

# Cupric chloride crystallisation with additives and its applications

*Jean-Georges Barth*

## *Résumé*

Les cristaux biogéniques physiologiques ou pathologiques constituent des exemples de structures dont la formation est influencée par diverses substances biologiques parmi lesquelles des protéines acides jouent le rôle d'agents de nucléation ou de modulation de leur morphologie (propriété de type enzymatique). Il est possible de préparer des cristaux biomimétiques en utilisant des copolymères synthétiques (DHBCs, double hydrophilic block copolymers) qui agissent comme modulateurs de la morphologie de divers minéraux.

De même, la cristallisation du chlorure cuivrique est modifiée par un additif introduit en quantité faible voire très faible dans le milieu. Les additifs (A) sont de toute nature ; les polymères naturels ou synthétiques exercent la plus grande influence spécifique. Les cristallogrammes obtenus sont hétérogènes dans l'espace et le temps. L'extraordinaire variabilité des morphologies cristallines obtenues fonde le potentiel applicatif du système.

Dans le domaine agroalimentaire, à condition de disposer de références incontestables, la méthode permet de visualiser globalement la qualité des produits alimentaires et de donner des aperçus que ne permettent pas les résultats de l'analyse chimique classique. Les caractéristiques d'un cristallogramme sont influencées par les constituants chimiques majeurs de (A) et par des variations qualitatives et quantitatives même mineures de ses constituants macromoléculaires, comme le montrent les expériences de traitement du lait en vue de sa conservation et les expériences de dégradation physiologique ou enzymatique d'un tissu végétal.

Dans le domaine médical il est démontré que les variables cristallographiques sont corrélées avec des groupes de pathologies et des variations de concentration de protéines sanguines. Elles sont prédictives de l'aggravation des pneumoconiotiques. Par ailleurs les résultats obtenus renforcent l'hypothèse que la méthode pourrait permettre la mise en évidence d'indicateurs de risque d'apparition de pathologies en médecine générale (risque d'apparition de cancer) ou en médecine du travail (diagnostic précoce de maladies professionnelles). La validité des hypothèses prédictives de la méthode devra être établie par des études prospectives appropriées.

Les éléments disponibles permettent de penser que le mécanisme d'action d'un additif sur la cristallisation du chlorure cuivrique procède des mêmes mécanismes que ceux décrits pour d'autres systèmes.

## *Summary*

Biogenic crystals formed under conditions of health or disease are examples of structures whose formation is influenced by a variety of biological substances. Amongst these, acidic proteins play a part in nucleation or modulation of crystal

morphology (enzymatic type of property). It is possible to prepare biomimetic crystals using synthetic copolymers (DHBCs, double hydrophilic block copolymers) which act as modulators of the morphology of an assortment of minerals. In the same way copper chloride crystallisation is modified by an additive introduced in small to very small quantities into the medium. Additives (A) are of every kind; natural or synthetic polymers exert the greatest specific influence. The crystallograms obtained are heterogeneous with respect to space and time. The remarkable variability of crystal morphologies forms the basis of the system's potential for application. In the agri-food field, provided that reliable reference material is available, the method allows overall visualisation of food product quality and gives indications that chemical analysis cannot. The characteristics of a crystallogram are influenced by the major chemical constituents of the additive and by the minor qualitative and quantitative variations of its macromolecules. This is shown by the results of both the treatment of milk for its preservation and the physiological or enzymatic degradation of plant tissue.

In the field of medicine it has been demonstrated that crystallographic variables are correlated with groups of pathologies and with variations in the concentration of blood proteins. The variables are predictive of a worsening of pneumoconiosis. In another respect, the results obtained reinforce the hypothesis that the method enables visualisation of the risk indicators of pathologies manifesting in general practice (risk of cancer appearing) or occupational health (early diagnosis of occupational diseases). The validity of the hypothesis regarding the method's predictive value would have to be established through appropriate prospective studies.

The available data support the view that the mechanism of action of an additive on the crystallisation of copper chloride proceeds according to the same mechanisms as those described for other systems.

Living organisms form biogenic crystals that are crystalline structures of very diverse shapes whose notable mechanical properties (strength, elasticity and resilience) are often very different from those of the corresponding chemical versions crystallised in the laboratory (*Perl-Treves 1998, Mann 2001*). There are many examples such as skeletons, teeth, otoliths, shells, spicules of sponges and coccoliths of marine algae (cf. *Emiliania huxleyi*, whose important climatological role is attributable to the formation of its calcite coccolith from atmospheric carbon dioxide (*Mann 2001*)). The formation of biogenic crystals mainly involves acidic proteins that act as nucleation agents and bring about crystallisation in specific orientations. Their morphology is affected by many factors including impurities in the medium, which, because of their at least partial compatibility with the dimensions of the crystal lattice, can be adsorbed to some of its faces and incorporated into it. In addition to acidic proteins other macromolecular biological substances can control a crystal's growth and shape by interacting with one of the crystal faces at the time of its formation. These protein