

Biominéralisation du carbonate de calcium: effet de la vitamine D2

Lydia AMER¹, Salim OUHENIA¹, Imad BELLABAS¹, Daniel CHATEIGNER².

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algérie.

^b Normandie Université, Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), IUT Caen, Université de Caen Normandie, 6 bd M. Juin, 14050 Caen, France



Introduction

Il est bien connu que la nature est capable de produire une variété de minéraux biogéniques, qui sont toujours caractérisés par leurs structures hiérarchiques et leurs propriétés remarquables [1]. La formation de ces matériaux dans les organismes vivants est basée sur le processus de biominéralisation. Dans les coquilles de mollusques, plusieurs recherches ont démontré que ce processus physico-chimique est contrôlé par une matrice organique constituée principalement de protéines et de polysaccharides [2]. Bien qu'elle ne représente que 5% en poids du composite total, cette matière organique induit une nucléation orientée des cristaux et donne naissance aux propriétés exceptionnelles des biocomposites résultants. Au cours de ces dernières années, un grand effort a été consacré à l'étude de ces processus. En effet, la compréhension de ces processus biogéniques ouvrirait des voies prometteuses pour trouver de nouveaux procédés de synthèse pour élaborer de nouveaux matériaux à haute performance issus de la chimie douce, ce qui représentera un défi scientifique et économique majeur.

Objectifs

Dans la présente contribution, nous avons étudié l'effet de la vitamine D2 sur la précipitation des polymorphes de CaCO₃ dans la gamme de température [25-50 °C]. Cet additif a été choisi pour sa capacité à complexer les ions Ca²⁺ et son importance dans la minéralisation des os dans le métabolisme des organismes vivants.

Matériels et méthodes

La cristallisation a été obtenue en mélangeant deux solutions équimolaires 0,1 M de CaCl₂ et de Na₂CO₃ aux températures: 25 °C, 50 °C et 80 °C. La vitamine D2 (fig. 01) a été ajoutée à la solution de CaCl₂ les concentrations 0,1 g / l et 0,2 g / l. Le précipité de poudre obtenu après filtration a été rincé puis séchés à 60 °C pendant 1 heure. L'effet de l'additif sur la morphologie des cristaux a été étudié en utilisant la microscopie électronique à balayage, la FT-IR (fig. 02) et la diffraction des rayons X combinée avec l'analyse quantitative de phase par la méthode de Rietveld (fig 03).

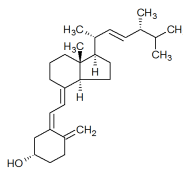


Figure 1: Vitamine D2

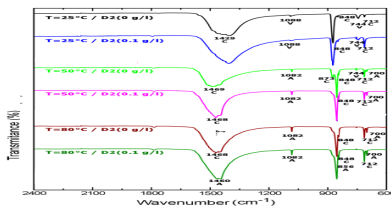


Fig. 2: Spectres FT-IR de CaCO₃ synthétisés à différentes températures en présence ou non de vitamine D2.

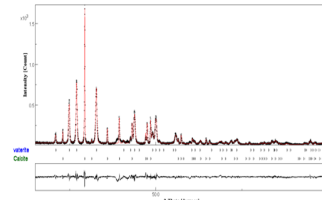


Fig. 3: Courbes calculées (lignes), observées (points) et différences après le dernier cycle de raffinement Rietveld pour l'analyse de phase quantitative: Échantillon à 25 °C sans addition de vitamine D2.

Tableau 1: Paramètres affinés obtenus par raffinement de Rietveld et analyse de phase quantitative en utilisant MAUD.

Temp (°C)	Phase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volum. théor. (Å ³)	Cristallin. (vol.%)	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _i (%)
25	Calcite	4.987(3)	17.041(1)	12.13(1)	7738(149)	77.38	9.6	12.9	9.8
	Vatérite	6.614(4)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	66(11)			
50	Calcite	6.612(3)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	262(15)			
	Vatérite	6.499(4)	7.138(1)	4.144(3)	29.759	57(8)	8.2	12.8	7.5
80	Calcite	4.983(8)	17.041(1)	12.13(1)	7738(149)	86.6(9)	28(2)	3(9)	8.1
	Vatérite	6.612(3)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	85(49)			
0.1 g/l	Calcite	4.981(4)	17.041(1)	12.13(1)	7738(149)	33.14(9)	87(13)	11.9	10.2
	Vatérite	6.612(3)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	33(1)			
0.2 g/l	Calcite	4.982(5)	17.041(1)	12.13(1)	7738(149)	286(13)	12.2	10.4	7.9
	Vatérite	6.612(3)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	98(2)			
0.1 g/l	Calcite	4.977(3)	17.041(1)	12.13(1)	7738(149)	30(3)	17(6)	12.8	10.8
	Vatérite	6.612(3)	7.149(1)	4.1214(9)	67.486	87(13)			

2. Effet de l'incorporation de la vitamine D2 à 50°C

En incorporant 0,1 g / l d'additif, l'affinement Rietveld sur le diagramme DRX a révélé une augmentation de la fraction volumique de l'aragonite à 83,1 (6)%, tandis que celle de la calcite et de la vatérite descendait respectivement à 17 (2) et 0% (Fig. 3). Bien que l'on n'observe aucune influence de l'additif sur la morphologie des particules de calcite, le bord moyen de ces particules diminue jusqu'à 5 µm (figure 7c). La morphologie des cristallites d'aragonite change en forme d'aiguille avec une surface rugueuse en présence d'additif (figure 5). A partir de la figure 5, nous pouvons voir aussi que les aiguilles sont liées à la surface des sphères. Gopi et al. [3] l'ont attribué à la porosité de la vatérite qui facilite la croissance des particules aciculaires de l'aragonite; contrairement à notre travail actuel, aucune phase de vatérite n'est détectée. Nous estimons la limite inférieure détectable pour cette phase à moins de 0,1% avec nos mesures. Ceci indique que les particules sphériques de 2 µm au milieu du whisker montré sur la figure ne sont pas composées de vatérite en utilisant nos conditions d'élaboration.

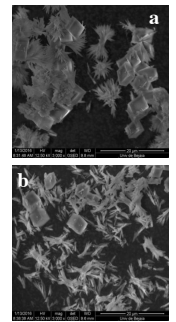


Fig 5: Images MEB de particules de CaCO₃ synthétisées à 50 °C. a) losanges de calcite et vatérite sphérique sans additif. (c) Les trois phases à 0,1 g / l de vitamine D2.

3. Mécanisme d'action de la vitamine D2 sur les polymorphes de carbonate de calcium

la vitamine D2 est connue pour sa capacité à complexer les ions calcium, et l'apparition de trous sur les faces des losanges de calcite est cohérente avec une diminution des ions calcium libres dans la solution par la formation de complexes D2-Ca²⁺. L'adsorption de ce dernier sur des faces spécifiques inhibe la croissance des particules d'aragonite et limite sa transformation en calcite. La première étape est la liaison des ions calcium à l'additif, ce qui entraîne la formation du complexe D2-Ca²⁺ + dans la solution et la seconde étape est la stabilisation des cristallites d'aragonite. Le second processus est suivi par l'inhibition de la croissance des cristallites due à l'adsorption de l'additif sur des faces spécifiques des cristallites.

Résultats et discussions

1. Effet de l'incorporation de la vitamine D2 à 25 °C

L'or de l'incorporation de 0,1 g / l de vitamine D₂, l'analyse quantitative de phase (figure 3) montre une évolution des fractions des polymorphes; nous notons une augmentation de la fraction volumique de la calcite à 70,2 (6)% et une diminution de celle de la vatérite à 29,7 (6)% (tableau 1). En outre, l'additif augmente la taille des cristallites de la phase de calcite à 2029 (35) Å (figure 4). Ceci indique que la présence de vitamine D2 favorise la croissance de la phase calcite. Les images MEB révèlent une modification de la morphologie des cristaux pour les particules rhombiques interpénétrées avec un bord moyen de 6 µm pour la calcite (figure 4). Aucun changement n'est observé dans la morphologie des particules de vatérite avec un diamètre moyen de particules de 5 µm (figure 4).

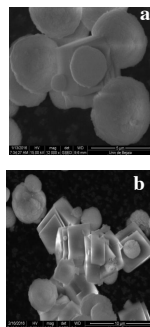


Fig. 4: Images SEM de particules de CaCO₃ synthétisées à 25 °C. a) des losanges de calcite et de la vatérite sphérique sans additif (c) de la calcite et de la vatérite à raison de 0,1 g / l de vitamine D2.

Conclusion

Dans le présent travail, un procédé de co-précipitation a été utilisé pour élaborer des cristaux de CaCO₃ en présence de vitamine D2, avec différentes concentrations, à différentes températures. Nos résultats ont montré que l'incorporation de l'additif peut déplacer l'équilibre chimique entre les formes allotropiques de CaCO₃, augmentant ainsi les fractions de calcite et d'aragonite. De manière notable, la vitamine D2 augmente la fraction volumique d'aragonite à 50 °C. Diverses morphologies de CaCO₃ ont été observées et un mécanisme d'échange entre les groupes OH de la vitamine D2 et du Ca²⁺ pour former le complexe D2-Ca + 2 est suggéré pour expliquer à la fois la stabilisation des particules d'aragonite et la restriction de leur croissance en cristallites.

Références

- [1] A. Zhang, H. Xie, N. Liu, B.-L. Chen, H. Ping, Z.-Y. Fu, B.-L. Su, Crystallization of calcium carbonate under the influences of casein and magnesium ions, RSC Advances, 6 (2016) 110362-110366.
- [2] F. Heinemann, M. Gummich, M. Radmacher, M. Fritz, Modification of CaCO₃ precipitation rates by water-soluble nacre proteins, Materials Science and Engineering: C, 31 (2011) 99-105.
- [3] S. Gopi, V. Subramanian, K. Palanisamy, Aragonite-calcite-vaterite: a temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA, Materials Research Bulletin, 48 (2013) 1906-1912.