

Rapport de Stage

ISterre

Suzanne Marchaland-Le Bihan

Encadrant : German Montes Hernandez

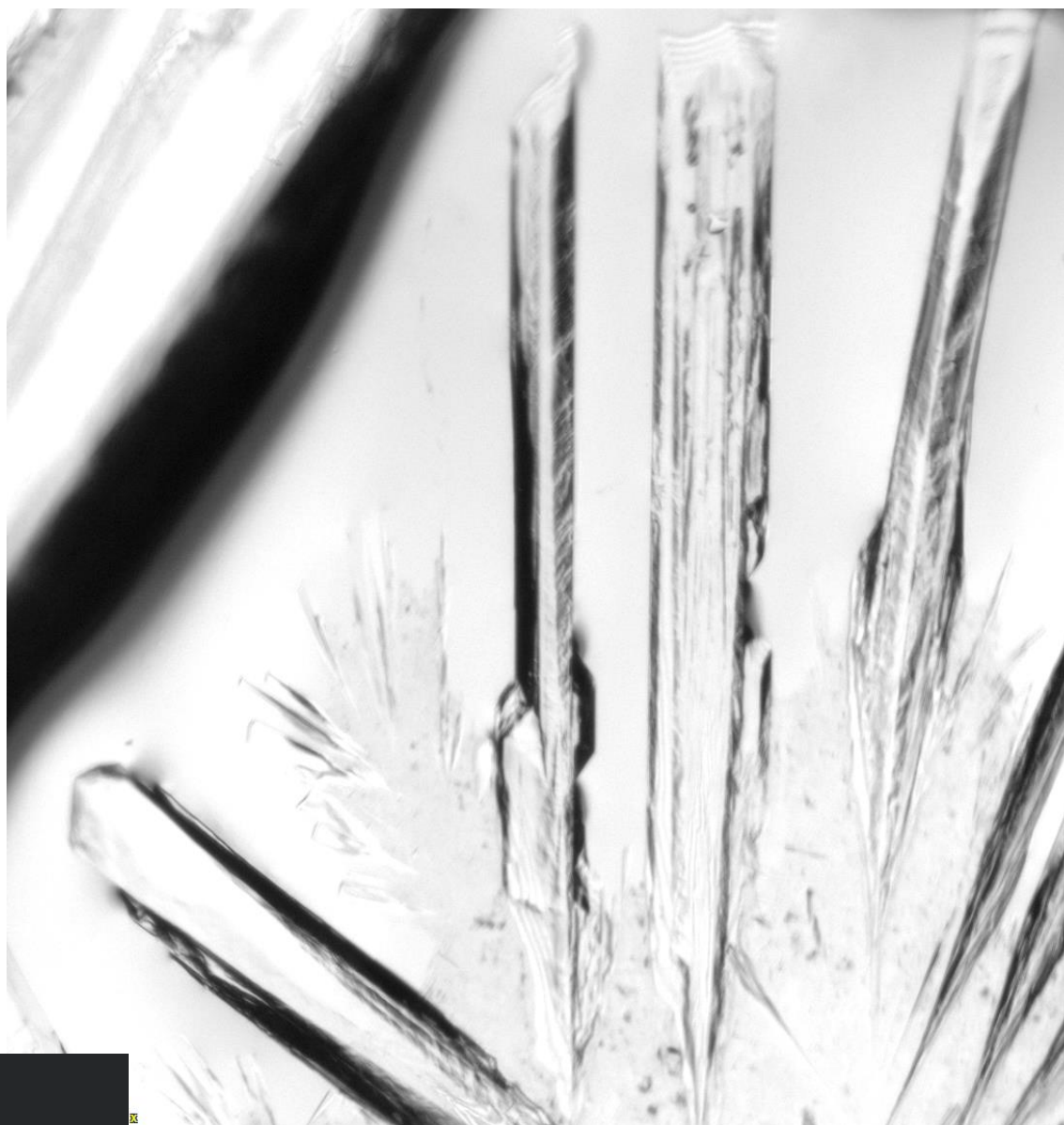


Table des matières

I. Introduction	2
II. Matériel et méthode	2
1. Préparation des solutions	2
a. Solution de NaOH	2
b. Solution de Ca(OH)_2	3
2. Observation du séchage des gouttes	4
3. Observation des gouttes séchées	5
4. Analyse de la chimie des gouttes par spectroscopie infrarouge	5
III. Résultats	6
1. Vidéos de NaOH sur du verre	6
2. Vidéos de Ca(OH)_2 sur du verre	8
3. Cristallisation de la solution de NaOH sur du verre	9
a. Images de bordure	10
b. Images du centre de la goutte	11
4. Cristallisation de la solution de Ca(OH)_2 sur du verre	13
a. Images de bordure	13
b. Images du centre de la goutte	13
5. Cristallisation de la solution de Ca(OH)_2 sur du plastique	14
6. Spectres IR obtenus et comparaison avec spectres de référence	15
a. Recherche de NaOH	16
b. Recherche de Na_2CO_3	16
c. Recherche de NaHCO_3	Erreur ! Signet non défini.
d. Les recherches pour le Ca(OH)_2	17
IV. Discussion	17
1. Mécanismes de cristallisation	17
a. Réactions chimiques	17
b. Comparaison des cristallisations	18
2. Lien entre temps d'induction et taille des gouttes pour la soude	18
3. Capacité de capture	19
4. Application	19
V. Conclusion	20

I. Introduction

Dans le cadre de ma formation CPES, il m'a été proposé de faire un stage facultatif en laboratoire en deuxième année. J'ai fait le mien au laboratoire ISTerre, en Isère, avec German Montes Hernandez, chercheur au CNRS. L'objectif de ce stage était d'observer la capture du CO_2 en temps réel par l'observation de microgouttes allant de $2\ \mu\text{L}$ à 1 mL , en observation leur cristallisation. Deux solutions seront étudiées : une solution de NaOH donnant des cristaux de Na_2CO_3 et une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donnant des cristaux de calcite.

Pour ce stage, j'ai reçu de l'aide de Améthys Brioudes qui travaillait sur la cristallisation de la calcite juste avant moi ainsi que de Carlos Pimentel qui connaissait bien les installations du laboratoire. De plus je me suis appuyée sur le rapport de stage de Elodie David pour visualiser les résultats que je devrais obtenir.

II. Matériel et méthode

1. Préparation des solutions

a. Solution de NaOH

Protocole :

- Faire la tare de la balance sur le récipient choisi (en l'occurrence un petit pot en plastique de 120 mL, cf ci-contre)
- Peser 4g de soude dans le récipient
- Dans une fiole jaugée, remplir aux $\frac{3}{4}$ d'eau ultra pure
- A l'aide d'une pipette remplir jusqu'au trait de jauge
- Verser l'eau dans le pot
- Boucher et agiter



Fig. 1 : pot en plastique de 120 mL

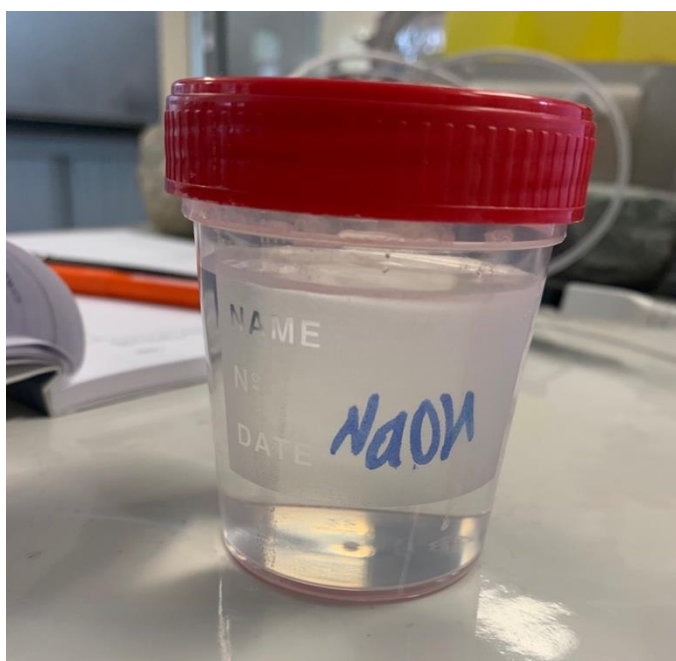


Fig. 1 : Solution de NaOH

b. Solution de Ca(OH)_2

Protocole :

- Faire la tare de la balance sur le récipient choisi (en l'occurrence un petit pot en plastique de 120 mL)
- Peser 1g de Ca(OH)_2 dans le récipient
- Dans une fiole jaugée, remplir aux $\frac{3}{4}$ d'eau ultra pure
- A l'aide d'une pipette remplir jusqu'au trait de jauge
- Verser l'eau dans le pot
- Boucher et agiter

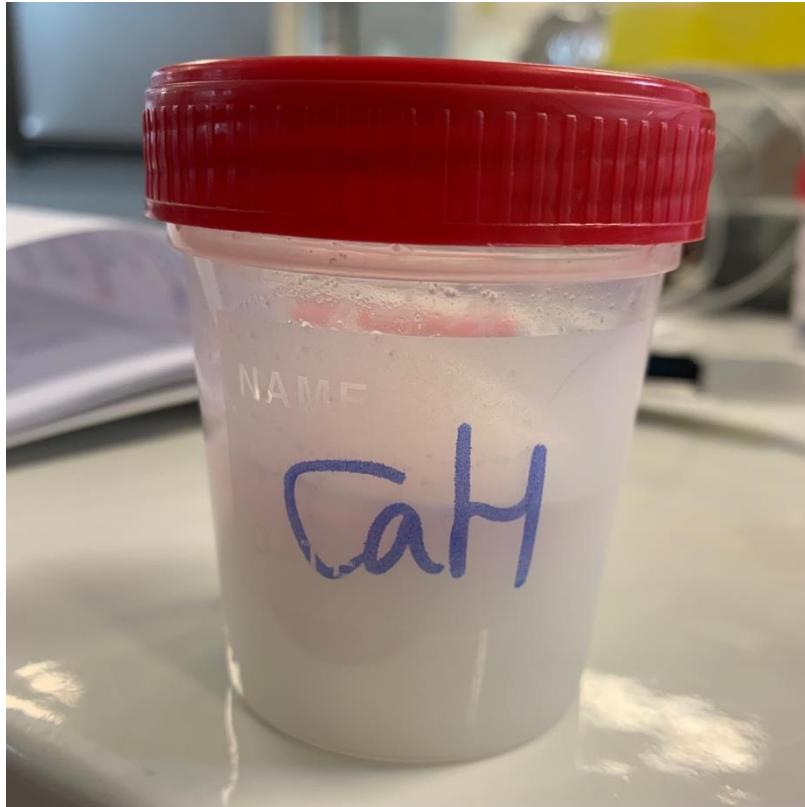


Fig. 3 : Suspension de Ca(OH)_2

Étant donné qu'on obtient une suspension, pour obtenir des gouttes pas trop chargées il faut filtrer cette suspension.

Protocole de filtrage :

- Prélever le volume souhaité de suspension à l'aide d'une seringue de 30 mL
- Placer un filtre à seringue au bout de celle-ci
- Vider la seringue dans le récipient adéquat, dans notre cas ce sera un petit pot en verre d'environ 40 mL jusqu'à ce que ça bloque
- Boucher immédiatement le pot car la solution est très Fig. 2 : Solution de NaOH (voir fig. 4)

On peut également être amené à réaliser une dilution si les particules sont trop denses, avec pour objectif de par exemple compter les particules.

Protocole de la dilution :

- Réaliser la tare du récipient choisi (dans notre cas un petit pot en plastique)
- Peser une certaine quantité m de la solution mère préalablement filtrée
- Rajouter à cette quantité $n \cdot m$ g d'eau (avec n le facteur de dilution)
- Boucher rapidement et agiter

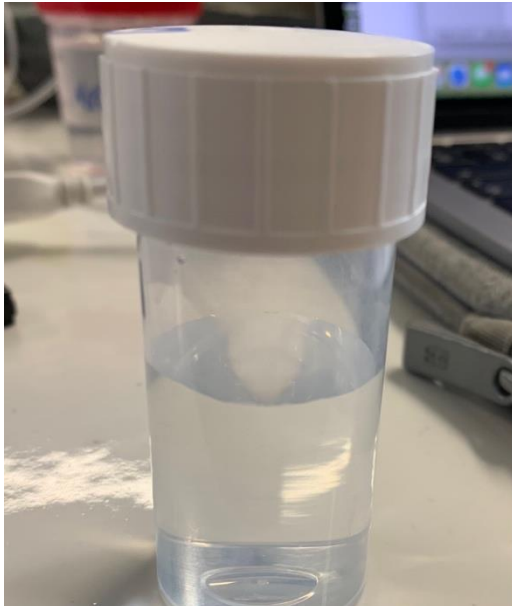


Fig. 4 : Suspension de Ca(OH)_2 filtrée



Fig. 5 : Suspension de Ca(OH)_2 filtrée puis diluée

2. Observation du séchage des gouttes

L'observation du séchage des gouttes a lieu à l'aide de deux instruments : le microscope optique et le logiciel Stream Essentials. Les gouttes sont de volume variable : 2 μL , 3 μL , 5 μL , 0.5 mL ou 1mL.

Protocole de préparation des gouttes

- A l'aide d'une micropipette prélever le volume souhaité de solution en prenant garde à ne pas faire entrer trop d'air dans le pot (la solution réagit rapidement)
- Faire une goutte avec le volume prélevé sur une lame de verre ou de plastique (dans le cas des plus grands volumes on fera sur une lame plus épaisse de forme ronde ou sur un récipient convexe)

Une fois la goutte déposée, on peut l'observer à l'œil nu ou utiliser le microscope optique : pour mon étude j'avais à ma disposition un microscope Olympus IX70 permettant d'aller d'agrandissements de 4x à 60x. Le microscope était relié à une caméra F-View permettant de réaliser des vidéos via le logiciel Stream Essentials.



Fig. 6 : Microscope Olympus IX70



Fig.7: Caméra F-View

Après avoir déposé une première goutte sur la lame de verre ou de plastique, on peut faire la mise au point, en générale à la limite de la goutte, de deux manières différentes : à travers l'oculaire, ou à travers l'interface du logiciel qui renvoie ce que filme la caméra en temps réel. Cette mise au point est faite à l'agrandissement préféré, il ne faut pas oublier de sélectionner cet agrandissement dans le logiciel afin de

Une fois que la mise au point est optimale, on dépose une deuxième goutte, celle pour qui on va observer le séchage. On place la lame le plus rapidement possible sous l'objectif afin d'avoir le séchage entier, puis on lance l'acquisition.

Sur le logiciel, on peut définir un pas de temps entre les photos ainsi qu'un temps total d'acquisition ; pour ma part pour les petites gouttes ces données étaient respectivement 5 secondes et 3h, et pour les grosses gouttes 12min et 24h, sachant que l'on peut arrêter l'acquisition avant le temps défini.

Une fois la vidéo terminée, on l'enregistre sous deux formats : vsi, le format du logiciel, et avi, un format plus universel.

On peut maintenant l'analyser, notamment connaître son **temps d'induction**, c'est-à-dire le moment où les premiers cristaux apparaissent.

3. Observation des gouttes séchées

L'observation des gouttes séchées se fait avec les mêmes outils que l'étape précédente : le microscope optique et le logiciel Stream Essentials. À plusieurs grossissements, on fait des photos afin d'observer les cristaux qui se sont formés lors du séchage de la goutte, à différents endroits dans la goutte. On les enregistre ensuite au format png.

A l'œil nu on peut également les observer, et faire des photos avec par exemple l'appareil photo du téléphone.

4. Analyse de la chimie des gouttes par spectroscopie infrarouge

Dans certains cas, on peut décider d'analyser par spectroscopie infrarouge les gouttes dans plusieurs buts :

- Voir si les cristaux obtenus sont bien la molécule conjecturée
- Voir si il y a des traces d'amorphe (dans le cas du $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

- Voir s'il reste des traces de réactif

Pour cela on utilise le spectromètre Thermoscientific IS50.

Dans le cadre de notre étude, nous avons deux types d'échantillons à traiter :

- Des échantillons poudre, soit venant directement de pots référence du laboratoire, soit d'une multitude de gouttes préparées à l'avance grattées afin de former une poudre
- Une superposition entre la lame et la goutte, dans ce cas-là on fait également une acquisition de la lame afin d'identifier les signaux provenant du support.

Une fois notre échantillon choisi, on ouvre le logiciel OMNIC. Pour mon étude je travaillais sur la session IR ATR de Carlos Pimentel.

La première étape est de réaliser l'acquisition d'un background, c'est-à-dire qu'on ne place rien devant la fenêtre de diamant. On n'ajoute pas le spectre réalisé à notre fenêtre car il ne nous intéresse pas.

Ensuite on place l'échantillon, que l'on bloque avec un piston relié à un cristal, sur la fenêtre. On réalise l'acquisition et cette fois on garde le spectre dans notre fenêtre.

On peut réaliser autant d'acquisitions que voulu, afin de comparer les spectres entre eux.

Il faut ensuite enregistrer les fichiers au format SPA qui est le format du logiciel, et au format CSV qui est un format que l'on peut traiter avec le logiciel Microsoft Excel par exemple.

III. Résultats

1. Vidéos de NaOH sur du verre

Vidéo 1 : NaOH 5 micro 4x
<https://youtu.be/7Wz-rqiUUVc>

Vidéo 2 : NaOH 3 micro 4x
<https://youtu.be/CnDkVKYBYJA>

Vidéo 3 : NaOH 2 micro 4x
<https://youtu.be/q5etZlrsin0>

Pour la solution de soude, j'ai pu faire des vidéos à 2 μ L, 3 μ L, 5 μ L, 0.5 mL et 1 mL. Ci-dessus les trois vidéos les plus équivoques du processus de cristallisation, au grossissement 4x.

Vidéo 1 :

Cette vidéo permet de mettre en valeur le rétrécissement de la goutte lors de la cristallisation. Cette goutte a rétréci de 533 μ m et a un temps d'induction de 24min45. On peut donc voir deux délimitations : les « vestiges » de la goutte d'origine, où quelques cristaux sont présents, et la nouvelle délimitation. Cette nouvelle délimitation sera très commune, on peut même la qualifier de bordure ; elle agit un peu comme une « protectrice » de la goutte. Ce qui est remarquable est les cristaux en forme de « clous » (voir partir II.3) qui viennent se glisser dans la bordure qui est formée d'une multitude de petits cristaux.

La cristallisation s'est effectuée de l'extérieur de la goutte vers l'intérieur. On voit un gros cristal qui se développe pour former comme une barrière de la bordure.

Vidéo 2 :

Cette vidéo nous donne une vue d'ensemble de la goutte. Ici on voit clairement que la cristallisation vient de l'extérieur de la goutte. Pour cette goutte nous n'avons pas la taille de rétrécissement à cause de la vue au milieu mais le temps d'induction est de 19min30.

Nous voyons que les cristaux sont d'aspect très variable :

- Longs et fins
- Fins et dentés
- Bien facetés mais avec des formes irrégulières, épais

On retrouve les « clous » qui viennent se nicher dans la bordure, toujours comparée de cristaux très fins.

Vidéo 3 :

Ici nous voyons clairement l'apparition de clous, avec la « tige » puis un blocage quand il n'y a plus de fluide qui le fait se développer horizontalement par rapport à l'axe d'origine.

Le développement des cristaux à l'intérieur de la goutte est moins clair, mais nous observons beaucoup de mouvement.

Le rétrécissement est de 667 μm , et le temps d'induction de 11min30.

D'autres vidéos ont pu être réalisées ; ci-dessous un tableau résumant les caractéristiques de toutes les gouttes ayant été filmées (dont les gouttes des vidéos 1 à 3).

	2 μL	3 μL	3 μL	5 μL	5 μL	1 mL	0,5 mL
Temps d'induction	11min30	19min30	17min15	21min45	24min45	8h	1h36min
Vitesse de création des cristaux	0.97 μm/s			0.61 μm/s	0.36 μm/s	0.25 mm/h	
Taille de rétrécissement	667μm		0	800μm	533 μm	2mm	
Aspect des cristaux	Épais, taille et forme diverses	Peu encombré, taille et forme diverses	Fins et transparents, peu encombré	Clairs et fins	Clairs et fins	Fins et clairs	
Aspect de la bordure	Beaucoup de clous, très épaisse	Quelques clous, beaucoup de petits cristaux	Très sombre composée de tous petits cristaux très resserrés puis de cristaux transverses	Très fine, des cristaux transverses	Fine à certains endroits et épaisse à d'autres, un épais cristal transverse	Épaisse, avec un gros clou	
Présence de clous							
Si présence de clous, orientation	Vers l'extérieur	Vers l'extérieur			Vers l'extérieur	Vers l'intérieur	

2. Vidéos de Ca(OH)_2 sur du verre

Vidéo 4 : Ca(OH)_2 2 micro 4x
<https://youtu.be/9eRfMFWHcDs>

Vidéo 5 : Ca(OH)_2 5 micro dilué facteur 4 4x
<https://youtu.be/hGQ7RH1eZLM>

Les premières analyses que nous avons sont au grossissement 4x, avec deux gouttes qui sont issues d'une solution diluée d'un facteur 4 et une autre non diluée.

Vidéo 4 :

Cette première vidéo nous permet d'avoir une vue d'ensemble de cette nouvelle cristallisation avec une solution différente.

Nous voyons un fluide dans lequel il y a beaucoup de mouvement au début, puis soudainement comme un voile de cristallisation qui traverse la goutte. Le temps d'induction est de 15s.

Un deuxième temps fort est à noter à 12min, quand la goutte devient sombre d'un coup. Nous pouvons conjecturer que c'est le moment où la cristallisation est terminée, tout le fluide a disparu. En effet, pendant le reste de la vidéo la goutte ne bouge presque plus, en tous cas pas à ce grossissement.

Nous observons des cristaux très denses et peu distinguables les uns des autres. Au milieu de la goutte les densités sont variables avec des tâches plus claires et d'autres plus sombres. Dans la périphérie de la goutte c'est beaucoup moins dense est les cristaux sont bien plus grands ; nous les voyons bien.

La goutte n'a pas rétréci.

Vidéo 5 :

Cette solution diluée nous permet de voir plus clairement l'apparition des cristaux et les mouvements de ceux-ci.

Les cristaux apparaissent très rapidement avec un temps d'induction de 9min45, partir du fluide que nous pouvons qualifier de gel. Ils apparaissent dans une zone située entre la bordure et le centre de la goutte, puis la cristallisation semble se propager dans les deux sens, vers l'extérieur de la goutte et vers l'intérieur.

Il semble que les premiers cristaux sont positionnés mais nous observons de grands mouvements de fluides par-dessus qui viennent amener les plus gros cristaux que nous avons mentionné pour la vidéo 4 contre la bordure.

Nous avons encore ce temps fort où tout semble se figer de manière définitive dans la goutte, à la caméra ça a l'effet d'un assombrissement.

Nous pouvons également observer que la cristallisation s'effectue en osmose avec le support, ici avec les rayures de la lame de verre.

Étant donné que les cristaux sont de très petite taille, j'ai réalisé des acquisitions au grossissement 60x, toutes avec des solutions diluées d'un facteur 4, afin de mieux observer leur apparition.

Vidéo 6 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 micro dilué facteur 4 60x
https://youtu.be/7vIl_aqhHZg

Vidéo 7 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3 micro dilué facteur 4 60x
<https://youtu.be/9Fp4UzlsfDs>

Vidéo 8 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 micro dilué facteur 4 60x
<https://youtu.be/GM9omf3YEqM>

Vidéo 6 :

Nous observons que les cristaux apparaissent très rapidement. Cependant nous ne pouvons pas les qualifier de cristaux directement, car au début ils passent par une forme ronde non facetée. On peut donc les qualifier d'amorphe. Le temps d'induction de l'amorphe est donc de 15s. On voit également le deuxième temps fort à 18min45.

Nous voyons clairement que l'amorphe émerge du fluide, et n'est pas apporté d'autre part.

Vidéo 7 :

Cette vidéo nous montre un mécanisme similaire, avec un temps d'induction de l'amorphe égal à 20s. Certains détails diffèrent : tout d'abord la densité. Les cristaux sont plus denses alors que la solution est pareillement diluée. Les cristaux sont également plus petits ; ils mesurent $7,9 \mu\text{m}$.

La différence de densité peut s'expliquer par le fait qu'une partie des cristaux est amenée par le fluide au lieu d'apparaître simplement, au début sous forme d'amorphe et à la fin sous forme de cristaux au moment du deuxième temps fort à 23 min, où on observe une réelle fixation des cristaux.

Vidéo 8 :

Dans cette dernière vidéo, le mécanisme est assez similaire à celui de la vidéo 6. L'amorphe apparaît avec un temps d'induction de 25s avant de se transformer en cristal. Le détail important de cette acquisition est la masse présente au centre de l'image, qui semble appartenir à de l'amorphe déjà formé dans le fluide et agglutiné. Il grossit au début puis se facette et cristallise lors du deuxième temps fort à 9min45.

3. Cristallisation de la solution de NaOH sur du verre

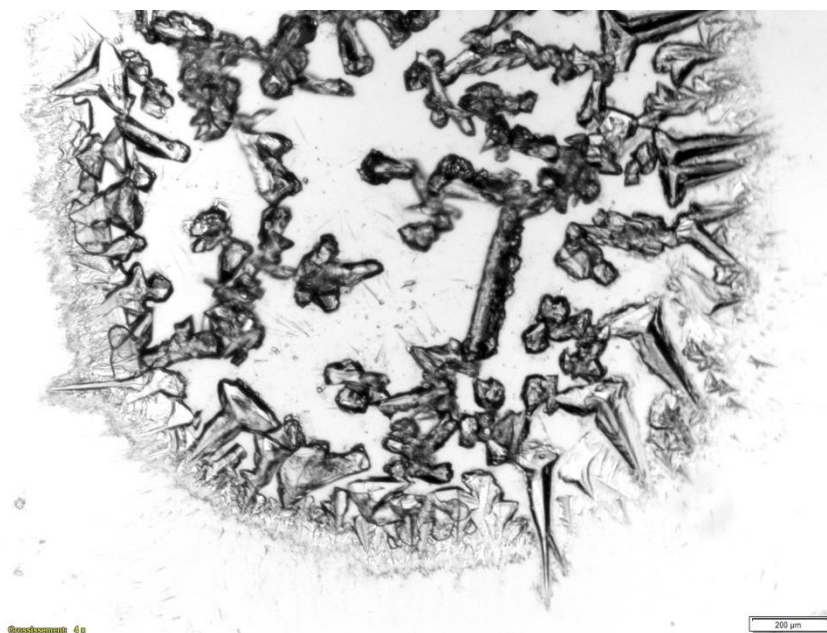


Fig.8 : Vue d'ensemble d'une goutte de $2 \mu\text{L}$
au grossissement x4

Cette première image nous permet de visualiser ce à quoi doit ressembler une goutte de solution de soude sèche, avec tous les éléments clés :

- Fluide central contenant des cristaux de forme plus ou moins variable, plus ou moins transparents
- Une bordure protectrice composée de cristaux très petits et très fins
- Des cristaux en forme de « clous » plantés dans la bordure, orientés vers l'extérieur de la goutte
- La trace du rétrécissement de la goutte

a. Images de bordure

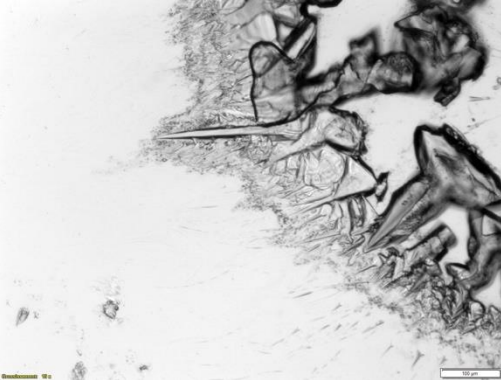


Fig.9 : Bordure d'une goutte de 2 μ L au grossissement x10

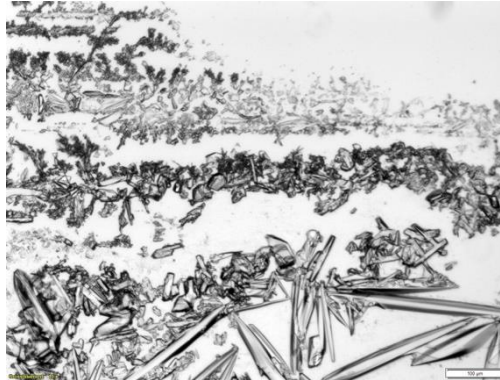


Fig.10 : Bordure d'une goutte de 2 μ L au grossissement x10

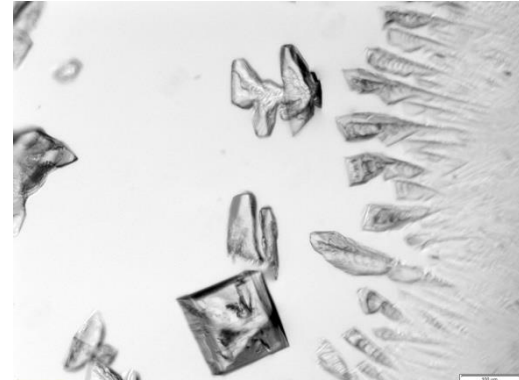


Fig.11 : Bordure d'une goutte de 3 μ L au grossissement x10

Figure 9 :

Cette photo est une confirmation de ce qui a été observé au microscope au grossissement x4 : la bordure est faite de minuscules cristaux qui agissent comme une forme de protection, et en cristallisant, des plus gros cristaux en forme de clou s'y forment d'abord par la partie longue puis par la partie perpendiculaire à l'axe qui va de l'extérieur à l'intérieur de la goutte.

Ces « clous » sont plutôt épais.

On peut également observer une goutte pas encore cristallisée en haut de l'image, ce qui nous montre que même après le deuxième « temps fort » de l'acquisition qui semble nous faire penser que la cristallisation est finie, il reste du fluide non cristallisé emprisonné au-dessus de la goutte.

Dans le coin inférieur gauche de l'image nous observons les traces de l'empreinte d'origine de la goutte, prouvant un rétrécissement.

Figure 10 :

Cette bordure est très intéressante car elle présente plusieurs « couches » de petits cristaux, de plus en plus gros et épais en s'approchant de l'intérieur de la goutte. Nous observons à l'intérieur de la goutte des grands cristaux transversaux qui viennent encore protéger l'intérieur de la goutte. Nous voyons bien la différence de morphologie entre les cristaux de bordure et les cristaux d'intérieur : les cristaux de bordure sont très petits, épais et de taille variable tandis que les cristaux d'intérieur sont longs, fins et transparents donc peu épais.

Figure 11 :

Cette dernière bordure est moins encombrée et nous voyons clairement le schéma que nous décrivons à répétition : des petits cristaux, ici ils sont plutôt peu épais, sûrement car la cristallisation fut moins dense. On remarque également des cristaux de type clous qui sont comme « plantés » dans la bordure, même s'ils n'ont pas la forme classique du clou. Cette photo est également remarquable par la présence du cristal carré dans la partie inférieure de l'image. Ce cristal n'est pas commun dans la solution de soude et mérite donc qu'on y prête attention.

Ces trois bordures ont beau avoir un aspect général un peu différent, on y retrouve les mêmes caractéristiques de protection de l'intérieur de la goutte.

b. Images du centre de la goutte



Fig.12 : Cristaux d'une goutte de 1 mL au grossissement x10



Fig.13 : Cristaux d'une goutte de 1 mL au grossissement x4

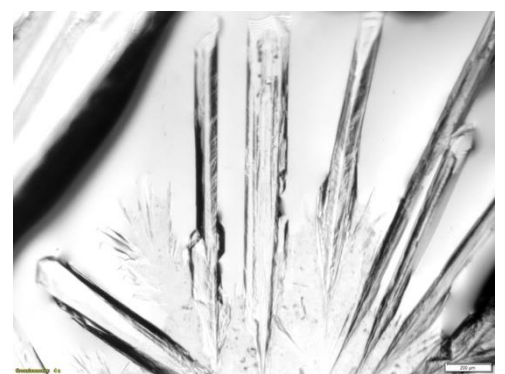


Fig.14 : Cristaux d'une goutte de 1 mL au grossissement x4



Fig.15 : Cristal d'une goutte de 5 µL au grossissement x20



Fig.16 : Cristaux d'une goutte de 1 mL au grossissement x10

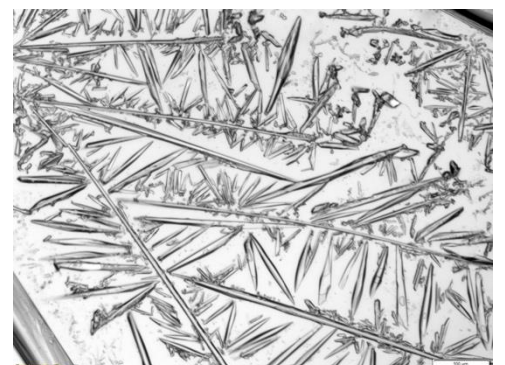


Fig.17 : Cristal d'une goutte de 5 µL au grossissement x10

Ces premières photos ont toutes un point commun : elles représentent des cristaux fins, longs, et dans certains cas pointus. On peut les analyser brièvement :

Figure 12 :

Nous pouvons voir ici que les cristaux ne sont pas unidirectionnels, ce qui va nous intéresser ici sont les cinq cristaux très fins et très longs qui semblent s'être érigés depuis la masse épaisse de cristaux du coin supérieur gauche. Ils semblent très fragiles et ont un bout carré ce qui n'est pas usuel pour les cristaux issus de cette solution.

Figure 13 :

Cette photo est remarquable car ces cristaux qui sont tous pointus semblent tous être dirigés et même attirés par le centre de la photo comme s'il y avait un centre de gravité à cet endroit. Nous pouvons nous demander si c'est le milieu de la goutte qui attire ainsi les cristaux.

Figure 14 :

Dans cette photo il semble que les cristaux partent d'une origine commune, un peu comme des doigts de la main. C'est presque le contraire des cristaux de la figure 13, surtout qu'ils semblent être orientés à l'envers, avec leur bout pointu vers un centre déjà cristallisé et leur bout dans le milieu arrondi.

Figure 15 :

Cette photo nous montre un cristal pointu en détail, et nous pouvons ainsi voir qu'il est strié dans sa longueur.

Figure 16 :

Dans cette figure les cristaux sont plantés dans le milieu mi-cristallisé mi-fluide, un peu comme dans la figure 14. Nous pouvons comparer cette image à un éventail.

Figure 17 :

Ces cristaux, fins et pointus, se sont développés à la manière de ceux du squelette d'une feuille d'arbre, avec un tronc duquel partent des ramifications afin de créer un réseau de cristaux.



Fig.18 : Cristal d'une goutte de 0,5 mL au grossissement x4

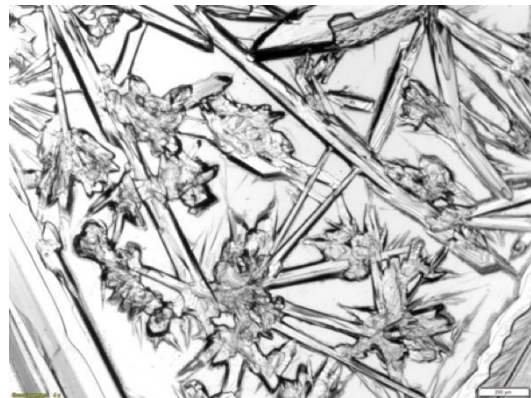


Fig.19 : Cristal d'une goutte de 0,5 mL au grossissement x4

Les derniers cristaux que nous pouvons analyser pour la cristallisation de la solution de soude sont ceux issus de la goutte de 0,5 mL : ils ont des formes très originales.

Figure 18 :

Nous avons clairement des cristaux avec même des clous dans la bordure, mais les cristaux ont des formes particulières ; ils sont plutôt larges et sont des polygones mais sont presque tous différents.

Figure 19 :

Ici c'est le cas le plus particulier que nous avons : il y a des cristaux longs et fins, mais ils servent de réseau pour relier des cristaux qui ont presque une forme d'étoile à un nombre important de pics. Nous pouvons voir dans le coin inférieur gauche que cet endroit de la goutte est entouré d'un gros cristal fin et transparent ; cette goutte contient donc plusieurs types de cristallisation.

4. Cristallisation de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur du verre

a. Images de bordure

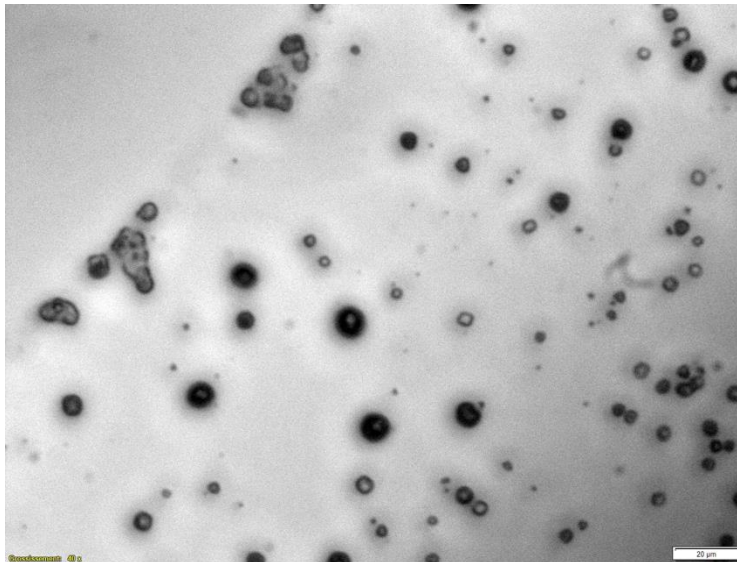


Fig.20 : Bordure d'une goutte de 3 μL diluée de facteur 4 au grossissement x60

Ici nous avons une image de la bordure de la goutte de solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diluée par 4. Nous observons bien les gros cristaux qui viennent se poser, comme nous l'avions vu dans la vidéo 5. Ce qui est également très présent, en plus des cristaux, est les grosses formes rondes sombres qui sont très présentes sur cette image. Si on observe avec attention les vidéos 4 et 5, on peut également voir ces formes. Nous pouvons seulement les caractériser en disant que ce sont des restes d'amorphe qui n'ont pas cristallisé. Nous savons qu'ils resteront sûrement ainsi car nous avons réalisé des acquisitions pendant la nuit pour observer ces gouttes spécifiques.

b. Images du centre de la goutte

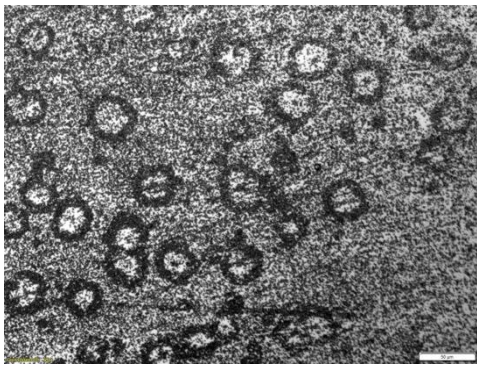


Fig.21 : Cristaux d'une goutte de 5 µL au grossissement x20

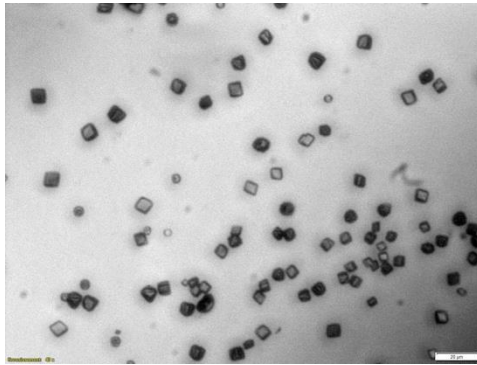


Fig.22 : Cristaux d'une goutte de 3 µL diluée d'un facteur 4 au grossissement x40

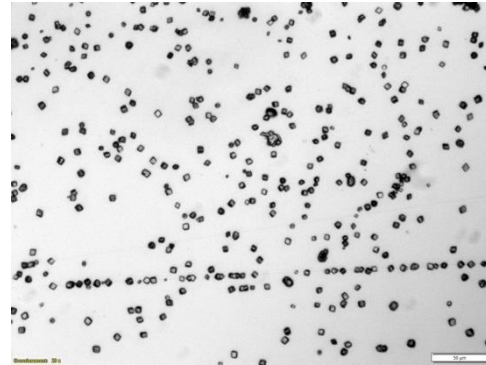


Fig.23 : Cristaux d'une goutte de 3 µL diluée d'un facteur 4 au grossissement x20

Ici nous allons pouvoir observer que le processus de cristallisation est unique pour ce type de solution.

Figure 21 :

Dans cette goutte non diluée, nous voyons ces formes rondes avec comme un trou avec un point au milieu. C'est en fait des endroits où la cristallisation a été très dense sur un point, puis très peu dense autour et très dense pour former comme un anneau autour. Cette image illustre la différence de densité dans les gouttes de cette solution.

Figure 22 :

Cette image nous montre l'aspect des cristaux après leur cristallisation. Ce sont souvent des quadrilatères / tétraèdres / cubes, qui sont plus ou moins épais. Nous observons sur cette image quelques amorphes, qui ne deviendront sûrement jamais des cristaux, ou peut-être dans un temps assez long. La densité aléatoire est aussi bien représentée sur cette image.

Figure 23 :

Ici à un grossissement moindre, nous observons les mêmes cristaux que sur la figure 22. J'ai retenu cette photo grâce à la ligne horizontale de cristaux que nous observons dans la moitié inférieure de l'image. Cette ligne est due au fait que la cristallisation se fait en suivant le support, ici il y avait sûrement des fissures dans le verre.

5. Cristallisation de la solution de Ca(OH)_2 sur du plastique

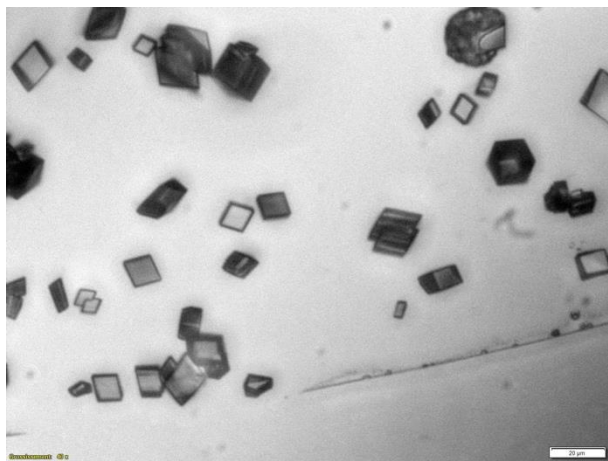


Fig.24 : Bordure d'une goutte de 3 µL diluée d'un facteur 4 au grossissement x60

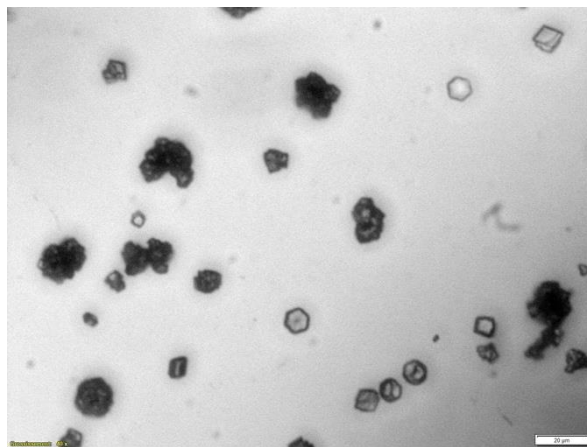


Fig.25 : Cristaux d'une goutte de 3 µL diluée d'un facteur 4 au grossissement x60

La dernière analyse au microscope réalisée a été sur des lames de plastique.

Figure 24 :

Nous pouvons observer la bordure d'une goutte, avec des cristaux agglomérés ainsi que des amorphes (notamment un gros dans le coin supérieur droit). L'utilisation du plastique permet d'avoir une meilleure vue sur les trois dimensions et le fait que les cristaux sont en relief. À part cela, les cristaux ont un aspect assez similaire à ceux capturés sur le verre.

Figure 25 :

J'ai pris cette photo à cause des formes hexagonales présentes ; je n'arrivais pas à identifier si c'était de l'amorphe ou du cristal.

6. Spectres IR obtenus et comparaison avec spectres de référence

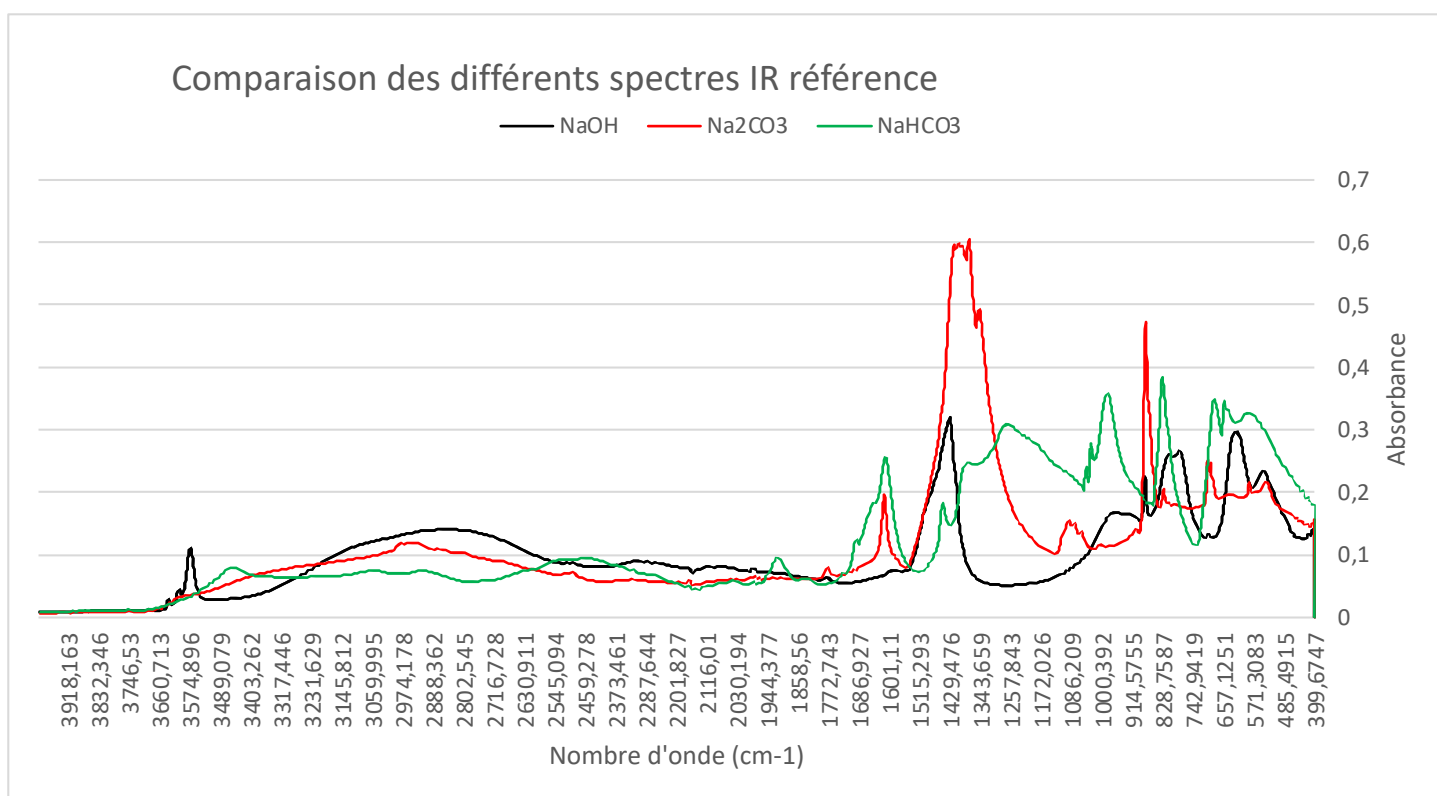


Fig.26 : Comparaison des spectres IR référence

On compare les spectres IR référence afin de trouver des pics spécifiques à chaque espèce, on saura ainsi dans quelle zone rechercher un pic pour les gouttes.

Deux méthodes sont utilisées : en faisant une acquisition de la goutte à travers le verre de la lame ou en faisant une poudre à partir d'une multitude de gouttes qui ont séché pendant plusieurs jours.

a. Recherche de NaOH

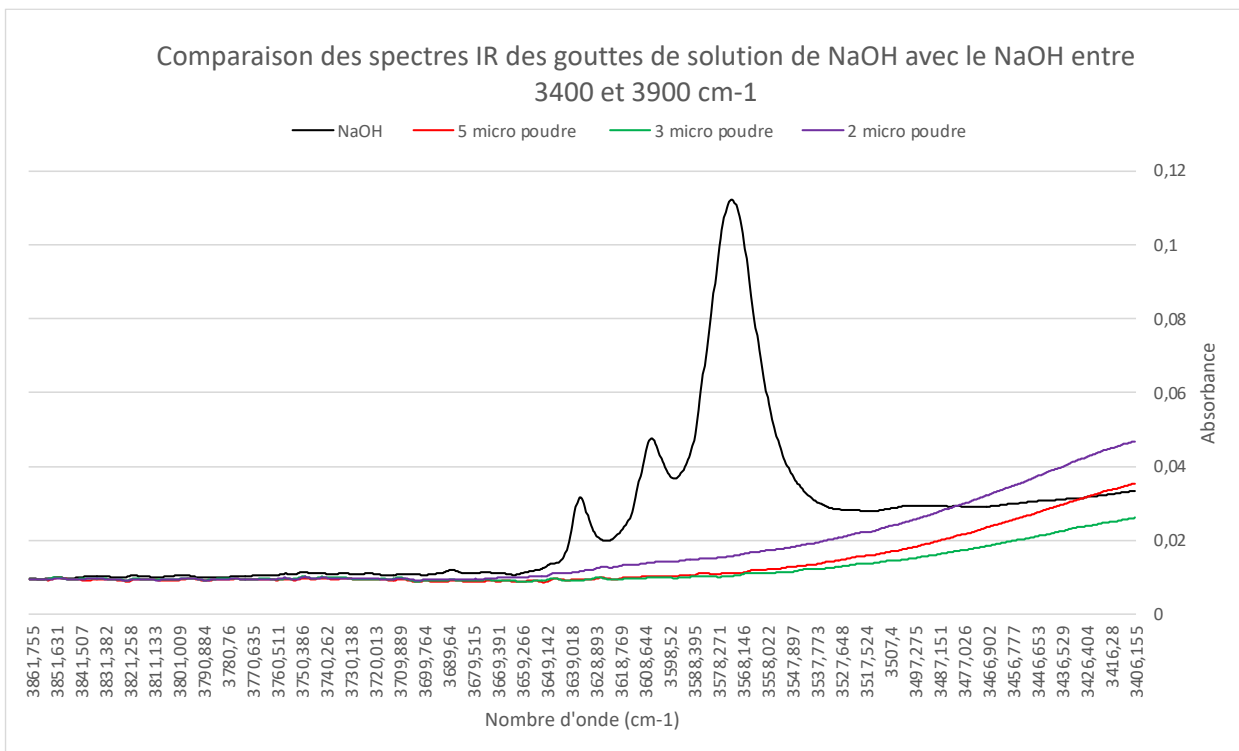


Fig.27 : Comparaison des spectres IR des gouttes de solution de NaOH avec le NaOH entre 3400 et 3900 cm^{-1}

En observant le spectre de la figure 26, nous pouvons observer un pic significatif pour le NaOH à 3568 cm^{-1} .

En comparant avec la poudre de nos gouttes, nous voyons que celles-ci ne possèdent pas ce pic. Nous pouvons donc en conclure que tout le NaOH a réagi.

b. Recherche de Na_2CO_3

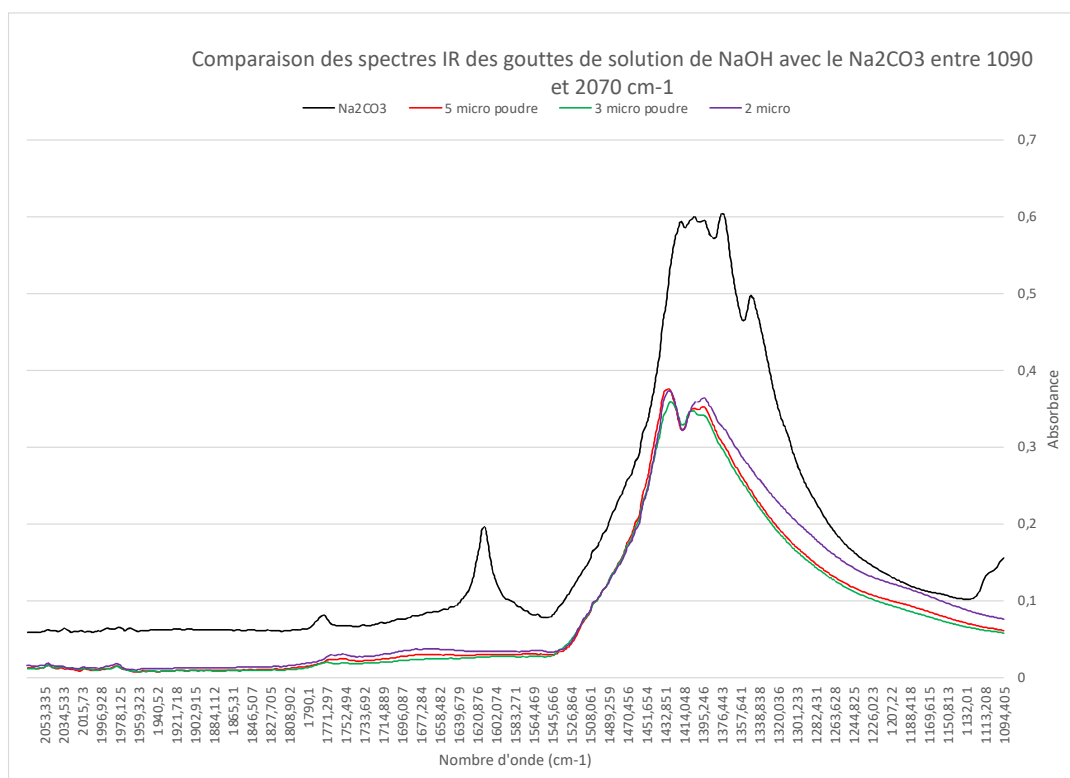


Fig.27 : Comparaison des spectres IR des gouttes de solution de NaOH avec le Na_2CO_3 entre 1090 et 2070 cm^{-1}

En observant le spectre de la figure 26, nous pouvons observer un pic significatif pour le Na_2CO_3 à 1414 cm^{-1} environ.

En comparant avec la poudre de nos gouttes, nous voyons que celles-ci possèdent également ce pic. Nous pouvons donc en conclure que le Na_2CO_3 a été formé.

c. Les recherches pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Pour la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nous avons fait un spectre de calcite ainsi qu'un spectre avec nos gouttes à travers le verre.

Nous avons d'abord vu des pics inconnus dans la littérature pour nos gouttes ; nous en avons donc déduit que c'était des traces d'amorphe, ainsi observables à l'infrarouge. Cependant après avoir fait d'autres analyse notamment grâce à l'aide de Carlos Pimentel, nous avons découvert que ce que l'on pensait être l'amorphe de la goutte était en fait du verre, qui est également de l'amorphe mais pas celui que l'on cherchait. Nous avons mené l'enquête encore plus loin en réitérant les mesures avec du plastique, mais cela n'a pas été concluant.

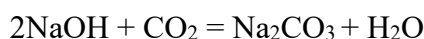
Ainsi nous avons bien trouvé de la calcite, cependant l'amorphe restant dans la goutte ou même se formant dans la goutte pendant la cristallisation n'est pas détectable à l'infrarouge.

IV. Discussion

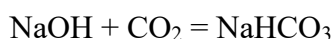
1. Mécanismes de cristallisation

a. Réactions chimiques

Pour la solution de soude, nous avons deux réactions chimiques possibles :

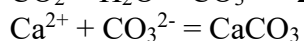
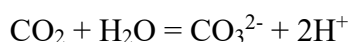


OU



D'après nos analyses à la spectroscopie IR, c'est le Na_2CO_3 qui s'est formé (nous avons bien sûr vérifié qu'il n'y avait aucune trace de NaHCO_3). C'est donc la première réaction qui a lieu pour stocker le CO_2 de l'atmosphère.

Pour la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, voici la réaction mise en jeu :



Avec CaCO_3 la composante principale des cristaux.

b. Comparaison des cristallisations

i. Cristallisation et sens de cristallisation

La première différence que nous observons entre les deux gouttes est la manière dont elles cristallisent, lors de l'acquisition des vidéos.

La solution de soude a une nucléation classique, sans passage par l'amorphe à l'inverse de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La solution de soude a une cristallisation qui va de l'extérieur de la goutte vers l'intérieur, tandis que quand l'amorphe apparaît avant de se transformer en calcite c'est à partir du gel et à n'importe quel endroit de la goutte.

Le point commun entre les deux gouttes est l'important mouvement dans la goutte dû à tous les phénomènes physiques qui ont lieu et qui font bouger le fluide et donc les cristaux en formation.

ii. Bordure de la goutte

La bordure de la goutte est différente lors des deux cristallisations. On a parlé d'un mécanisme de protection pour le Na_2CO_3 avec les petits cristaux formant comme un mur, puis les « clous » qui viennent s'encaster et enfin de grands cristaux transverses qui viennent comme protéger l'intérieur de la goutte. Pour la calcite, c'est plutôt l'inverse : nous n'observons pas de protection particulière, et même une baisse en densité malgré une augmentation de la taille des cristaux.

iii. Morphologie des cristaux

La dernière comparaison que nous pouvons établir est entre la morphologie des cristaux. Les cristaux issus de la solution de soude sont très variables, mais certains peuvent ressembler par le hasard aux cristaux de calcites qui sont eux presque tous les mêmes : des polygones en 3 dimensions, la plupart du temps des cubes. Les cristaux de la première solution sont également beaucoup plus grands, on ne pourrait pas les voir se développer en x60 comme la calcite.

2. Lien entre temps d'induction et taille des gouttes

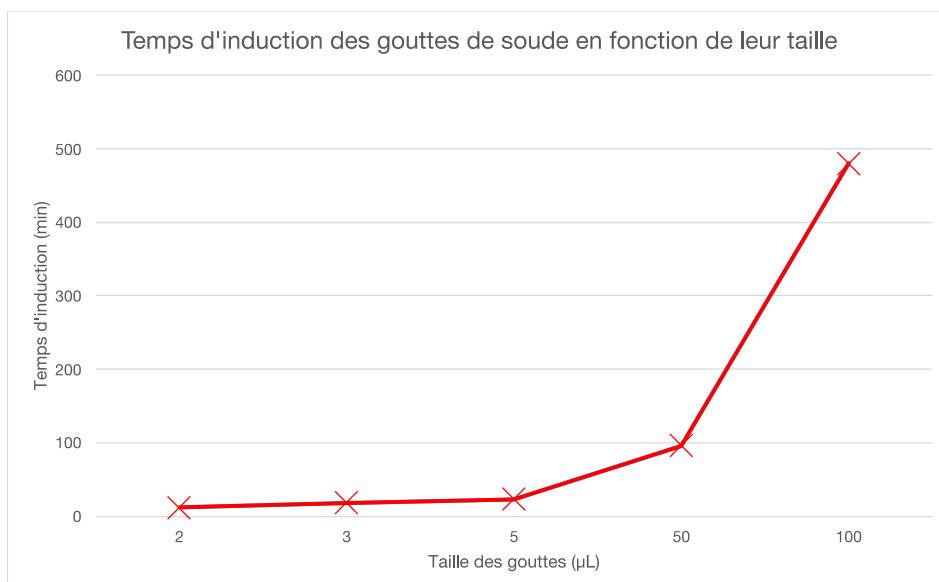


Fig.28 : Temps d'induction des gouttes en fonction de leur taille pour la soude

Ce graphique nous permet de mettre en lumière l'idée que plus la goutte est grande, plus sa cristallisation sera lente, enfin aura un démarrage lent.

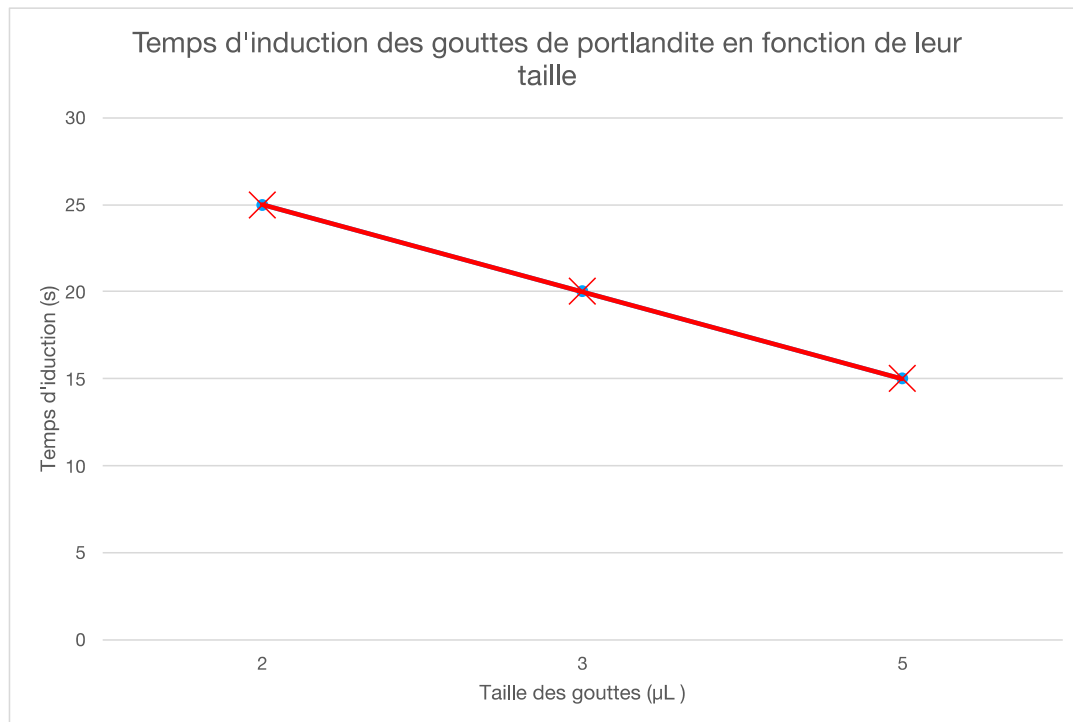


Fig.29 : Temps d'induction des gouttes en fonction de leur taille pour la portlandite

Ce graphique nous montre l'idée inverse : plus la goutte est petite, plus sa cristallisation sera lente, enfin aura un démarrage lent.

3. Capacité de capture

De par les concentrations initiales obtenues suite à la préparation des deux solutions, nous savons que la solution de soude est initialement beaucoup plus concentrée que la solution d'hydroxyde de calcium. C'est donc logique que la première solution capture plus de CO₂ que la deuxième lors de leurs réactions respectives avec celui-ci. Nous savons donc que c'est un inconvénient qui est présenté à la solution d'hydroxyde de calcium. Cependant, la calcite est très peu soluble dans l'eau tandis que le carbonate de sodium est très soluble. Voilà donc un désavantage pour la première solution. Il est donc intéressant de manipuler les deux solutions.

4. Application

L'idée de capter du CO₂ à l'aide de microgouttes n'est pas nouvelle, c'est Klaus Lackner qui y a pensé dans les années 90 avec un arbre composé de microgouttes pouvant capter le CO₂.

Cette solution est applicable, déjà à petite échelle, nous savons que plus les gouttes sont petites plus elles captent rapidement mais cela veut aussi dire qu'elles captent moins de par leur taille.

À mon avis les gouttes de 5 μL sont les gouttes de taille idéale, avec des temps d'induction d'une vingtaine de minutes.

Le domaine de la géo-ingénierie se penche sur ces solutions.

V. Conclusion, bilan personnel

Ce stage a été un vrai plaisir à réaliser pour moi, sur le plan personnel mais également sur le plan social et scientifique. Grâce à un encadrement de qualité en la personne de German Montes-Hernandez, j'ai pu avoir une vraie liberté dans le laboratoire tout en bénéficiant d'une excellente pédagogie, de la part de German mais également de M. Pimentel qui était très disponible.

J'ai pu acquérir un savoir-faire du quotidien en laboratoire que je n'avais jamais vécu, ainsi qu'une rigueur avec par exemple la tenue quotidienne du cahier de laboratoire. Le fait de manipuler plusieurs fois les différents appareils m'a donné ces compétences sur le long terme.

Je remercie également mes camarades de laboratoires Jules Collion, Améthys Brioudes et surtout Sarah Clavier qui a été de bon conseil.

Enfin je remercie les structures encadrantes ISTerre, l'université Paris Cité, le lycée Janson de Sailly ainsi que mon enseignante référent Isabelle Martinez de m'avoir donné cette opportunité.

ANNEXE

Autres vidéos :

Vidéo 9 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3 micro dilué facteur 4 60x :
cristal se forme en passant à travers la goutte
<https://youtu.be/Gzi7n-p-gNM>

Vidéo 10 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3 micro dilué facteur 4 60x :
apparition de l'amorphe
<https://youtu.be/DLTFfDFjHXk>