IRAMIS : Institut Rayonnement Matlère de Saclay

Saclay

NIMBE/LIONS

Caractérisation de la séparation de phases liquide-liquide au cours de la minéralisation non classique de carbonate de calcium

Spécialité Chimie-physique

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil NIMBE/LIONS

Candidature avant le 08/05/2019

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse non

Contact GOBEAUX Frederic
+33 1 69 08 24 74
frederic.gobeaux@cea.fr

Résumé

Ce stage a pour objectif d'étudier les premiers stades du mécanisme de minéralisation du carbonate de calcium, qui est un processus notoirement non-classique. En particulier, nous chercherons à caractériser la séparation de phases liquide-liquide qui constitue la formation d'un précurseur liquide dense conduisant par la suite à une phase solide amorphe avant de se transformer en solide cristallin.

Sujet détaillé

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus répandus chez les êtres vivants dans la constitution de tissus durs (coquilles, exosquelette etc..). Bien que le carbonate de calcium soit l'un des systèmes modèles les plus étudiés en laboratoire, son processus de cristallisation reste encore très débattu car de nombreuses observations expérimentales et numériques montrent qu'il suit un mécanisme complexe déviant du modèle classique de nucléation-croissance : existence de clusters de pré-nucléation, formation d'une phase liquide dense préfigurant une phase solide amorphe etc…[1]
Par ailleurs, il faut tenir compte des interactions des ions minéraux avec les constituants organiques du milieu (matrice organique) qui contribuent à stabiliser certains intermédiaires et probablement à guider la micro/nano-structure du cristal final.[2]
Dans le cadre d'un projet européen réunissant 3 laboratoires (Institut Fresnel à Marseille, IFREMER et LIONS) français étudiant la biominéralisation des coquilles d'huitres perlières, le LIONS a pour mission d'étudier in vitro les mécanismes de formation du carbonate de calcium et de fournir des échantillons cristallins modèles pour des analyses structurales plus poussées (ptychographie de Bragg[3]).
Dans le cadre de ce stage nous nous proposons de nous focaliser sur la dynamique de la séparation de phases liquide-liquide au sein d'une solution de carbonate de calcium. La séparation sera initiée par ajout progressif d'ions calcium au sein d'une solution de carbonate de sodium et suivie par diffusion dynamique de la lumière. Le rôle de différents paramètres (concentrations initiales, vitesses d'ajout) ainsi que celui de différents additifs (polymères synthétiques avec fonctions acides) sera évalué. Nous tenterons aussi de mettre au point un protocole pour réaliser des observations directes des nanogouttelettes par cryo-microscopie électronique à transmission.

[1] F. Sebastiani et al. “Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid-Liquid Binodal Limit in Aqueous CaCO3 Solutions” Angew. Chem. Int. Ed. 2017 56 490-495
[2] M. Bewernitz et al. “A Metastable Liquid Precursor Phase of Calcium Carbonate and its interactions with Polyaspartate” Faraday Discussions 2012 159 291-312
[3] F. Mastropietro et al. “Revealing Crystalline Domains in a Mollusc Shell Single-crystalline Prism” Nature Materials 2017 16(9) 946-952

Mots clés

Biominéralisation, séparation de phases liquide-liquide, cristallisation

Compétences

Diffusion dynamique de la lumière, cryo-microscopie électronique à transmission

Logiciels

Summary

This internship aims at studying the first steps of calcium carbonate mineralization mechanism, which does not follow classical nucleation theory. In particular, we will characterize the appearance of a dense liquid precursor during a liquid-liquid phase separation. This precursor phase leads to the formation of an amorphous solid phase before turning into a crystal.

Full description

Calcium carbonate is one of the most widespread mineral in the constitution of hard tissues (shells, exoskeleton etc...) of living organisms. Although calcium carbonate is one of the most studied model system, its crystallization processed is still heavily discussed because many experimental observations and numerical calculations show that it follows a complex mechanism differing from the classical nucleation-growth theory: existence of prenucleation clusters, formation of a dense liquid phase prefiguring an amorphous solid phase etc..[1]

Moreover, one has to take into account the interactions of mineral ions with the organic components of the biological medium (orgnaic matrix) that contribute to the stabilization of intermediary phases and probably to scaffold the micro/nanosctructure of the final crystal.[2]

In the frame of an european project gathering three french laboratories (Fresnel Institute in Marseille, IFREMER and LIONS) to study the biomineralization of pearl oyster shells, the mission of the LIONS is to study in vitro the formation mechanism of calcium carbonate and to provide standard crystalline samples for state-of-the-art structural analyses (Bragg ptychography).[3]

In the frame of this internship, we propose to focus on the dynamics of liquid-liquid phase separation in the calcium carbonate solution. Phase separation will be triggered by progressive addition of calcium ions in a sodium carbonate solution and will be monitored by dynamic light scattering. The role of various parameters (initial concentrations, addition rate) as well as the role of additives (acid-rich synthetic polymers) will be assessed. We will also work to establish a protocol to directly observe nanodroplets by cryo-transmission electron microscopy.

[1] F. Sebastiani et al. “Water Dynamics from THz Spectroscopy Reveal the Locus of a Liquid-Liquid Binodal Limit in Aqueous CaCO3 Solutions” Angew. Chem. Int. Ed. 2017 56 490-495
[2] M. Bewernitz et al. “A Metastable Liquid Precursor Phase of Calcium Carbonate and its interactions with Polyaspartate” Faraday Discussions 2012 159 291-312
[3] F. Mastropietro et al. “Revealing Crystalline Domains in a Mollusc Shell Single-crystalline Prism” Nature Materials 2017 16(9) 946-952

Keywords

Biominaralization, liquid-liquid phase separation, crystallization

Skills

Dynamic light scattering, cryo transmission electron microscopy

Softwares