

## **EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE D'UN BIOCORAIL**

*J. L. Irigaray<sup>1</sup>, H. Oudadesse<sup>1</sup>, H. El Fadl<sup>1</sup>, T. Sauvage<sup>1</sup>,  
G. Thomas<sup>2</sup> et A. M. Vernay<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>LABORATOIRE DE PHYSIQUE CORPUSCULAIRE DE CLERMONT-FERRAND IN2P3-CNRS ET UNIVERSITE BLAISE-PASCAL, 63177 AUBIERE CEDEX,

<sup>2</sup>DEPARTEMENT DE CHIMIE-PHYSIQUE DES PROCESSUS INDUSTRIELS E.N.S. MINES DE SAINT-ETIENNE 158, COURS FAURIEL, 42023 SAINT-ETIENNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le 18 Décembre, 1991)

Coral is a natural biomaterial used nowadays frequently in medical applications. Our recent studies show that a coral implanted in bone tissue is gradually transformed to become a neoformed bone. In some special cases, high temperature has to be used as sterilization mean instead of gamma or electron irradiations. Here, we perform this method and we analyse cristalline behaviour vs. temperature with X-rays diffractions. We show that coral aragonite and mineral pure aragonite have two different temperatures for aragonite-calcite phase transition: 300° and 470°C.

However until 200°C and under atmospheric pressure, any transformation are observed at macroscopic scale.

**Keywords:** aragonite-calcite phase transition, coral

### **Introduction**

Le corail est un biomatériau naturel de plus en plus utilisé comme substitut osseux en raison de ses propriétés physico-chimiques [1]. Pour devenir un biomatériau, le corail naturel doit subir des opérations de sélection, de purification et de stérilisation. L'emploi de la chaleur comme moyen de stérilisation présente quelques avantages par rapport à d'autres méthodes: il s'agit d'une procédure simple, rapide et peu coûteuse.

L'expérience montre que la structure cristalline du corail joue un rôle déterminant dans la résorption ou le rejet de ce dernier lors d'une implantation. En effet, il a été constaté que seule la structure aragonite [2] du corail est résorbable [3].

Nous voulons étudier l'action du mode de stérilisation par chauffage sur la structure cristalline du corail et déduire la possibilité de son utilisation. Nous avons employé la diffraction-X à haute température pour analyser la température de transition de phase aragonite-calcite.

### Expériences et résultats

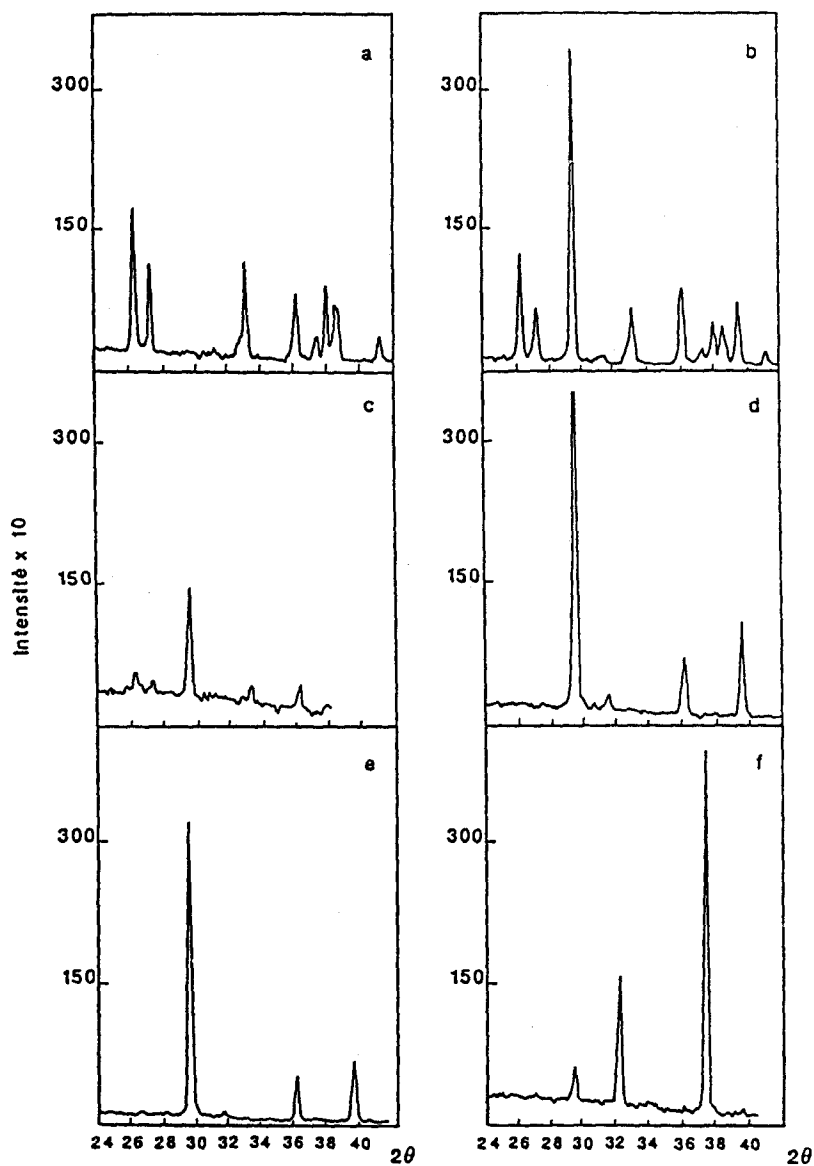
L'appareillage utilisé comprend un diffractomètre-X SIEMENS avec générateur K 810 alimentant un tube de cuivre foyer finraie  $K\alpha$  et goniomètre D 501, un compteur linéaire ELPHYSE associé à un analyseur multicanal, une chambre haute température ANTON PAAR équipée d'un ruban chauffant et d'un porte-échantillon en platine – la température est mesurée par un thermocouple Pt/Pt-Rh 10% un système d'exploitation construit autour d'un ordinateur DEC PDP 11/24. Un tel équipement est nécessaire pour suivre la cinétique des réactions dans des conditions satisfaisantes [4].

L'exploitation des résultats comprend l'évaluation du fond continu, la recherche des pics, la détermination des angles de Bragg, le calcul des distances réticulaires et des intensités des différents pics.

Une série de clichés-X peut être obtenue de façon automatique en programmant la température de la chambre. On peut effectuer une série à différentes températures, ou fixer une température et effectuer une série de clichés-X de façon à suivre la cinétique d'évolution du produit. Les clichés-X obtenus à température ambiante et sous pression atmosphérique sur des poudres d'échantillons finement broyés et leur comparaison avec les données J.C.P.D.S. montre que le corail étudié est constitué à 100% d'aragonite et, en particulier, on ne détecte pas de traces significatives de calcite. A titre comparatif, il a été procédé au même type d'analyse sur une aragonite d'origine minérale bien cristallisée.

Un premier examen a pour but de déterminer les conditions de transformation polymorphique aragonite-calcite sous l'effet de la chaleur. Les spectres de diffraction-X (Fig. 1) obtenus à température ambiante et sous pression atmosphérique d'échantillons de corail chauffés à haute température pendant des durées allant de 15 minutes à 3,5 heures montrent que la transition en question est irréversible, a lieu aux environs de 300°C et demande un temps d'autant plus long que la température est plus basse. Cette transformation a été confirmée par une analyse thermique différentielle réalisée sur différents coraux et, à titre comparatif, sur une aragonite d'origine minérale bien cristallisée (Fig. 2). Cependant, cette dernière présente un pic endothermique peu intense dont le sommet se situe à 470°–480°C. Cette différence serait due à une hydratation du corail [4].

Les spectres d'absorption infra-rouge réalisés sur des échantillons de corail et d'aragonite d'origine minérale bien cristallisée (Fig. 3) montrent que le corail



**Fig. 1** Spectres de diffraction-X obtenus à température ambiante d'échantillons de corail chauffés à hautes températures.

- (a) à 200°C pendant 3,5 h : spectre d'aragonite
- (b) à 300°C pendant 0,5 h : spectre d'un mélange aragonite-calcite
- (c) à 300°C pendant 3,5 h : spectre de calcite avec traces d'aragonite
- (d) à 400°C pendant 0,5 h : spectre de calcite
- (e) à 500°C pendant 3,5 h : spectre de calcite
- (f) à 800°C pendant 0,25 h : spectre de CaO avec traces de calcite

étudié est hydraté par rapport à l'aragonite minérale: la bande située entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  étant caractéristique de la liaison O-H et les autres pics communs aux deux produits analysés sont caractéristiques de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ .

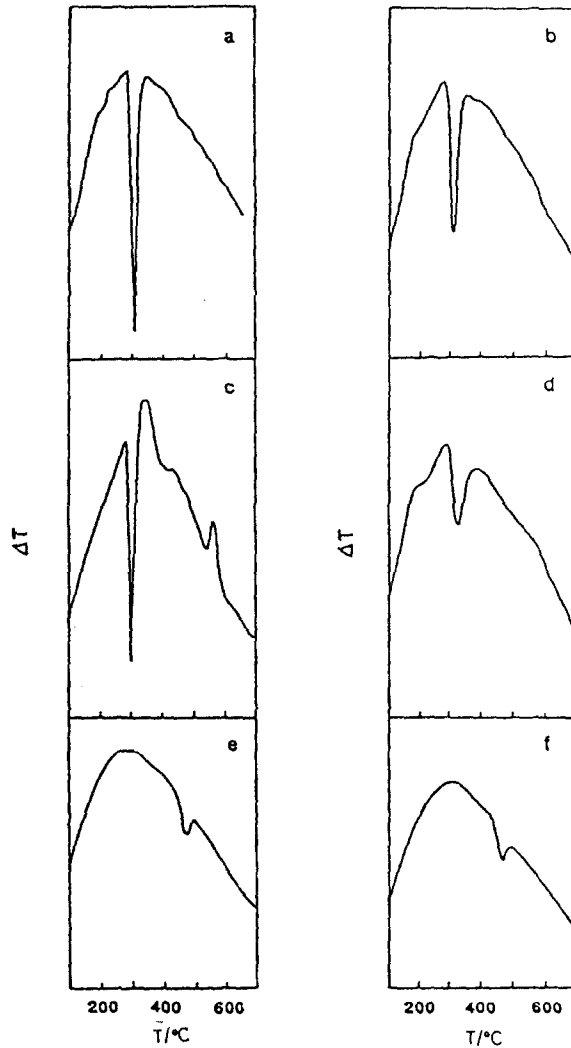


Fig. 2 Courbes d'analyse thermique différentielle du corail (a, b, c, et d) et l'aragonite d'origine minérale (e et f)

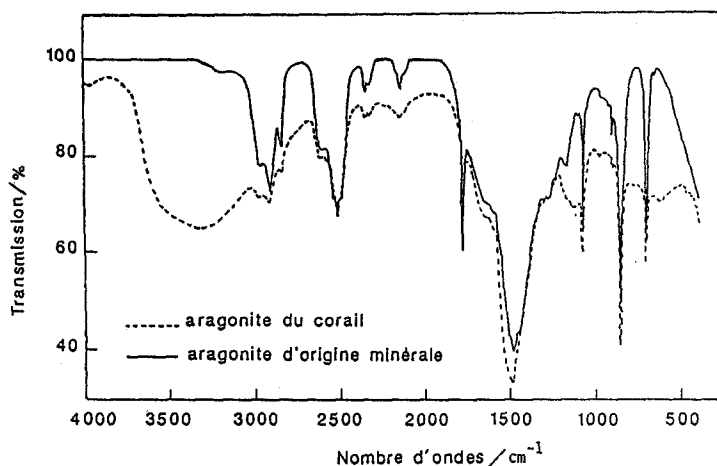


Fig. 3 Spectre d'absorption infra-rouge du corail et de l'aragonite d'origine minérale

### Etude de la transformation polymorphique en fonction de la température

Cette étude permet de préciser les températures initiale et finale de la transformation. Les montées en température sont réalisées dans les conditions atmosphériques avec une vitesse de  $20 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à une température  $T_1$ . Après un temps de stabilisation, un diffractogramme est réalisé. Ensuite, le chauffage est repris à la même vitesse jusqu'à une température  $T_2$ . Un nouveau cliché-X est réalisé selon la même procédure que précédemment. Différents diffractogrammes à différentes températures  $T_i$  sont ainsi réalisés.

Sur l'échantillon d'aragonite d'origine minérale (V.Z.),  $T_i$  varie de  $377^\circ$  à  $537^\circ\text{C}$  (Fig. 4) et sur le corail (échantillon «Acro»).  $T_i$  varie de  $250^\circ$  à  $475^\circ\text{C}$  (Fig. 5).

– Dans le cas de V.Z. (aragonite d'origine minérale, bien cristallisée), on observe que:

A  $400^\circ\text{C}$ , il existe déjà des traces de calcite (raie caractéristique située à  $2\theta=29.7^\circ$  et correspondant à  $d=3.035 \text{ \AA}$ ).

Il y a peu d'évolution jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , température à partir de laquelle la transformation devient assez rapide.

La forme basse température disparaît nettement à  $517^\circ\text{C}$ .

A  $537^\circ\text{C}$ , quelques traces d'aragonite persistent encore.

– Dans le cas du corail (échantillon «Acro»):

Le début de la transformation a lieu entre  $271^\circ$  et  $293^\circ\text{C}$

La transformation est rapide à partir de  $293^\circ\text{C}$

A 415°C, la forme basse température a presque disparu  
 A 436°C, seule la forme haute température existe.

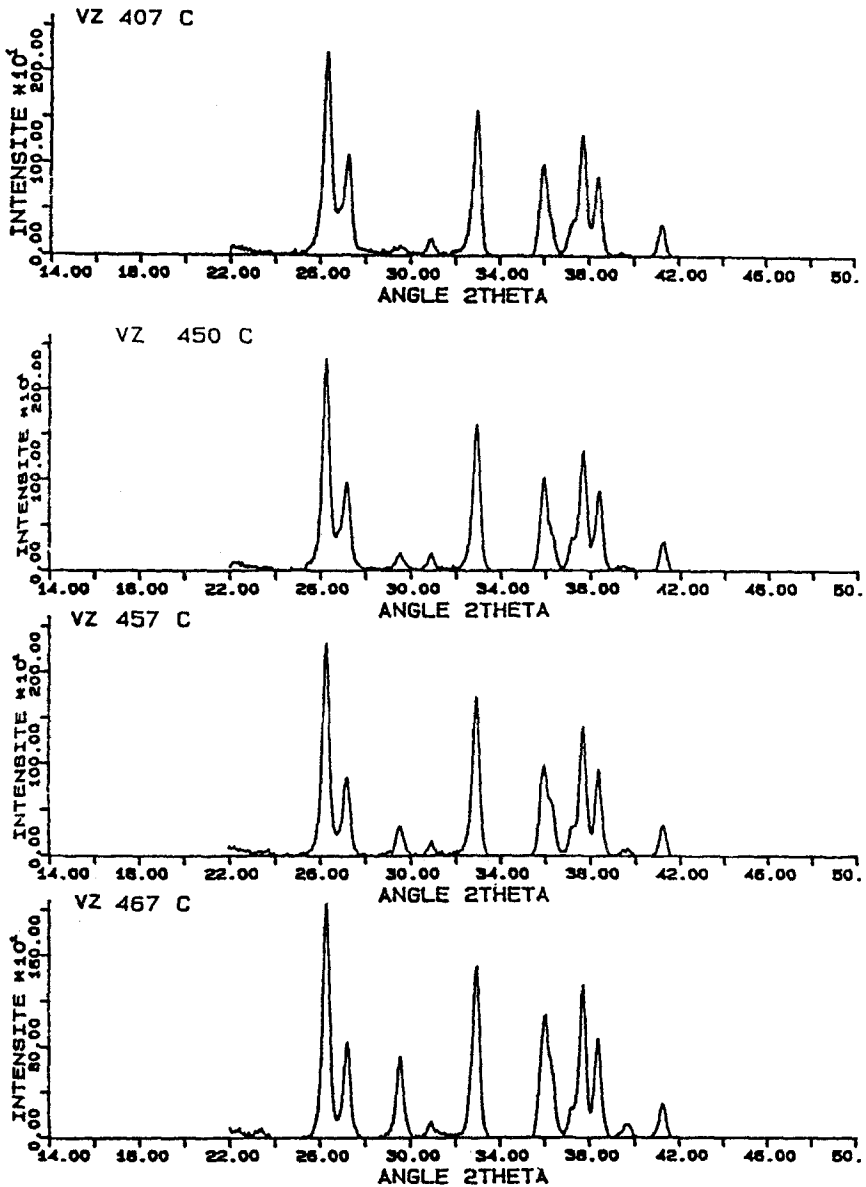


Fig. 4a Spectres de diffraction-X obtenus à haute température d'échantillons d'aragonite minérale

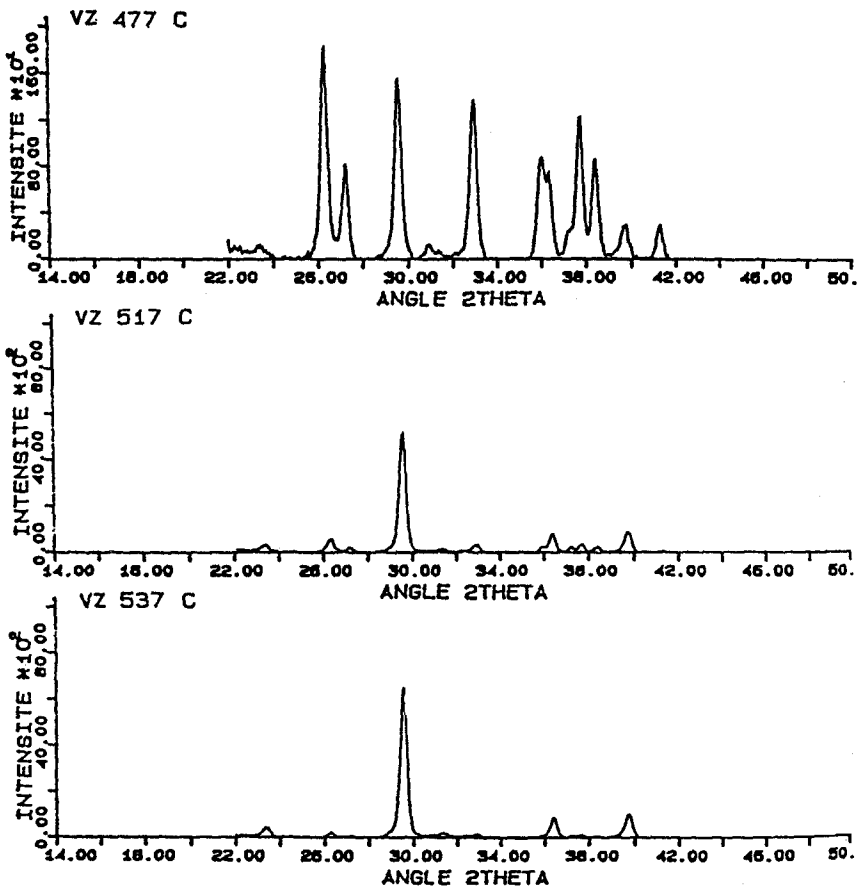


Fig. 4b Spectres de diffraction-X obtenus à haute température d'échantillons d'aragonite minérale

### Etude de la transformation aragonite-calcite à température constante: évaluation de l'avancement de réaction

Nous avons suivi au cours du temps la transformation aragonite-calcite à différentes températures et sous pression atmosphérique.

Une estimation de l'avancement,  $\lambda$ , de la réaction est obtenue à partir du rapport de l'intensité de la raie caractéristique de la calcite ( $d=3.035 \text{ \AA}$ ) pendant l'expérience, à l'intensité de la même raie obtenue après traitement à  $600^\circ\text{C}$  pendant 15 min dans le cas de l'aragonite d'origine minérale (V.Z.) et à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 min dans le cas du corail («Acro»).

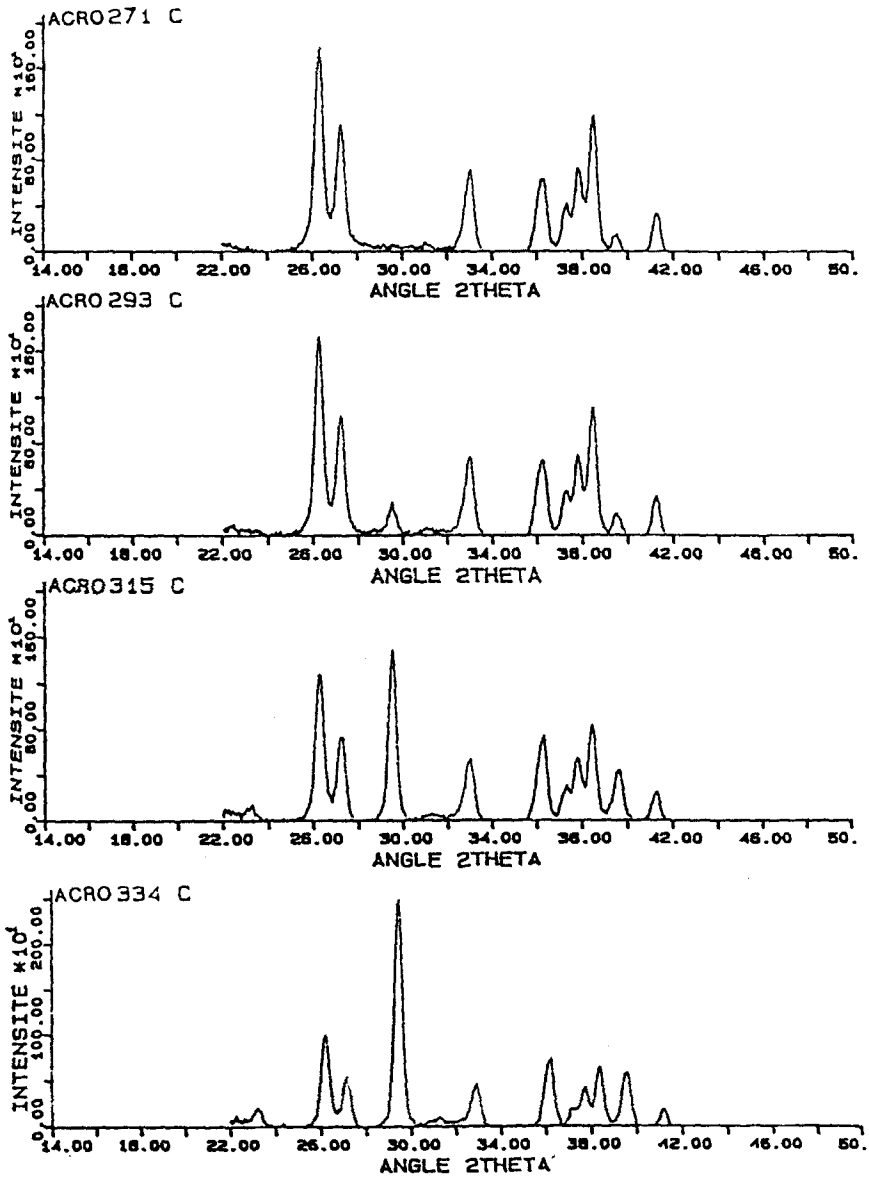


Fig. 5a Spectres de diffraction-X obtenus à haute température d'échantillons de corail

A ces températures de traitement, l'aragonite de départ est transformée à 100% en calcite et le retour à la température d'expérience permet d'éviter les corrections du facteur de DEBYE.



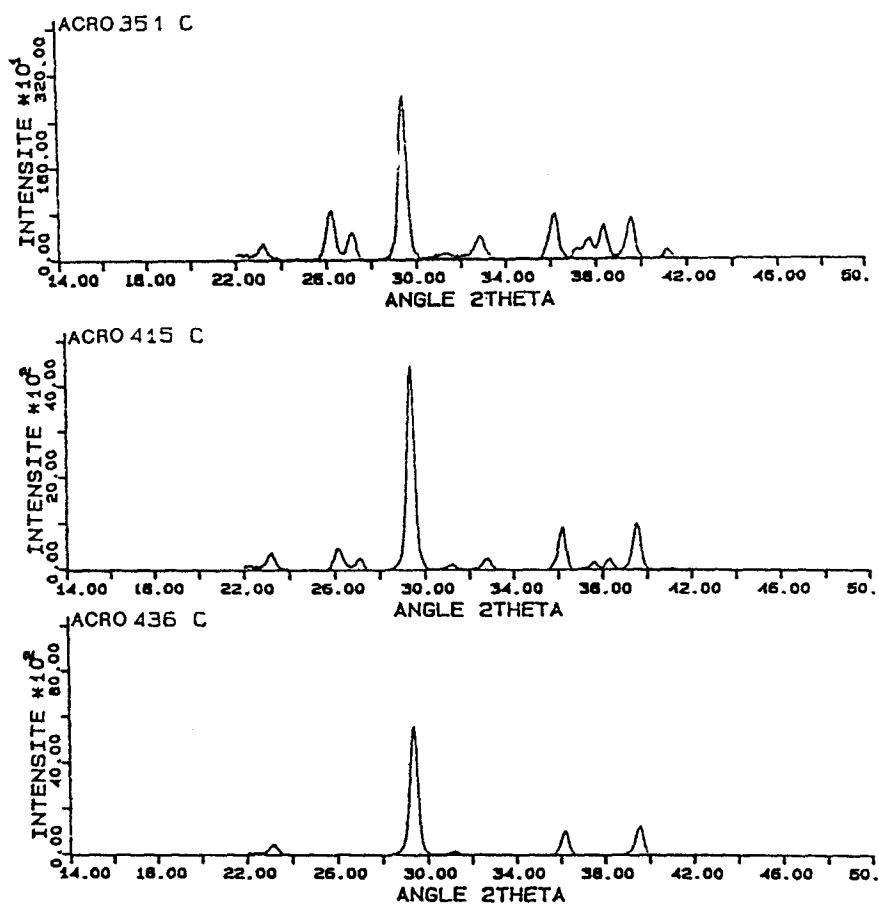


Fig. 5b Spectres de diffraction-X obtenus à haute température d'échantillons de corail

$\lambda$  est définie par la relation:

$$\lambda = \frac{1}{\alpha R + 1}$$

où  $\alpha = I_1/I_2$

$I_1$ : intensité d'une raie caractéristique de la phase basse température

$I_2$ : intensité d'une raie caractéristique de la phase haute température

et

$$R = \frac{I_2^\infty}{I_1^0}$$

où  $I_2^\infty$ : intensité quand la transformation est totale

$I_1^0$ : intensité avant le début de la transformation.

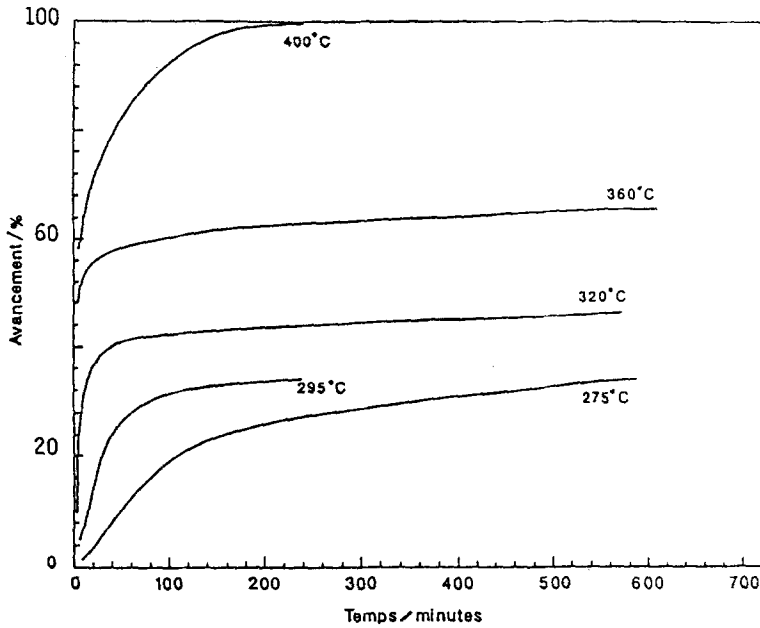


Fig. 6 Cinétique de transformation de l'aragonite corallienne

Nous avons suivi au cours du temps la transformation aragonite-calcite:

- Dans le cas du corail («Acro») à 275°, 295°, 320°, 360° et 400°C (Fig. 6)
- Dans le cas de l'aragonite naturelle (V.Z.) à 400°, 420°, 440°, 460° et 500°C (Fig. 7).

On en déduit que  $\lambda$  est très sensible à la température. Il croît vite au début de la réaction isotherme mais varie très peu au bout de 2 heures dans le cas du corail («Acro») et au bout de 3 heures dans le cas de l'aragonite d'origine minérale (V.Z.).

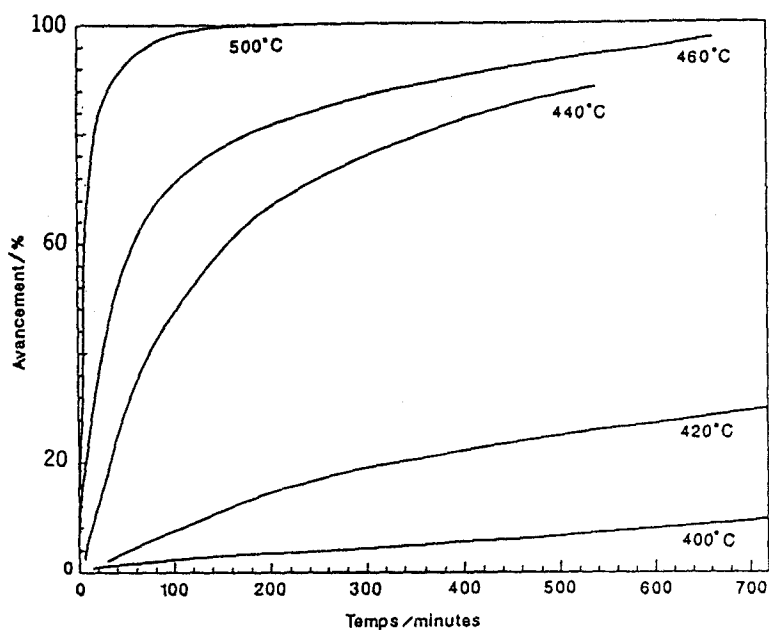


Fig. 7 Cinétique de transformation de l'aragonite d'origine minérale

## Conclusions

La diffraction-X montre que le corail étudié a la structure aragonite qui est la forme métastable du carbonate de calcium. A l'aide de l'analyse thermique différentielle, on a constaté que l'aragonite du corail et celle d'origine minérale possèdent deux températures différentes de transition de phase aragonite-calcite et qui se situent respectivement aux environs de 300° et 470°C. La différence serait due à une hydratation du corail. L'évaluation de l'état de transformation de l'aragonite corallienne sous l'effet de la chaleur montre qu'un chauffage à 200°C sous pression atmosphérique ne provoque aucune transformation notable à l'échelle macroscopique.

## Bibliographie

- 1 F. Souyris, J. P. Chevalier, Cl. Payrot, Cl. Pellequer et A. Gary-Bobo, Ann. Chir. Plast. Esth., 29 (1984) 256.
- 2 J. L. Irigaray, H. Oudadesse et G. Blondiaux, Structure study of coral implanted "in vivo" by nuclear activation analysis and by X-rays diffraction, Congrès International de Gaithersburg, Maryland (U.S.A.), April 17-21, 1989.

3 Du corail à biocoral, INOTEB, 56920 NOYAL-PONTIVY (France), 1989.

4 G. Thomas, M. Millet et A. Sebaoun, *Thermochim. Acta*, 85 (1985) 135.

5 H. El Fadl, Détermination d'éléments atomiques sous forme de traces par radioactivation neutronique et analyse de la température de transition aragonite-calcite, Thèse d'Université n° DU 282 (1990), Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand (France).

**Zusammenfassung** — Korallen sind ein natürliches Biomaterial, welches heute oft medizinisch angewendet wird. Unsere jüngsten Untersuchungen zeigen, daß im Knochengewebe implantiertes Korallenmaterial nach und nach in neugeformtes Knochengewebe umgewandelt wird. In einigen speziellen Fällen müssen anstelle von Gamma- oder Elektronenbestrahlung hohe Temperaturen zur Sterilisierung eingesetzt werden. Diese Methode wurde hier angewendet und mittels Röntgendiffraktion das kristalline Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert. Es wurde gezeigt, daß Korallen-Aragonit und mineralisches reines Aragonit für die Aragonit-Kalzit Phasenumwandlung zwei verschiedene Temperaturen aufweisen: 300° und 470°C.

In allen Fällen werden bis 200°C und unter Normaldruck Umwandlungen makroskopischen Ausmaßes beobachtet.