

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>

### Influence de la Constante Dielectrique Sur L'adsorption de la Glycine Par Des Bioapatites

M. Bennani-Ziatni<sup>a</sup>; A. Lebugle<sup>b</sup>; A. Taitai<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Ibn Tofail, Kenitra, Maroc <sup>b</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Phosphates, Toulouse, France

Online publication date: 27 October 2010

**To cite this Article** Bennani-Ziatni, M. , Lebugle, A. and Taitai, A.(2003) 'Influence de la Constante Dielectrique Sur L'adsorption de la Glycine Par Des Bioapatites', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 2, 221 – 233

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500307941

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307941>

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.

## INFLUENCE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE SUR L'ADSORPTION DE LA GLYCINE PAR DES BIOAPATITES

M. Bennani-Ziatni,<sup>a</sup> A. Lebugle,<sup>b</sup> et A. Taitai<sup>a</sup>  
Université Ibn Tofail, Kenitra, Maroc<sup>a</sup> and Laboratoire de  
Physico-Chimie des Phosphates, Toulouse, France<sup>b</sup>

(Received April 7, 2002; accepted May 30, 2002)

*The adsorption of glycine onto apatitic calcium phosphates was carried out at 37°C in medium with a dielectric constant between those of water and ethanol. These apatites, containing both  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions, are similar to the mineral part of bone at various stages of its maturation. In this study, the time needed to reach adsorption equilibrium was determined, then the isotherms were established. They are of Freundlich type. The affinity increased with the ethanol content in the medium, in other words, as the dielectric constant decreased. The affinity also was found to depend on the composition of the calcium phosphate studied: It decreased as the  $\text{HPO}_4^{2-}$  content decreased, that is, as the  $\text{CO}_3^{2-}$  content increased. After adsorption, the solids were studied by chemical analysis, x-ray diffraction, and IR spectroscopy. It was found that two competitive processes took place with time, the evolution toward a more stoichiometric apatite and the adsorption of glycine. Moreover, this evolution toward a more stoichiometric apatite slowed as the  $\text{HPO}_4^{2-}$  content in the solids decreased and the dielectric constant of the medium became lower. IR spectroscopy showed that glycine is adsorbed under its dipolar, zwitterionic, form.*

*L'adsorption de la glycine sur des phosphates de calcium de structure apatitique, renfermant simultanément des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en proportions variables, a été étudiée à 37°C dans des milieux de constante diélectrique variable entre celles de l'eau et de l'éthanol. Ils présentent une composition chimique analogue à celle de la partie minérale de l'os aux différents stades de son vieillissement. Lors de cette étude et après avoir déterminé le temps nécessaire à atteindre l'équilibre d'adsorption, les isothermes ont été établies. Elles sont de type Freundlich. La valeur de la constante d'affinité augmente avec la teneur de la solution en éthanol, donc lorsque la constante diélectrique du milieu baisse. Elle dépend également de la composition du phosphate étudié: l'affinité diminue lorsque la teneur en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  décroît alors que celle en ions*

Address correspondence to M. Bennani-Ziatni, Département de Chimie, Laboratoire de Physico-Chimie, Université Ibn Tofail, BP 133, Kenitra, 14000, Maroc. E-mail: mouniabennani@yahoo.fr

$\text{CO}_3^{2-}$  augmente. L'étude du solide après adsorption (détermination du rapport Ca/P) a montré que deux phénomènes compétitifs se produisent: l'évolution des phosphates et l'adsorption de la glycine. Les phosphates évoluent au cours du temps mais d'autant moins vite que leur teneur en  $\text{HPO}_4^{2-}$  est faible et que la constante diélectrique est faible. La spectroscopie IR révèle que la glycine s'adsorbe sous forme dipolaire, quelle que soit la teneur de la solution en éthanol.

**Keywords:** Adsorption of glycine; bioapatites; dielectric constant

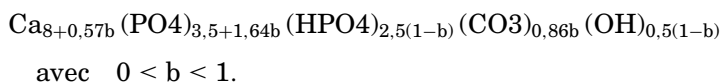
## INTRODUCTION

De nombreux phosphates de calcium synthétisés par des organismes vivants sont liés à des composés comme le collagène ou les glycoprotéines.<sup>1</sup> Les propriétés d'adsorption de ces phosphates pourraient être responsables de leur association à des molécules organiques.<sup>2,3</sup>

Les interactions à l'interface adsorbat-adsorbant dépendent largement de la composition du solide et du milieu d'incubation. Parmi les paramètres pouvant influencer le mode de fixation des adsorbats et les quantités adsorbées on trouve: La composition chimique du support,<sup>4</sup> le pH du milieu d'incubation<sup>5,6</sup> et la force ionique de la solution.<sup>7</sup> De plus, l'état de cristallisation des apatites joue également un rôle important dans leur capacité d'adsorption.<sup>8,9</sup>

Dans un précédent travail,<sup>10</sup> nous avons rapporté l'étude de l'adsorption de la glycine à 37°C dans un milieu constitué de 50% en volume d'éthanol, sur des apatites carbonatées. Ce milieu était le même que celui dans lequel les supports phosphatés avaient été préparés. La valeur élevée du coefficient d'affinité observée dans ce cas avait été attribuée entre autres à l'effet de la faible constante diélectrique du milieu,<sup>10</sup> agissant à la fois en diminuant la solvation des ions et en réduisant l'effet d'écran entre les ions qu'exerce le solvant avec pour résultat un renforcement des interactions entre les ions qu'ils soient en solution ou à la surface du solide.

Il nous a semblé intéressant d'étudier d'une façon plus systématique l'influence de la constante diélectrique du milieu d'incubation sur l'adsorption du même acide aminé, la glycine, à la même température de 37°C, sur les mêmes phosphates de calcium. En effet, il s'agit d'apatites carbonatées essentiellement en site B déficientes en ion calcium et renfermant des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  de formule générale.<sup>11,12</sup>



Une des particularités de ces apatites est qu'elles contiennent en proportions variables à la fois des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  comme les phosphates biologiques à différents stades de leur vieillissement, qui constituent la partie minérale du tissu osseux, riche en diverses protéines (notamment le collagène), mais aussi en phospholipides. Or ces derniers sont des composés tensioactifs constitués d'une chaîne aliphatique hydrophobe et d'une tête ionique hydrophile: ils modifient la constante diélectrique du milieu environnant au voisinage de leur tête ionique. Ce phénomène peut être à l'origine d'un renforcement des interactions entre le minéral osseux et les protéines de la trame organique. De ce fait, l'étude de l'influence de la constante diélectrique sur les phénomènes d'adsorption d'acides aminés sur des apatites synthétiques, analogues osseux, présente un intérêt des plus importants.

## MATERIEL ET METHODE

Les expériences ont été menées sur des apatites de synthèse obtenues par une méthode décrite précédemment.<sup>11</sup> Elle consiste en une coprécipitation rapide entre une solution A contenant des ions calcium et une solution B basique d'ions phosphate et/ou carbonate. Le milieu réactionnel est constitué de 50% en volume d'éthanol. D'une façon plus précise, la solution A est constituée de 30 millimoles de nitrate de calcium, 100 ml d'eau et 100 ml d'éthanol. La solution B est constituée de 30 millimoles au total de phosphate bi-ammoniacal et de carbonate d'ammonium, de 250 ml d'eau, 45 ml d'une solution d'ammoniaque et de 295 ml d'éthanol. Les coprécipités obtenus sont séchés à l'étuve pendant 24 heures. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X (CPS 120 INEL), spectroscopie d'absorption I.R après dispersion dans du KBr (1.5 mg/300 mg) (FTIR Perkin-Elmer-1600) et analyse chimique (dosage du calcium, du phosphore et des carbonates). Leur surface spécifique a été déterminée par B.E.T (adsorption d'azote). Il s'agit d'apatites phosphocalciques carbonatées essentiellement en site B renfermant ou non des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

L'étude a porté sur trois composés caractérisés par les rapports Ca/P,  $R_c = \text{CO}_3^{2-}/(\text{CO}_3^{2-} + \text{PO}_4^{3-})$  et le paramètre b. L'analyse chimique de ces échantillons est reportée dans le Tableau I. La diffraction des rayons X et la spectroscopie I.R confirment qu'ils sont de structure apatitique, et que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont introduits en site de type B. Il s'agit dans tous les cas d'apatites mal cristallisées dont la cristallinité se dégrade lorsque la teneur en  $\text{CO}_3^{2-}$  augmente (Figures 1 and 2).

Les adsorptions ont été conduites dans des milieux de différentes constantes diélectriques obtenus en mélangeant en proportions variables

**TABLEAU I** Caracteristiques des Phosphates de Calcium Utilisés

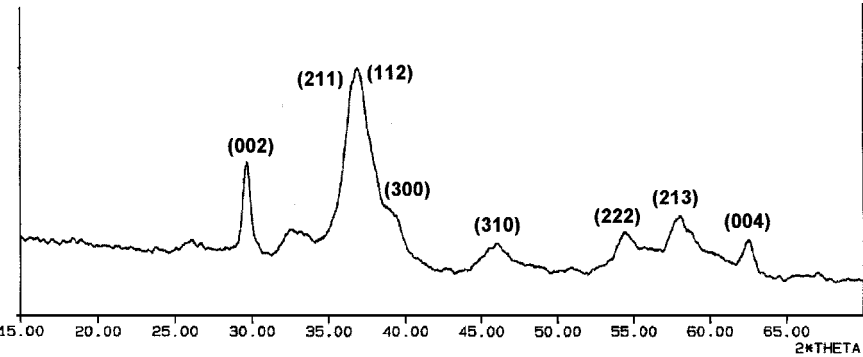
%CO <sub>3</sub>	0%	30%	40%
b	0	0,48	1,01
Ca/P	1,33	1,48	1,67
CO <sub>3</sub> /(P)	0	0,07	0,17
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(P)	0,74	0,23	0
Rc=CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0	0,06	0,15
S(m <sup>2</sup> /g)	58	95	108

de l'eau ( $\varepsilon = 78,5$ ) et de l'éthanol ( $\varepsilon = 24,3$ ).<sup>13</sup> Cependant, la proportion d'éthanol a été limitée à 75% (Vol.) par la solubilité de la glycine dans le milieu. Les milieux utilisés renfermaient 0%, 25%, 50%, et 75% d'éthanol. Des solutions de glycine ont été alors réalisées dans une gamme de concentration comprise entre  $10^{-4}$  et  $5.10^{-2}$  mole/l.

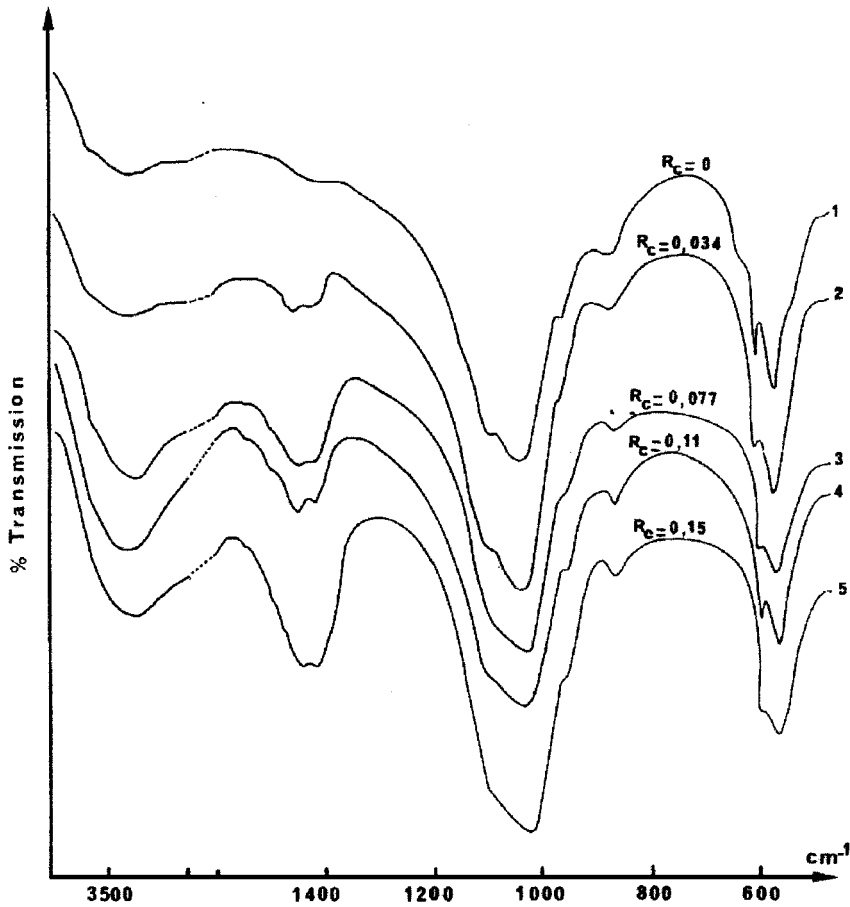
A 200 mg d'échantillon d'apatite placé dans un tube à essai, ont été ajoutés 10 ml d'une des solutions de glycine. Après agitation pendant une minute, le tube a été mis dans un bain thermostaté à 37°C pendant 18 h. Ensuite, le solide a été séparé par filtration sur verre fritté et séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

Les concentrations de glycine dans le filtrat ont été déterminées par fluorimétrie (détecteur PU 4027 Philips). Ces mesures ont été faites en continu à l'aide d'un appareil HPLC (PU 4100 Philips), après addition d'un réactif fluorescent (O-phthaldialdehyde). L'acquisition et le traitement des données ont été faits à l'aide du système Unicam 4880. La quantité de glycine adsorbée  $Q_{ads}$  est calculée par:

$$Q_{ads} = V(C_o - C_e)/m.S$$



**FIGURE 1** Diagramme de diffraction des rayons X du coprécipité de rapport Ca/P = 1,33 (Rc = 0).



**FIGURE 2** Spectres d'absorption infrarouge des coprécipités de rapports  $0 < R_c < 0,15$ , séchés à l'étuve.

V (litre): volume de la solution.

$C_o$  ( $\mu$  mole/l): concentration initiale en glycine.

$C_e$  ( $\mu$  mole/l): concentration à l'équilibre.

m (g): masse de l'échantillon mise en suspension.

S ( $m^2/g$ ): surface spécifique.

La composition des solides après adsorption a été examinée par analyse chimique (détermination du rapport atomique Ca/P avec une précision de 2%), diffraction des rayons X et spectroscopie IR.

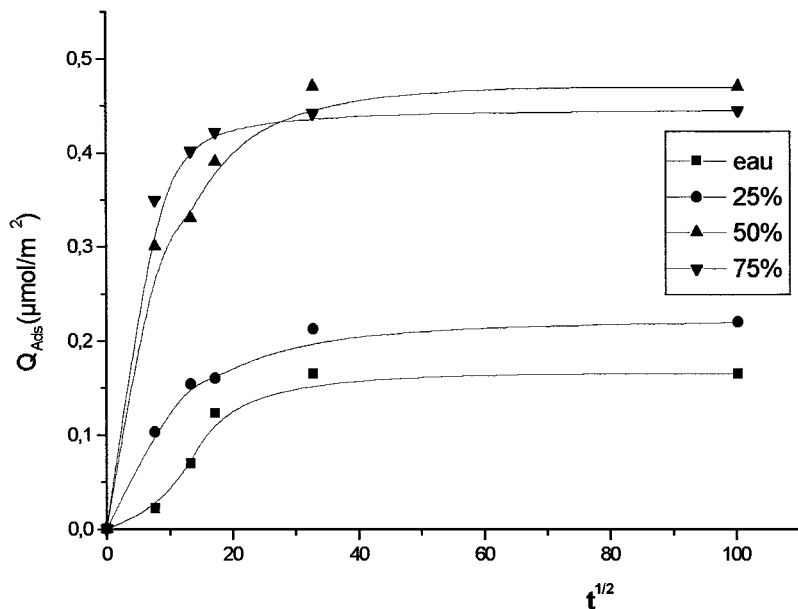
## RESULTATS

Nous nous sommes intéressés aussi bien au solide qu'à la solution après adsorption.

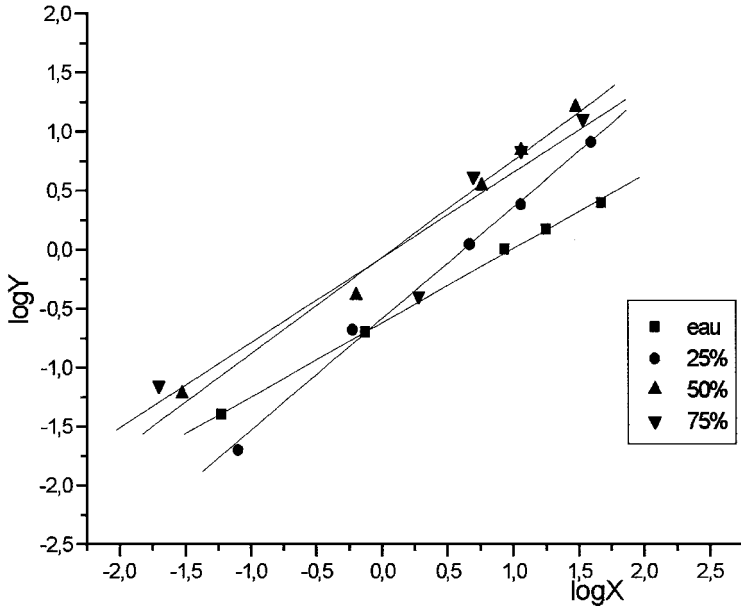
### Etude de la Solution

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de concentration entre adsorbant et adsorbât, par une étude cinétique. Cette étude a été réalisée à une concentration  $10^{-3}$  mole/l de glycine (Figure 3). Elle montre que l'adsorption est relativement rapide. L'équilibre est atteint après une durée qui est fonction de la teneur en éthanol dans les solutions. Elle est comprise entre 3 h (75% d'éthanol) et 8 h (0% d'éthanol). La durée de contact adsorbant-adsorbât a été fixée à 18 h dans les trois cas de phosphates, comme dans le travail précédent.<sup>10</sup>

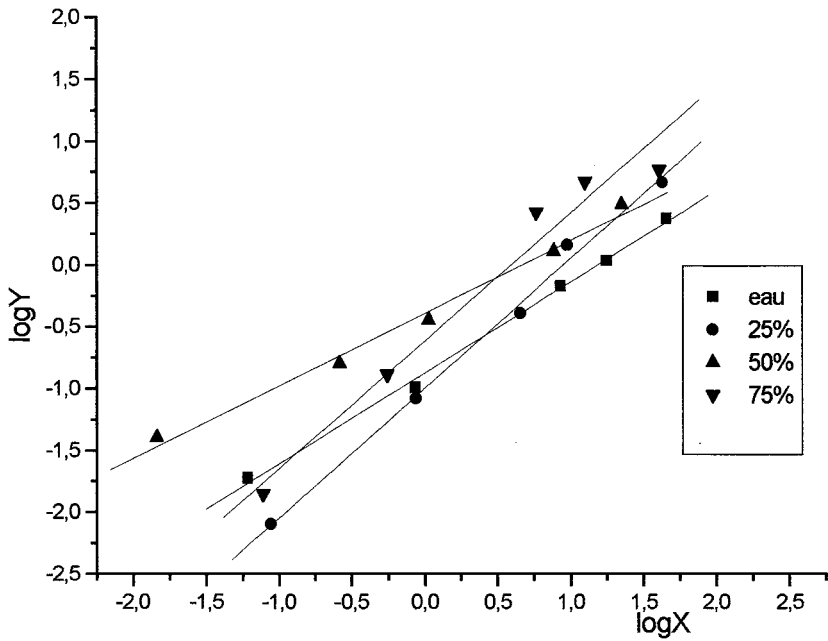
Les isothermes obtenues sont toutes du type Freundlich  $Y = a X^m$  (Figures 4, 5, and 6), où  $Y$  représente la quantité de glycine adsorbée en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  et  $X$  la composition de la solution à l'équilibre en  $\mu\text{mol}/\text{ml}$ . Les paramètres "a" et "m" caractérisent le couple adsorbant-adsorbât.



**FIGURE 3** Cinétique d'adsorption du phosphate de rapport Ca/P = 1.33 dans des solutions de teneurs variables en éthanol.

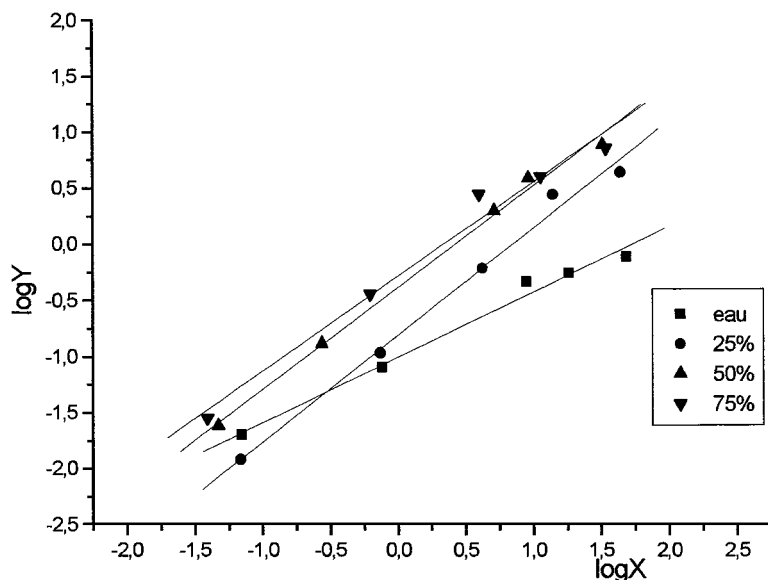


**FIGURE 4** Isothermes d'adsorption du phosphate de rapport Ca/P = 1.33.



**FIGURE 5** Isothermes d'adsorption du phosphate de rapport Ca/P = 1.48.





**FIGURE 6** Isothermes d'adsorption du phosphate de rapport  $\text{Ca/P} = 1.67$ .

On remarque que la valeur de la constante d'affinité "a" est relativement plus importante dans le cas où le rapport  $\text{Ca/P} = 1,33$  que dans celui des autres phosphates quelle que soit la teneur en éthanol (Tableau II). Par ailleurs, pour un composé donné, la constante "a" croît en fonction de la quantité d'éthanol, et prend la valeur la plus élevée pour 75% en éthanol.

**TABLEAU II** Valeurs des Paramètres "a" et "m"

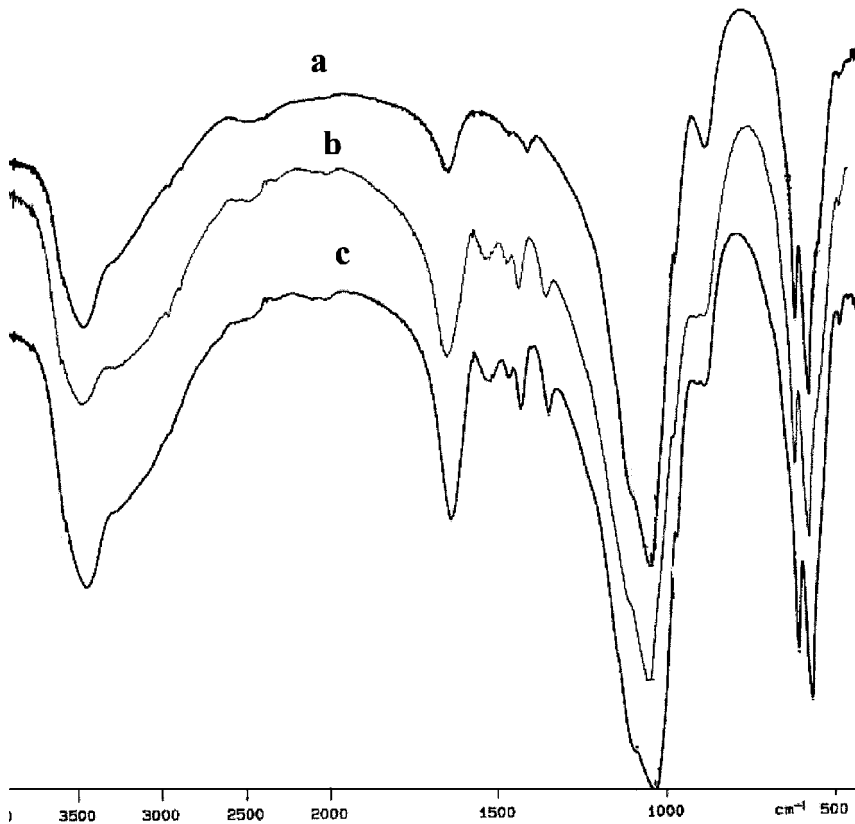
Ca/P	% Éthanol	m	a (ml/m <sup>2</sup> )
1,33	0	0,64	0,23
	25	0,99	0,23
	50	0,81	0,91
	75	0,77	0,99
1,48	0	0,74	0,14
	25	1,07	0,11
	50	0,66	0,35
	75	1,08	0,45
1,67	0	0,59	0,11
	25	0,96	0,16
	50	0,91	0,42
	75	0,91	0,57

## Etude du Solide

Les échantillons traités pendant 18 heures dans une solution de glycine à différentes concentrations, ont été étudiés par diffraction des rayons X, absorption I.R. Leur composition a été déterminée par analyse chimique (rapport Ca/P).

La diffraction des rayons X ne fait apparaître aucun changement de structure après adsorption. La structure apatitique est sauvegardée.

L'étude par spectroscopie d'absorption IR a porté essentiellement sur le composé ne contenant pas d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (Ca/P = 1.33), ces derniers gênant l'observation des bandes de la glycine. Les spectres avant et après adsorption sont reportés sur la Figure 7. On observe, outre les



**FIGURE 7** Spectres d'absorption infrarouge de l'OCPa de rapport Ca/P = 1.33 après adsorption dans une solution à: a)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 25% en éthanol; b)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 50% en éthanol; c)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 75% en éthanol.

bandes attribuables à l'ion orthophosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , la bande déjà attribuée au groupement  $-\text{CO}_2^-$  de la glycine située vers  $1630\text{ cm}^{-1}$ .<sup>10</sup> Pour une même concentration en glycine, cette bande est d'autant plus intense que la teneur de la solution en éthanol est élevée. Cette observation est en accord avec l'augmentation de l'affinité constatée lors de l'étude de l'adsorption. L'intensité de cette bande augmente avec la quantité de glycine en solution. Dans le domaine  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , il apparaît en plus des bandes d'intensité plus ou moins faible, suivant la quantité adsorbée, attribuables aux groupements  $-\text{CH}_2$  situés à 1336, 1419 et  $1508$ ,  $-\text{CO}_2^-$  à 1926, 1419 et  $-\text{NH}_3^+$  à  $1508\text{ cm}^{-1}$ <sup>14</sup> (Figure 7).

Les spectres du composé le plus riche en carbonate ( $\text{Ca/P} = 1.67$ ) sont représentés sur la Figure 8. On observe que les bandes de la glycine ne peuvent être distinguées des bandes  $\text{CO}_3^{2-}$  qu'aux teneurs élevées.

L'analyse chimique a été effectuée sur les phosphates après adsorption conduite dans les milieux extrêmes, contenant 0% ou 75% d'éthanol Tableau III.

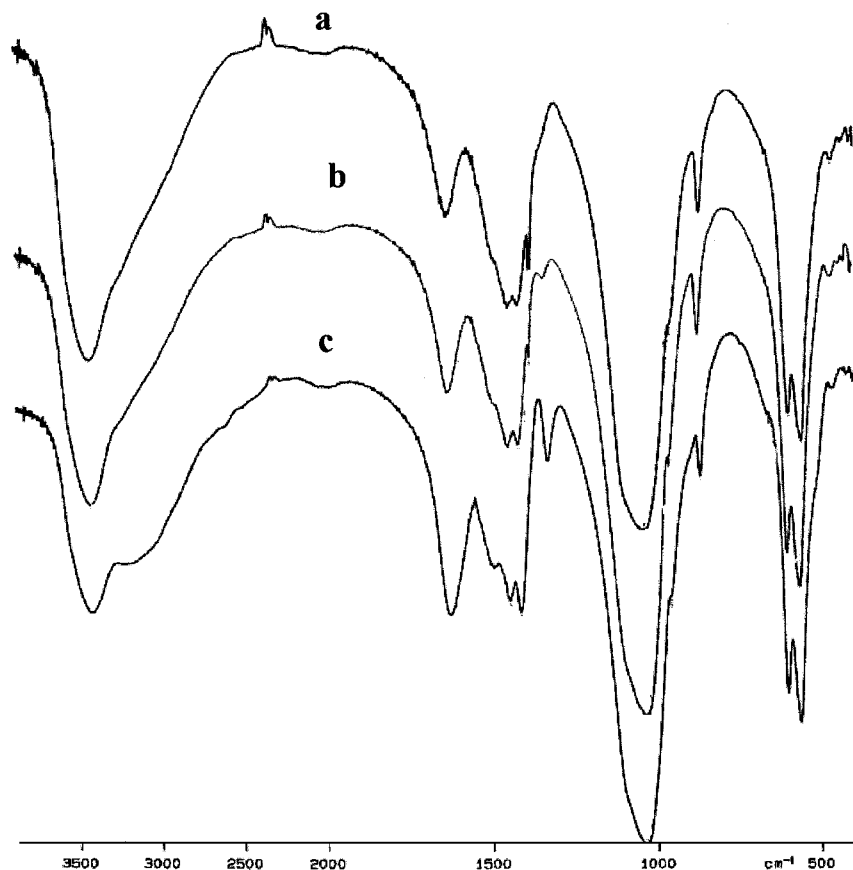
Dans l'eau pure et sans glycine, les phosphates évoluent différemment selon leur composition. Ainsi, dans le cas du composé de rapport  $\text{Ca/P} = 1.33$ , le rapport  $\text{Ca/P}$  augmente après 18 h. Aucune évolution n'est décelée pour le composé de rapport  $\text{Ca/P} = 1.67$ .

La présence d'éthanol diminue l'évolution des phosphates et la bloque aux pourcentages élevés d'alcool. Les rapports  $\text{Ca/P}$  restent constants dans les milieux renfermant 75% d'éthanol. Ce phénomène est certainement lié à la diminution de la solubilité des phosphates en présence d'éthanol.

Lorsque la teneur de la solution en glycine augmente, dans le cas du phosphate de  $\text{Ca/P} = 1.33$ , la variation du rapport  $\text{Ca/P}$  est plus faible. Cet effet n'est pas décelable avec les autres phosphates ( $\text{Ca/P} = 1.48$  et 1.67), qui de toutes façons évoluent très peu.

**TABLEAU III** Influence de l'adsorption de la Glycine sur la Dissolution des Phosphates Étudiés

$C_0$ (mM)		0	0,1	1	10	20	50
$\text{Ca/P} = 1,33$	0%	1,50	1,42	1,42	1,43	1,45	1,38
	75%	1,32	1,34	1,36	1,39	1,37	1,43
$\text{Ca/P} = 1,48$	0%	1,54	1,55	1,54	1,56	1,54	1,55
	75%	1,47	1,46	1,47	1,44	1,46	1,45
$\text{Ca/P} = 1,67$	0%	1,68	1,69	1,70	1,70	1,70	1,67
	75%	1,64	1,61	1,63	1,66	1,66	1,67



**FIGURE 8** Spectres d'absorption infrarouge du phosphate de rapport  $\text{Ca/P} = 1.67$  après adsorption dans une solution à: a)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 25% en éthanol; b)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 50% en éthanol; c)  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l de glycine à 75% en éthanol.

## DISCUSSION

L'étude des propriétés d'adsorption vis à vis de la glycine en solution à différentes teneurs en éthanol montre tout d'abord que l'équilibre est rapidement atteint lors de l'adsorption en milieu à 75% en éthanol. Dans tous les cas, les isothermes obtenues sont du type Freundlich.<sup>15</sup> Le coefficient "a" augmente avec la teneur de la solution en éthanol. L'effet de cette teneur est beaucoup plus marqué dans le cas de l'OCPa, la valeur de "a" passant de 0,23 à 0,97 lorsque la teneur en éthanol passe de 0% à 75%.

En solution aqueuse, le coefficient "a" diminue en même temps que la teneur en ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  bien que celle en ion  $\text{CO}_3^{2-}$  augmente. Le paramètre "a" est donc fonction de la teneur du phosphate en ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  seulement. Dans le cas de l'adsorption en milieu eauéthanol (25%; 50%; 75%) on peut associer l'évolution du coefficient "a" à la présence des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et/ou  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ainsi, dans le cas où on a le maximum d'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{Ca/P} = 1,33$ ;  $b = 0$ ) le coefficient "a" admet la valeur la plus élevée. Au fur et à mesure que cette teneur diminue, "a" diminue ( $\text{Ca/P} = 1,48$ ) puis croît légèrement lorsque la quantité d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est maximale ( $\text{Ca/P} = 1,67$ ) sans atteindre la valeur observée pour  $\text{Ca/P} = 1,33$ . Toutefois, il est fort probable que l'effet de la présence d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , sur la réaction n'est pas décelable en raison de la quantité adsorbée qui reste relativement faible.

Par ailleurs, la faible quantité adsorbée de glycine en solution aqueuse par rapport à celle observée dans le cas des mélanges "eau-éthanol" est due principalement au milieu dans lequel est réalisée la réaction. En effet on sait que les molécules de soluté et de solvant sont toutes les deux fixées à l'équilibre.<sup>16</sup> La présence de molécules polaires du solvant affaiblit la liaison électrostatique entre les molécules de soluté et les sites d'adsorption à la surface.

L'examen des rapports  $\text{Ca/P}$  du solide après adsorption montre qu'il y a deux phénomènes qui se produisent: l'évolution du phosphate en solution et l'adsorption de la glycine.<sup>17</sup> En solution aqueuse, l'adsorption réduit l'évolution du phosphate en particulier celui dont le rapport  $\text{Ca/P} = 1,33$ . L'évolution de ces phosphates est à relier aussi à leur composition. Ainsi la variation du rapport  $\text{Ca/P}$  est d'autant plus importante que la teneur en ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  est élevée et celle des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est faible.

L'étude par absorption I.R montre dans ce cas aussi que la glycine est fixée sous la forme dipolaire quelle que soit la teneur de la solution en éthanol. La quantité adsorbée est d'autant plus importante que la teneur de la solution en éthanol est élevée.

## CONCLUSION

Cette étude montre que la constante diélectrique joue un rôle déterminant dans l'adsorption de la glycine sur des apatites carbonatées analogues à la partie minérale de l'os à ses différents stades du vieillissement. Son abaissement entraîne une augmentation très importante de l'affinité de cet acide aminé. Ces résultats laissent penser que l'évolution de la partie organique de l'os, notamment sa composition (présence de molécules tensioactives telles que les phospholipides susceptibles d'abaisser la constante diélectrique), peut influencer sur

l'accrochage de la partie minérale à la trame organique. Il en résulte très certainement une modification de ses propriétés mécaniques et de sa biorésorbabilité, phénomènes observés au cours de certaines pathologies osseuses.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Colloque international C.N.R.S. 230, Paris 10–15 September 1973.
- [2] R. Morten, S. Torlied, D. Kjeld, et R. Gunnar, *Acta Odontol. Scand.*, **47**, 245 (1989).
- [3] C. Rey, Thèse INPT, France (1984).
- [4] B. Sallek, Thèse d'état, Faculté des Sciences Kénitra, Maroc (2000).
- [5] A. Barroug, E. Lernoux, J. Lemaitre, et P. G. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 147 (1998).
- [6] G. Embery, S. Rees, R. Hall All, K. Rose, R. Waddington, et P. Shellis, *Eur. J. Oral Sci.*, **106**, 267 (1998).
- [7] A. Barroug, E. Lernoux, J. Lemaitre, et P. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 37 (1997).
- [8] V. Midy, C. Rey, E. Bres, et M. Dard, *J. Biomed. Nat. Res.*, **41**, 405 (1998).
- [9] S. Ouizat, A. Barroug, A. Legrouiri, et C. Rey, *Materials Research Bulletin*, **34**, 14 (1999).
- [10] M. Bennani-Ziatni, A. Lebugle, A. Taitai, et M. Ferhat, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **22**, 537 (1997).
- [11] M. Bennani-Ziatni, A. Lebugle, et G. Bonel, *Ann. Chim. Fr.*, **16**, 607 (1991).
- [12] M. Bennani-Ziatni, A. Lebugle, et G. Bonel, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 245 (1993).
- [13] *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 1978), 58th ed., pp. E55–56.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley Interscience, 1986), 4th ed.
- [15] A. Barroug, C. Rey, M. J. Fauran, J. C. Trombe, G. Montel, et G. Bonel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 535 (1985).
- [16] D. N. Misra et R. L. Rowen, *Biomaterials*, **2**, 28 (1981).
- [17] S. Shimabayshi, H. Tanaka, et M. Nakagaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 2514 (1983).