



République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret
كلية علوم المادة
Faculté des sciences de la Matière
Département de Chimie



Mémoire

Présenté par

Yacine DOULAT

Abdelkarim SOKRI

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Chimie des Polymères

Thème

**Synthèse, Caractérisation et Application de l'Acide
Polyaspartique dans la Biominéralisation Assistée du
Carbonate de Calcium (CaCO₃)**

Soutenu le : 09 /06/2015 à 14 :00 h

Devant le jury:

Mr. D. D. SENOUCI

Mr. K. DJAKHDANE

Melle. T. BOUMETHRED

Mr. A. BOUAZIZ

MAA

MAB

MAA

MAA

Président

Examineur

Examinatrice

Encadreur

Année Universitaire : 2014-2015

Dédicace

Je dédie mon travail :

A mes chers parents

A mes soeur

A mes frères

A mes collègues et amis: Abderrahmane , Djamel, yacine, Omar, Mohamed,

Ameur, Abdelghani.

A toute la famille

Sans exception

Dédicace

Je dédier mon travail :

A mes chaires parents

A mes soeurs

A mes frères

A mes collègues et amis :Rachid, Ameur, Djamel.

A toute Sans exception

Remerciements

*Nos remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.*

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie de la graduation de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

Nos remerciements vont à notre encadreur Monsieur Abdelkader BOUAZIZ, qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, sa patience et son soutien et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : Mr. D.D. Senouci, Mr. E.Djakhdane. et Melle. T. Boumethred.

Tous les membres du département sciences de la matière sont vivement remerciés après toutes ces années d'études. On tient aussi à remercier les techniciens du laboratoire pour leurs aides : Melle Somia Kouadria, et Mme Babour.

Résumé

L'objectif essentiel de ce travail est de synthétiser un polymère l'acide polyaspartique (PASA) et leur caractérisation et application dans la biominéralisation assistée par carbonate de calcium (CaCO_3).

La synthèse de polyaspartique (PASA) est obtenus par hydrolyse de polysuccinimide(PSI).

La polysuccinimide a été synthétisé par deux voix suivant la source d'azote.

1^{ère} tentative ,l'urée est utilisé comme source d'azote suivant les trois rapport molaires : anhydride maléique avec l'urée (MAh / Ur), 1mol et 1,25mol et 1,5 mol.

D'autre part l'utilisation de hydroxyde d'ammonium($\text{NH}_4 \text{ OH}$) a donnée de résultat concernant le polysuccinimide.

L'hydrolyse alcaline de polysuccinimide issue de NH_4OH n'a donne aucun polyaspartique

Par contre l'hydrolyse de polysuccinimide issue de l'urée a donnée différent polymères (PASA) suivant par les trois rapports molaires de PSI.

Les méthodes on prouvaient l'obtention des différents structure despolymères en visages, à savoir FT-IR et potentiométrique totalement indique à celui de la littérature.

L'application des trois polyaspartique en biominéralisation montré son efficacité de la synthèse de CaCO_3 comme témoigne les spectre du DRX.

Abstract

The main objective of this work is to synthesize a polymer polyaspartic acid (ASAP) and their characterization and application in assisted biomineralization of calcium carbonate (CaCO_3).

The synthesis of polyaspartic (PASA) is obtained by hydrolysis of polysuccinimide (PSI).

The polysuccinimide was synthesized by two routes after the nitrogen source.

1st attempt, urea is used as a nitrogen source in the three molar ratios:

Maleic anhydride with urea (MAh / Ur), and 1 mol and 1.5 mol 1,25mol.

On the other hand the use of ammonium hydroxide ($\text{NH}_4 \text{OH}$) result data concerning a polysuccinimide.

The NH_4OH alkaline hydrolysis resulting polysuccinimide has given no polyaspartic.

Against hydrolysis by the exit polysuccinimide of urea gave different polymers (ASAP) following molar ratios of the three PSI.

Characterization of whole methods is proved obtaining different structure faces polymers, namely FT-IR and totally potentiometric indicates that of the literature.

The application of three polyaspartic biomineralization shown efficacy in the synthesis of CaCO_3 as evidenced by the XRD spectrum.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تركيب بوليمر حمض بوليئسبارتيك وتوضيفه وتطبيقه في تمعدن كربونات الكالسيوم .

يتم الحصول على حمض بوليئسبارتيك من خلال التحلل من بوليسيكسينيميد .
بوليسيكسينيميد تم تصنيغه بواسطة مصدرين من النيتروجين
الجزء الاول، يتم استخدام اليوريا كمصدر للنيتروجين في النسب المولية ثلاثة :
أنهيدريد المائيك مع اليوريا 1 مول و1.25 مول و1.5 مول
الجزء الثاني استعمال هيدروكسيد الأمونيوم يؤدي الى حصول بيانات تتعلق ببوليسيكسينيميد وتحلله لا يعتنا اي
حمض بوليئسبارتيك .
تحلل بوليسيكسينيميد بواسطة اليوريا يمد مختلف بوليمر حمض بوليئسبارتيك وفقا لثلاثة نسب مولية
تطبيقات حمض بوليئسبارتيك تثبت فعالية تركيب كربونات الكالسيوم .

Table des Matières

<i>Dédicace (doulat)</i>	(i)
<i>Dédicace (sokri)</i>	(i)
<i>Remerciements</i>	(ii)
<i>Résumé</i>	(iii)
<i>Abstract</i>	(iv)
<i>ملخص</i>	(v)
<i>Table des Matières</i>	(vi)
<i>Liste des Figures</i>	(ix)
<i>Liste des Tableaux</i>	(xi)
<i>Liste des Abréviations</i>	(xii)
Introduction.....	01
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I.1-les différentes méthodes de synthèse des polymères	
I.1.1-introduction	03
I.1.2-différents types de polymère.....	03
I.1.3-synthèse des polymères.....	03
I.1.3.1-polymérisation en chaine	03
I.1.3.2-polycondensation.....	04
I.1.4-techniques de polymérisation.....	05
I.1.4.1-la polymérisation en masse.....	05
I.1.4.2- la polymérisation en solution.....	05
I.1.4.3- la polymérisation en suspension.....	06
I.1.4.4- la polymérisation en inter-faciale06	
I.1.5-nouvelle méthode de polymérisation.....	06
I.2-la synthèse des polymères utilisé en biominéralisation	
I.2.1-introduction.....	08
I.2.2-synthèse du polyaspartique(PASA).....	08
I.2.2.1-historique.....	08
I.2.2.2-introduction.....	09
I.2.2.3-structure chimique de PASA.....	09
I.2.2.4 -les différents méthodes de synthèse de PASA.....	09
I.2.2.5- principe voie de synthèse de PASA.....	11
I.2.2.5.1-synthèse de PSI.....	11
I.2.2.5.2- mécanisme réactionnel.....	14
I.2.2.5.3- les propriétés physiques de PSI	14
I.2.2.5.4-caractérisation de PSI.....	14
I.2.2.5.5-hydrolyse de PSI.....	15
I.2.2.5.6-les propriété physique PASA.....	15
I.2.2.5.7-caractérisation de PASA.....	16
I.2.3- synthèse de l'acide polyacrylique.....	16
Chapitre II :la biominéralisation assistée du carbonate de calcium par l'acide polyaspartique	
II.1-définition.....	19
II.2-la calcification.....	20
II.2.1-ACC.....	22

II.2.2-vaterite	23
II.2.3-aragonite.....	25
II.2.4- calcite.....	27
II.3-les expériences de précipitation	28
II.4-cristallisation de CC par substrat synthétique	30
II.5-précipitation de CC par l'acide polyacrylique	30
II.6-précipitation de CC par l'acide poly aspartique.....	31
II.7-fortement de polymère (poly carboxylate) sur la surface d'un cristal CaCO ₃	32
II.8-la biologie de ligands CaCO ₃ par polymère synthétique	33
II.9-caractérisation des minéraux issues de bio minéralisation.....	35
Chapitre III :les application de l'acide poly aspartique et la biominéralisation	
III.1- application de l'acide poly aspartique.....	37
III.2- application de la bio minéralisation.....	38
Chapitre IV :matériels et technique d'analyse	
IV.1-réactifs.....	41
IV.1.1-anhydride maléique	41
IV.1.2-l'urée.....	41
IV.1.3-l'eau distillée.....	41
IV.1.4-hydroxyde de sodium.....	41
IV.1.5.acide chlorhydrique	42
IV.1.6-chlorure de calcium.....	42
IV.1.7-carbonate d'ammonium.....	42
IV.2-matériels.....	42
• Rotavapor	
• pH-mètre	
• centrifugeuse	
• dessiccateur	
IV.3- techniques des matériels.....	42
IV.3.1-rotavapor.....	42
IV.3.2-pH-mètre.....	43
IV.3.3-centrifugeuse	43
IV.3.4-dessiccateur.....	44
IV.4-instruments d'analyses.....	44
• FT-IR	
• titrage potentiométrique	
• DRX	
IV.5-techniques d'analyse	44
IV.5.1- FT-IR.....	44
IV.5.2-titrage potentiométrique	44
IV.5.3-DRX.....	45
IV.6-partie expérimentale	45
IV.6.1-préparation de solution 10% Na OH	45
IV.6.2- préparation de la solution de 3N de HCl	46
IV.6.3- préparation d'urée.....	46
IV.7-mode opératoire.....	46
IV.7.1-synthèse de PASA	46
IV.7.2-synthèse de PSI.....	46
IV.7.3-calcul du rendement de réaction.....	47
IV.7.4-hydrolyse PSI.....	49
IV.7.5-calcul du rendement de la réaction	49

IV.8-la procédure de la bio minéralisation	50
IV.8.1-calcul du rendement.....	50

Chapitre V: Résultats et discussions

V.1- Caractérisation du PSI.....	53
V.1.1- FT-IR.....	53
V.2- Caractérisation du PASA.....	54
V.2.1- FT-IR.....	54
V.2.2- titrage potentiométrique.....	55
V.3- Caractérisation du CaCO ₃ par PASA(1,25 mol).....	56
V.3.1- DRX.....	56
Conclusions.....	58
 Références	 59
 Appendis A – Tableaux	 64
 Appendis B – Graphes	 65

Liste des Figures

Figure I.1 :a mécanisme de polymérisation par étapes, b mécanisme de polymérisation en chaîne	5
Figure I.2 : structure α et β – D et L PASA.....	9
Figure I.3 :a différents méthodes de synthèse de PASA.....	10
Figure I.3 :b- Les principales voies de synthèse à des acides poly aspartiques a partir de MAh.....	11
Figure I.4 : polymérisation de l'acide aspartique en PSI	12
Figure I.5 : synthèse PSI par MAh et l'ammoniac.....	12
Figure I.6 : synthèse PSI par MAh et l'urée.....	13
Figure I.7 : effet de rendement sur le Poids moléculaires.....	13
Figure I.8 : mécanisme de préparation de PSI.....	14
Figure I.9 : conversation de PSI à PASA par l'hydrolyse.....	15
Figure I.10 : synthèse de acide polyacrylique.....	17
Figure II.1 : schéma de la précipitation de CaCO ₃ et les transformations de ACC phases cristallines.....	22
Figure II.2 : projection suivant le plan (b, c) de la structure de la vaterite	24
Figure II.3 : projection suivant l'axe (a, b) de la structure de la vaterite.....	24
Figure II.4 : projection suivant l'axe a de la structure de l'aragonite montrant la succession des couches de carbonate CO ₃ et d'atomes de calcium suivant l'axe.....	26
Figure II.5 : projection suivant l'axe c de la structure de l'aragonite montrant deux couches carbonate appartenant à deux couches successives.....	26
Figure II.6 : projection dans le plan (a,c) de structure de la calcite montrent la succession des couches de carbonate CO ₃ et d'atomes de calcium suivant l'axe c	27
Figure II.7 : une petite inclinaison de l'axe c permet de voir les groupes carbonate de la calcite.....	28

Figure II.8 : dispositif expérimental d'un réacteur à double jet pour la précipitation de CaCO_3	29
Figure II.9 : dispositif expérimental d'un réacteur de diffusion.....	29
Figure II.10 : Schéma d'un processus en trois étapes pour la formation de microsphères de nanoparticules vaterite.....	32
Figure II.11 : a une structure déclarée pour la surface de CaCO_3 / stéarate monocouche... composite, b délogement du ligand polymère à partir de la surface de CaCO_3 / poly (acrylate) composite avec lavage à l'eau dans des conditions neutres.....	33
Figure II.12 : Structure sur la coordination de ligand peptidique proposé sur surface de CaCO_3 biominéral.....	34
figure IV.1 : la formule de MAh.....	41
figure IV.2 : formation de l'urée.....	41
Figure IV.3 : Montage à reflux.....	47
figure V.1 : Spectre IR du polysuccinimide.....	53
figure V.2 : Spectre IR du Polyaspartique.....	54
Figure V.3 : courbe de dosage de PASA [pH/V (Na OH)].....	55
Figure V.4 : spectre de DRX de CaCO_3 par PASA 1,25.....	56

Liste des Tableaux

tableau II.1 :les polymorphes du carbonate de calcium au sien des eucaryotes ,leur localisation et leurs fonctions biologiques.....	21
Tableau IV.1 :condition de synthèse de PSI.....	48
Tableau IV .2 :condition de synthèse PASA par hydrolyse de PSI.....	49
Tableau IV .3 : condition de bio minéralisation de CaCO ₃ par PASA.....	51
Tableau V.1 : Bandes d’Absorption IR du polysuccinimide.....	53
Tableau V.2 : Bandes d’Absorption IR du l’acide polyaspartique.....	54
Tableau V.3 : Résultats du dosage [(pH/V (Na OH)).....	55

Liste des Abréviations

AA :	Acide acrylique
ACC:	Carbonate de calcium amorphe
ATRP :	Atom Transfer Radical Polymerization
CaCl ₂	Chlorure de calcium
CC:	Carbonate de calcium
DMF :	Dim ethyl form amide
DRX :	diffraction des rayons x
FT-IR :	Spectroscopie infra- rouge
HCl :	Acide chlorure
MADIX :	Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates
MAh :	Anhydride maléique
m _e :	La masse expérimentale
m _t :	La masse théorique
(NH ₄) ₂ CO ₃ :	Carbonate d 'ammonium
NMP :	Nitroxide Mediated Radical Polymerization
PAA :	Acide polyacrylique
PASA :	Acide poly aspartique
PSI :	Poly succin imide
ROMP :	Ring-Opening Methathesis Polymerization
SFRP :	Stable Free Radical Polymerization
THF :	Tetra hydro furan
Ur :	Urée

Introduction général

Les polymères sont devenus des matériaux qui touchent à toutes les facettes de la vie moderne. l'histoire des polymères est pleine de progrès et d'innovations [1]. On trouve même ces matériaux en compétition avec des matériaux traditionnels dans des applications avancées tel que l'espace, la médecine, l'énergie, etc. Les innovations actuelles dans le domaine des polymères reposent sur plusieurs axes comme la biominéralisation, l'adhésion, la stabilité colloïdale, la conception de matériaux composés et de matériaux biocompatibles, exige l'étude et la compréhension des propriétés physico-chimiques tels que : la structure chimique, l'état de phase et la composition des surfaces voisines agissantes réciproquement.

au cours de l'histoire de la vie sur notre planète, les organismes vivants ont développé à de nombreuses reprises la capacité de transformer les ions minéraux en structures minérales rigides. les processus qui permettent la formation de matériel inorganique par des organismes vivants sont définis par le terme de bio minéralisation. le terme bio minéralisation (qui définit le domaine d'étude consistant à caractériser la formation, la structure et les propriétés des minéraux bio formés) est aussi bien utilisé pour désigner les processus de formation du biominéral que pour décrire le minéral bio formé lui-même. Parmi les nombreux biominéraux observés, les formations carbonatées occupent une place prépondérante dans le domaine des biominéralisations. Cela s'explique par leur importance quantitative dans les enregistrements géologiques, mais également à cause du nombre de taxons sécrétant des structures bio-minéralisées en carbonate de calcium. Par les différents polymorphes cristallins du carbonate de calcium dont ils contrôlent la formation.

Il y'a différents types des polymères possédant des substituant des groupes acides ont été utilise dans la bio minéralisation par exemple poly(acide acrylique), Poly(acide -glutamique) ou poly(acide aspartique) [2].

chapitre I

Rappels bibliographiques

I.1- Les différents méthodes de synthèses des polymères

I-1.1 Introduction :

Les polymères synthétiques sont issus de réactions dites de polymérisation, qui transforment des molécules simples appelées molécules monomères (ou monomères) en un assemblage covalent d'unités monomères ou polymère, lorsqu'un polymère est issu de la polymérisation de plusieurs monomères (désignés dans ce cas par co monomères) de structure moléculaire différente, on le désigne par copolymère. l'assemblage covalent des unités monomères peut faire intervenir un nombre variable de liaisons . ce nombre est appelé valence, terme préférable à celui de fonctionnalité dont l'utilisation peut prêter à confusion. les unités monomères peuvent donc être mono, di, trio tétravalentes et les molécules monomères dont elles sont issues sont elles aussi.

I.1.2-Différents types de polymères :

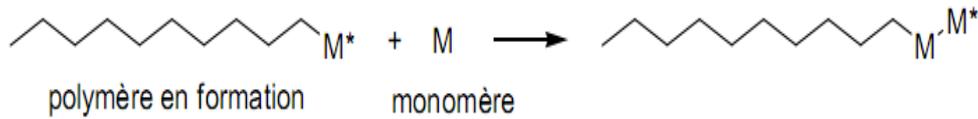
Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature, les muscles se composent de tressons grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN bien connues comme étant des macromolécules du code génétique[3]. Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux , qui par définition peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures).

I.1.3-Synthèse des polymères :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères: la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

I.1.3.1-Polymérisation en chaîne ou par polyaddition

La polymérisation par polyaddition est une réaction dans laquelle les molécules d'un monomère se soudent les unes aux autres en nombre très grand, sans aucune élimination pour donner un polymère dont le poids moléculaire est un multiple entier de celui du composé initial (monomère). Les réaction de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation, présents en faibles concentrations (10^{-7} à 10^{-8} mole/l en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs additionnent en un temps très court (généralement inférieure à une seconde) un grand nombre de molécules de monomère (10^3 à 10^5 molécules/ seconde) [4].



trois sortes de site actif :

- . électron célibataire : polymérisation radicalaire
- . charge positive : polymérisation cationique
- . charge négative : polymérisation anionique

il existe un quatrième mode particulier pour déclencher la polymérisation c'est la polymérisation par coordination. la polymérisation en chaîne comporte trois étapes (en général) :

amorçage : étape au cours de laquelle il y a création d'un nombre limité d'espèces actives.

propagation : réaction successive de molécule de monomères sur une extrémité

active ou activée conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire.

terminaison : désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne.

I.1.3.2- Polycondensation :

Les polymères de condensation sont formés généralement par condensation intermoléculaire par étapes de groupement réactif. au cours du processus, la formation du polymère s'effectue avec élimination d'une petite molécule.

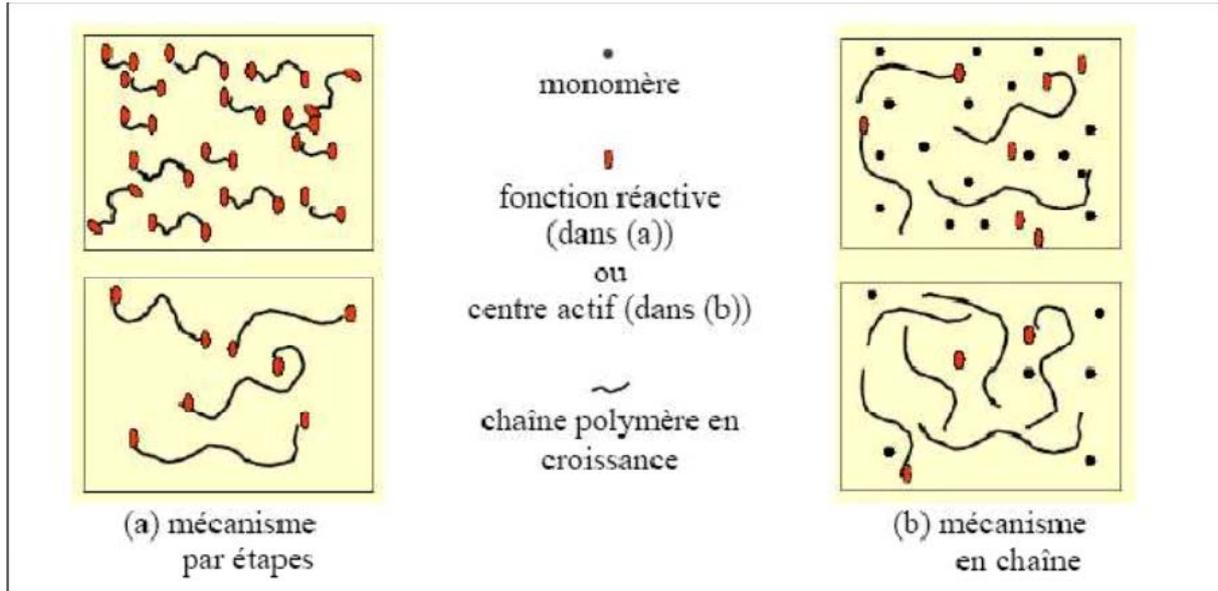


Figure I.1 : **a** mécanisme de polymérisation par étapes, **b** mécanisme de polymérisation en chaîne

I.1.4.-Techniques de polymérisation :

Quel que soit le type de polymérisation (polyaddition ; polycondensation) auxquelles se rattachent. Les réactions de synthèses des polymères sont effectuées selon quatre techniques principales.

I.1.4.1-La polymérisation en masse :

C'est évidemment la méthode la plus couramment employée. les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie[5].

I.1.4.2-La polymérisation en solution :

bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactif et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, tri éthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que Li Cl ou $CaCl_2$ [6].

I.1.4.3-Polymérisation en Suspension (direct et inverse)

Dans ce type de polymérisation le système est formé de deux phases, une continue et l'autre dispersé. C'est dans la phase dispersé que la polymérisation aura lieu. Cette dispersion est maintenue grâce à la vitesse d'agitation et la présence d'un agent de suspension qui assure et garde l'intégrité des particules en suspension (protecteur de colloïde) par adsorption. Lorsque la phase continue est l'eau et la phase dispersé est organique, ainsi la polymérisation en suspension est direct. Le cas opposé est la polymérisation en suspension inverse.

I.1.4.4-La polymérisation inter-faciale :

La polycondensation inter-faciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible .cette méthode met généralement en jeu des systèmes bi phasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs [7].

I.1.5-Nouvelle méthode de polymérisation :

d'autre part il y'a des nouvelles méthodes de synthèses par exemple : ROMP (Ring-Opening Methathesis Polymerization) [8], NMP ou SFRP (Nitroxide Mediated Radical Polymerization ou Stable Free Radical Polymerization) [9], ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) [10], RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer Polymerization) [11], et MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates) [12].

*la synthèse des polymères utilisé
en bio minéralisation*

I.2.-La synthèse des polymères utilisé en bio minéralisation

I.2.1-Introduction :

Les polymères sont synthèses en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Le terme polymère désigne un ensemble de matières naturelles et synthétiques aux propriétés variées. La science des polymères, qui va de la synthèse macromoléculaire de précision jusqu'à la fabrication et la mise en forme, est en constante évolution pour accompagner les avancées technologiques et répondre à une demande sociale toujours plus exigeante.les types des polymères et bio polymères possédant des substituant acides synthétique ont également été examinées comme modèles de bio minéralisation.des exemples de ces polymères et poly carboxylates sont les suivant

poly(acrylate),poly(glutamique) ou acide poly(aspartique). La synthèse de ces polymères ce sont les réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelles.

Les matériaux polymères possédant biodégradabilité sont de plus en plus reconnus et des études approfondies ont été faites pour leur utilisation dans supports structuraux. Les polymères appartenant à la famille des polypeptides sont des polymères biodégradables solubles dans l'eau. Dans la synthèse des polymères par polycondensation (polymérisation par étape) ou polyaddition, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés monomères. Au cours des dernières décennies, les recherches en synthèse de polymères se sont essentiellement focalisées au contrôle précis de la structure moléculaire, de l'architecture et de la topologie, et de la fonctionnalité des chaînes polymériques.

La polycondensation est une réaction chimique s'effectue sur des composé polyfonctionnels Elle conduit à la formation de longues chaînes qui se construisent par l'intermédiaire de réaction de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réaction de condensation successives macromoléculaire s'édifient progressivement .Dans la polycondensation ,il y'a toujours élimination de composes secondaires.

I.2.2-Synthèse du polyaspartique (PASA) :

I.2.2.1-historique :

Les premières expériences avec PASA étaient réalisées au cours de la seconde moitié de la siècle dix-neuvième .les deux scientifique français et allemands (des saignes, Wolff 1850)chauffés sels d'ammonium de maléique ou asparagine (schola 1871) et séparé un matériau organique qui insoluble dans l'eau. L'hydrolyse de cette substance inconnue avec l'acide chlorhydrique ou avec une solution aqueuse d'ammoniaque a donné l'acide aspartique optiquement inactifs, a ce moment (schola) supposée matière a une condensation produit de plusieurs monomères. au tournant de ce siècle (chiffe) chauffé l'acide aspartique a des températures de 200°C pour 20 h et séparés deux types de différents produit à partir du mélange de condensation ceux – ci il appelé octa – tétra – aspartique (chiffe, 1897). Le traitement de ces composés avec l'ammoniac dilué caustique ou donné les PASA correspondants.

I.2.2.2-Introduction :

Les poly (acide amines) contenant des groupes d'acide carboxylique libre, tel que le PASA est l'un des candidat pour le polymère hydrosoluble biodégradable le plus populaire des polymères biodégradable actuellement étudiés comprennent le poly (acide glycolique), le poly (acide lactique), etc....

I.2.2.3-structure chimique de PASA

PASA est une amine des groupes carboxyle, qui appartient au biologique matériau macromoléculaire et c'est un polymère d'acide amine, il a les caractéristique d'une bonne biocompatibilité et la biodégradabilité et utilisé dans plusieurs domaine comme un nouveau type de produit chimique verte [13]. Il a différents types qui sont le α et β , D et L PASA .

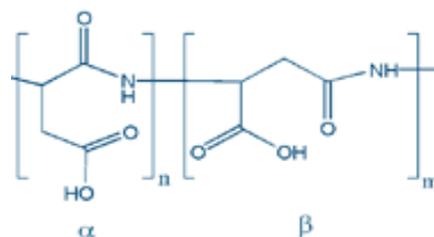


Figure I.2 : structure α et β – D et L PASA

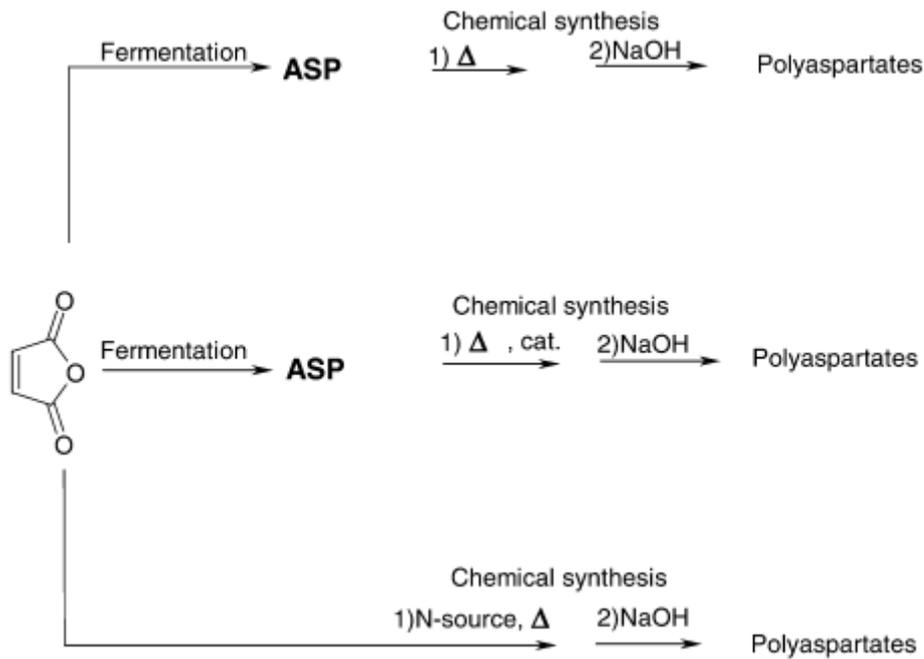


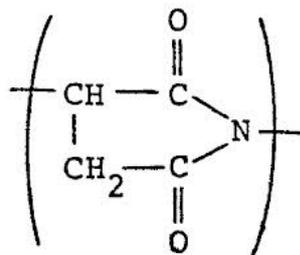
Figure I.3 :b- Les principales voies de synthèse à des acides poly aspartiques a partir de MAh

I.2.2.5-principale voie de synthèse de PASA :

Le PASA est synthèse par deux étapes nécessaire tout d'abord la synthèse de polysuccinimide (PSI) et deuxièmement l'hydrolyse.

I.2.2.5.1-Synthèse du PSI

Polysuccinimide (PSI) est un poly imide linéaire réactive [18], qui peut être à moindre coût et facilement préparés par polycondensation thermique dans un rendement presque quantitatif et avec un poids moléculaire élevé.



le PSI est synthèse par certains matières premières, selon la différence des matières premières la méthode synthèse de PSI peut être classée en deux types, tout d'abord l'acide aspartique est directement polymérisé en PSI avec ou sans solvant et catalyseur .

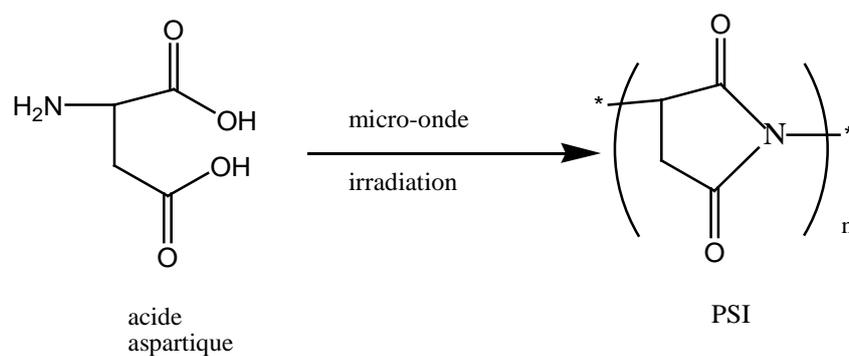


Figure I.4 : polymérisation de l'acide aspartique en PSI

Deuxièmement, l'acide ou anhydride maléique ou l'acide fumarique réagit avec une source d'azote l'ammoniac ou l'urée (Ur) ou un sel d'amine.

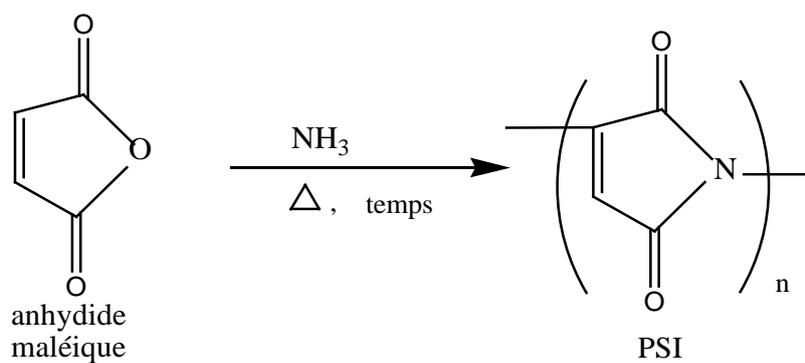


Figure I.5: synthèse PSI par MAh et l'ammoniac

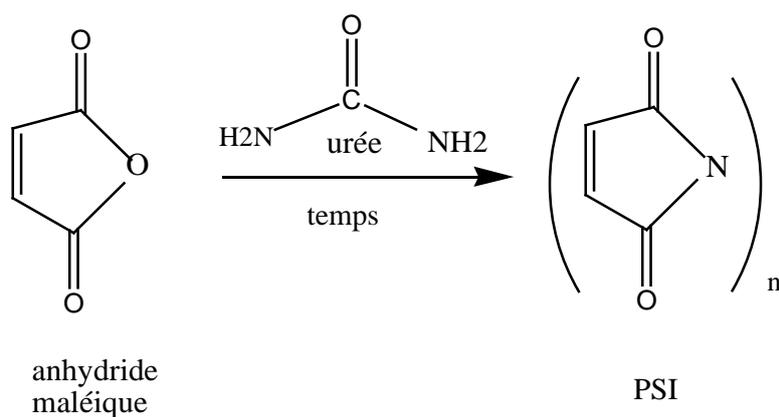


Figure I.6: synthèse PSI par MAh et Ur

Les procédures de PSI par l’anhydride maléique et de l’ammoniac a de poids moléculaires élevé par deux étapes de réaction, l’augmentation de la durée de la réaction et l’augmentation la quantité d’ammoniac par rapport à la quantité de l’anhydride maléique peut augmenter le rendement.

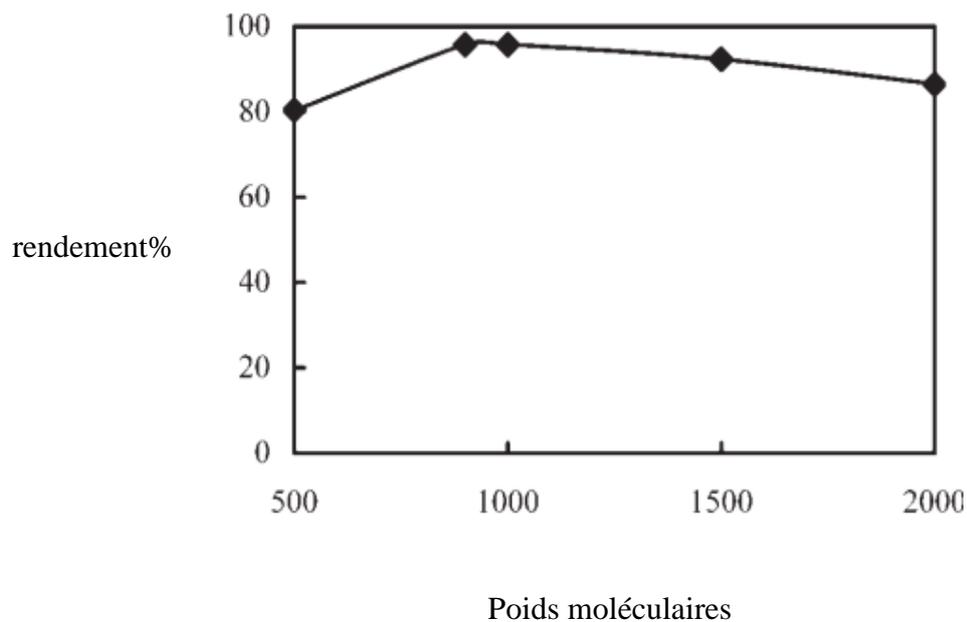


Figure I.7 : effet de rendement sur le Poids moléculaires

Polymère	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	E _a (kJ/mol)	N
PSI	280	370	480	93,2	0,0

T_i - température correspondante au début de thermo - processus oxydatif.

T_{max} -température de taux maximal de perte de poids.

T_f - température correspondante à la fin de la thermo - processus oxydatif.

E_a – énergie d’activation.

n – ordre de réaction.

I.2.2.5.5-Hydrolyse de PSI :

hydrolyse de PSI se fait dans un milieu basique (Na OH) à concentration 1 mol / l, l’addition de(Na OH) est ouvré le cycle de PSI par le groupe imide qui donne α et β de PASA.

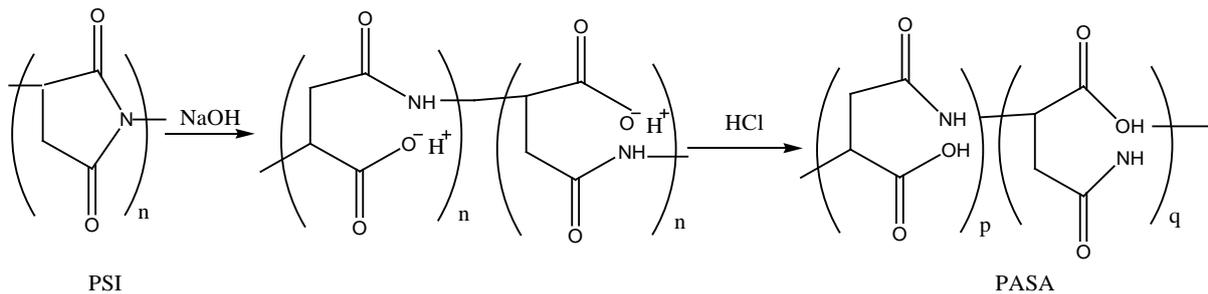


Figure I.9 : conversation de PSI à PASA par l’hydrolyse.

I.2.2.5.6- les propriétés physique de PASA :

le PASA est polypeptide non toxique, absorbant l’eau, biomatériau respectueux de l’environnement qui appartient à la poly(acide amine), sa structure interne avec des groupes carboxyle est super hydrophile et sensible au pH, Il a élevé le rapport de gonflement de l’eau biodégradable, biocompatible, et caractéristique. Il est soluble dans les solvants : l’eau, les alcools et non solvant dans DMF, THF.

I.2.2.5.7-caractérisation de PASA :

la caractérisation de PASA par FT-IR est donne les pics 1190 et 3411 cm^{-1} correspondent à extrémité C-O et O-H et étirement de la COOH correspond 1390 cm^{-1} et lié au mode C-N de la groupe acrylamide, et le pic 1600 cm^{-1} est affectée à la flexion de N-H, la bonde à 1793 cm^{-1} est attribuée a la vibration C-O , le nombre d'onde 3000 cm^{-1} est attribuée la vibration d'élongation C-H. La détermination de poids moléculaire de PASA a été déterminé en solution aqueuse en utilisent la chromatographie par permutation de gel (GPC). La thermogravimétrie de PASA donne le tableau suivant :

polymère	Ti (°C)	Tmax (°C)	T _f (°C)	Ea (kJ/mol)	n
PASA	167	340	542	38,9	0,8

Le PASA peut être identifie à partir de RMN ,dans une solution alcaline, en 1980 ont été mesure déterminer le rapport α et β amide et les unités dans la chaine principale en intégrant les signaux de méthine séparés dans le spectre RMN ¹ H. Le spectroscopie RMN ¹³ C a également utilisé pour fournir des information sur la structure moléculaire de PASA, pivcova (1981) évaluer le rapport α et β imide et les unités en utilisant les signaux de méthylène dans RMN ¹³ C et en suite analysé la séquence de liaison amide en utilisant le carbonyle d'amide , leur conclusion était que la distribution de α et β bonds était aléatoire.

I.2.3-la synthèse de acide polyacrylique :

L'acide polyacrylique (PAA) est largement en tant que polymère super absorbant, un inhibiteur de tartre, et un agent dispersant [19],par exemple la dispersion des suspension de CaCO₃.

(PAA) a été synthétise par polymérisation radicalaire contrôlée par des réversible (RAFT). La polymérisation direct de l'acide acrylique (AA) dans une solution aqueuse de masse moléculaire élevé au moyen d'une polymérisation radicalaire vivante est difficile. (AA) a été polymérise de manière homogène dans l'eau par une polymérisation par transfert réversible, par addition – fragmentation(RAFT) en présence d'un tri thiocarbonate soluble dans l'eau comme agent de (RAFT).

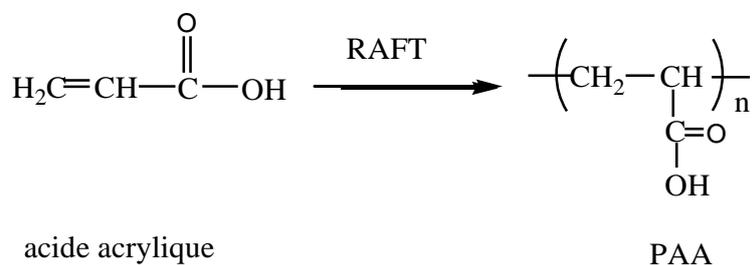


Figure I.10 : synthèse de acide polyacrylique.

La polymérisation de l'acide acrylique est effectuée en suspension. Le PAA est caractérisé par une longue chaîne d'atome de carbone, dans laquelle tous les atomes pairs, Le PAA soluble et miscible dans la plupart des solvant organique.

*la biominéralisation assistée du carbonate de calcium
par l'acide polyaspartique*

II.1-Définition :

Le terme bio minéralisation est utilisé pour désigner toute structure minérale élaborée par un organisme vivant.

Si l'on considère tous les types de biominéraux observés, les liens entre les organismes qui les produisent, ainsi que leur abondance dans la biosphère, la biominéralisation apparaît comme un phénomène naturel courant, largement répandu dans l'ensemble du monde du vivant, mais aussi, très diversifié. Beaucoup des minéraux biogéniques sont formés dans des environnements où ils ne peuvent précipiter naturellement et leur formation chez des organismes implique que ces derniers possèdent des mécanismes cellulaires et moléculaires spécifiques. Cette capacité occasionne pour ces organismes un coût énergétique supplémentaire à celui du simple fonctionnement des cellules, afin de mettre en œuvre les conditions favorables à la formation des biominéraux. Parmi ces mécanismes indispensables à la bio minéralisation et consommant de l'énergie, on peut énumérer de façon non exclusive : le transport cellulaire des ions contre leur gradient de concentration, la production de molécules capables de favoriser, voire de contrôler la sursaturation des ions minéraux, et souvent la sécrétion de molécules hors des cellules.

On distingue classiquement deux types de processus de minéralisation biologique :

Les processus qui ne nécessitent pas de machinerie biologique dédiée et qui résultent de l'interaction entre le métabolisme « classique » de l'organisme et son environnement, on parle alors de bios minéralisations induites.

Les processus de minéralisation qui nécessitent, pour les organismes biominéralisant, la mise en œuvre d'une machinerie physiologique, tissulaire, cellulaire et moléculaire spécifique, on parle alors de bio minéralisations contrôlées.

La biominéralisation induite : elle résulte de l'interaction entre l'activité biologique et l'environnement. En milieu aqueux, la formation de minéraux peut être induite par un organisme lorsqu'il change (même modestement) l'environnement qui l'entoure en y excréant passivement un produit de son métabolisme. Ce processus ne semble pas entraîner de coût métabolique supplémentaire pour les organismes, qui d'ailleurs n'en tirent pas nécessairement un bénéfice. Le biominéral formé est très proche du minéral qui est produit dans des conditions abiotiques, indépendamment de toute activité biologique.

Un même organisme peut former différents minéraux lorsque les conditions environnementales sont différentes. La biominéralisation induite concerne entre autres les eubactéries, mais également certaines algues aquatiques, certains mollusques.

La biominéralisation contrôlée : elle résulte de la mise en œuvre de processus physiologiques dynamiques, spécifiques et complexes contrôlés par l'expression génique. L'activité de cet appareillage tissulaire, cellulaire et moléculaire entraîne un coût énergétique pour l'organisme qui tire parti de la formation du biominéral produit. Les types de biominéraux formés sont différenciables de ceux précipités par voie purement chimique la formation des minéralisations contrôlées implique la mise en place chez l'organisme de mécanismes de délimitation d'un espace (dans la cellule, entre les cellules ou entre l'organisme et le milieu externe), afin d'isoler le compartiment dans lequel la cristallisation va se produire. Elle implique également de mécanisme de transport cellulaire des ions minéraux participants (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , Fe^{2+} ...), de production d'une matrice organique (protéines, polysaccharides, lipides...), de contrôle de la nucléation, de la croissance et de la structure des cristaux, et enfin, de l'arrêt de leur croissance. La formation des biominéralisations contrôlées se retrouve dans de très nombreux groupes taxonomiques. Pour illustrer cette grande diversité de type de minéraux, de fonction ou de phylums, nous ne citerons que ces quelques exemples: les magnétosomes des bactéries magnéto tactiques, les coccolites des coccolitophoridés, les coquilles de mollusques ou bien les dents des vertébré.

Il y'a quatre grands types de biominéralisation on peut distinguer quatre grands types de biominéraux, listés ici en fonction de leur abondance taxonomique: les biominéraux carbonatés, les biominéraux phosphatés, les biominéraux siliceux et les biominéraux composés d'oxydes de fer.

II. 2-La calcification :

Les carbonates de calcium (CaCO_3) sont les constituants les plus utilisés en biominéralisation (**tableau II.1**).

Le principal produit minéral inorganique dans les organisme naturels est le carbonate calcium et un minéral de modèle attractif pour les études dans laboratoire, car les cristaux sont facilement caractérisé et la morphologie de CaCO_3 a fait l'objet de contrôle dans les processus de biominéralisation par conséquent la précipitation de carbonate calcium en solution aqueuse est également un grand intérêt pour des applications industrielles et techniques, l'effet de pH étrangère des ions.

des additions organique et le degré de sursaturation dans les systèmes aqueux, ont été largement étudiés l'intérêt particulier dans ce système est du au polymorphisme de carbonate calcium. Le carbonate de calcium cristallin peut adopter plusieurs structure différentes qui différent dans le détail de la structure de réseau du cristal. La structure atomique de l'énergie de réseau le plus bas et le plus stable est calcite moins stable et avec une structure de réseau légèrement différent est aragonite, la phase cristalline la plus instable est vaterite, une forme très instable de carbonate calcium appelé carbonate de calcium amorphe (ACC) se trouve également dans de nombreux cas dans la matière.une relation entre la température a la quelle le carbonate calcium a été précipité [20] a des température inferieures à 15 °C calcite avec la coordination sextuple de calcium était la phase prédominante, la vaterite est révélé avoir calcium coordonnée à huit atomes d'oxygène entre 20 à 60 °C aragonite a été coordonné à neuf atomes d'oxygène. Les vibrations thermiques probablement permis une augmentation du rayon efficace des atomes de calcium, qui permet stabilisation de structure dans la section suivant un aperçu de ces polymorphes sont présentées.

Minéral	Formule	Organismes	Localisations	Fonctions
Calcite	CaCO ₃	Coccolithophoridés	Paroi cellulaire	Exosquelette
		Foraminifères	Coquille	Exosquelette
		Trilobites	Lentille oculaire	Vision
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Crustacés	Cuticule	Résistance mécanique
		Oiseaux	Coquille d'œuf	Résistance mécanique
		Mammifères	Oreille interne	Orientation
Mg-calcite	(Mg,Ca)CO ₃	Octocoralliaires	Spicules	Résistance mécanique
		Échinodermes	Coquille/spicules	Exosquelette/protection
Aragonite	CaCO ₃	Scléractinaires	Paroi cellulaire	Exosquelette
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Gastéropodes	Penis	Reproduction
		Céphalopodes	Coquille	Flottabilité
		Téléostéens	Statolithes	Orientation
Vatérite	CaCO ₃	Gastéropodes	Coquille	Exosquelette
		Ascidies	Spicules	Protection
CaCO₃ Amorphe	CaCO ₃ , nH ₂ O	Crustacés	Organes de stockage divers	Stockage
		Plantes supérieures	Feuilles	Stockage

tableau II.1 :les polymorphes du carbonate de calcium au sien des eucaryotes ,leur localisation et leurs fonctions biologiques.

II. 2.1-Carbonate de calcium amorphe (ACC)

ACC ne persiste pas dans un tube à essai, sans aucun additif. ACC rapidement transforme en présence d'eau à des polymorphes cristallins. Les organismes vivants cependant peut stabiliser ACC al' aidé à matrice spécialisée molécules et régulent sa transition lente à la calcite ou d'aragonite. brecevi'c et nielsen est isole ACC trouve la poudre à être non cristalline et constitué de particules sphériques avec des diamètres de l'ordre de 50 à 400 nm[21]. Macromolécules extraites de la couche de calcite accéléré la formation de cristaux de calcite à partir d'une solution sursaturée. De l'autre par contre, les macromolécules extraites de la couche de formation de cristaux ACC inhibée. L'addition de macromolécules des spicules bois de cervidé formation du ACC stable favorisées. Ceci constitue une preuve solide que des macromolécules occlus avec la phase minérale jouer un rôle important dans la stabilisation des formes relativement instables, comme le et peut également jouer un rôle dans la sélection des le polymorphe qui est formée.

Le rôle de l'ACC dans la biominéralisation a récemment été soigneusement examiné par Addadi [22]. Organismes utilisent ces phases amorphes comme les matériaux de construction, les stabiliser au cours de leur durée de vie, ou de les déposer en tant que phases transitoires qui transforment de manière contrôlée dans une phase cristalline spécifique.

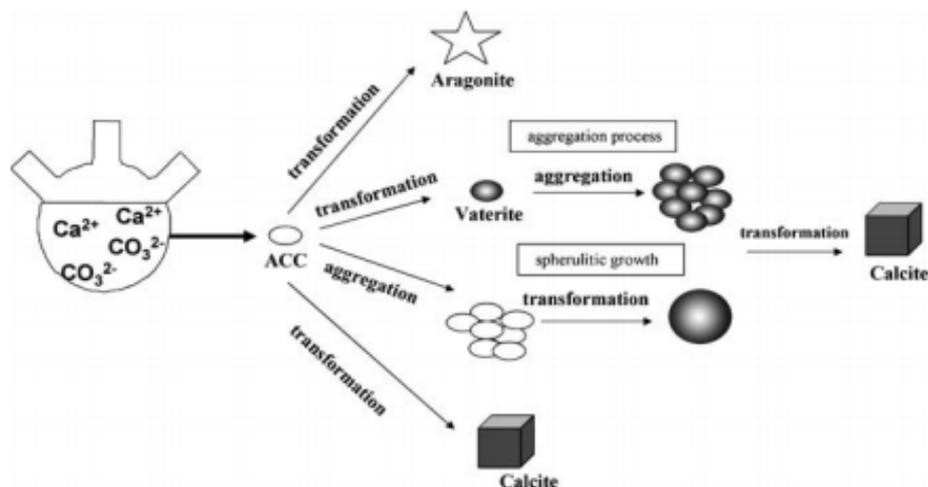


Figure II.1 : schéma de la précipitation de $CaCO_3$ et les transformations de ACC phases cristallines.

I. 2.2-Vaterite :

D'après la littérature, il est difficile d'obtenir vaterite pur, en particulier lorsque le produit de l'activité ionique de la solution sursaturée initial est plus élevé que le produit de solubilité de l'ACC [23]. Relativement élevés dans sursaturations pH élevés favorisent la précipitation de vaterite [22]. Vaterite est thermodynamiquement plus instables des trois structures cristallines. Il est bien connu qui se transforme en calcite vaterite thermodynamiquement la plus écurie par l'intermédiaire d'un processus à médiation par un solvant (Fig II.1) . Même moins stable vaterite est présent dans spicules de certaines espèces . vaterite est prévu pour être utilisé à des fins diverses, car il a quelques caractéristiques intéressantes telles que la zone de haute surface spécifique, une haute solubilité, une forte dispersion et petite gravité spécifique par rapport aux deux autres systèmes cristallins. Des particules de vaterite sphériques stables ont été signalés dans la présence de cations divalents [22].Nucléation vaterite serait cinétiquement favorisée par rapport à la calcite par des augmentations du taux de déshydratation cation à l'interface avec la solution naissante noyaux [23]. vaterite particules sont généralement obtenus en tant que forme sphérique polycristallin, qui est constitué de 25-35 nm nano-cristallite(agrégation processus Fig II.1) .il également évident par la ligne de DRX élargissement [22]. Dans la précipitation à double jet état, des particules secondaires sphériques de carbonate de calcium ont été formés par agglomération contrôlée de particules primaires [23]. Une grande partie de ces travaux concerné la production d'une population monodispersée dans la gamme de taille 0,1-10 μm en utilisant le procédé à double jet ou par précipitation à partir d'une solution homogène. Le mécanisme de processus comme étant responsable de la formation de particules parfaitement sphériques précipite directement de la solution . Cölfen et Antonietti étudié la précipitation de calcium sphérique microparticules de carbonate en utilisant des copolymères séquencés double hydrophiles et discuté du rôle de la des copolymères à blocs dans le mécanisme d'agrégation de nano-cristallites de macro-cristaux définies [23]. La forme sphérique de vaterite conduit à d'autres explications pour le mécanisme de formation. La détermination de la structure de la vaterite à été réalisée par Kamhi (1963). La structure de la vaterite est hexagonale, la structure est ici aussi composée d'une alternance entre les couches de calcium Ca est des groupes carbonates CO_3 (figure II.2 et II.3).

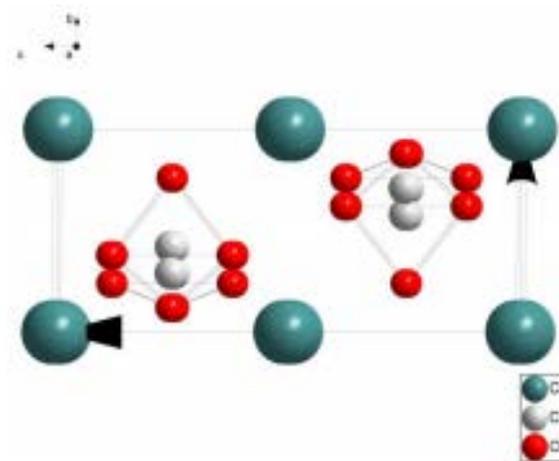


Figure II.2 : projection suivant le plan (b, c) de la structure de la vaterite .

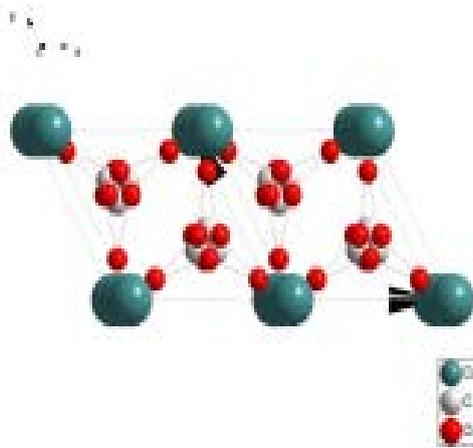


Figure II.3 : projection suivant l'axe (a, b) de la structure de la vaterite.

II .2.3-Aragonite :

Aragonite est métastable dans les conditions ambiantes, mais il se trouve comme un élément naturel composant. Il est formé sous une gamme beaucoup plus étroite de physico-chimique. Les conditions se transforme facilement en calcite par des changements dans l'environnement. Macromolécules biologiques spécifiques sont impliqués dans le contrôle de l'aragonite nucléation . La synthèse dans laboratoire d'aragonite de solutions sursaturées à la température ambiante n'a guère été possible sans l'utilisation les additifs solubles tels que de Mg^{2+} ou de petites molécules organiques. Des additifs tels que Mg^{2+} favorise les plus aragonite calcite par l'inhibition sélective de la cinétique thermodynamique structure de calcite stable, la précipitation de l'aragonite peut être obtenu par le vieillissement des solutions de sels de calcium en présence d'urée à 90 °C .la morphologie typique des cristaux d'aragonite est comme des aiguilles avec des rapport élevés d'aspect qui sont utilisés comme charges pour l'amélioration des propriétés mécaniques du papier et des matériaux polymères . aragonite est aussi un biomédicale adaptée la matière, car il est plus dense que la calcite et peut être intégrée, résolue, et remplacé par de l'os [24]. La Structure de l'aragonite le polymorphe orthorhombique de $CaCO_3$, continue à attirer l'attention des chercheurs 80 ans après la première détermination de sa structure par W. L. Bragg en (1912), à cause de son abondance et de son rôle important dans la géochimie et spécialement dans la bio-minéralisation (Lowenstam & Weiner, 1989). La figure II.4 montre la succession des groupements carbonate et des couche de calcium suivant l'axe c, la figure II.5 montre les groupements carbonates successif dans le plan (a,b).

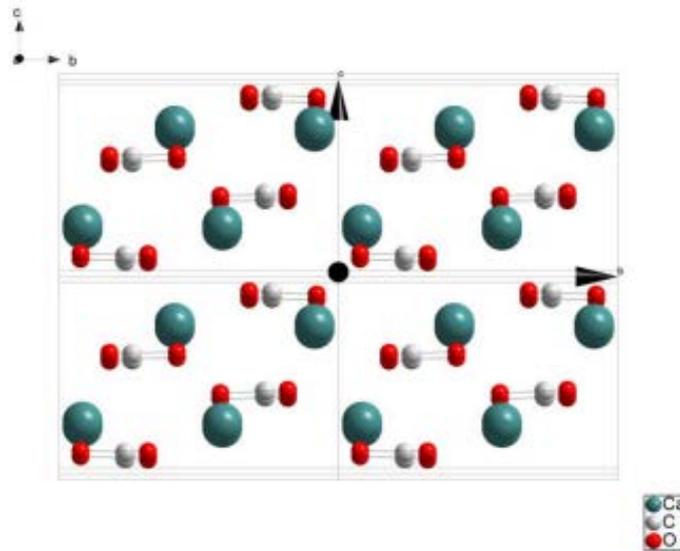


Figure II.4 : projection suivant l'axe **a** de la structure de l'aragonite montrant la succession des couches de carbonate CO₃ et d'atomes de calcium suivant l'axe **c**.

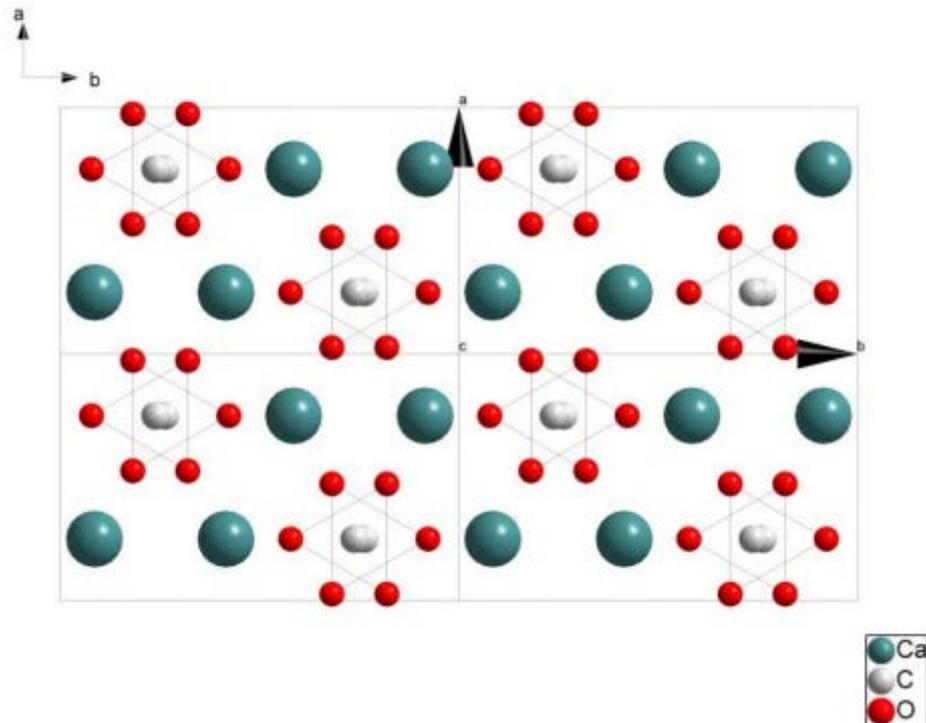


Figure II.5 : projection suivant l'axe **c** de la structure de l'aragonite montrant deux couches carbonate appartenant à deux couches successives.

II. 2.4-Calcite :

Parmi les trois formes polymorphes de carbonate de calcium cristallin, la calcite est l'équilibre de phase, en adoptant le plus souvent une morphologie rhomboédrique. Dans les minéraux produits biologiquement, cependant la morphologie rhomboédrique est rarement adoptée. Les fibres de calcite monocristallines sont observées le plus souvent dans les dents d'oursin et dépôts bactériens [24]. Ils ne suivent pas la symétrie cristallographique de calcite. Ces fibres de calcite a été préparées in vitro par un mécanisme solution précurseur solide.

Sa structure cristallographique consiste en une alternance entre des couches de calcium et les groupes carbonates suivant l'axe *c*. Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives (figure II.6). Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite (figure II.7), il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes.

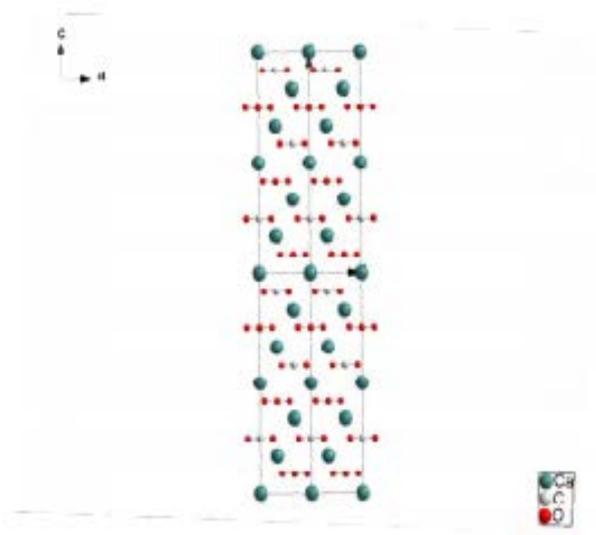


Figure II.6: projection dans le plan (*a,c*) de structure de la calcite montrant la succession des couches de carbonate CO_3 et d'atomes de calcium suivant l'axe *c*.

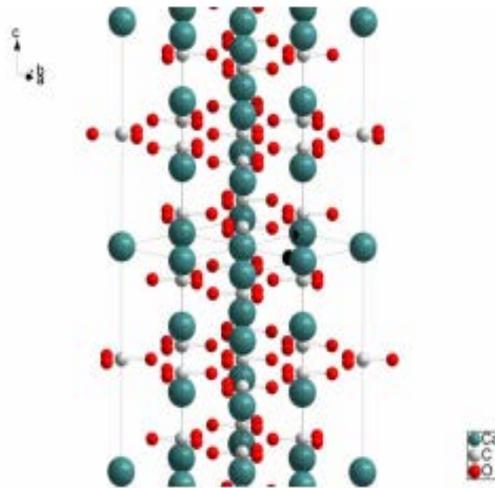


Figure II.7 : une petite inclinaison de l'axe c permet de voir les groupes carbonate de la calcite.

II. 3-Les expériences de précipitations :

La cristallisation de CaCO_3 est très dépendante de précipitation conditions, dans le procédé classique une grande partie de la recherche scientifique sur la formation de CaCO_3 concentré sur la. un cristal peut précipiter directement par épitaxie à partir de la solution liquide de telle sorte que les noyaux portent la même structure que le cristal final. Les précipitations spontanées par mélange de deux solutions concentrées de carbonate de calcium et de résultats dans une matière gélatineuse lorsque le produit de l'activité ionique dépasse le produit de solubilité du (ACC). Les techniques prometteuses pour contrôler le processus de précipitation est la méthode à double jet (fig II. 8) [25], les deux réactifs (CaCl_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) sont injectés par des capillaires dans un récipient de réaction sous agitation vigoureuse, les deux capillaires les extrémités sont reliées entre elles de telle sorte qu'une concentration élevée en réactif local et ainsi extrême sursaturation est réalisée au moment des deux réactifs.

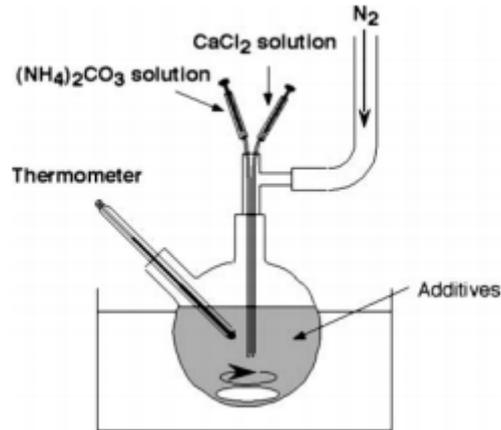


Figure II.8 : dispositif expérimental d'un réacteur à double jet pour la précipitation de CaCO_3 .

Les procédés de diffusion de CO_2 fournit lente cristallisation (fig II.9), une solution de chlorure de calcium dans l'eau distillée est placée un montage expérimental d'une réaction à double jet pour la précipitation de CaCO_3 . dans un dessiccateur fermé contenant d'ammonium broyé, carbone dioxyde est introduit dans la solution par diffusion de vapeur, la cristallisation a lieu par lente diffusion de CO_2 dans le bain de CaCl_2 le carbonate procédé de diffusion est habituellement appliqué pour la cristallisation de surface de substrats, le montage ensemble a été placé dans une étuve ou bain d'eau pour régler la température. La précipitation du CaCO_3 par électrochimie a été proposé d'obtenir des couches de revêtement stables et compacts sur des surfaces métalliques. L'environnement électrochimie fourni des conditions de dépôt de CaCO_3 très contrôlé qui sont utilisés pour régir l'épaisseur du dépôt et le taux de dépôt.

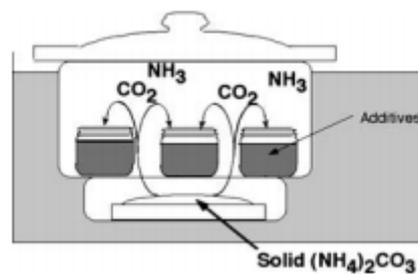


Figure II.9: dispositif expérimental d'un réacteur de diffusion.

II.4-cristallisation de CC par substrats synthétiques :

Avant le nouveau concept pour contrôler polymorphes cristallines par l'interaction des additifs organiques sont décrit, les progrès récents de carbonate de calcium précipitation par des substrats synthétiques sont brièvement discutée .

les systèmes modèles dans lequel faible poids moléculaire des additifs organiques sont utilisés pour étudier l'effet des propriétés moléculaire telles que la charge et la fonctionnalité dans inorganique cristallisation, fournir des indications sur les mécanismes possibles opérant dans la biologie. Ces additifs ont été choisis pour imiter les ligands protéiques actifs, parce que les protéines qui ont été trouvés pour être associé avec biominéraux macromolécules sont généralement très acides, des poly électrolytes solubles dans l'eau simples, tels que les sels de sodium de poly(acide aspartique) et poly(acide glutamique), ont été examinés pour le modèle de biominéralisation dans solution aqueuse. La cristallisation du CaCO_3 en présence de diverses polymères synthétiques non peptidiques a été étudiée comme modèle de bio-minéralisation. Pour de tels polymères linéaires synthétiques, il a été difficile de affecter sans ambiguïté des relations structure fonction dans le cadre de leur activité dans des essais de cristallisation, car ils se produisent la plupart du temps dans un ordre aléatoire bobine conformation. Les dendrimères ont des macromolécules mono dispersées ayant une structure tridimensionnelle régulière et très ramifié, parce que de unique et bien définie structures secondaires des dendrimères, les dendrimères starburst devraient être un bon candidat pour l'étude de la cristallisation inorganique [26].

II.5-Précipitation de CC par poly(acide acrylique) :

les influences du sel de sodium de poly (acide acrylique) (PAA) sur la cristallisation du CaCO_3 pour agir comme un inhibiteur de la formation de cristaux a été intensivement en quête. en présence de PAA sous une ration alimentaire d'un motif récurrent d'acrylate aux ions calcium en utilisant le procédé à double jet, peu précipité a été recueilli après incubation à 25 °C pendant 4 jours [27]. Obtenu avec un rendement inférieur à 1% en présence de PAA a montré un caractère amorphe.

L'agrégation des AAP et des particules de CaCO_3 formé en solution a été proposé. Les échantillons ont été prélevés une heure après le début du processus de minéralisation par du dioxyde de carbone permettant de diffuser dans la solution.

l'échantillon contenait de petites particules après le début du processus de minéralisation semblait être amorphe. une addition de sel de sodium de l'AAP pour la précipitation de CaCO_3 était réalisée par le procédé à double jet [27], après l'addition des solutions aqueuses de 0,1 M de CaCl_2 et 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, une solution aqueuse de sel de sodium de l'AAP ($M_w = 1200$) a été ajoutée au mélange réactionnel après incubation à 30 °C pendant plusieurs minutes, une unité de répétition de l'AAP à des ions calcium était peu cristallin, un pH élevé favorise la vitesse de cristallisation du CC. La précipitation a été ajustée à pH 8,5 avec NH_4OH . En présence initiale du sel de sodium de l'AAP bien que l'AAP initialement qu'inhibiteur pour la nucléation et la croissance de la cristallisation, les particules de vaterite stables et sphériques ont été obtenues par l'addition de PAA. Ces résultats indiquent que les phases cristallines finales sont très sensibles en présence des additifs actifs.

II.6-Précipitation de CC par poly (acide aspartique)

Le carbonate de calcium a été d'intérêt considérable, parce qu'il est largement utilisé en tant que système modèle pour l'étude du biomimétique processus en raison de son abondance dans la nature. un principe clé de biominéralisation est l'implication des macromolécules biologiques, telles que des phosphoprotéines et des glycoprotéines qui ont une forte affinité de liaison à la surface de CaCO_3 cristallites de manière à réaliser un contrôle de la croissance de la taille les acides amides, tels que l'acide aspartique et l'acide glutamique, sont leurs unités actives primaires des protéines de minéralisation sur l'interface organique / inorganique des tissus biominéralisés. La précipitation de CaCO_3 par le sodium poly (acide aspartique) synthétisé avec un relativement grand poids moléculaire (M_w de 14 900) pour guider le auto assemblage de nanoparticules de CaCO_3 . La synthèse et assemblage de nanoparticules sont couplés pour produire des ensembles de nanoparticules dans des milieux aqueux (1 mg / ml de poly (acide aspartique) sodium, 0,01 M CaCl_2), l'assemblage de nanoparticules était vaterite effectuée dans un dessiccateur fermé à travers une vapeur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ à température ambiante.

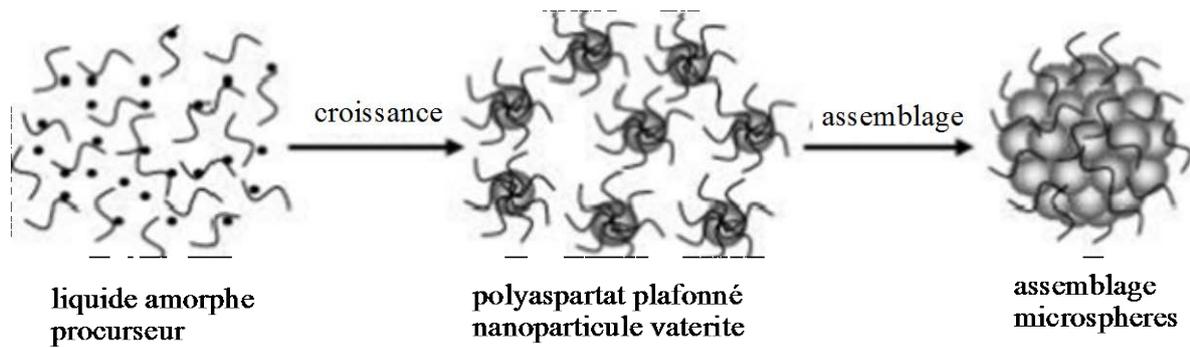


Figure II.10 : Schéma d'un processus en trois étapes pour la formation de microsphères de nanoparticules vaterite.

Les trois étapes pour former grandes microsphères dans le système de réaction présente la formation de CaCO_3 précurseur polypeptidique amorphe, la croissance de nanoparticules de polypeptide-plafonné, et assemblage ultérieur nanoparticules. Généralement van der Waals force est censé conduire la croissance de nanostructures agrégat dans minéralisation biomimétique. Dans notre cas l'interaction entre les chaînes de polypeptidiques telles que des liaisons hydrogène peut être l'un des grands forces motrices pour l'assemblage de nanoparticules à cause de la couche de liaison poly(aspartate) sur la surface de nanoparticules. D'autres expériences ont révélé vaterite que les nanoparticules dans des microsphères sont maintenus légèrement écartés par la couche de polypeptide, pour permettre leur reconstruction ou de la réorganisation. Lorsque les microsphères sont restés dans l'ensemble solution pendant une semaine, ils pourraient en assembler en plus grande agrégats sphériques $\sim 10\text{-}15\ \mu\text{m}$.

II.7-Emplacement de Polymère (Poly carboxylate) sur la surface d'un cristal CaCO_3 :

Dans le cas du poly(acrylate) une partie du ligand de polymère se sépare du CaCO_3 cristalline pour donner un poly partiellement libre (acide). Ces les données sont en accord avec la signalé de découverte que le poly(acrylate) est impliqué dans la nucléation de CaCO_3 cristallisation, mais est ensuite délogés de cristaux. La surface de CaCO_3 cristalline est considérée comme étant couverte avec les molécules d'eau. La présence des atomes d'hydrogène sur la surface offre un environnement hydrophobe autour de l'ion Ca (II) [28].

la figure II.11 à montre une structure rapportée de la surface d'un CaCO₃ / stéarate monocouche composite. Lorsque le pKa de l'acide carboxylique augmente, le carboxylate se transforme rapidement en acide carboxylique et se détachait de cristaux. Ceci est provoqué par le délogement hydrolyse du Ca - O liaison avec les molécules d'eau et / ou des protons (Fig II.11).

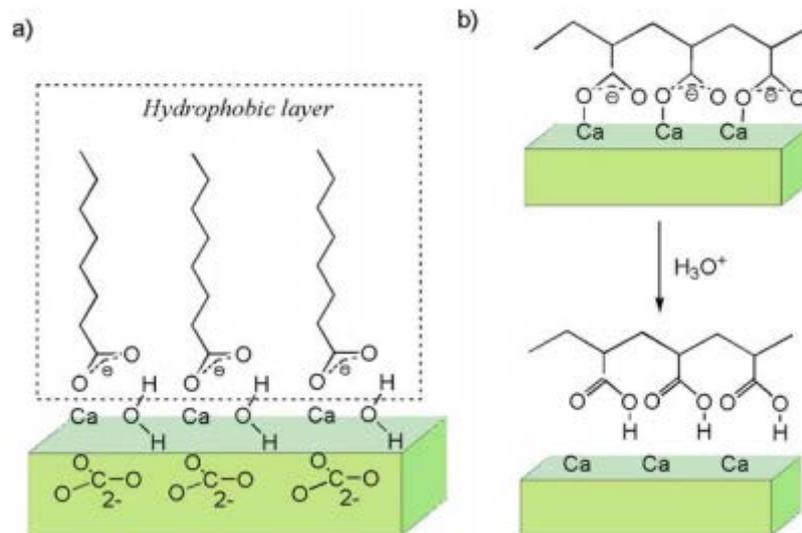


Figure II.11 : **a** une structure déclarée pour la surface de CaCO₃ / stéarate monocouche composite, **b** délogement du ligand polymère à partir de la surface de CaCO₃ / poly(acrylate) composite avec lavage à l'eau dans des conditions neutres.

I.8-la biologie de ligands CaCO₃ par polymère synthétique :

Les propriétés de liaison du ligand de polycarboxylate synthétique ont été démontré pour Ca (II) complexes et composites du modèle biominéral dans termes de NH intramoléculaire · · O de liaison hydrogène. Cette liaison hydrogène contribue non seulement à l'augmentation de la constante de formation du plus faible changement de pKa mais aussi à l'augmentation de Ca - O covalence sur neutre complexion. Ces deux facteurs sont pris en charge dans des environnements hydrophobes et même à l'état solide, données analytiques ont démontré pour la composite CaCO₃ /polymère dans un solvant à faible constante diélectrique. Dans la nature le délogement d'un ligand polymère à partir de la surface de biominéraux souvent se produit avec la coexistence de l'eau.

Par conséquent les deux facteurs sont cruciaux pour la prévention de la Ca - O obligataire de l'hydrolyse avec de l'eau, dans biominéraux, il ya beaucoup de groupes amide dans le glutamique Ca ou aspartique ligands carboxylate d'éthyle dans de bio polymères. Les ligands de bio polymères forment probablement NH intramolécule \cdots O liaisons hydrogène entre le carboxylate oxyanion et l'amide NH voisin pour abaisser le pKa. L'abaissement de la valeur de pKa augmente la constante de formation de la Ca - O liaison dans les complexes de Ca simples et sur la surface de biominéraux Ca.

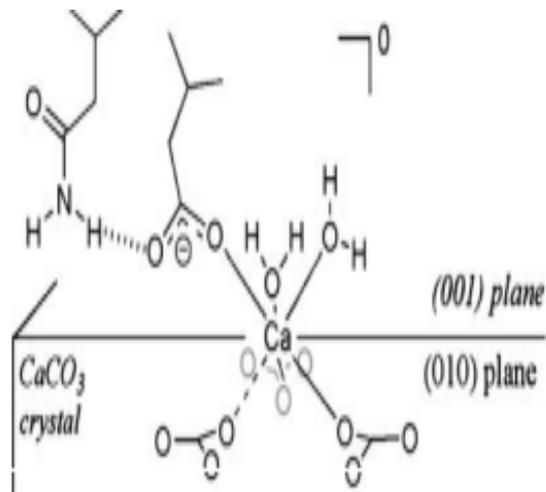


Figure II.12: Structure sur la coordination de ligand peptidique proposé sur surface de CaCO_3 biominéral.

Cette figure montre une structure proposée autour d'un Ca - liaison O dans le ligand carboxylate d'un bio minérale de CaCO_3 . dans les protéines, la liaison hydrogène, par exemple, $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$, est l'un des paramètres les plus importants pour contrôler la forme des protéines à travers les réseaux de liaisons hydrogène. la conformation de fragments de peptide de liaison Ca- contenant soit glu ou asp. produit une forme peut facilement convertir à d'autres structures de briser le NH intramolécule \cdots O hydrogène obligataire.

La libération et la capture de l'ion Ca sont probablement associés à ce règlement peptide conformation sera mentionné plus loin.

I.9- Caractérisation des minéraux issues de la bio minéralisation :

L'analyse élémentaire permet d'identifier de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau ,la diffraction des rayons x (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau ,l'analyse qualitative par DRX permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présentes dans un matériaux ainsi que leur forme cristallographiques.

La caractérisation des minéraux de la biominéralisation induit par polymère à DRX se fait a l'aide d'un diffractomètre des rayons x, montre que les échantillons de cristaux de CaCO_3 sous l'existence de PASA peut fausser le réseau cristallin et provoquent le grain de CaCO_3 a beaucoup plus fine et plus dispersif.

chapitre III

Les applications de l'acide polyaspartique et la bio minéralisation

III.1-Application de l'acide poly aspartique(PASA) :

1.PASA peut être utilisé comme échelle et inhibiteur de corrosion dans la circulation industrielle système de l'eau froide , eau de chaudière, l'osmose, l'eau champs pétrolifères et de dessalement inverse. Les effets seront encore mieux que organophosphorés ordinaires lorsqu'il est utilisé en situation de haute dureté, haute alcaline, PH élevé et l'indice de concentration élevé [29].

2.il peut également être utilisé comme agent dispersant dans la fabrication du papier, l'impression et la teinture industries [29].

3.en raison de ses caractéristiques de non-phosphore et complètement biodégradation, PASA peut être utilisé comme une nouvelle matière d'adoucissement de l'eau dans les formulation de détergents ménagers [29].

4.améliorer l'absorption des nutriments pour les plantes par la racine, il améliore la manière significative l'absorption de nutriments par la plante en augmentant artificiellement le volume d'engrais de phosphore occupée en augmentant la ramification des racines et le développement des poils racinaires. Il garde la fois l'élément nutritif appliquée et les nutriments naturels à la source la plus disponible pour l'absorption de l'usine d'eau [30].

5.améliorer le rendement des cultures et viennent à échéance à une date antérieure, PASA est un additif d'engrais éprouvée lorsqu'il est utilisé avec un programme fertilisation équilibrée fournit plus sains, des plantes plus fortes avec la maturité plus rapide et des rendements plus élevés[30].

6.réduire l'utilisation d'engrais et d'économiser l'énergie, PASA est engrais breveté amélioration disponibilité disponible pour une période de temps prolongée, il aide à réduire la consommation d'énergie pour la production d'innombrable les tonnes d'engrais, ce qui rend la nature plus claire et mieux [30].

7.faire la récolte saine contre les maladies et la sécheresse [30].

8.faire la terre mieux pour les cultures avec PASA , une application excessive d'engrais et toujours disponible pour les plantes dans une longue période de temps, et ne conduira pas des précipitation insolubles dans le sol [30].

9. L'acide polyaspartique sels de la série de sodium réduit également la quantité de (mise à l'échelle) ou précipitant qui construisent dans un système de pulvérisation ou d'irrigation [29].

10. il peut être utilisé comme l'enrobage des semences pour produire la croissance des germes pendant la période de germinations, ce qui rend les plantes beaucoup plus forte plus sain [29].

11. dans des applications biomédicales attention a été accordée au potentiel de l'acide aspartique comme chimique utile [31]. Ainsi on rapporte l'effet d'acide polyaspartique sur la pharmacocinétique de la gentamicine, en réduisant les indices chimiques histologiques et in vitro cyto toxicité induite par les amino glycosides.

III.2- Les application de biominéralisation :

au cours des dernières années, le nombre de rapport sur l'application de la biodiversité cristallisation inspiré médie par des polymères hydrophiles à significative augmenté. Ceci est déclenché par un gain de connaissances augmenté dans trois importants domaines de clés :

l'application de biopolymères comme additifs de minéralisation et un bio naturelle inspiré choix en raison de leur rôle dans les processus de biominéralisation, cependant processus de biominéralisation sont très complexes et impliquent généralement une structure (insoluble) et de la matrice fonctionnelle (soluble). Généralement la matrice structurale et négligée et les enquêtes se concentrent sur les additifs de cristallisation soluble, des expériences in vitro avec des additifs de bio polymères ont jusqu'à ici couramment pas réussi à reproduire les formes biominéral complexes. Les exemples incluent CaCO_3 minéralisé en présence de tensioactifs cationique, anioniques et non ioniques dextrine Collagène. Plante ou enzymes bactériennes. Aussi bien que une approche combinatoire pour sélectionner des peptides à partir d'un banque de peptides comme peptides pour CaCO_3 cristallisation [32].

1. Processus de biominéralisation sont de mieux en mieux compris à la suite de meilleures capacités d'analyse. Par conséquent, la cristallisation alternatif, comme celui par phase précurseurs amorphes et très récemment encoure via meso crystal, sont devenus visibles. d'autre part de plus en polymères plus de bio -minéralisation (principalement des protéines) ont été séparés caractérisé et séquencé de sorte que la base de connaissances sur moléculaire additifs de bio minéralisation est également en augmentation. Tous ces efforts permettent déjà

une vue sur les mécanismes de cristallisation de polymères contrôlée, même si ce est encore fragmenté.

2. la chimie de polymère synthétique a fait des progrès significatifs vers réaction de polymérisation radicalaire contrôlée et solide peptide de l'Etat synthèses de sorte que les polymères de modèle pour les polymères de bio minéralisation sont devenus disponible par des procédures de synthèse plus facile que la polymérisation ionique routes.

3. les élément de preuve pour des réaction de cristallisation médiée par des particules non-classique a augmenté au cours des dernières année. Fixation orientée, précurseurs liquides, ainsi que les voies de cristallisation meso crystalont montré à significativement élargir la boîte à outils de cristallisation en chimie des matériaux .d'autre part les processus de bio minéralisation sont visibles à partir d'une nouvelle perspective.

4. la majorité des application exploitent la biocompatibilité de la soie à des fins biomédicales. en plus être faible dans de nombreuses températures et niveaux d'humidité, de la soie présente une bonne résistance mécanique à l'état humide , résiste clivage enzymatique, et a haute teneur en oxygène et la perméabilité du médicament. Sutures de soie brevetés en 1969 sont l'une des utilisations les plus anciennes de la soie [33].

5. la soie peut retenir l'eau et de garder une zone humide, il est également transparent de sorte que la plaie est visible car il générerait. Soie a été montré pour augmentes l'adhésion cellulaire et la croissance lorsqu'elle est utilisée pour revêtirai des échafaudages pour des fibroblastes humains [33].

6. d'autres utilisations incluent le remplacement possible pour le collagène dans la culture de cellules de mammifères et un filet pour les cellules humaines, ou un tissu comme la structure va former autour d'un filet de soie [33].

7. des études bilié d'une membrane de soie qui se prête donc à des application administration de médicaments [33].

8. demandes de biominéralisation comprennent l'utilisation de soie en tant que matrice pour la croissance des structures inorganiques. La soie peut servir de substrat pour la croissance inorganiques ou une matrice dont la structure chimique favorise la formation nanoparticules métalliques à l'intérieur. Travailler jusqu'à présent sur la création inorganiques avec l'utilisation de la soie a été fait avec des fi fibres [33].

chapitre IV

Matériels et technique d'analyse

IV.1 -Réactifs

IV.1.1-Anhydride maléique :

environ 9,8 g MAh peut être obtenu par déshydratation de l'acide maléique, il se présente généralement sous la forme de cristaux blancs à transparents.

La masse molaire 98,06 g/mol.

Formule chimique : C₄H₂O₃

Densité :1,48 g/cm³

Point de fusion :52,6°C

Point d'ébullition :2202°C

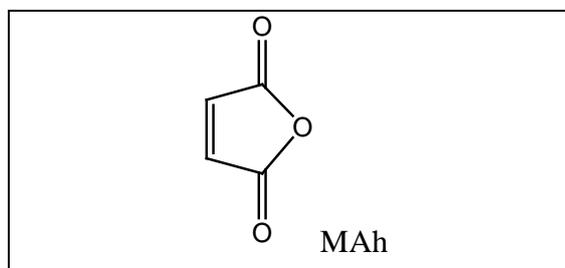


figure IV.1 :la formule de MAh

IV.1.2- l'urée (carbamide) :

est un déchet du métabolisme des matières azotées. Elle provient de deux sources: dégradation des matières azotées au niveau du rumen , et du catabolisme des acides aminés absorbés au niveau de l'intestin. Formule chimique : CO(NH₂)₂ il obtient du cyanate d'ammonium qui s'isomérisent en urée.

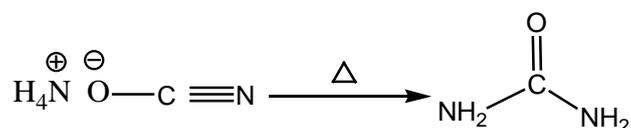


figure IV.2: formation de l'urée

IV.1.3-l'eau distillée :

Préparer au laboratoire de chimie de la graduation.

IV.1.4-hydroxyde de sodium :

Est un solide ionique de formule NaOH.la solution de la dissolution de ce cristal est nommée Soude.

IV.1.5-Acide chlorhydrique :

est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions de type oxonium, il obtenir par dissolution dans l'eau qui est un gaz de formule HCl.

IV.1.6-chlorure de calcium :

est un sel de calcium, c'est un produit anhydre recherché pour ses qualités exothermique, sa formule est CaCl₂.

IV.1.7-Carbonate d'ammonium :

Est un composé chimique de formule (NH₄)₂CO₃ c'est un sel d'ammonium NH₄⁺et de carbonate CO₃⁻² il se présente sous forme de cristaux cubiques incolores.Solubles dans l'eau et qui se décomposent Entièrement a 58°C en ammoniac NH₃, en eau et en dioxyde de carbone CO₂.



IV.2-matériaux:

- Rotavapor
- pH- mètre
- Centrifugeuse
- Dessiccateur

IV.3-Principe des matérieles :

IV.3.1-Rotavapor

ou évaporateur rotatif, sont des équipements standard dans la plupart des laboratoires de recherche en chimie . Ces évaporateurs sont conçus pour éliminer rapidement les solvant de solutions. Le moteur dans l'évaporateur rotatif tourne rapidement dans le ballon, en fournissant une surface supérieure à partir de laquelle l'évaporation peut se produire et accélérer le processus. Serpentins de refroidissement dans le rota vapor condensent les vapeurs et les déposer dans un flacon de collecte afin qu'ils puissent être recyclés ou éliminés correctement. Le rota vapor est connecté à une source de vide, et de plus, ce qui accélère le processus d'évaporation. le flacon de collection n'est pas glacé ce flacon est placé dans un bain de glace de sorte que les vapeurs de condensation restent condensés; puisque nous utilisons les systèmes Vacuu brand, il n'a pas d'importance si les vapeurs se échappent, parce qu'ils seront recueillis dans la collection flacon Vacuu brand. Il existe trois prises de tubes

sur un évaporateur rotatif, l'une à une source de vide et pour les deux serpentins de refroidissement.

Si ces sorties ne sont pas déjà connectés, utiliser des tubes à vide pour connecter la sortie qui évacue la chambre évaporateur rotatif à la source de vide. Utilisez un morceau de tuyau Tygon pour connecter une sortie du serpentins de refroidissement au robinet d'eau froide, et utiliser un autre morceau de tube Tygon pour connecter l'autre sortie du serpentins de refroidissement à l'égout, placer la solution à évaporer dans un ballon à fond rond, puis raccorder le ballon à l'évaporateur rotatif. Ne pas remplir le flacon plus d'environ un tiers plein. Utilisez une pince Keck pour fixer le ballon à l'appareil. Se assurer que le débit d'eau vers les serpentins de refroidissement est mis en marche. Allumer le moteur de sorte que le flacon tourne. Habituellement, le ballon contenant la solution à évaporer est chauffé par un bain d'eau; assurez-vous que l'évent au sommet des serpentins de refroidissement est fermé. Comme le solvant se évapore, vous remarquerez peut-être beaucoup de mousse et bouillonnant dans le ballon d'évaporation. Si elle commence bouillonner hors du flacon, vous pouvez ouvrir l'évent un peu pour libérer un peu de pression, le solvant (indésirable) se condense sur les serpentins de refroidissement et se écoule vers le bas dans le ballon de collecte lorsque le solvant se est évaporé, éteignez le moteur qui fait tourner le ballon et tourner la sortie de vide à fermé. Ouvrir lentement l'évent pour relâcher la pression dans la chambre évaporateur rotatif et enlever le ballon de l'évaporateur rotatif.

IV.3.2-PH-mètre :

La pH-mètre est une technique potentiométrique d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présentes en solution. cette technique nécessite d'utiliser une électrode indicatrice spécifique sensible aux protons appelée électrode de verre , associée à une électrode de référence. on se restreint aux solutions aqueuses dans lesquelles les protons H^+ sont sous la forme de protons solvates appelés ions hydronium et notés $H_3O^+_{(aq)}$.

IV.3.3-Centrifugeuse:

est un appareil destiné à imprimer une accélération, grâce à un mouvement de rotation , à un mélange liquide-solide. Le plus souvent, le mélange est déposé dans un récipient perforé de multiples orifices, la taille de ceux-ci étant suffisamment grande pour laisser passer le liquide et assez petite pour empêcher le passage du solide. Ce type d'appareil peut aussi servir à séparer les mélanges constitués de particules ayant une densité différente.

IV.3.4-Dessiccateur:

est un récipient cylindrique utilisé en verrerie de laboratoire servant à protéger des substances contre l'humidité.

IV.4-Instruments d'Analyses

- FT-IR.
- titrage potentiométrique
- DRX

IV.5-Techniques d'Analyses

IV.5.1- FT-IR

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule.

pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placée dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.

IV.5.2-titrage potentiométrique :

Le titrage potentiométrique est une technique analytique utilisée pour effectuer des titrages volumétriques ou déterminer des constantes thermodynamiques.

Principe

La potentiométrie est couramment utilisée pour effectuer des mesures directes et sélectives de la concentration d'analytes, pour détecter les points de fin de titrage ou pour déterminer la valeur de diverses constantes d'équilibre. Le potentiel d'une pile électrochimique, qui mesure le potentiel de jonction qui se crée de part et d'autre de l'interface entre deux solutions d'électrolyte de compositions différentes, peut donc être utilisé pour suivre la variation des concentrations d'une espèce chimique au cours d'un titrage. Il est alors possible de déterminer un point équivalent, comme cela se fait au cours d'un titrage pH-métrique.

mode opératoire :

Le titrage a été effectués à 25 °C, une masse de 0,05 g de PASA est introduire dans un 50 ml puis laisser sous agitation. Le mélange a été dosé avec une solution d'hydroxyde sodium Na OH, le même opératoire a été utilise pour le dosage des deux restant polymères .

IV.5.3-DRX

La diffraction des rayons x est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé, la structure cristalline d'une couche se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants ,les plans réticulaires (h k l) . la distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire d_{hkl} . les distances de chaque famille de plan (h k l) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon x .lorsqu'un faisceau parallèle

de rayon x monochromatique arrive en incidence θ sur les plans cristallins il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition Bragg réalisée [34].

Principe de fonctionnement :

la méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons x , et à retenir l'intensité des rayons x qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur d { h,k,l} qui consiste la signature d'un solide cristallisé comme les plans cristallographique peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

IV .6-Partie expérimentale :

IV.6.1-Préparation de la solution de 10% de Na OH :

la solution de 10 % de hydroxyde sodium est préparée en introduisant 4gNaOH dans un volume de 40 ml d'eau distillée.

IV.6.2-préparation de la solution de 3N de HCl

$$\text{HCl:}37\% \quad d=1.18$$

$$v=37=\frac{m}{1.18} \longrightarrow m=37 \cdot 1.18=43.66 \text{ g}$$

$$3\text{N} \longrightarrow 3.M_m \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$3\text{N} \longrightarrow \frac{3.M_m}{10} \longrightarrow 10 \text{ ml}$$

$$\frac{3.36,5}{10} \longrightarrow 100 \text{ ml} \Rightarrow 10.95 \text{ g} \longrightarrow 100 \text{ ml}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ ml} \longrightarrow 43.66 \text{ g} \\ v_1 \longrightarrow 10.95 \text{ g} \end{array} \Rightarrow v_1=25,1 \text{ ml}$$

On met dans une fiole de 100 ml 25,1ml de HCl et on ajoute l'eau distillé jusqu'a 100 ml.

IV.6.3-Préparation de solution d'urée :

la pureté de l'urée est 98% dans des rapports molaires(1mol et 1,15mol et 1,5mol) on prend (6,128g . 7,66g . 9 ,19g) de l'urée et on soluble chaque quantité dans un 10 ml d'eau distillé.

IV.7-Mode opératoire :

IV.7.1-synthèse de PASA : on prépare 3 polymères de PASA par différent rapport molaire d'urée (1mol et 1,25 mol et 1,5 mol).

La synthèse de polymère (PASA) se fait en deux étapes :

1-synthèse de (PSI)

2-hydrolyse de PSI

IV.7.2-Synthèse de PSI :

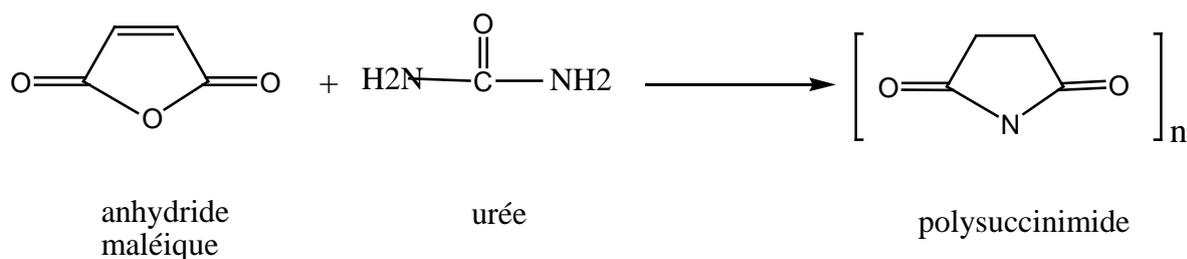
dans le ballon 9,8 g d'anhydride maléique ont été mis en suspension avec 20 ml d'eau distillée et ont été chauffés jusqu'à 75°C pendant 30 minutes dans un bain d'huile avec l'agitation. La solution résultante a été refroidie à environ 20°C ,puis on ajoute 10 ml de solution d'urée goutte à goutte.La solution a encore été agité à 20°C pendant 45 min et à 85°C pendant trois heures et 30 minutes .



Figure IV.3 : Montage à reflux

après la solution a été transférée dans un rotavapor on chauffe à une 50-110°C l'eau a été éliminé, les solides blancs ont abouti en outre Chauffe à une 110-135°C, le produit (PSI) obtenu est fragile de couleur orange.

IV.7.3-Calcul du rendement de la réaction



-rapport molaire :1mol

m_t :la masse théorique

M_m de MAh = 98,06 g/ mol

m_e :la masse expérimental

M_m de PSI = 98,08 g/ mol

$$\text{conversion \%} = \frac{m_e}{m_t} \cdot 100$$

$$m_e = \frac{m_{\text{PSI}}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,2}{98,08} = 0,094 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{\text{MAh}}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,8}{98,06} = 0,099 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,094}{0,099} \cdot 100 = 94,95 \%$$

-rapport molaire :1 ,25 mol

$$m_e = \frac{m_{PSI}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,4}{98,08} = 0,095 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{MAh}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,8}{98,06} = 0,099 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,095}{0,099} = 95,95 \%$$

-rapport molaire :1 ,5 mol

$$m_e = \frac{m_{PSI}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,5}{98,08} = 0,096 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{MAh}}{M_m} \Rightarrow \frac{9,8}{98,06} = 0,099 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,096}{0,099} = 97 \%$$

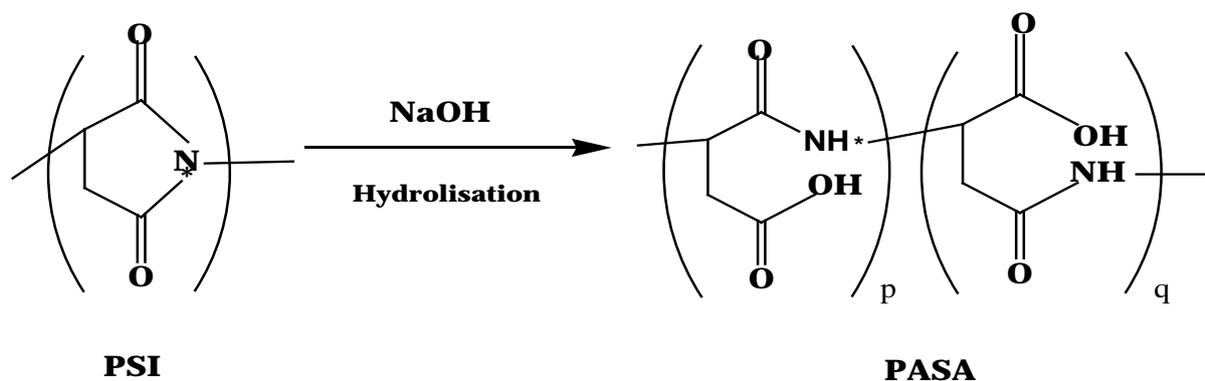
polymère	PSI(1)	PSI(1,25)	PSI(1,5)
MAh (g)	9,8	9,8	9,8
Solution d'urée(ml)	10	10	10
Solvant (ml) ,eau	20	20	20
rapport molaire d'urée (mol)	1	1,25	1,5
température (°C)	85	85	85
temps(h)	4,5	4,5	4,5
couleur	orange	orange	orange
Conversion (%)	94,95	95,95	97

Tableau IV.1 :condition de synthèse de PSI.

IV.7.4-Hydrolyse de PSI

On ajoute une solution 10% de Na OH goutte à goutte (pH=3,0) a PSI préparé à 1g dans un l'eau distillée a73C° à pH de valeur 3,0 a 7,2 pendant 18min jusqu'a une solution rouge . la solution résultante a été diluée avec l'eau distillée pour une 100 g puis la solution a été acidifiée avec 3N solution de HCl à pH=1,5 [35]. la solution a été filtrée par centrifugeuse et le filtrat a été déshydraté avec l'éthanol pour former des sédiments et le dépôt a été séché a 70C° sous vide et le produit est poudre a été obtenu(PASA).

IV.7.5-Calcul du rendement de la réaction :



-rapport molaire :1mol → rendement = 21%

-rapport molaire :1 ,25 mol → rendement=23%

rapport molaire :1,5 mol → rendement = 27%

polymère	PASA(1)	PASA(1,25)	PASA(1.5)
PSI(g)	1	1	1
Température (°C)	73	73	73
Temps (min)	18	18	18
pH initial	3	3	3
pH d'Hydrolyse	7	7	7
Couleur de produit	jaune	jaune	jaune
Conversion (%)	21	23	27

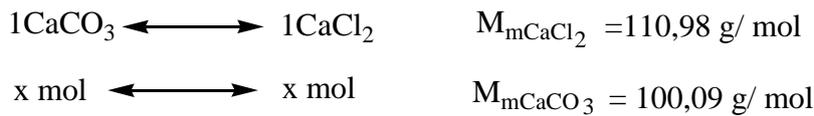
Tableau IV .2 :condition de synthèse PASA par hydrolyse de PSI

IV.8-La procédure de biominéralisation :

On effectué dans un dessiccateur fermé à travers une vapeur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, la procédure de diffusion à température ambiante comme décrit précédemment[36].dans la synthèse on introduisant dans un b cher 0,147 g de carbonate calucium CaCl_2 et 0,1g d'acide polyaspartique ont été dissous dans un50 ml d'eau distillée sous agitation. après agitation continue d'une solution homogène le pH de la solution a été ajuste à 7,0 en utilisant NaOH dilué.on prend10 ml du mélange stocks a été recouvrete de parafilm qui a ensuite été poinçonnée avec trois trous d'aiguille et placé dans un dessiccateur. au même temps une petit bouteille de poudre $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a également été couvert avec parafilm et poinçonnée avec trois perforation de l'aiguille et placé sur le fond du dessiccateur après 2 jours de minéralisation le produit a été séparé par centrifugation, et lavé avec alcool, puis séché à température ambiante.

IV .8.1-calcul du rendement :

-rapport molaire : 1mol



$$\text{conversion \%} = \frac{m_e}{m_t} \cdot 100$$

$$m_e = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,023}{100,09} = 0,00023 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,147}{110,98} = 0,0013 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,00023}{0,00132} \cdot 100 = 18 \%$$

-rapport molaire : 1,25 mol

$$m_e = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,026}{100,09} = 0,00026 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,147}{110,98} = 0,0013 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,00026}{0,0013} \cdot 100 = 20 \%$$

-rapport molaire :1,5mol

$$m_e = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,03}{100,09} = 0,0003 \text{ g}$$

$$m_t = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_m} \Rightarrow \frac{0,147}{110,98} = 0,0013 \text{ g}$$

$$\text{conversion \%} = \frac{0,0003}{0,0013} \cdot 100 = 23 \%$$

Type de polymère	CaCO ₃ par PASA 1	CaCO ₃ par PASA 1.25	CaCO ₃ par PASA 1.5
CaCl ₂ (g)	0,147	0,147	0,147
(NH ₄) ₂ CO ₃ (g)	5	5	5
(PASA) (g)	0,1	0,1	0,1
pH	7	7	7
Température (°C)	ambiante	ambiante	ambiante
Temps ,jour	2	2	2
Conversion (%)	18	20	23

Tableau IV .3 : condition de biominéralisation de CaCO₃ par PASA.

chapitre V

Résultats et discussion

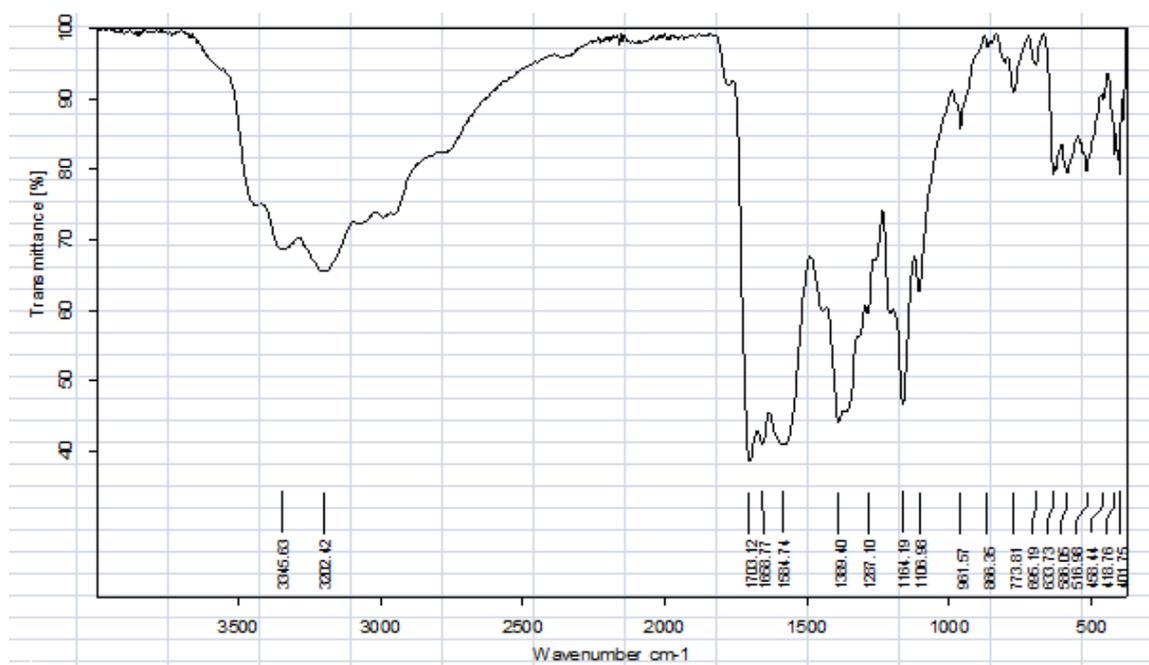
V.1- Caractérisation du PSI

V.1.1- FT-IR

Les principales bandes d'absorptions caractéristiques de polysuccinimide (PSI) et leurs attributions sont représentées dans le tableau V.1, et le spectre dans la figure V.1.

Groupe	Bonde d'absorption (cm ⁻¹)
C=O	1703.12
C-N	1287.10
C-H	1389.40 695.19

Tableau V.1 : Bandes d'Absorption IR du polysuccinimide



La figure V.1 : Spectre IR du polysuccinimide

Ces résultats sont en accordance parfait avec les résultats de la littératures [37].

V.2- Caractérisation du PASA

V.2.1- FT-IR

La spectroscopie IR s'avère nécessaire. Les bandes d'absorptions caractéristiques de PASA sont représentées dans le tableau V.2 :

Groupe	Bondes d'absorption (cm ⁻¹)
C=O	1704.31
C-OH	1393.01
C-NH	1166.14
CH ₂	2958.09
C-H	1362.57

Tableau V.2 : Bandes d'Absorption IR du l'acide polyaspartique

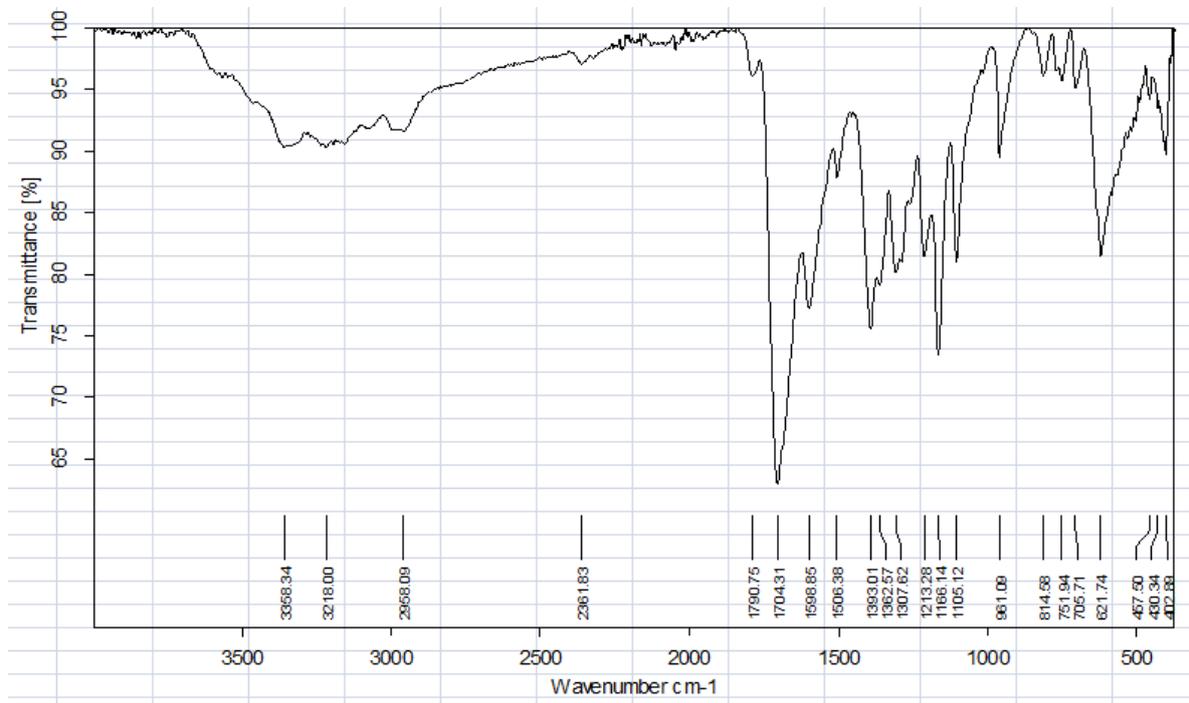


figure V.2 : Spectre IR du Poly aspartique

ces résultats sont en accordance parfaite avec les résultats de la littérature [38].

V.2.2- titrage potentiométrique

Les dosages effectués en utilisant un pH-mètre, ils sont réalisés dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3, et la courbe donnée dans la figure V.3.

V (ml)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.2
pH	2.8	3	3.2	3.4	3.6	3.8	4	4.5	4.95	5.3	5.6	5.9
V (ml)	2.4	2.6	2.8	3	3.2	3.4	3.6	3.8	4	4.2	4.4	4.6
pH	6.2	6.5	6.8	7.1	7.4	7.7	8	8.3	8.6	8.9	11.2	11.55
V (ml)	4.8	5	5.2	5.4	5.6	5.8	6	6.2	6.4	6.8	7	7.2
pH	11.8 9	12	12.15	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3

Tableau V.3 : Résultats du dosage [(pH/V (Na OH))]

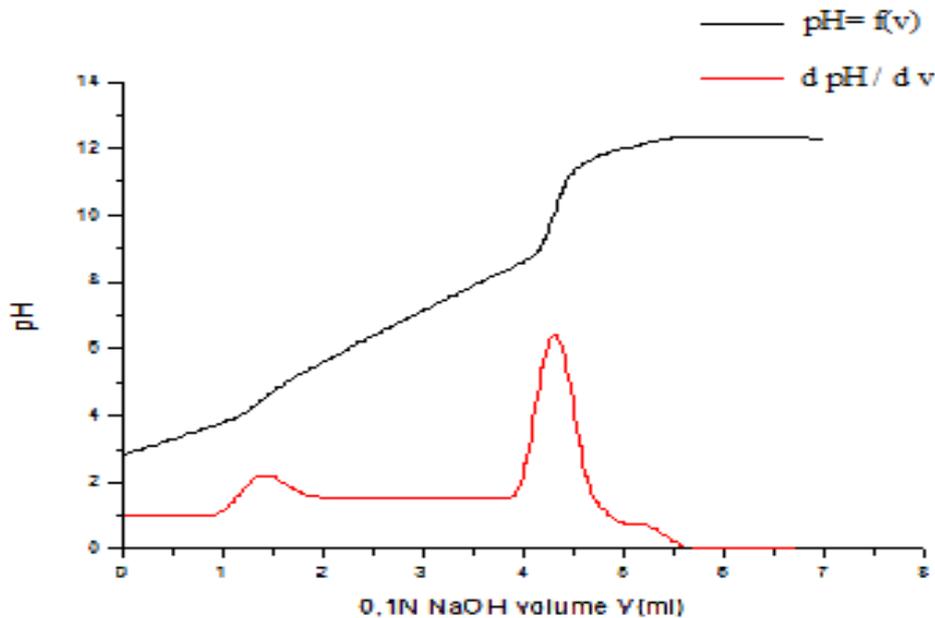


Figure V.3 : courbe de dosage de PASA [pH/V (Na OH)]

La figure. IV montre que la courbe de dosage correspondent avec la modèle de la littérature [39] . indiquent que la point d'inflexion de degré de neutralisation $\alpha_n=0,29$,d' autre part la courbe représente une modification du pH que la structure imide de polymère a été convertie α et β aspartyl.

la courbe de titrage il pourrait être supposé que les groupes α carboxyle de PASA dissocier en une région au dessous du point d'inflexion, et les groupes β carboxyle dissocier au dessus de la région d'inflexion.

V.3- Caractérisation du CaCO_3 par PASA(1,25 mol)

V.3.1- DRX

Le spectre de diffraction des rayons x de nanoparticule synthétisées CaCO_3 donne la figure V.4.

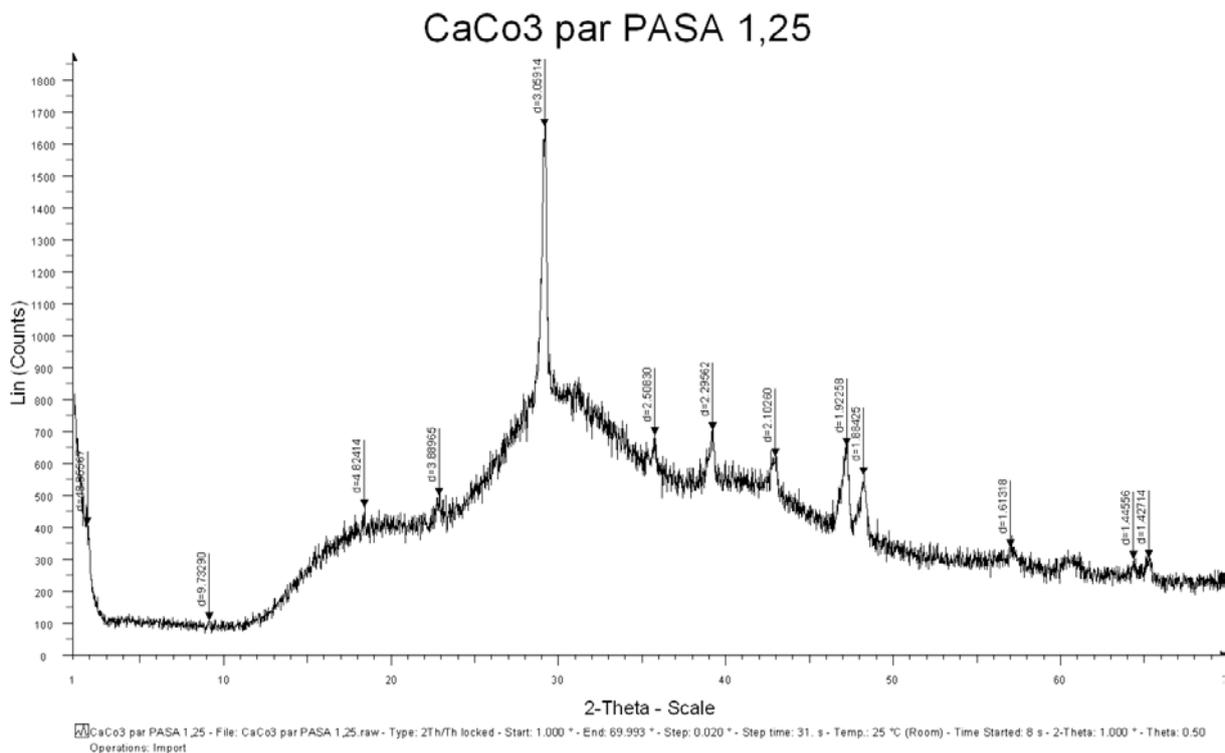


Figure V.4 : spectre de DRX de CaCO_3 par PASA 1,25

Ces résultats montre que les pics de diffraction correspondant bien avec la littérature[40] indiquent que la phase du CaCO_3 des nanoparticules est une calcite et la taille moyenne des nanoparticule est estimée par Debye-Scherrer formule à 280-290 nm, la taille moyenne des nanoparticules est 285 nm qui est en accord avec le résultat calculé à partir du spectre DRX .

Conclusions

A travers cette étude on peut conclure les points suivants :

La polycondensation de PSI a été synthétisée par deux voies suivant la source d'azote .

1^{ère} tentative l'urée est utilisée comme source d'azote suivant les trois rapports molaire :

Anhydride maléique / urée (MAh /Ur) , 1mol -1,25mol et 1,5mol.

D'autre part l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) a donné le résultat concernant le PSI .

le PASA a été synthétisé par hydrolyse alcaline du PSI ,l'hydrolyse de PSI issue de (NH_4OH) n'a donné aucun PASA.

Par contre l'hydrolyse de PSI issue de l'urée a donné trois différents polymères (PASA)

Suivant les rapports molaire de PSI.

La caractérisation de l'obtention des différentes structures des polymères en visages, à savoir FT-IR et potentiométrie.

Application des trois PASA en bio minéralisation montrant son efficacité de la synthèse de CaCO_3 comme témoignent les spectres du DRX.

- 1-D. Feldman, ''*Polymer History*'', Des. Mono. Polym., (2008), Vol.11, pp.1–152.
- 2- Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. Onoda · K. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 174.
- 3-Elaboration et caractérisation de réseaux depolymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate(EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes, Mr BOUDRAA KAMEL EDDINE, Soutenu le 03 juillet 2006.
- 4- M.S.Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1 st.Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131.
- 5- 1993, pp16, 330,393-395.
- 6- E.Marechal , « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'Ingénieur ,Paris,1989 ,vol M 3041, 14-15.
- 7- S. Sutthasupa1, M. Shiotsuki, F. Sanda, ''Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials'', Polym.. Paris,1989 ,vol M 3041, 14-15.
- 8- R. B. Grubbs, "Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility", Polymer Reviews.; (2011), vol.51, pp.104–137.
- 9- K. Matyjaszewski and J. Xia, "Atom Transfer Radical Polymerization", Chem. Rev.; (2001), vol. 101, pp. 2921-2990.
- 10- C. Boyer, V. Bulmus, T. P. Davis, V. Ladmiral, J. Liu, S. Perrier, "Bioapplications of RAFT Polymerization", Chem. Rev. (2009), vol.109, pp.5402-5436
- 11- B. Q. Sire, S. Z. Zard, "The Degenerative Radical Transfer of Xanthates and Related Derivatives: An Unusually Powerful Tool for the Creation of Carbon–Carbon Bonds", Top Curr Chem; (2006), vol. 264, pp.201–236.
- 12- B. Q. Sire, S. Z. Zard, "The Degenerative Radical Transfer of Xanthates and Related Derivatives: An Unusually Powerful Tool for the Creation of Carbon–Carbon Bonds", Top Curr Chem; (2006), vol. 264, pp.201–236.

- 13-** A. W. Yang, G. P. Cao and M. H. Zhang, "Synthesis of Polysuccinimide and Determination of the Intrinsic Vis-Open Access Viscosity," *Polymer Materials Science & Engineering*, Vol.26, 2010, pp. 4-7.
- 14-** Bennett, G. D. (2005). "A Green Polymerization of Aspartic Acid for the Undergraduate Organic Laboratory". *Journal of Chemical Education* **82** (9): 1380 -1381.
- 15-** Joentgen, Winfried; Müller, Nikolaus; Mitschker, Alfred; Schmidt, Holger (2004). "Polyaspartic acids". In Fahnstock, Stephen; Steinbüchel, Alexander. *Polyamides and Complex Proteinaceous Materials I* Biopolymers **7**. Wiley-VCH. pp. 175–179.
- 16-** Rao, Vanga S.; Lapointe, Philippe; McGregor, Donald N. (1993). "Temperature Effect on the Molecular Weight and the Optical Purity of Anhydropolyaspartic Acid Prepared by Thermal Polycondensation". *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **194** (4): 1095–1104.
- 17-** Soeda, Yasuyuki; Toshima, Kazunobu; Matsuma, Shuichi (2003). "Sustainable enzymatic preparation of polyaspartate using a bacterial protease". *Biomacromolecules* **4** (2): 193–203.
- 18-** J. VLASAK, F. RYPAEĚK, J. DROBNĚK, and V. SAUDEK, *Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 6, Czechoslovakia* .
- 19-** *Macromolecules* 2003, 36, 3066-3077.
- 20-** *Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume* Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. Onoda · K. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 123.
- 21-** *Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume* Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. Onoda · K. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 125.
- 22-** *Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume* Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. Onoda · K. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 126.
- 23-** *Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume* Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. Onoda · K. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 127.

- 24-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu ,p 128.
- 25-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu, p 124 .
- 26-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu , p 138.
- 27-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu ,p 134.
- 28-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu?p 178
- 29-** *Alibaba . com (global trade starts here poly-l-aspartic acid / polyaspartic acid sodium salt CAS.NO.181828-06-8 , 34345-47.6) .*
- 30-** *on made –in-china . com :polyaspartic acid (PASP), fertilizer synergist . Mr . joshua Zhao (director) .*
- 31-** *Vol. 9, No. 11, November 2007, p. 3459 – 3462.*
- 32-** Biom mineralization II, Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates, Volume Editor: Kensuke Naka, H. Cölfen · K. Naka · T. Okamura · A. OnodaK. Takahashi · N. Ueyama · H. Yamamoto · S.-H. Yu , p 26.
- 33-** Georgia Institute of Technology (Spring , 2008) .Date Approved/ March 26th , 208 .
- 34-** *identification de l' orientation cristallographique des grains d'une plaquette de silicium multi cristallin par attaque chimique ,par ladjali kahina ,soutenu le 15 /06/2011.*
- 35-** JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 8, No. 2, April 2006, p. 663 – 666.
- 36-** *J. Phys. Chem. B 2006, 110, 8613-8618.*

37-“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry .Grigore Ghica Voda Alley, No. 41A, Iasi, Romania, (POLIMERY 2011, 56,nr3).

38-“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Grigore Ghica Voda Alley No. 41 A, 700487 Iasi, Romania, (Polymer Testing 30 (2011) 397–407).

39-Departement of Chemistry , The university of Tsukuba ,Sakura-mura , Niihari-gun,Ibaraki,300-31,Japan,Revision received September 1st, 1977.

40-*IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, e-ISSN: 2278-1684, p-ISSN: 2320-334X,PP 68-74.

Appendis – Tableaux

Titration potentiométrique de PASA :

1-rapport molaire : (Urée = 1.25 mol)

V(ml)	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
pH	2.9	3.2	3.5	3.8	4.1	4.55	4.8	5	5.2
V(ml)	2.25	2.5	2.75	3	3.25	3.5	3.75	4	4.25
pH	5.4	5.6	5.8	6	6.2	6.4	6.6	6.8	7
V(ml)	4.5	4.75	5	5.25	5.5	5.75	6	6.25	6.5
pH	8	11	11.86	11.99	12.45	12.45	12.45	12.45	12.45

Tableau 2: Résultats du dosage [(pH/V(Na OH)]

2- rapport molaire : (Urée = 1 mol)

V(ml)	0	0.15	0.3	0.45	0.6	0.75	0.9	1.05	1.2	1.35
pH	2.85	2.9	2.95	3	3.05	3.1	3.15	3.35	3.6	3.9
V(ml)	1.5	1.65	1.8	1.95	2.1	2.25	2.4	2.55	2.7	2.85
pH	4.05	4.2	4.35	4.5	4.65	4.8	4.95	5.1	5.25	5.4
V(ml)	3	3.15	3.3	3.45	3.6	3.75	3.9	4.05	4.2	4.35
pH	5.55	5.7	5.85	6	6.15	6.3	6.45	6.6	6.75	6.9
V(ml)	4.5	4.65	4.8	4.95	5.1	5.25	5.4	5.55	5.7	5.85
pH	7.05	7.2	8	11	11.86	11.96	12	12.15	12.15	12.15

Tableau 3: Résultats du dosage [(pH/V(Na OH)]

Appendis - Graphes

Les courbes de dosage de PASA :

1-rapport molaire = (Urée = 1 mol)

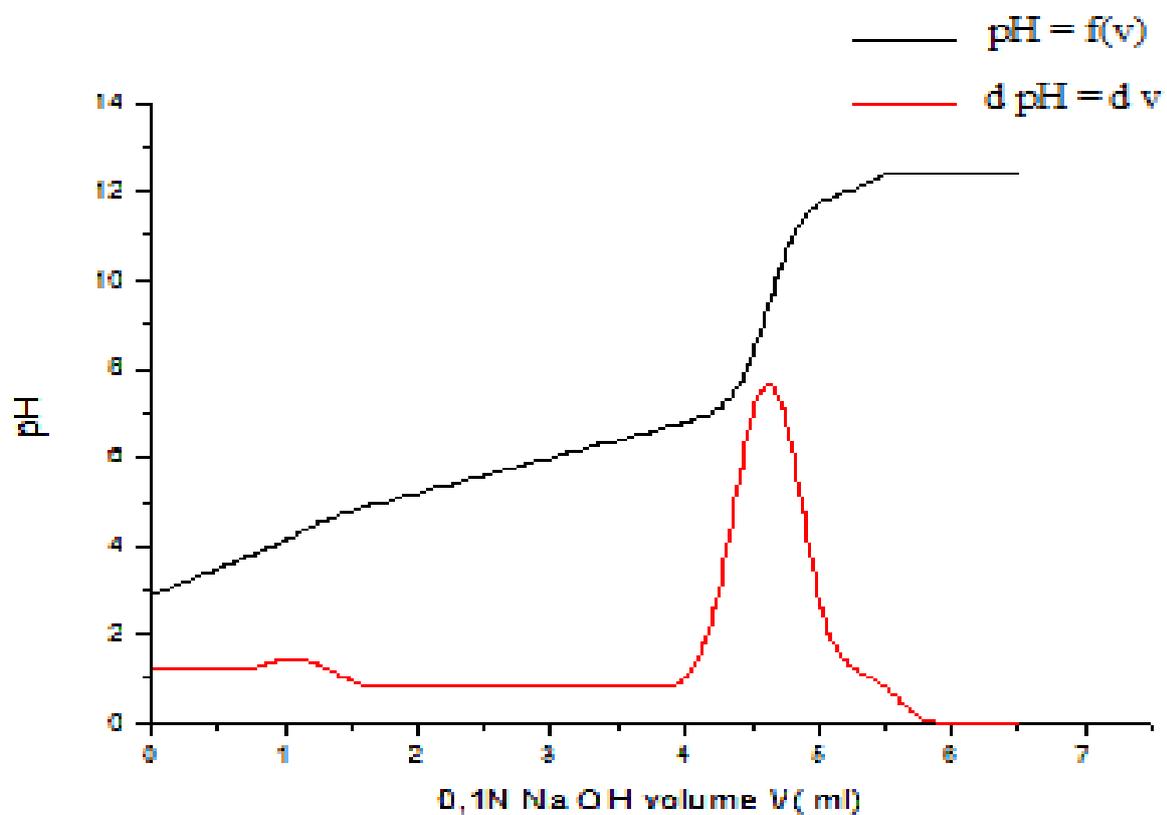


Figure 1 : courbe de dosage de PASA [pH/V(Na OH)]

1-rapport molaire = (Urée = 1.25 mol)

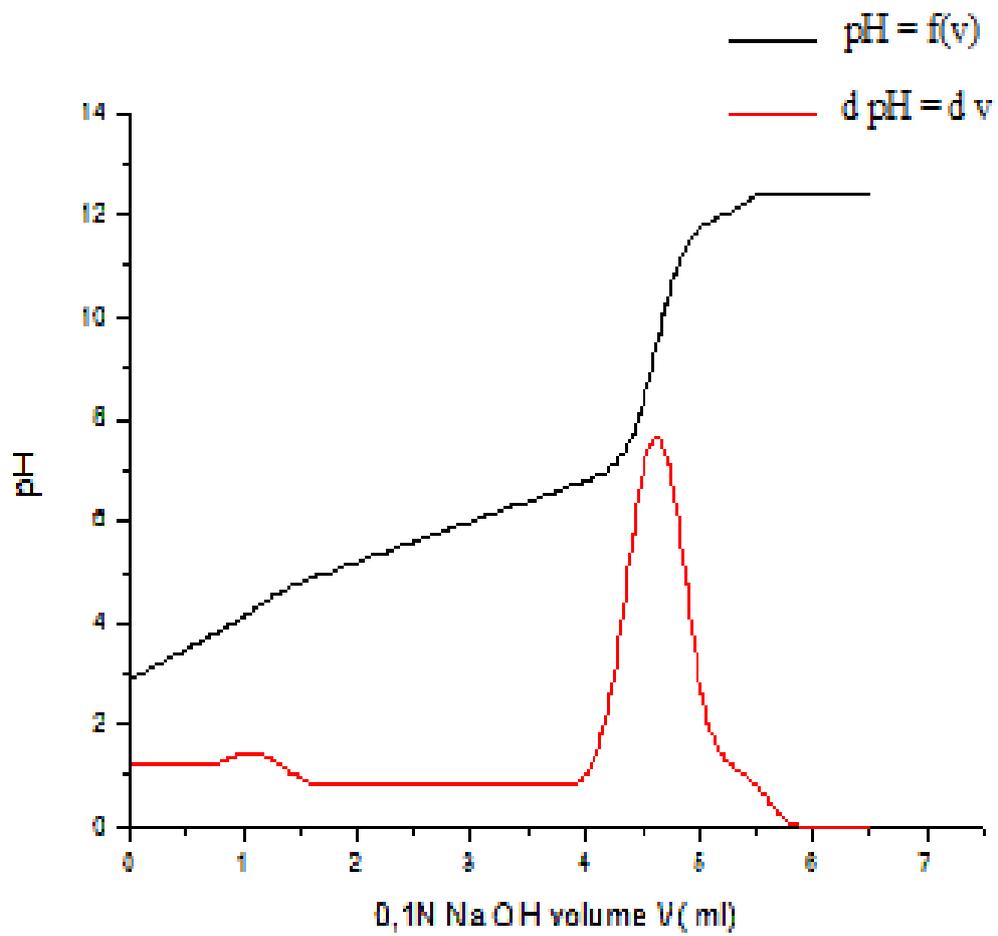


Figure 2: courbe de dosage de PASA [pH/V(Na OH)]

DRX de CaCO₃ par acide poly aspartique :

1-rapport molaire : (Urée = 1 mol)

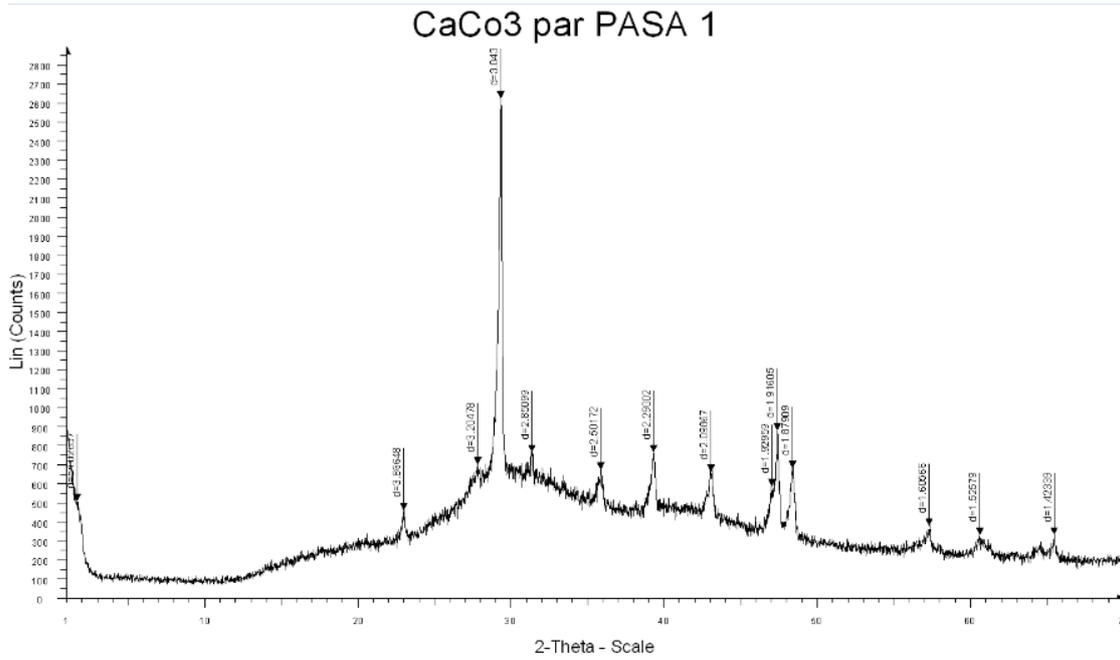


Figure 3 :spectre de DRX de CaCO₃ par PASA

