragonite	4.9613 (2)	7.9702(2)	5.7462 (2)	0.974(6)	1000(9)

**Tableau4** Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld [Reitveld 1967 ; Reitveld 1969] et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD [Lutterotti 1999] à T=85°C.

## ملخص

كربونات الكالسيوم الموجودة في الهيكل الخارجي لبعض أنواع الكائنات الحية مثل الرخويات يثبت أن لها خصائص الفيزيائية ملحوظا. وقد ثبت ذلك من خلال وجود مصفوفة التدريب زعيم العضوية. هذا المزيج من المكونات العضوية وغير العضوية هو أصل عملية *biomineralization*. ثراء وتنوع هذه المواد. هذه النتائج في قدرة هذه الاخيرة الى طبيعة المواد تصميم تكيفها لمختلف القيود الخارجية. ولذلك، فإن الهدف من هذا العمل هو دراسة هذا المسار لإلقاء الضوء على تأثير إضافة EDTA جزيء العضوية على النمو والتشكل من الكريات البيضاء مختلفة من كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$ . تحقيقا لهذه الغاية، وضعنا كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  من خلال الكيمياء لينة (في غياب وجود في EDTA) مع اختلاف معلمتين التجريبية من بينها: درجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة. أجريت دراسة حديثة عن طريق التحليل الكمي يعتمد على طريقة ريتفيلد والمجهر الإلكتروني (SEM). سمحت لنا التحليل الكمي لدراسة تأثير EDTA على نسب وحجم الكريستال من كربونات الكالسيوم  $\text{CaCO}_3$  الكريات البيضاء.

## Résumé

Le carbonate de calcium présent dans la structure externe de quelques espèces vivantes telle que la coquille de mollusque révèle avoir des propriétés physico-chimiques remarquables. Cela a été prouvé par la présence d'une matrice organique dirigeant sa formation. Cette association des composants organiques et inorganiques est à l'origine du procédé de la bio-minéralisation, à la richesse et la variété de ces matériaux. Il en résulte de cette dernière la possibilité qu'a la nature de concevoir des matériaux adaptés à des contraintes extérieures variées. Par conséquent, l'objet de ce travail est d'étudier cette piste pour élucider l'influence de l'adjonction de la molécule organique EDTA sur la croissance et la morphologie des différents polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ . A cet effet, nous avons élaboré du  $\text{CaCO}_3$  par voie de la chimie douce (en l'absence et en présence d'EDTA) avec la variation de deux paramètres expérimentaux à savoir : la température et la concentration des réactifs. L'étude de ces dernières a été entreprise par le moyen de l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse quantitative nous a permis d'étudier l'effet de EDTA sur les proportions et la taille des cristallites des polymorphes du  $\text{CaCO}_3$ .

## Abstract

Calcium carbonate present in the outer structure of some living species such as mollusc shell proves to have remarkable physicochemical properties. This has been proven by the presence of an organic matrix leader training. This combination of organic and inorganic components is the origin of the process of biomineralization, the richness and variety of these materials. This results in the ability of the latter to the nature of design materials adapted to various external constraints. Therefore, the aim of this work is to study this track to elucidate the influence of the addition of the organic molecule EDTA on growth and morphology of different polymorphs of  $\text{CaCO}_3$ . To this end, we have developed  $\text{CaCO}_3$  through soft chemistry (in the absence and in the presence of EDTA) with the variation of two experimental parameters including: temperature and concentration of reactants. The recent study was conducted by means of the quantitative analysis based on the Rietveld method and scanning electron microscopy (SEM). The quantitative analysis allowed us to perceive the effect of EDTA on the proportions and the crystallite size of  $\text{CaCO}_3$  polymorphs.