

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 091 526**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 15710**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 B 25/32** (2019.12), B 01 J 20/04, B 01 J 20/28,
B 01 D 15/04

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 CARBONATE-APATITE DOTÉE D'UNE TENEUR ÉLEVÉE EN CARBONATE.

②2 Date de dépôt : 30.12.19.

③0 Priorité : 09.01.19 JP 2019-002040.

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 10.07.20 Bulletin 20/28.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.01.24 Bulletin 24/01.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY
Société de droit étranger — JP.

⑦2 Inventeur(s) : SEKINE Yurina, NANKAWA Takuya et
KOZAI Naofumi.

⑦3 Titulaire(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY
Société de droit étranger.

⑦4 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

FR 3 091 526 - B1



Description

Titre de l'invention : CARBONATE-APATITE DOTÉE D'UNE TENEUR ÉLEVÉE EN CARBONATE

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne une carbonate-apatite contenant une teneur élevée en groupes carbonate, laquelle carbonate-apatite peut être utilisée de manière appropriée en tant qu'adsorbant de métal ou autre, et des utilisations de celle-ci.

Description de l'art connexe

[0002] Puisque les composés d'apatite possèdent une bonne affinité pour les organismes vivants, il existe un grand nombre d'études sur leurs procédés de synthèse et leurs propriétés physiques qui ont pour cible leur utilisation en tant que matériaux d'os artificiels, de supports d'apport de médicament, et autre. De plus, puisqu'elles sont également adsorptives vis-à-vis des métaux dangereux, leur utilisation en tant que matériaux d'adsorption a également été proposée. Cependant, leurs pouvoirs d'adsorption et leurs sélectivités ioniques restent encore à améliorer.

[0003] Le brevet JP 2005-126335 A divulgue un phosphate de calcium contenant du carbonate contenant 1 % en poids à 15 % en poids de groupes carbonate. Cependant, puisqu'il est préparé par mélange d'une solution de phosphate de calcium supersaturée avec un liquide de carbonate, la vitesse d'introduction de groupe carbonate était insuffisante.

Résumé de l'invention

[0004] Un aspect de la présente invention concerne la fourniture d'une carbonate-apatite contenant une teneur élevée en groupes carbonate, laquelle carbonate-apatite peut être utilisée de manière appropriée en tant qu'adsorbant de métal ou autre.

[0005] Les présents inventeurs ont découvert qu'un composé de carbonate-apatite à teneur élevée en groupes carbonate, lequel composé possède une sélectivité et un pouvoir d'adsorption d'ions métalliques excellents, peut être obtenu par la mise en œuvre d'une étape de calcination et d'une étape de réaction de composé de carbonate basique en utilisant des os de bétail. En d'autres termes, les présents inventeurs ont produit avec succès une carbonate-apatite à teneur élevée en groupes carbonate.

[0006] La présente invention se rapporte à :

[0007] (1) Une carbonate-apatite ne comprenant pas moins de 15,6 % en poids de groupes carbonate.

[0008] (2) La carbonate-apatite selon (1), ne comprenant pas moins de 16,0 % en poids de groupes carbonate.

[0009] (3) La carbonate-apatite selon (1) ou (2), possédant un rapport molaire Ca/P de pas

moins de 1,5.

- [0010] (4) La carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (3), contenant au moins l'un parmi le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le strontium (Sr), le magnésium (Mg), le potassium (K), le fer (Fe), et le sodium (Na).
- [0011] (5) La carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (4), contenant une structure cristalline possédant une taille moyenne de cristallite de 1 à 100 nm.
- [0012] (6) La carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (5), qui est un corps massif.
- [0013] (7) La carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (5), qui se trouve sous forme de poudre possédant une taille moyenne de particule de 10 μm à 500 μm .
- [0014] (8) La carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (7), qui est préparée à partir d'os animal.
- [0015] (9) Un procédé d'adsorption d'un métal comprenant la mise en contact d'une solution contenant un métal avec la carbonate-apatite selon l'une quelconque parmi (1) à (8).
- [0016] (10) Le procédé selon (9), ledit métal étant au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le cadmium, le strontium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le manganèse, le nickel, le magnésium, le mercure, l'arsenic, l'aluminium, l'étain, le béryllium, et l'uranium.
- [0017] Selon la présente invention, un nouveau composé à base d'apatite à teneur élevée en sel d'acide carbonique peut être obtenu. La carbonate-apatite de la présente invention présente une sélectivité élevée et un pouvoir d'adsorption élevé pour le cadmium, le strontium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le manganèse, le nickel, l'uranium, et autre. En particulier, dans les exemples, la carbonate-apatite de la présente invention présente une valeur de K_d d'environ 150 000 mL/g pour le strontium. Les zéolithes et les os bruts largement utilisés possèdent des valeurs de K_d d'environ 3000 mL/g, et les apatites synthétiques habituelles possèdent des valeurs de K_d d'environ 10 000 mL/g. Ainsi, on peut dire que la carbonate-apatite de la présente invention possède un pouvoir d'adsorption extrêmement élevé. On pensait que c'était dû, par exemple, au fait que les cristallites constituant l'apatite sont petites, et au fait que des groupes carbonatés fournissent des sites d'adsorption stables. La carbonate-apatite de la présente invention peut contenir un métal tel que le cuivre, le zinc, le strontium, le magnésium, le potassium, le fer, ou le sodium, qui pourrait changer l'état de charge ou causer un défaut dans le réseau cristallin, conduisant à la production d'un effet avantageux sur l'adsorption.
- [0018] Les utilisations de la carbonate-apatite de la présente invention ne sont pas limitées, et la carbonate-apatite peut être utilisée en tant que matériau, par exemple, d'os artificiel ou de support d'apport de médicament. Des exemples d'utilisations notamment

préférées de celle-ci comprennent des matériaux pour l'adsorption et l'élimination de métaux radioactifs, et de matériaux pour l'adsorption et l'élimination de métaux dangereux, lesquels matériaux peuvent être appliqués à des sols contaminés, des eaux contaminées, des eaux de mer, des sols de mines abandonnées, et autre.

[0019] La carbonate-apatite de la présente invention peut être utilisée également en tant qu'adsorbant pour le rouge d'alizarine, le formaldéhyde, une protéine, et de la matière organique telle que des virus et des bactéries y compris *E. coli*.

Brève description des dessins

[0020] [Fig.1] : La [Fig.1] présente des photographies d'échantillons d'os avant (a) et après (b) traitement par un composé de carbonate basique.

[0021] [Fig.2] : La [Fig.2] présente une photographie d'une poudre d'échantillon d'os obtenue par traitement par un composé de carbonate basique et par traitement de séchage suivi par une pulvérisation.

[0022] [Fig.3] : La [Fig.3] présente un motif de diffraction des rayons X (DRX) d'une poudre d'échantillon d'os.

[0023] [Fig.4] : La [Fig.4] présente un spectre d'absorption infrarouge (IR) de poudres d'échantillon d'os.

[0024] [Fig.5] : La [Fig.5] présente des photographies présentant une micrographie électronique à balayage (MEB) (a) et une micrographie électronique en transmission (MET) (b) d'une poudre d'échantillon d'os.

[0025] [Fig.6] : La [Fig.6] présente un graphique présentant la valeur du coefficient de partage (Kd) de l'adsorption du strontium dans chaque échantillon.

[0026] [Fig.7] : La [Fig.7] présente des photographies présentant des images MET de poudres d'échantillon d'os obtenues par traitement par un composé de carbonate basique ou sans traitement par un composé de carbonate basique.

[0027] [Fig.8] : La [Fig.8] présente un graphique présentant la relation entre la quantité d'hydrogénocarbonate de sodium ajouté et la vitesse d'introduction de groupe carbonate.

[0028] [Fig.9] : La [Fig.9] est un graphique présentant les sélectivités pour des ions métalliques du pouvoir d'adsorption d'un matériau de carbonate-apatite selon la présente invention.

[0029] [Fig.10] : La [Fig.10] est un graphique présentant les effets d'introduction de groupe carbonate obtenus avec différents sels d'acide carbonique.

Description détaillée de l'invention

Carbonate-apatite de la Présente Invention

[0030] La carbonate-apatite de la présente invention ne comprend pas moins de 15,6 % en poids de groupes carbonate.

- [0031] La teneur en groupes carbonate n'est préférablement pas inférieure à 16,0 % en poids. Il n'y a pas de limite supérieure à la teneur, et elle peut être de, par exemple, 30,0 % en poids ou de 25 % en poids. La teneur en groupes carbonate peut être quantifiée par comparaison de l'intensité d'absorption de la bande d'absorption des groupes carbonate qui apparaît de 1400 à 1550 cm^{-1} dans le spectre d'absorption infrarouge, avec celle d'un phosphate de calcium contenant du carbonate possédant une teneur en carbonate connue.
- [0032] La carbonate-apatite de la présente invention possède une composition d'un composé d'apatite contenant comme composants majoritaires du calcium, des groupes phosphate, des groupes hydroxyle, une partie des groupes phosphate et/ou des groupes hydroxyle étant substituée par des groupes carbonate.
- [0033] La carbonate-apatite de la présente invention possède un rapport molaire Ca/P de, par exemple, pas moins de 1,5. Le rapport molaire Ca/P peut aussi ne pas être inférieur à 1,7. Il n'y a pas de limite supérieure du rapport molaire Ca/P, et il peut être, par exemple, de 1,74. Le rapport molaire Ca/P peut être mesuré, par exemple, par analyse spectrochimique des émissions ICP.
- [0034] La carbonate-apatite de la présente invention contient préférablement un métal autre que le calcium, tel que le cuivre, le zinc, le strontium, le magnésium, le potassium, le fer, ou le sodium. En ce qui concerne les teneurs en ces métaux, par exemple, la teneur en chaque métal peut être de 0,01 à 1,0 % en poids, et leur teneur totale peut-être de 0,5 à 5 % en poids telle que calculée par rapport au poids total de la carbonate-apatite de 100 %. Les teneurs en ces métaux peuvent être mesurées par analyse de fluorescence des rayons X ou autre.
- [0035] La carbonate-apatite de la présente invention peut posséder un potentiel zêta non supérieur à -15 mV. De ce fait, un meilleur pouvoir d'adsorption de métal peut être produit.
- [0036] La carbonate-apatite de la présente invention peut être un composé contenant une structure cristalline. En ce cas, en ce qui concerne la taille des cristallites comme étant les unités minimales constituant le cristal, le cristal obtenu peut posséder une taille moyenne de cristallite d'environ 1 à 100 nm, ce qui est plus petit que les tailles habituelles. La taille de cristallite peut être mesurée par microscopie électronique en transmission ou par analyse de diffraction des rayons X.
- [0037] La carbonate-apatite obtenu par le procédé de la présente invention peut être soit un corps massif, soit une poudre. Des exemples de poudre comprennent des poudres possédant une taille moyenne de particule de 10 μm à 500 μm . La taille moyenne de particule peut être mesurée par microscopie, par tamisage, ou par le procédé de diffusion de lumière.
- [0038] **Un Exemple de Procédé de Production pour une Carbonate-apatite de la**

présente Invention

- [0039] La carbonate-apatite de la présente invention peut être obtenue par le procédé suivant à l'aide d'os de bétail ou autre tel que de vache, de porc, ou de volaille en tant que matière première. Cependant, la carbonate-apatite de la présente invention ne se limite pas à celles obtenues avec les matériaux suivants ou par le procédé suivant.
- [0040] La carbonate-apatite peut être préparée en réalisant une étape de soumission d'os de bétail à un traitement de calcination à haute température sous haute pression et ensuite élimination de la moelle osseuse (1^{re} étape), une étape de mise en réaction d'un composé de carbonate basique (2^{de} étape), et, si nécessaire, une étape de séchage et de pulvérisation pour réguler la taille de particule (3^{ème} étape).
- [0041] Plus spécifiquement, dans la 1^{re} étape, la calcination est préférablement mise en œuvre dans une plage de température de 100 à 200°C, préférablement de 120 à 150°C, et dans une plage de pression de la pression atmosphérique à 3 atm, notamment préférablement à une pression d'environ 2 atm. Le temps de calcination n'est pas limité, et peut-être régulé de manière appropriée selon la quantité traitée et/ou autre. Le temps de calcination est de, par exemple, 0,5 à 5 heure(s). Puisque la moelle osseuse est détachée de l'os par ce traitement, la moelle osseuse peut facilement être éliminée manuellement.
- [0042] Par la suite, la 2^{de} étape est mise en œuvre. Cette étape est mise en œuvre pour deux objectifs : élimination de matières organiques de l'os et modification de groupe carbonate. Le produit de calcination des os peut être mis à réagir avec le composé de carbonate basique dans un liquide tel que l'eau. La température de réaction se situe préférablement dans la plage de 30 à 90 °C, notamment préférablement de 40 à 60 °C. Le sel ajouté n'est pas limité, tant que c'est un sel d'acide carbonique. Des exemples de sel comprennent NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Li_2CO_3 , et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Parmi ceux-ci, NaHCO_3 est préféré. La concentration se situe préférablement dans la plage de 1 % en poids à 50 % en poids, notamment préférablement de 10 à 50 % en poids par rapport à l'échantillon d'os. Le temps de réaction est de 3 à 72 heures, préférablement de 10 à 72 heures. En régulant la concentration de sel et/ou le temps de réaction, la vitesse d'introduction de groupe carbonate peut-être régulée.
- [0043] Après la réaction, l'échantillon est séché. Le procédé de séchage n'est pas limité, et l'échantillon peut être séché par séchage au soleil ou à l'aide d'un séchoir. Ainsi, un matériau d'environ 5 à 10 cm en vrac peut être obtenu. Si nécessaire, une pulvérisation peut être réalisée pour préparer une poudre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres.

Adsorbant de Métal

- [0044] Puisque la carbonate-apatite de la présente invention possède un excellent pouvoir d'adsorption pour les métaux, elle peut être utilisée en tant qu'adsorbant de métal. Des

exemples de métal comprennent le cadmium, le strontium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le manganèse, le nickel, le magnésium, le mercure, l'arsenic, l'aluminium, l'étain, le béryllium, et l'uranium. Par exemple, en mélangeant la carbonate-apatite de la présente invention avec une solution contenant une ou plusieurs sortes de métaux, et en réalisant une incubation pendant un temps prédéterminé, le métal ou les métaux peu(ven)t être séparé(s) et éliminé(s) de la solution en permettant l'adsorption du métal ou des métaux. Par exemple, la carbonate-apatite de la présente invention peut être préparée comme une poudre et conditionnée dans une colonne, et la solution de métal peut être passée à travers la colonne pour séparer et éliminer le métal ou les métaux. La quantité de la carbonate-apatite utilisée peut être ajustée de manière appropriée selon le(s) type(s) et la ou les concentration(s) du métal ou des métaux.

EXEMPLES

[0045] La présente invention est décrite ci-dessous de manière plus concrète par des exemples. Cependant, des modes de réalisation de la présente invention ne sont pas limités aux exemples suivants.

Exemple 1

[0046] **Préparation de Matériaux et Évaluation des Propriétés Physiques**

[0047] De l'os de porc a été chauffé à 130°C à 2 atm pendant 3 heures. La moelle osseuse détachée a été éliminée (1^{re} étape). Ensuite, 5 g (échantillon 1), 0,5 g (échantillon 2), 0,05 g (échantillon 3), ou 0,025 g (échantillon 4) de NaHCO₃ a été ajouté à 2,5 g de l'échantillon dans 50 mL d'eau pure, et chaque mélange résultant a été chauffé à 45°C à pression atmosphérique pendant 48 heures (2^{de} étape). Ensuite, chaque mélange a été lavé avec de l'eau, et ensuite séché à 60°C pendant 2 heures ([Fig.1]). Cet échantillon a été pulvérisé sous forme de poudre ([Fig.2]). La poudre résultante a été fournie en tant que matériau selon la présente invention, et soumise à l'évaluation suivante. Par comparaison, un échantillon préparé par la mise en œuvre de la 1^{re} étape seulement, suivie par un séchage et une pulvérisation (échantillon α), et une hydroxyapatite disponible dans le commerce ont été utilisés.

[0048] Par analyse de diffraction des rayons X sur poudre, il a été confirmé que les matériaux selon la présente invention possèdent une structure cristalline hexagonale (P6₃/m) de manière similaire au composé d'hydroxyapatite disponible dans le commerce ([Fig.3]). Puisqu'un fond large apparaît dû à une structure amorphe, il a été établi que les matériaux possèdent une faible cristallinité. D'après les résultats de mesure du spectre d'absorption par spectroscopie d'absorption infrarouge, il a été découvert que les matériaux selon la présente invention contiennent un groupe carbonate, un groupe phosphate, et un groupe hydroxyle ([Fig.4]). De plus, d'après l'analyse de fluorescence des rayons X, il a été établi que les matériaux contiennent du

civre (Cu), du zinc (Zn), du strontium (Sr), du magnésium (Mg), du potassium (K), du fer (Fe), et du sodium (Na), ainsi que du calcium (Ca) en tant que composant majoritaire (Tableau 1). D'après ces résultats, il a été démontré que les matériaux selon la présente invention sont des carbonate-apatites contenant des ions métalliques. Les matériaux selon la présente invention ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'un microscope électronique en transmission (MET) ([Fig.5]). En conséquence, on a trouvé que les cristallites ont des tailles d'une largeur de 5 à 12 nm, et d'une longueur de 20 à 85 nm.

[0049] [Tableaux1]

Tableau 1 Espèces métalliques contenues

Élément	Rapport de contenu (%)
Ca	93,48
Cu	1,98
Zn	1,64
Sr	1,31
K	0,63
Fe	0,57
Na	0,31
Mg	0,08

[0050] (Évaluation du Pouvoir d'Adsorption du Strontium)

[0051] Pour l'évaluation du pouvoir d'adsorption de chaque matériau selon la présente invention pour le strontium, 35 mg de l'échantillon de poudre ont été pesés et placés, suivi par l'ajout de 7 mL d'une solution contenant 0,01, 0,1, 1 ou 10 mM en strontium dans celle-ci, et ensuite l'agitation du mélange résultant pendant 5 heures. L'échantillon a été séparé de la solution à l'aide d'un filtre, et la quantité résiduelle de strontium dans la solution a été mesurée par ICP-OES pour calculer le taux d'adsorption. Les résultats sont présentés dans la [Fig.6] ([Fig.6]). Les matériaux selon la présente invention ont présenté des pouvoirs d'adsorption élevés. De plus, alors que la quantité de NaHCO_3 ajoutée dans la 2^{de} étape a augmenté, la quantité de strontium adsorbée a augmenté. L'échantillon 1 a présenté un taux d'élimination de 99,9 % pour une solution 1 mM en strontium, et la valeur du coefficient de partage (K_d) a été de 144 859 mL/g. Ceci indique une performance améliorée en comparaison avec des matériaux d'adsorption conventionnels. L'échantillon a présenté des taux d'adsorption

d'environ 99,9 % non seulement pour le strontium, mais aussi pour le magnésium, le nickel, le cobalt, le cuivre, le plomb, le manganèse, et le cadmium. En particulier, l'échantillon tend à présenter une adsorption sélective du strontium, du cobalt, et du cadmium.

- [0052] Afin de clarifier le mécanisme d'amélioration du pouvoir d'adsorption causé par l'ajout de NaHCO_3 , premièrement, l'échantillon α , auquel du NaHCO_3 n'a pas été ajouté, a été observé par microscopie électronique en transmission ([Fig.7]). Contrairement aux cas où du NaHCO_3 a été ajouté, les cristallites présentaient une agrégation, et étaient recouvertes par des films minces. On pense que les films minces sont de la matière organique qui était des composants de l'os. D'après ce résultat, il est considéré que l'amélioration du pouvoir d'adsorption a été obtenue par la contribution de l'ajout de NaHCO_3 , qui a permis l'élimination de la matière organique encapsulant l'apatite, conduisant à une augmentation de l'aire de contact de l'apatite avec les ions en question. Ainsi, il a été démontré que lorsque la quantité de NaHCO_3 ajoutée augmente, le taux d'élimination de matière organique augmente.
- [0053] Le rapport d'intensité carbonate/phosphate a été calculé à partir du spectre d'absorption, et la quantité de carbonate introduite a été calculée à partir du rapport de pics. Selon un procédé rapporté dans un brevet connu (microparticules de calcium phosphate, JP 2005-126335 A), une spectrométrie de masse d'une apatite artificielle connue contenant du carbonate a été mise en œuvre. Sur la base du résultat, le coefficient de corrélation entre le rapport de pics et la quantité de carbonate a été déterminé pour le calcul. Le rapport molaire Ca/P a été calculé par analyse spectrochimique des émissions ICP. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 et la [Fig.8] ([Fig.8]). Lorsque la quantité de NaHCO_3 ajoutée a augmenté, le taux d'introduction de groupe carbonate a augmenté. Les échantillons ont présenté des taux d'introduction de carbonate extrêmement élevés qui n'ont pas pu être obtenus par des procédés de production connus. Ceci peut être dû, par exemple, au fait que l'aire de contact de l'apatite issue d'os avec le carbonate a augmenté en raison de l'élimination de matière organique par le métal alcalin, qui a eu lieu au même moment que l'introduction de carbonate. Chaque site occupé par le carbonate est l'un quelconque parmi un site phosphate, un site hydroxyle, un site non apatitique, et un site d'adsorption superficielle.

[0054] [Tableaux2]

Tableau 2 Composition chimique

Échantillon	Taux d'introduction de carbonate (% en poids) Ca/P	
1	16,79	1,75
2	16,05	1,69
3	15,65	1,58
4	15,44	—
α	15,40	—

[0055] Chaque échantillon a été soumis à une mesure de potentiel zêta à l'aide du procédé de diffusion de lumière électrophorétique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Le potentiel zêta a présenté des valeurs négatives lorsque le taux d'introduction de groupe carbonate a augmenté. Ceci est dû à de légers changements dans la composition et la structure cristalline qui sont apparus en raison de l'introduction de groupes carbonate. La charge négative est aussi une propriété utile pour l'adsorption de métaux dangereux cationiques.

[0056] D'après ces résultats, il a été découvert qu'un matériau possédant un pouvoir d'adsorption élevé pour des ions métalliques peut être synthétisé en augmentant la quantité de NaHCO_3 ajoutée, en raison de la contribution des deux facteurs suivants : (1) l'élimination efficace de matière organique de l'os, et (2) la formation de sites d'adsorption stables par l'introduction de groupes carbonate.

[0057] [Tableaux3]

Tableau 3 Potentiels zêta d'échantillons

Potentiels zêta (mV)				
Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3	Échantillon α	Hydroxyapatite
-46,2	-32,1	-15,8	-14,7	-5,5

[0058] De plus, pour l'évaluation de la sélectivité ionique, l'échantillon 3 ou une hydroxyapatite disponible dans le commerce a été ajouté(e) à une solution aqueuse contenant à la fois du magnésium, du nickel, du cobalt, du cuivre, du plomb, du manganèse, du cadmium, et du strontium, et ensuite l'échantillon d'apatite a été éliminé. Par la mesure de la concentration en ions métalliques dans la solution restante par ICP-OES, le taux d'élimination et le K_d ont été déterminés. Le Tableau 4 présente le taux d'élimination avec l'échantillon 3 pour chaque élément. La [Fig.9] ([Fig.9]) présente la comparaison de la valeur de K_d avec celle de l'hydroxyapatite. Par

exemple, alors que l'hydroxyapatite ordinaire a présenté une diminution du taux d'élimination de strontium d'environ 40 % en présence d'autres ions, le matériau selon la présente invention a présenté un taux d'élimination de 99,9 % même en présence d'autres ions. Comme on peut le voir dans la [Fig.9], en comparaison avec l'apatite disponible dans le commerce, l'échantillon de la présente invention a présenté des sélectivités ioniques plus élevées pour le cadmium, le cobalt, et le strontium.

[0059] [Tableaux4]

Tableau 4 Taux d'élimination d'élément (sélectivités ioniques) en solution mixte

Élément	Taux d'élimination (%)							
	Sr	Cd	Co	Pb	Mn	Ni	Cu	Mg
Échantillon 3	99,7	99,9	99,9	99,8	99,5	98,0	96,8	84,5

Exemple 2

[0060] **Préparation de Matériaux et Évaluation des Propriétés Physiques**

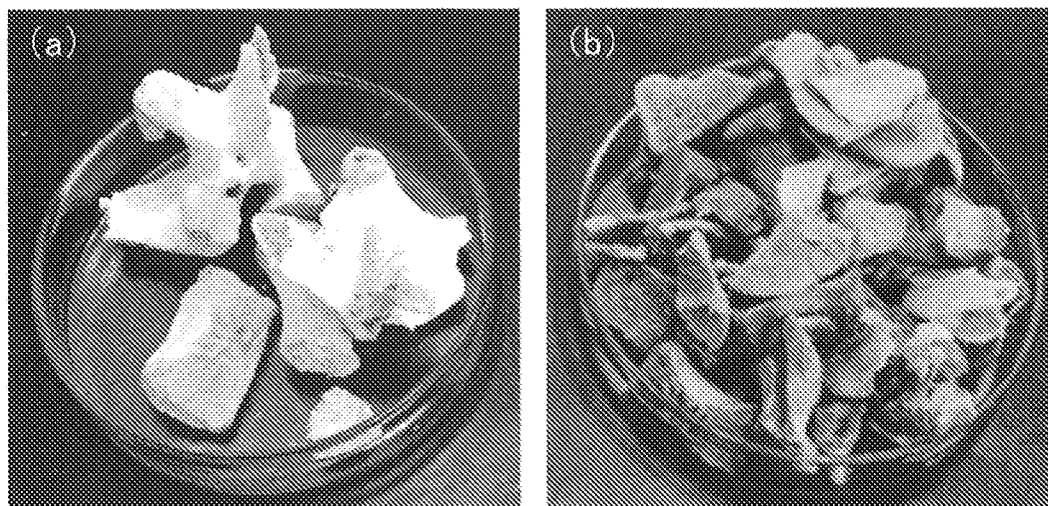
[0061] L'introduction de carbonate à l'aide de différents sels d'acide carbonique a été évaluée. De l'os de porc a été chauffé à 130°C à 2 atm pendant 3 heures. La moelle osseuse détachée a été éliminée (1^{re} étape). Ensuite, 5 g de carbonate d'ammonium ((NH₄)₂CO₃), de carbonate de sodium (Na₂CO₃), ou d'hydrogénocarbonate de potassium (KHCO₃) ont été ajoutés à 2,5 g de l'échantillon et à 50 mL d'eau pure, et le mélange résultant a été chauffé à 45°C à pression atmosphérique pendant 48 heures (2nde étape). Ensuite, chaque mélange a été lavé avec de l'eau, et ensuite séché à 60°C pendant 2 heures. Cet échantillon a été pulvérisé sous forme de poudre.

[0062] D'après les résultats de mesure du spectre d'absorption par spectroscopie d'absorption infrarouge, les échantillons préparés avec chaque sel d'acide carbonique présentaient des augmentations dans l'intensité du pic du groupe carbonate, indiquant l'introduction réussie de carbonate ([Fig.10]).

Revendications

- [Revendication 1] Carbonate-apatite comprenant 15,6 % ou plus en poids de groupes carbonate, ladite carbonate-apatite contenant de 0,01 à 1,0 % en poids de chacun des métaux choisis parmi le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le strontium (Sr), le magnésium (Mg), le potassium (K), le fer (Fe), et le sodium (Na), et ayant un potentiel zêta non supérieur à -15 mV.
- [Revendication 2] Carbonate-apatite selon la revendication 1, comprenant 16,0 % ou plus en poids de groupes carbonate.
- [Revendication 3] Carbonate-apatite selon la revendication 1, ladite carbonate-apatite possédant un rapport molaire Ca/P supérieur ou égal à 1,5.
- [Revendication 4] Carbonate-apatite selon la revendication 1, ladite carbonate-apatite contenant une structure cristalline possédant une taille moyenne de cristallite de 1 à 100 nm.
- [Revendication 5] Carbonate-apatite selon la revendication 1, ladite carbonate-apatite étant un corps massif.
- [Revendication 6] Carbonate-apatite selon la revendication 1, ladite carbonate-apatite se trouvant sous forme d'une poudre possédant une taille moyenne de particule de 10 μm à 500 μm .
- [Revendication 7] Procédé d'adsorption d'un métal comprenant la mise en contact d'une solution contenant un métal avec la carbonate-apatite selon la revendication 1.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, ledit métal étant au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le cadmium, le strontium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le manganèse, le nickel, le magnésium, le mercure, l'arsenic, l'aluminium, l'étain, le béryllium, et l'uranium.

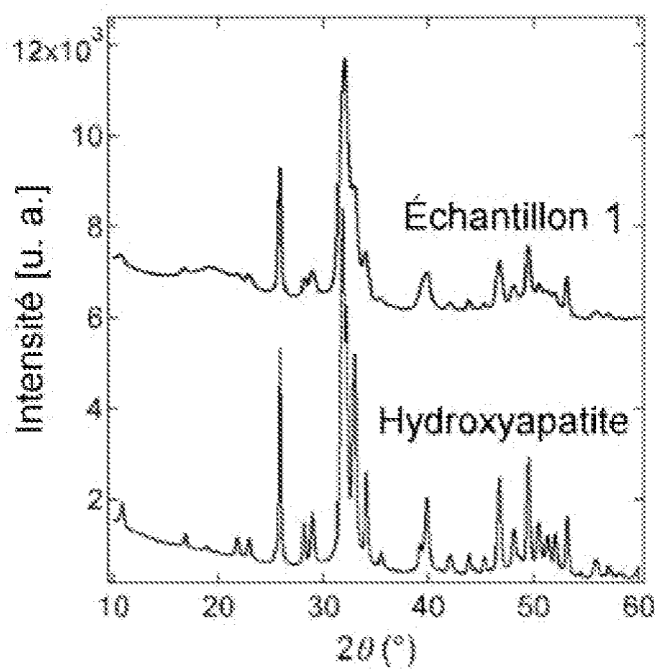
[Fig. 1]



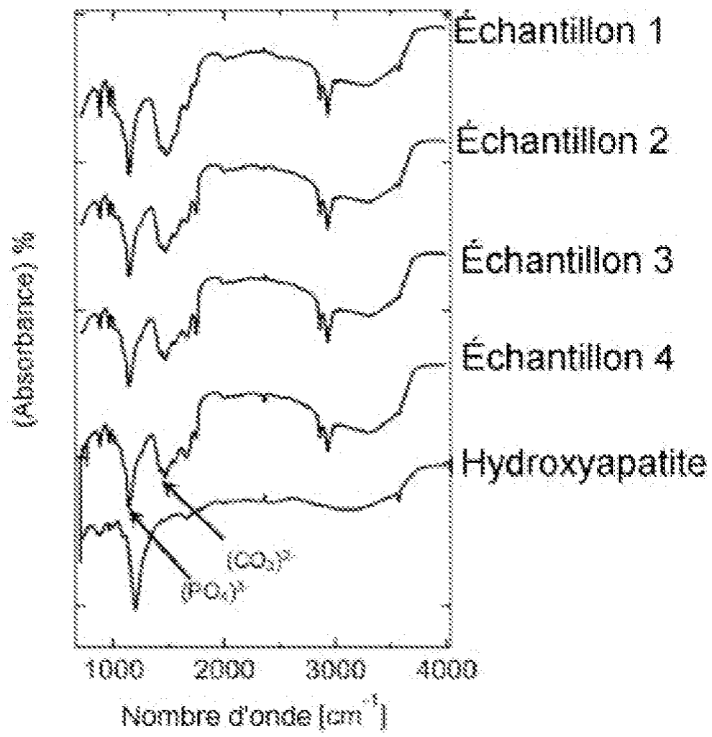
[Fig. 2]



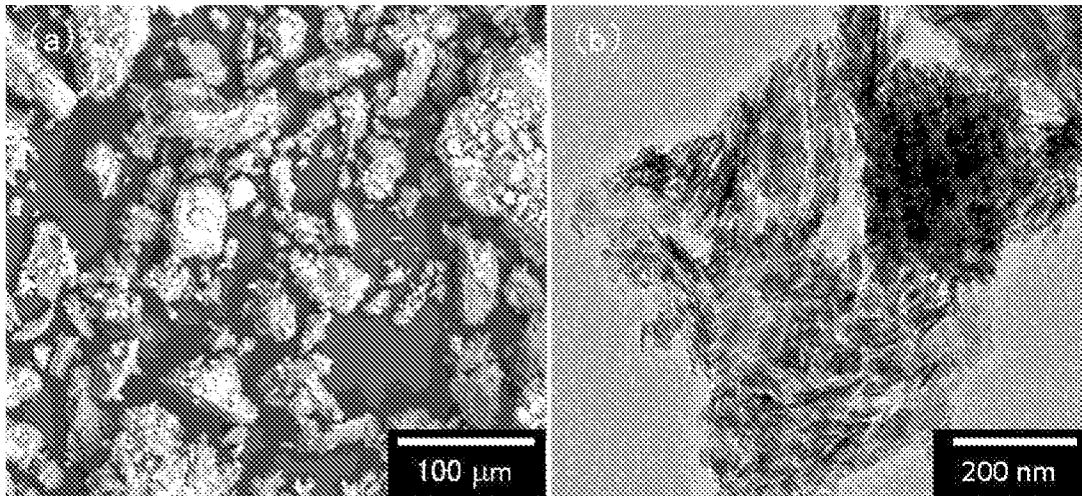
[Fig. 3]



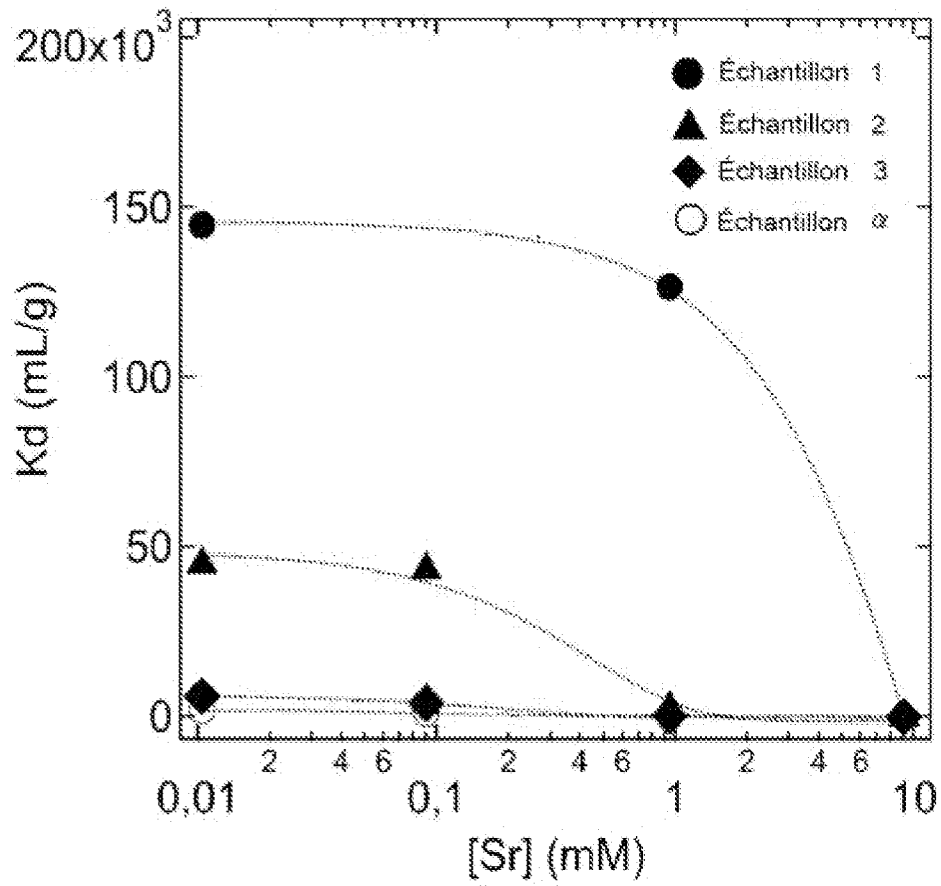
[Fig. 4]



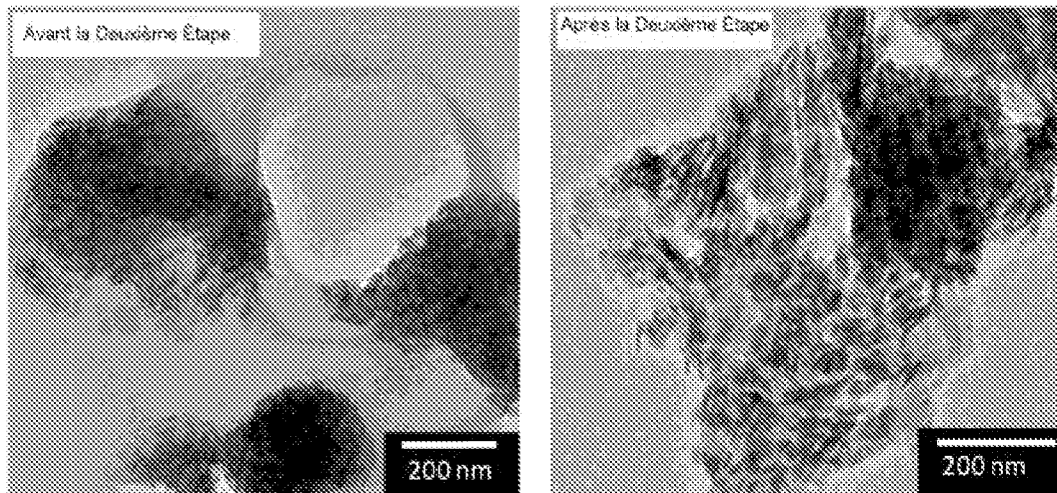
[Fig. 5]



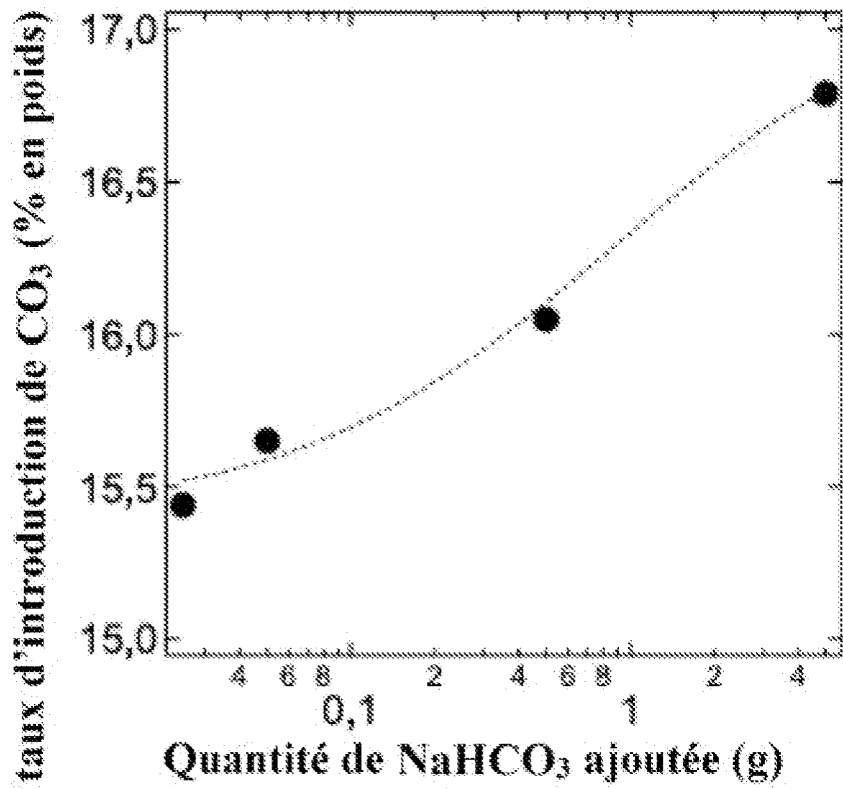
[Fig. 6]



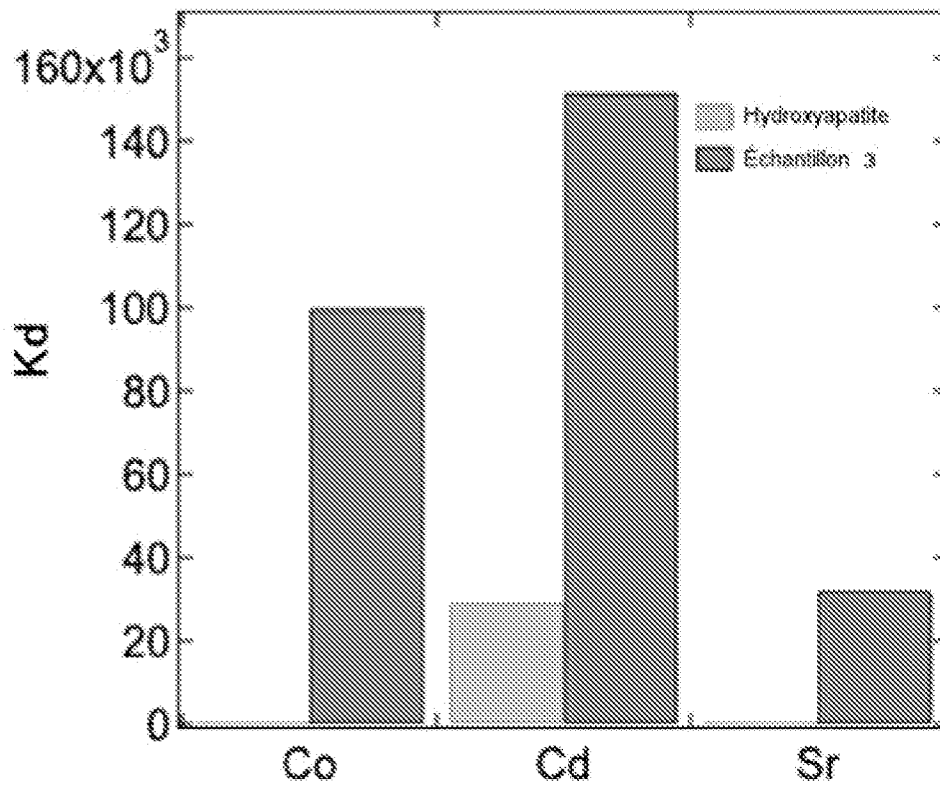
[Fig. 7]



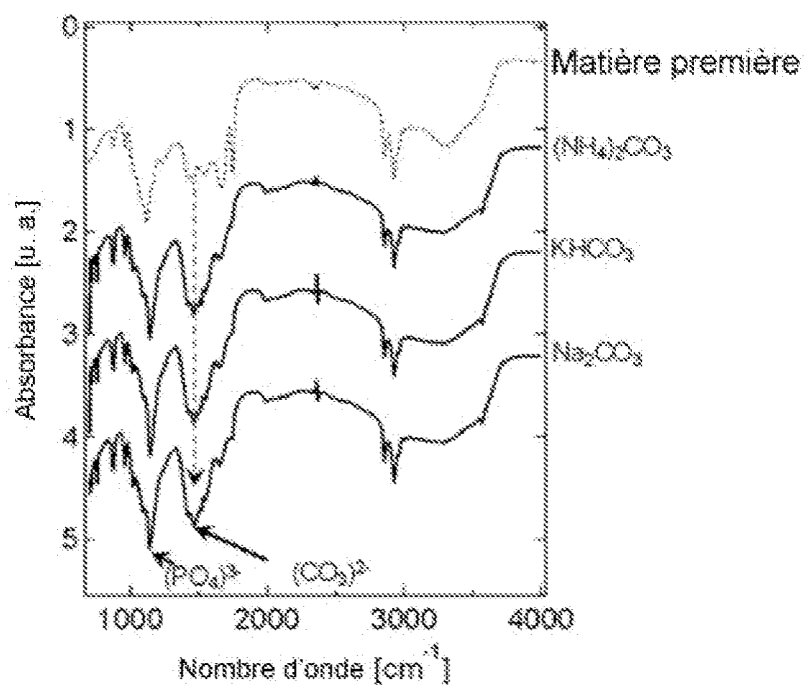
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

JP 2015-86081 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [JP]), 7 mai 2015 (2015-05-07)

US 2007/0218098 A1 (R. DIETER, P. FABIAN, F. PALM, J. WITTNER [DE]), 20 septembre 2007
(2007-09-20)

JP2005-126395 A (CELL MEDICINE INC, NAT INST OF ADV IND & TECHNOL, UNIV WASEDA
[JP]), 19 mai 2005 (2005-05-19)

US 2015/0250921 A1 (W. SHU-TUNG LI, C. HUI-CHEN CHEN, W. DEBBIE YUEN [US]), 10
septembre 2015 (2015-09-10)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT