

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Nouveau Procédé de Synthèse d'une Apatite Carbonatée à Caractère Antiseptique

S. Belouafa^a; H. Chaair^a; K. Digua^a; B. Sallek^b; H. Mountacer^c

^a Laboratoire de Génie des procédés, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, ^b Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences Kénitra, ^c Laboratoire de Chimie Ecologique, Faculté des Sciences et Techniques Settat,

To cite this Article Belouafa, S. , Chaair, H. , Digua, K. , Sallek, B. and Mountacer, H.(2005) 'Nouveau Procédé de Synthèse d'une Apatite Carbonatée à Caractère Antiseptique', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 180: 12, 2679 — 2687

To link to this Article: DOI: 10.1080/104265090930416

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/104265090930416>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Nouveau Procédé de Synthèse d'une Apatite Carbonatée à Caractère Antiseptique

S. Belouafa

H. Chaair

K. Digua

Laboratoire de Génie des procédés, Faculté des Sciences et Techniques
Mohammedia

B. Sallek

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences
Kénitra

H. Mountacer

Laboratoire de Chimie Ecologique, Faculté des Sciences et Techniques
Settat

A new synthesis's process of carbonated apatite with antiseptic property was developed by the reaction of precipitation between a calcium carbonate suspension and an orthophosphoric acid solution, both prepared in a 30% hydrogen peroxide. The characterization of this apatite and the study of its thermal stability were carried out by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and chemical analysis.

Keywords Antiseptic property; carbonated apatite; molecular oxygen; peroxide ions; precipitation

INTRODUCTION

Les phosphates de calcium de structure apatitique possèdent d'excellentes propriétés de biocompatibilité, de bioactivité et d'osté- oconduction^{1–5} ce qui les rendent largement utilisés dans le domaine biologique.^{6–9} Les matériaux les plus utilisés sont l'hydroxyapatite (HAP), de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, pour son activité biologique de surface^{10–12} et le phosphate tricalcique β (β -TCP), de

Received November 8, 2004; in final form December 21, 2004.

Address correspondence to H. Chaair, Laboratoire de Génie des procédés, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, BP. 146, Mohammedia 20 650, Maroc. E-mail: hchaair@yahoo.fr

formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, pour son caractère résorbable.^{8,10,13} Cependant, ces matériaux sont inactifs vis-à-vis des micro-organismes pathogènes susceptibles de se développer dans les tissus vivants.^{14,15} Les apatites oxygénées phosphocalciques quant à elles, présentent en plus des propriétés de biocompatibilité et d'ostéoconduction, des propriétés antiseptiques qui les rendent capables de limiter la prolifération des micro-organismes dans le site d'implantation en évitant une utilisation d'antibiotiques par voie générale.

Simpson¹⁶ a mis au point la synthèse de ce type de biomatériaux en montrant que l'hydrolyse du phosphate tricalcique β , dans l'eau oxygénée bouillante, donne naissance à une apatite oxygénée phosphocalcique. Rey¹⁷ a préparé ce type d'apatite par double décomposition à partir du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en présence d'eau oxygénée. Ces biomatériaux contiennent dans les tunnels de leur structure apatitique au moins l'une des deux espèces oxygénées: l'ion peroxyde (O_2^{2-}) qui agit sur les micro-organismes de manière générale et l'oxygène moléculaire (O_2) qui agit de façon spécifique sur les micro-organismes anaérobies. La libération de ces espèces dans le milieu vivant se fait soit par dissolution progressive du matériau, soit par échange chimique avec ce milieu.^{14,15}

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode de synthèse d'une apatite carbonatée à caractère antiseptique contenant les espèces chimiques qui constituent la partie minérale de l'os $(\text{Ca}_{8.3}\square_{1.7}(\text{PO}_4)_{4.3}\square)$ représente une lacune dans le réseau apatitique $(\text{CO}_3)_{1.7}(\text{HPO}_4)_{0.7}(\text{OH})_{0.3}\square_{1.7})$ où le symbole.^{18,19}

MATERIEL ET METHODES

La préparation de l'apatite oxygénée est réalisée par réaction de précipitation à partir d'une suspension de carbonate de calcium et d'une solution de phosphate.

- La suspension de carbonate de calcium est obtenue par addition de 42 g de carbonate de calcium à 560 mL d'eau oxygénée à 30%.
- La solution de phosphate est préparée par addition de 20 mL d'acide orthophosphorique (84% en poids) à 190 mL d'eau oxygénée à 30%.

La méthode de synthèse consiste à placer la suspension de carbonate de calcium dans un réacteur d'un litre maintenu à 90°C. Après ajustement du pH de la suspension à 8.5 par addition automatique d'ammoniaque ($d = 0.92$), la solution de phosphate est introduite rapidement dans le réacteur. Le mélange réactionnel est maintenu sous

agitation permanente pendant une heure à pH constant (8.5). Après filtration, le précipité est lavé à l'eau distillée puis séché à température ambiante et à pression atmosphérique.

La caractérisation de l'apatite préparée est réalisée par diffraction des rayons X, par spectrométrie d'absorption infrarouge et par analyse chimique.

Le diffractomètre des rayons X est un SEIFERT XRD 3000 P. Les données radiocristallographiques sont collectées avec une radiation monochromatique K_{α} de cuivre entre 25 et 50° (2 θ) et les paramètres cristallographiques ont été calculés à l'aide d'un programme de raffinement des paramètres par la méthode des moindres carrés.

Le spectromètre infrarouge est un Perkin-Elmer 1600 FTIR. La technique utilisée consiste à disperser 1 mg du produit dans une matrice de KBr (300 mg) et à comprimer le tout sous forme d'une pastille. La référence étant une pastille de KBr (300 mg).

Le dosage du calcium est réalisé par complexométrie avec l'acide éthylène diamine tétracétique.²⁰ Celui du phosphore est réalisé par colorimétrie du complexe phosphovanadomolybdique.²¹ Le dosage de l'oxygène moléculaire est réalisé par mesure du volume dégagé lors de la dissolution acide en utilisant l'amiante sodé pour adsorber le CO₂ dégagé. Le même dosage est réalisé sans utiliser l'amiante sodé; la quantité d'ions carbonate^{14,15} est déterminée par la différence entre les deux volumes. Le dosage des ions peroxyde est réalisé par manganimétrie.²²

RESULTATS

La Figure 1 montre le diagramme de diffraction des rayons X du matériau préparé. Ce diagramme présente des pics caractéristiques d'une apatite. Les paramètres cristallographiques sont proches de ceux des apatites oxygénées phosphocalciques préparées par Simpson¹⁶ et par Rey^{17,23} (Tableau I).

La Figure 1 présente aussi les diagrammes de diffraction des rayons X de l'apatite calcinée à l'air pendant 2 heures, à 200, 400, 600, 750 et à 900°C. Les diagrammes du produit calciné à des températures inférieures ou égale 600°C (Figure 1(b)–(d)) sont les mêmes et ils ressemblent à celui du produit séché (Figure 1(a)). Au-delà de 600°C, on a apparition du pyrophosphate β CaP₂O₇ et du β -TCP²⁴ (Figure 1(e) et 1(f)).

La Figure 2 montre les spectres d'absorption infrarouge de l'apatite séchée et calcinée à 200, 400, 600, 750 et à 900°C. Le spectre de l'apatite séchée (Figure 2(a)) présente outre les bandes attribuables aux ions phosphate PO₄³⁻ (1096–1036 et 606–562 cm⁻¹), des bandes

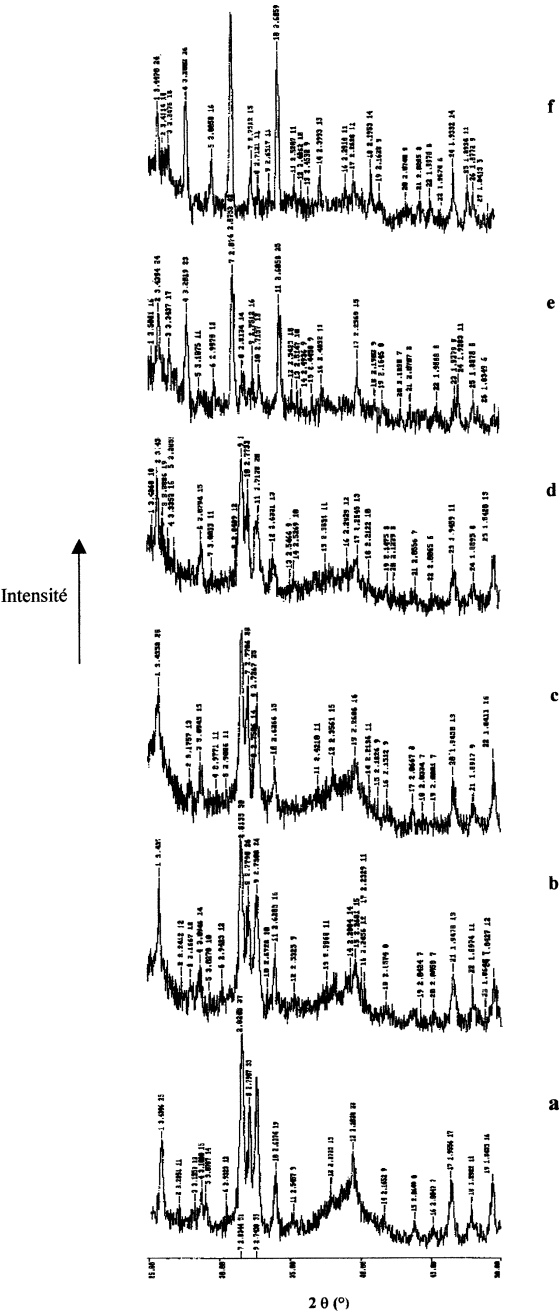


FIGURE 1 Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de l'apatite préparée en fonction de la température de calcination. (a) T ordinaire; (b) 200°C; (c) 400°C; (d) 600°C; (e) 750°C; (f) 900°C.

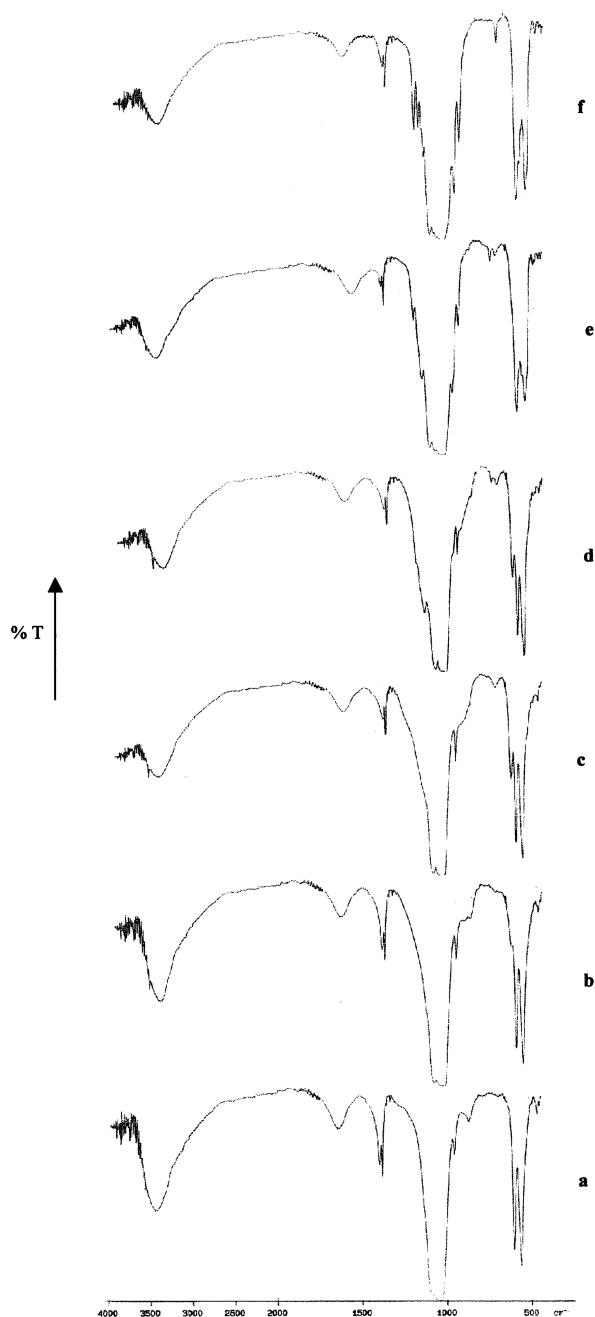


FIGURE 2 Evolution des spectres d'absorption infrarouge de l'apatite préparée en fonction de la température de calcination. (a) T ordinaire; (b) 200°C; (c) 400°C; (d) 600°C; (e) 750°C; (f) 900°C.

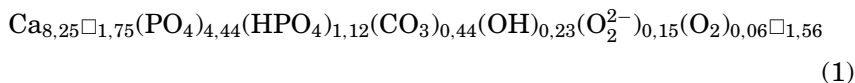
TABLEAU I Paramètres Cristallographiques des Apatites Oxygénées Phosphocalciques

Produits	Paramètres cristallographiques	
	a (Å)	c (Å)
Apatite oxygénée obtenue dans ce travail	9.502	6.878
Apatite oxygénée obtenue par Simpson ¹⁶	9.500	6.875
Apatite oxygénée obtenue par Rey ¹⁷	9.514	6.875
Apatite oxygénée obtenue par Rey ²³	9.511	6.868

caractéristiques des ions hydroxyle OH (3566 cm^{-1}) d'une apatite et des ions hydrogénophosphate HPO_4^{2-} (1217 et 874 cm^{-1}). Le spectre montre également la présence d'autres bandes supplémentaires (1398 – 1384 cm^{-1}) qui persistent après calcination du produit à 900°C (Figure 2(f)). Ces bandes sont caractéristiques des ions carbonate CO_3^{2-} de type B²⁵.

La spectrométrie infrarouge met en évidence une diminution de l'intensité des bandes des ions HPO_4^{2-} (1217 et 874 cm^{-1}) par chauffage jusqu'à 600°C (Figure 2(b)–(d)), tandis que celles des bandes caractéristiques des ions pyrophosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (1215 – 1200 cm^{-1} , 760 – 720 cm^{-1}) et de la bande de déformation des ions OH (633 cm^{-1}) augmentent. A partir de 750°C (Figure 2(e) and (f)), la bande de déformation des ions OH disparaît et l'intensité de leur bande vibrationnelle (3566 cm^{-1}) diminue simultanément alors qu'une bande caractéristique de la présence du phosphate tricalcique β apparaît à 985 cm^{-1} .

Le Tableau II rassemble les résultats de l'analyse chimique qui montre que cette apatite est déficitaire en ions calcium, de rapport molaire Ca/P égal à 1.48 et de formule chimique suivante:



où le symbole " \square " représente une lacune dans le réseau apatitique.

TABLEAU II Resultats de l'Analyse Chimique de l'Apatite Préparée

% Ca^{2+} en Poids	% PO_4^{3-} en Poids	% HPO_4^{2-} en Poids	% O_2^{2-} en Poids	% O_2 en Poids	% CO_3^{2-} en Poids
37.67	15.67	3.96	0.54	0.22	2.18

TABLEAU III Variations des Paramètres Cristallographiques et des Teneurs en Espèces Oxygénées de l'Apatite Préparée

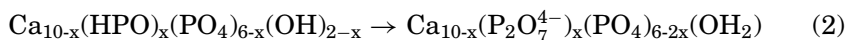
Température de Traitement en °C	Paramètres Cristallographiques		Pourcentage Pondéral	
	a (Å)	c (Å)	O ₂ ²⁻	O ₂
T ordinaire	9.502	6.878	0.54	0.22
200	9.456	6.874	0.26	0.24
400	9.443	6.870	0	0
600	9.394	6.868	0	0
750	décomposition de l'apatite oxygénée		0	0

Le Tableau III montre les variations de la teneur en espèces oxygénées au cours du chauffage. En effet, l'augmentation de la température conduit à une diminution importante de la quantité des groupements peroxyde qui devient nulle à 400°C et à une légère augmentation de la teneur en oxygène moléculaire à 200°C. Ces variations sont accompagnées par une diminution des paramètres cristallographiques.

DISCUSSION

Les résultats obtenus montrent que le matériau préparé est une apatite déficitaire en ions calcium ($\text{Ca/P} = 1,48$) contenant en plus des espèces oxygénées (O_2 , O_2^{2-}), responsables du caractère antiseptique, les même espèces chimiques (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-) constituant la partie minérale de l'os.^{18,19}

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 1) montrent que cette apatite conserve sa structure jusqu'à une température de 600°C. A cette température, la spectroscopie infrarouge (Figure 2(d)) montre l'apparition des pics caractéristiques des groupements pyrophosphate qui proviennent de la déshydratation des groupements hydrogénophosphate selon la réaction observée dans le cas des apatites déficitaires en calcium à des températures entre 250 et 600°C.²⁶⁻²⁸



Au-delà de 600°C, la spectroscopie infrarouge (Figure 2(e) et (f)) présente la diminution des bandes des ions hydroxyle et l'apparition de la bande caractéristique du β -TCP. En outre, les bandes caractéristiques des pyrophosphates persistent. Ces données suggèrent que l'apatite oxygénée a subi une décomposition qui a donné un mélange

de β -TCP et de β -CaP₂O₇. Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 1(e) et (f)) confirment ce résultat.²⁴ Cette décomposition peut être interprétée par le fait que l'apatite obtenue est non stœchiométrique et que, en particulier, son rapport Ca/P est inférieur à 1,5.^{29,30}

Au cours du chauffage, d'autres modifications concernant les espèces oxygénées (O₂, O₂²⁻) interviennent (Tableau III). En effet, une diminution importante de la teneur en ions peroxyde de l'apatite oxygénée est observée. Cette diminution est accompagnée par une légère augmentation de la teneur en oxygène moléculaire.

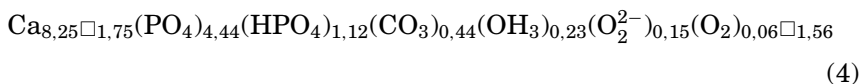
Ces variations correspondent à la réaction de dismutation des ions peroxyde représentée par l'équation:^{17,23}



Cela signifie qu'une partie de l'oxygène moléculaire issue de la dismutation des ions peroxyde est retenue dans le réseau de l'apatite oxygénée¹⁷ jusqu'à 200°C. Par chauffage à une température supérieure, l'oxygène moléculaire est libéré du réseau apatitique jusqu'à ce qu'il s'annule à 400°C.

CONCLUSION

La diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge et l'analyse chimique montrent que le matériau préparé est une apatite oxygénée partiellement carbonatée en site B de rapport molaire égale 1,48 et de formule chimique:



Cette apatite est stable durant la calcination jusqu'à 600°C, alors qu'elle se décompose en un mélange de β -TCP et de β -CaP₂O₇ à partir de 750°C.

REFERENCES

- [1] K. de Groot, *Bioceramics of calcium phosphate* (CRC Press, Boca Raton, FL, 1983).
- [2] R. W. Bucholz, A. Carlton, and R. E. Holmes, *Orthop. Clin. North Am.*, **18**, 323 (1987).
- [3] C. Lavernia and J. M. Schoenung, *Ceram. Bull.*, **70**, 95 (1991).
- [4] L. L. Hench and J. Wilson, *Introduction to Bioceramics* (World Scientific, London, 1993).
- [5] L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1705 (1998).
- [6] M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, and K. Ioku, *J. Mat. Sci.*, **29**, 3399 (1994).
- [7] J. C. Elliott, *Studies in Inorganic Chemistry*, **18** (Elsevier, Amsterdam, 1994), Chap. 4. pp. 191.
- [8] E. C. Victoria and F. D. Gnanam, *Trends Biomater. Artif. Organs.*, **16**, 12 (2002).

- [9] S. H. Kwon, Y. K. Jun, S. H. Hong, and H. E. Kim, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **23**, 1039 (2003).
- [10] M. Jarcho, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **157**, 259 (1981).
- [11] E. J. Mc Pherson, L. D. Dorr, T. A. Gruen, and M. T. Saberi, *Clin. Orthop.*, **315**, 223 (1995).
- [12] A. Beganskienė, O. Dudko, R. Sirutkaitis, and R. Giraitis, *Materials Science*, **9**, 383 (2003).
- [13] O. E. Petrov, E. Dyulgerova, L. Petrov, and R. Popova, *Materials Letters*, **48**, 162 (2001).
- [14] E. Benque, C. Ledard, J. L. Lacout, et C. Rey, *Brevet d'Invention FR*, **2**, 652-748 (1991).
- [15] C. Ledard, E. Benque, J. L. Lacout, and C. Rey, U.S. Patent no. 5 141 561 (1992).
- [16] D. R. Simpson, *Amer Miner.*, **53**, 432 (1968).
- [17] C. Rey, Etude des relations entre apatites et composés moléculaire. (Thèse, Toulouse, 1984).
- [18] R. Legeros, N. Balmain, and G. Bonel, *J. Chem. Res. Synop.*, **1**, 8 (1986).
- [19] M. G. Taylor, S. F. Parker, K. Simkiss, and P. C. H. Mitchell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1514 (2001).
- [20] J. L. Mayer and E. L. Eanes, *Calcif. Tiss. Res.*, **23**, 259 (1978).
- [21] A. Gee and V. R. Dietz, *Anal. Chem.*, **25**, 132 (1953).
- [22] J. C. Trombe and G. Montel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 15 (1978).
- [23] J. C. Trombe, *Anal. Chem.*, **8**, 335 (1973).
- [24] A. S. T. M. Fiche, Index to Powder Diffraction File. Amer. Soc. For Testing Mater. U.S.A. (1986).
- [25] H. El Feki, I. Khattech, M. Jemal, et C. Rey, *Thermochimica Acta*, **237**, 99 (1994).
- [26] L. Winand, *Ass. Chem.*, **6**, 941 (1961).
- [27] J. A. S. Bett, L. G. Christner, and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5535 (1967).
- [28] H. Monma, S. Ueno, and T. Kanazawa, *J. Chem. Technol.*, **31**, 15 (1981).
- [29] J. C. Heughebaert, Contribution a l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques (Thèse, Toulouse, 1977).
- [30] H. Chaair, Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium (Thèse, Toulouse, 1993).