

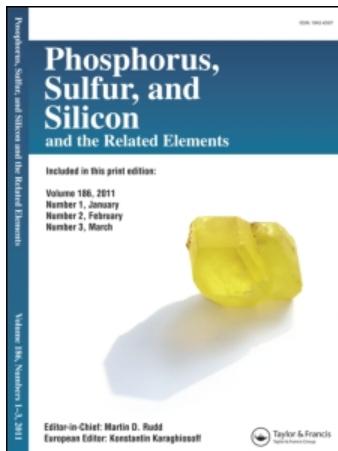
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Fixation Preferentielle D'ion Magnesium sur une Apatite Phosphocalcique Déficiente

A. Ouadiay^a; A. Taitai^a

^a Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Ouadiay, A. and Taitai, A.(2003) 'Fixation Preferentielle D'ion Magnesium sur une Apatite Phosphocalcique Déficiente', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 10, 2225 — 2233

To link to this Article: DOI: 10.1080/713744556

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/713744556>

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.

FIXATION PREFERENTIELLE D'ION MAGNESIUM SUR UNE APATITE PHOSPHOCALCIQUE DEFICIENTE

A. Ouadiay and A. Taitai

Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc

(Received March 25, 2003; accepted April 29, 2003)

The interaction of magnesium ions with an apatitic calcium phosphate is investigated in a medium nearly physiologic. The apatitic calcium phosphate was prepared at 37°C in a medium with a dielectric constant lower than that of water. Its formula is $Ca_8(HPO_4)_{2.5}(PO_4)_{3.5}(OH)_{0.5}$; it is referred to as apatitic octocalcium phosphate OCPa (1). The interaction results in a competitive fixation of magnesium and calcium into the calcium phosphate, the calcium ions being generated by dissolution of the crystallites of calcium phosphate. The proposed modelling approach of this interaction shows that in like physiological media, the OCPa has properties similar to those of biominerals such as human dentin and pig bone.

Keywords: Adsorption; calcium phosphate; inhibition; magnesium; modelling

L'interaction d'un phosphate de calcium précipité, avec les ions magnésium en milieu quasi physiologique est étudié. Le phosphate de calcium utilisé est obtenu dans un milieu de constante diélectrique inférieure à celle de l'eau. Le rapport atomique Ca/P = 1.33 correspond à la formule $Ca_8(HPO_4)_{2.5}(PO_4)_{3.5}(OH)_{0.5}$: c'est le phosphate octocalcique apatitique noté OCPa (1).

*Il résulte de cette interaction une fixation compétitive des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} les ions calcium étant générés *in situ* par la dissolution partielle du phosphate de calcium. L'interprétation de cette fixation ainsi qu'une modélisation de cette interaction sont proposées. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'OCPa possède des propriétés physico-chimiques similaires à celles des tissus calcifiés du milieu vivant en particulier la dentine et l'os du porc.*

Mot clés: Adsorption; inhibition; magnésium; modélisation; Phosphate de calcium déficient;

Address correspondence to A. Taitai, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences B.P. 133, Université Ibn Tofail, 14000 Kénitra, Maroc. E-mail: ataitai@yahoo.fr

Le minéral osseux qui constitue la phase majeure des tissus calcifiés, présente une structure apatitique lacunaire. L'étude radiocristallographique montre qu'il s'agit d'un phosphate de calcium mal cristallisé^{2,3} Il possède une composition très variable qui dépend de plusieurs facteurs⁴: nature du tissu, âge, régime alimentaire, maladie...

Par ailleurs, il est fréquent de rencontrer des calcifications qui renferment des quantités élevées d'ions autres que l'ion calcium.⁵ Parmi ces éléments, le magnésium est celui qui a attiré le plus l'attention des chercheurs.^{6,12} Les calcifications qui en résultent sont généralement pathologiques. C'est le cas des calculs salivaires ou rénaux constitués de phosphates de calcium-magnésium.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'interaction d'ions Mg^{2+} avec phosphate octocalcique apatitique (OCPa) à 37°C en solution aqueuse de force ionique $IS = 0,16$ Debye ($NaNO_3$), équivalente à celle du liquide physiologique.^{6,12}

MATERIEL ET METHODE

Préparation du Phosphate

Le phosphate octocalcique apatitique (OCPa) étudié a été élaboré selon la méthode décrite par ZAHIDI et coll.¹ Elle consiste en une coprécipitation à 37°C en milieu eau-éthanol de deux solutions (A) et (B):

Solution (A): 30 millimoles de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2, 4H_2O$ sont dissoutes dans 100 ml d'eau distillée dégazée et additionnée de 100 ml d'éthanol (95%).

Solution (B): 30 millimoles de phosphate bi-ammoniacal $(NH_4)_2HPO_4$ sont dissoutes dans 250 ml d'eau distillée dégazée. A cette solution sont ajoutés successivement 45 ml d'ammoniaque ($d = 0,92$) et 295 ml d'éthanol (95%).

Le coprécipité est obtenu en versant rapidement tout en agitant la solution A dans la solution B. Le précipité formé est immédiatement filtré sur bûchner, lavé avec une solution basique de 180 ml d'eau distillée, 30 ml d'ammoniaque et 210 ml d'éthanol, puis séché à l'étuve à 80°C pendant 24 h.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 1) et spectroscopie d'absorption IR (Figure 2) révèle que le solide obtenu de structure apatitique est mal cristallisé. Les résultats du dosage du calcium et du phosphore montrent que le rapport atomique Ca/P est égal à $1,33 \pm 0,02$.

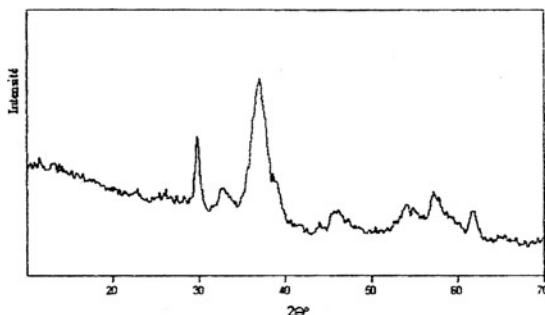


FIGURE 1 Diagramme de diffraction des rayons X de l'OCPa fraîchement préparé ($\lambda = 1,7889200$ nm).

Mode Opératoire

A une masse de 200 mg d'OCPa en poudre fraîchement préparée placée dans un tube, sont ajoutés 10 ml de solution aqueuse de concentration donnée en ion magnésium de pH égal à 7,0 et de force ionique égale à 0,16 Debye.⁷ Le mélange est agité pendant 1 min à une vitesse de 1000 tr/mn, puis porté dans un bain thermostaté à $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nous avons, dans un premier temps déterminé le temps d'équilibre pour une concentration en ion Mg^{2+} de 0,50 millimolaire (mM). La réaction est très rapide, l'équilibre étant atteint après seulement 5 min de traitement. Cet état d'équilibre est maintenu même après une durée d'incubation de 7 jours. Pratiquement nous avons étudié les différents systèmes pour une durée de 6 h. Après traitement, le solide est séparé de la solution par filtration sur verre fritté. Les teneurs en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de la solution et du solide sont obtenues par

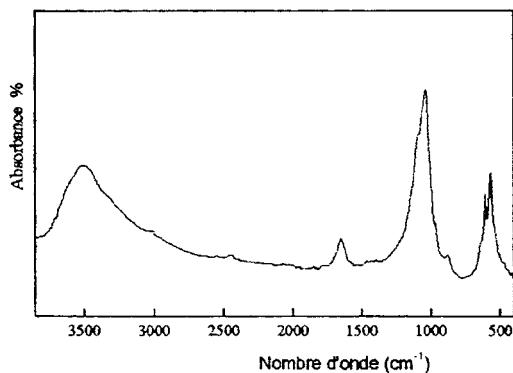


FIGURE 2 Spectre d'absorption infra rouge de l'OCPa fraîchement préparé.

absorption atomique ou dosage chimique.¹³ La teneur en ion PO_4^{3-} est déterminée dans les deux cas par colorimétrie du complexe jaune phosphovanadomolybdique.¹⁴ Les activités des ions magnésium et calcium ont été calculées selon la théorie de Debye Hückel étendue proposée par Davies¹⁵ à l'aide d'un programme de calcul se basant sur la procédure de Newton-Raphson, et qui tient compte des différentes entités ou espèces chimiques présentes en solution.¹⁶

ETUDE DE L'INTERACTION

Dans ces conditions, on assiste à une fixation des ions Mg^{2+} sur le support phosphaté. La fixation de l'ions magnésium est d'autant plus importante que la teneur initiale de la solution en ion Mg^{2+} est élevée (Tableau I). Parallèlement, la teneur en ion calcium libéré en solution varie avec la quantité initiale d'ion Mg^{2+} . Elle diminue et devient relativement stable pour des valeurs élevées en ion Mg^{2+} . Ainsi on peut déjà conclure que la fixation d'ion Mg^{2+} sur le support phosphaté limite la libération d'ion calcium en solution. La concentration en ion PO_4^{3-} reste sensiblement constante quelle que soit la quantité d'ion Mg^{2+} en solution. Le rapport atomique $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$ du solide diminue légèrement lorsque la concentration initiale de la solution en ion magnésium augmente. Ce résultat est en accord avec l'effet généralement observé des ions magnésium qui présentent la faculté d'inhiber l'évolution des phosphates métastables en phases thermodynamiquement plus stables.^{17,19} La diminution du pH de la solution initialement à 7,0 suggère que la phase solide en équilibre avec la solution a un caractère plus basique

TABLEAU I Composition de la Solution, Quantité de Mg Fixée (Q_{Mg}) et Rapport Atomique $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$ du Solide Après 6 h de Traitement en Fonction de la Concentration Initiale en Ion Mg^{2+}

C_0 (Mg^{2+}) (mM)	C_{eq} (Mg^{2+}) (mM)	C_{eq} (Ca^{2+}) (mM)	C_{eq} (PO_4) (mM)	pH	Q_{Mg} ($\mu\text{mol/g}$)	$(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$
0,0	—	3,02	12,98	5,54	—	1,41
0,5	0,17	2,99	12,91	5,70	12,5	1,40
1,0	0,47	2,86	12,43	5,65	20,0	1,40
2,0	1,18	2,81	12,70	5,67	44,0	1,41
4,0	2,42	2,25	12,81	5,54	82,0	1,40
5,0	2,77	2,41	12,60	5,63	98,0	1,38
7,0	4,59	1,88	12,25	5,68	108,0	1,37
8,5	6,01	1,36	12,11	5,71	121,9	1,36
9,0	6,30	1,06	12,02	5,65	144,0	1,37
10,0	7,10	0,78	12,87	5,78	162,0	1,37

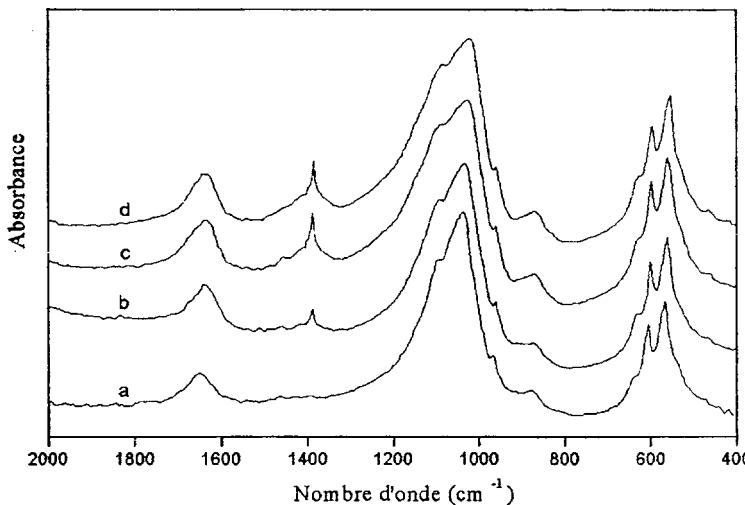
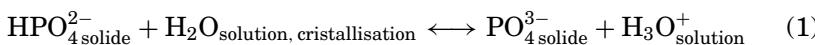


FIGURE 3 Spectres infrarouge de l'OCPa fraîchement préparé (a) et des solides obtenus après traitement en solution aqueuse à 0,16 Debye et de concentration initiale en ions magnésium 0.00 mM (b), 2.00 mM (c) et 8.00 mM (d) pendant une durée de 6 h.

que le solide du départ. La phase solide s'enrichit en espèces qui ont un caractère basique aux dépend de la solution qui voit son pH diminuer.

La spectroscopie d'absorption IR montre que, quelle que soit la teneur initiale de la solution en ion magnésium, la structure apatitique du phosphate est conservée (Figures 2, and 3). Les spectres ne révèlent aucune bande caractéristique de la whithlokite^{20,21} ou du phosphate trimagnésique.²² Outre les bandes des ions orthophosphate PO_4^{3-} , l'intensité de la bande située vers 875 cm^{-1} attribuable aux ions HPO_4^{2-} dans un environnement apatitique²³ décroît lorsque la concentration initiale en ion magnésium de la solution est de plus en plus faible. Cette observation peut s'expliquer par le blocage relatif de la réaction:



qui accompagne l'évolution des solides en absence d'ion magnésium.

MODELISATION DE LA FIXATION DES IONS Mg^{2+}

Le modèle qu'on se propose d'adopter, comme celui proposé par Aoba et coll pour l'hydroxyapatite déficiente,⁶ consiste en une adsorption

compétitive entre les ions calcium et magnésium à la surface du solide. Les sites de fixation sont supposés les mêmes pour les deux types d'ions. Ainsi, on suppose qu'à l'interface solide-solution, il peut y avoir échange d'un ion calcium du solide contre un ion magnésium de la solution, conformément à l'équation:



de constante K_s ,

$$K_s = \left(\frac{Q_{\text{Mg}}(\text{Ca}^{2+})}{(N - Q_{\text{Mg}}^{2+})(\text{Mg}^{2+})} \right) \quad (3)$$

Où: N est la quantité totale d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} à la surface du solide, et Q_{Mg} la quantité d'ions Mg^{2+} adsorbée, N et Q_{Mg} étant tous deux exprimés en $\mu\text{mol/g}$. La quantité correspondante d'ions Ca^{2+} est donnée par la différence $(N - Q_{\text{Mg}})$.

(Ca^{2+}) et (Mg^{2+}) représentent les activités des ions en solution calculées à partir des concentrations ioniques.¹⁶

Soit $R = (\text{Mg}^{2+})/(\text{Ca}^{2+})$,

$$\text{la condition d'équilibre s'écrit alors, } \frac{R}{Q_{\text{Mg}}} = \frac{R}{N} + \frac{1}{K_s N} \quad (4)$$

D'autre part, la constante d'équilibre K_s peut s'exprimer en fonction des constantes d'affinité de fixation des ions magnésium et calcium notées respectivement K_{Ca} et K_{Mg} :

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{\text{solution}}^{2+} &\xrightleftharpoons{K_{\text{Ca}}} \text{Ca}_{\text{surface}}^{2+} \quad \text{et} \quad \text{Mg}_{\text{solution}}^{2+} \xrightleftharpoons{K_{\text{Mg}}} \text{Mg}_{\text{surface}}^{2+} \\ K_{\text{Ca}} &= Q_{\text{Ca}}/(\text{Ca}^{2+}) \quad \text{et} \quad K_{\text{Mg}} = Q_{\text{Mg}}/(\text{Mg}^{2+}) \\ \text{avec} \quad K_s &= \frac{K_{\text{Mg}}}{K_{\text{Ca}}} \end{aligned} \quad (5)$$

La valeur de K_s détermine la sélectivité de la fixation des deux ions lorsqu'ils ont tendance à se fixer sur un même site.

Ce modèle de fixation implique que le tracé de la quantité R/Q_{Mg} en fonction du rapport noté R donne une droite. Les valeurs de N et de K_s sont alors déduites à partir de la pente de la droite et de son ordonnée à l'origine.

La Figure 4 représentant les variations de R/Q_{Mg} en fonction de R confirme que l'hypothèse avancée stipulant une fixation compétitive entre les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} pour les mêmes sites de fixation. La valeur de la constante de sélectivité de fixation $K_s = 1,44$. (Tableau II) est supérieure à l'unité, ce qui montre une fixation préférentielle des ions magnésium par rapport aux ions calcium. La concentration des sites de fixation du solide représentée par le nombre N est de $222 \mu\text{mol/g}$.

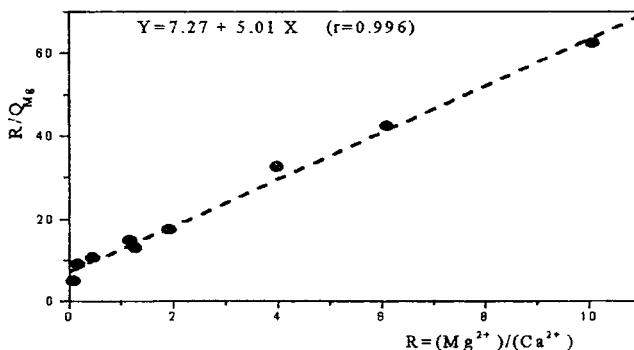


FIGURE 4 Variation de la quantité R/Q_{Mg} en fonction du rapport $R = (Mg^{2+})/(Ca^{2+})$. (Q_{Mg} en $\mu\text{mol/g}$).

INTERPRETATION ET DISCUSSION

Les résultats de l'étude de l'interaction de l'OCPa avec les ions magnésium en solution aqueuse de force ionique 0,16 debye, selon le protocole expérimental adopté, montre que ces derniers exercent un effet inhibiteur de l'évolution du solide. Cet effet peut être attribué à la fixation des ions magnésium dans les sites spécifiques de nucléation où se placent les ions calcium et où la croissance cristalline a lieu.

Le modèle présenté qui met en évidence une fixation compétitive des ions calcium et magnésium, ne permet cependant pas de calculer l'affinité d'adsorption relative à chaque type d'ion. En revanche il détermine la concentration totale des sites de fixation (N) pour le solide étudié ainsi que l'affinité relative pour les deux types d'ions.

La valeur de la constante de sélectivité de fixation $K_s = 1,44$ comparée à celles rapportées par Aoba et coll. $K_s = 0,32$ et $0,42$ pour les apatites biologiques et synthétiques,⁶ montre que la surface de l'OCPa étudié de cristallinité médiocre (Figure 1), présente une affinité plus importante pour les ions Mg^{2+} que pour les ions Ca^{2+} . Julia et coll.²⁴ avaient déjà mis en évidence que la solubilité du magnésium diminue en utilisant des phases phosphocalciques de plus en plus stables.

TABLEAU II Valeurs de N et de K_s Déduites d'Après le Modèle

Pente de droite	Ordonnée à l'origine	N ($\mu\text{mol/g}$)	K_s
5,01	7,27	221,73	1,44

La valeur de $N = 222 \mu\text{mol/g}$ obtenue est dans l'ordre de grandeur des concentrations relatives aux apatites biologiques⁶ telle que la dentine humaine ($\text{Ca}/\text{P} = 1,61$ et $N = 214 \mu\text{mol/g}$) ou la dentine du porc ($\text{Ca}/\text{P} = 1,55$ et $N = 223 \mu\text{mol/g}$). Elle reste cependant largement supérieure à celle observée dans le cas de l'apatite synthétique ($\text{Ca}/\text{P} = 1,54$ et $N = 74,2$) montrant ainsi que de par sa composition, l'OCPa présente des propriétés de dissolution et d'adsorption proches de celles des apatites biologiques.

Ainsi, si certaines études¹⁹⁻²¹ réalisées à propos des évolutions des phosphates de calcium, s'accordent à reconnaître que le phosphate de calcium qui se forme en premier lieu est un phosphate de calcium instable qui évolue vers d'autres phases thermodynamiquement plus stables, nous avons mis en évidence avec le modèle de fixation des ions magnésium sur le phosphate octocalcique apatitique (OCPa)²⁵ et dans des conditions quasi physiologiques, le rôle d'inhibition que peuvent jouer ces ions dans l'évolution des phosphates de calcium métastables par leur fixation dans les sites de nucléation de phases plus stables. Ces résultats montrent également que l'OCPa préparé en milieu de constante diélectrique inférieure à celle de l'eau, présente une concentration de sites de fixation équivalente à celles relatives aux apatites biologiques.

CONCLUSION

L'étude de l'interaction des ions magnésium avec l'OCPa, dans des conditions similaires à celles du liquide physiologique, a permis de mettre en évidence une fixation préférentielle des ions Mg^{2+} . Le nombre de moles total N observé dans ce cas est similaire à celui observé dans le cas des apatites biologiques. Le modèle proposé montre que la surface du phosphate étudié présente une affinité plus importante pour les ions Mg^{2+} que pour Ca^{2+} . Ainsi si l'on tient compte des concentrations des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les liquides physiologiques qui sont dans certains cas 0,5 et 0,9 mM pour Mg^{2+} et Ca^{2+} respectivement (26-28), le modèle de fixation proposé prévoit un taux de fixation maximum $Q_{\text{Mg}} = 98,21 \mu\text{mol/g}$. Cette valeur coïncide avec le taux initial en magnésium trouvé dans le cas de la dentine pour l'homme ($Q_{\text{Mg}} = 107 \mu\text{mol/g}$) ou l'os du porc ($Q_{\text{Mg}} = 82 \mu\text{mol/g}$) et reste largement supérieur à celui de l'émail pour l'homme ($4,3 \mu\text{mol/g}$).⁶

Il apparaît alors que le phosphate octocalcique apatitique étudié présente des caractéristiques équivalentes à celles des apatites biologiques du milieu vivant et peut être considéré par conséquent comme un excellent biomatériau de substitution osseuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Zahidi, A. Lebugle, et G. Bonel, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **4**, 523 (1985).
- [2] R. Legros, thèse INP Toulouse (1984).
- [3] J. C. Elliot, *Studies in Organic Chemistry*, **18** (Elsevier, New York, 1994).
- [4] C. Rey, V. RenugopAlakrishnan, M. Shimuzu, B. Collins, et M. J. Glimche, *Calcif. Tissue Int.*, **49**, 259 (1991).
- [5] R. Z. Legeros, *Calcium Phosphate in Oral Biology and Medicine* (Karger Publisherzs, 1991).
- [6] R. I. Martin et P. W. Brown, *Calcif. Tissue. Int.*, **60**, 538 (1997).
- [7] K. S. Ten Huisen et P. W. Brown, *J. Biomed. Mater. Res.*, **36**, 306 (1997).
- [8] K. Schwarz et M. Epple, *Chem. Eur. J.*, **4**, 1898 (1998).
- [9] F. Peters et M. Epple, *Z. Kardiol.*, **90**, 81 (2001).
- [10] T. Aoba, E. C. Moreno, et S. Shimoda, *Calcif. Tissue. Int.*, **51**, 143 (1992).
- [11] F. Abbona, M. franchini-Angel, et R. Boistelle, *Cryst. Res. Tech.*, **24**, 41 (1992).
- [12] E. C. Moreno et H. C. Margolis, *J. of Dent. Res.*, **67**, 1181 (1988).
- [13] G. Charlot, *Chimie Analytique Quantitative II*, 1974, 6ème édition.
- [14] A. Gee et V. R. Deitz, *Anal. Chem.*, **25**, 1320 (1953).
- [15] C. W. Davies, *Ions Association* (Butter-Worths, London, 1962).
- [16] A. Quadiay, thèse Faculté des Sciences Kénitra (1997).
- [17] J. L. Meyer et H. Fleischer, *Biochim. Biophys. Acte.*, **799**, 115 (1984).
- [18] T. P. Feenstr, J. Hop, et P. L. De Bruyn, *J. Col. Interf. Sci.*, **83**, 583 (1981).
- [19] J. Cristofferssen, M. R. Cristofferssen, W. Kibalczy, et A. F. Andersen, *J. of Cryst. Growth*, **94**, 767 (1989).
- [20] M. Hamad et J. C. Heughuebaert, *J. Chem. Phys.*, **84**, 985 (1987).
- [21] M. Hamad et J. C. Heughuebaert, *J. Chem. Growth*, **79**, 192 (1986).
- [22] J. Lehr, E. H. Brown, A. W. Frazier, J. P. Smith, et R. D. Thrashier, *Chem. Eng. Bul.*, **N6** (Tennessee Valley Authority, 1967).
- [23] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley-Interscience, New York, 1986), 4th ed.
- [24] A. Julia et A. Lebugle, *J. Solid. State Chem.*, **84**, 342 (1990).
- [25] B. Sallek, thèse I.N.P. Toulouse (1993).
- [26] P. A. Larsson, D. S. Howell, J. C. Pita, et L. N. Blanco, *J. Dent. Res.*, **67**, 870 (1988).
- [27] A. Linde et T. Lundgren, *J. Biol. Buccal.*, **18**, 155 (1990).
- [28] T. Aoba et E. C. Moreno, *Calcif. Tissue. Int.*, **41**, 86 (1988).