

SYNTHÈSE, AFFINEMENT STRUCTURAL ET ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE PAR IR ET RMN-MAS DES HYDROXYAPATITES MIXTES CALCIUM-ZINC

Thouraya Turki, Abdallah Aissa, Hassen Agougui, Mongi Debbabi *

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie

(Reçu le 14 Décembre 2009, accepté le 24 Mai 2010)

RESUME: Des solutions solides d'hydroxyapatites $[\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ sont synthétisées par voie humide en milieu basique. Elles sont caractérisées par diffraction des RX sur poudre (DRX), analyse chimique et spectroscopies IR et ^{31}P RMN-MAS. La DRX montre que la phase apatitique est obtenue uniquement pour des teneurs atomiques inférieures à 20 pourcent en zinc. La spectroscopie RMN-MAS ^{31}P permet de suggérer que le zinc est distribué statistiquement entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II). Les spectres IR révèlent la présence des bandes caractéristiques de la phase apatitique, ainsi que l'éclatement de la bande vers 340 cm^{-1} attribuée à l'élongation " ν_3 " du groupement $[\text{M}(\text{II})_3\text{-OH}]$, dû à la présence du zinc dans le site cristallographique S(II). Les résultats des spectroscopies ^{31}P RMN-MAS et IR sont confirmés par l'affinement Rietveld en utilisant le programme Fullprof.

Mots clés : Solutions solides / Spectroscopie RMN-MAS / Sites cristallographiques / Fullprof

ABSTRACT: Solid solutions of calcium and zinc hydroxyapatite $[\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ were synthesized by a wet process in a basic medium. They were investigated by X-ray diffraction, chemical analysis, IR and ^{31}P NMR-MAS spectroscopies. The powder X-ray diffraction patterns of the solid products reveal that apatite can be obtained as a unique crystalline phase only for zinc concentration in solution up to 20 atoms percent. Solid state ^{31}P NMR-MAS spectroscopy supposes that zinc atoms are statistically distributed between the two non-equivalent crystallographic sites. IR spectra show the presence of characteristic absorption bands for the apatitic structure and the splitting of the band ca. 340 cm^{-1} assigned to the " ν_3 " type stretching of the $[\text{M}(\text{II})_3\text{-OH}]$ owing to the presence of the zinc in the second crystallographic site S(II). Results of spectroscopic study by ^{31}P NMR-MAS and IR were confirmed by the Rietveld structural refinement using Fullprof program.

Keywords: Solid solutions / NMR-MAS spectroscopy / Crystallographic sites / Fullprof

INTRODUCTION

Les composés apatitiques constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique générale $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y}_2)$. Le cation M^{n+} peut être monovalent, bivalent ou trivalent (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} ...), $(\text{XO}_4)^n$ est un anion bivalent, trivalent ou tétravalent (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y^{n-} est un anion monovalent ou bivalent (OH^- , F^- , S^{2-} , CO_3^{2-} ...) [1-3].

Une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions, tant anioniques que cationiques, qui laissent inchangée la structure cristallographique. Ces substitutions peuvent être partielles ou totales.

Du point de vue structural, l'hydroxyapatite cristallise généralement dans le système hexagonal, groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ [4]. Les 10 atomes de calcium occupent deux types de sites

* correspondant, e-mail : m.debbabi@yahoo.fr, tél/fax : +216 73501786

cristallographiques qui se distinguent par leur symétrie ponctuelle, C_3 pour le site S(I) et C_s pour le site S(II), et leur multiplicité, 4 pour le site S(I) et 6 pour le site S(II). La sphère de coordination des atomes Ca(I) est constituée par 6 atomes d'oxygène appartenant au groupement PO_4 , et celle des atomes Ca(II) est constituée par 6 atomes d'oxygène et un groupement hydroxyle (OH) [2- 4].

La substitution du calcium par d'autres cations bivalents a été largement étudiée [5-8]. Ces substitutions obéissent aux règles classiques de la cristalochimie, qui font intervenir l'électronégativité, la polarisabilité et, essentiellement, la taille cationique [9, 10].

Ces mêmes paramètres interviennent aussi dans la distribution des métaux entre les deux sites d'accueil S(I) et S(II). Certains chercheurs se sont intéressés aux hydroxyapatites mixtes Ca-Zn [11,12]. L'intérêt pour le zinc est dû à son importance biologique et, en particulier, dans le contrôle de l'activité des cellules osseuses. En effet, le zinc est présent dans tous les tissus humains et, principalement, dans les os qui sont constitués essentiellement d'apatite. Bigi et al [11] ont montré que la solution solide est limitée respectivement à 20% et 25% en zinc selon deux méthodes de préparation. Ils se sont également intéressés à la comparaison de la taille des cristallites, ainsi que le traitement thermique des ces solutions solides obtenues. Les travaux de Miyaji et al [12] ont montré que la substitution est limitée seulement à 15% en zinc. Ils ont étudié par la suite, l'effet de la calcination ($400^\circ C$) sur la variation des dimensions de la maille des hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp.

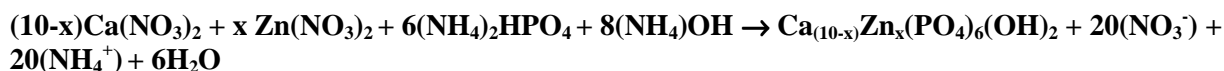
Dans ce travail, nous avons repris les synthèses des hydroxyapatites mixtes Ca-Zn, afin de vérifier le taux d'incorporation du zinc. Nous avons en outre effectué des études structurales, par affinement Rietveld, et spectroscopiques par IR et RMN-MAS ^{31}P afin de comparer cette limite d'incorporation et préciser la localisation du zinc dans la maille de l'hydroxyapatite.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Synthèse

Les hydroxyapatites mixtes calcium-zinc ont été préparées par la méthode de double décomposition [7]. Dans un ballon tricol, on introduit 150 ml d'une solution de diammonium hydrogénophosphate $(NH_4)_2HPO_4$. La solution cationique (250ml) contenant le nitrate de calcium et le nitrate de zinc est ajoutée, sous agitation, à débit régulier pendant 3 heures. Afin d'éviter la carbonatation de l'hydroxyapatite, le réacteur est balayé par un flux d'azote. Le pH du milieu réactionnel est ajusté à 11 par ajouts réguliers d'une solution ammoniacale (NH_4OH) tout au long de la synthèse. Ensuite, la suspension est laissée en maturation pendant une heure. A l'issue de la maturation, le précipité est filtré puis séché à $100^\circ C$.

L'équation de la réaction peut être décrite comme suit :



2. Instrumentation

Les diffractogrammes de poudre sont réalisés au moyen d'un diffractomètre de type PHILIPS PW 1710 qui fonctionne en mode θ - 2θ et qui est équipé d'un tube anticathode de cobalt et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Ce monochromateur isole le doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ($\lambda_{K\alpha_1}=1,78901 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2}=1,79290 \text{ \AA}$). Des collectes lentes servant pour affinements structuraux, sont enregistrées dans la gamme angulaire de 10 à 100° en 2θ , avec un pas de comptage de $0,017$ degrés et un temps d'acquisition de 15 secondes par pas.

Les teneurs en éléments chimiques présents dans les hydroxyapatites mixtes calcium-zinc (Ca, Zn et P) ont été déterminées par la méthode d'analyse ICP multi élémentaire, après mise en solution par attaque avec de l'acide nitrique concentré, au centre d'analyse du CNRS à Vernaison (France).

Les spectres d'absorption IR sont obtenus à partir d'un appareil Bruker IR-FT Tensor 27 équipé d'un réfractomètre ATR-diamant, sous forme de dépôt direct sur le diamant sans autre précaution.

Les spectres RMN-MAS ^{31}P sont enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 300, équipé d'une sonde multinucléaire. Sur cet appareil, la fréquence de Larmor du phosphore ^{31}P est $121,3 \text{ MHz}$. La vitesse utilisée lors de la caractérisation de ces matériaux est égale à 8 KHz . La simulation des spectres RMN-MAS ^{31}P a été effectuée à l'aide du programme DOMFIT, réalisé par D. MASSIOT [13].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Diffraction des rayons X sur poudre

L'examen des diffractogrammes obtenus, pour les différents échantillons synthétisés, montre qu'ils sont caractéristiques d'une phase apatitique jusqu'à une proportion de 20% en zinc. Pour une teneur de 2,5 atomes de zinc par maille, le diffractogramme révèle la présence de nouvelles raies caractérisant le parascholzite $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12] (figure 1).

Un léger déplacement des raies vers les grands angles de Bragg est noté lorsque l'apatite s'enrichit en zinc. Ce déplacement confirme l'obtention d'une solution solide Ca-ZnHAp.

D'autre part, l'élargissement des raies de diffraction dénote une affectation de la cristallinité de l'apatite avec l'augmentation de la teneur en zinc.

L'influence du zinc sur la taille des cristallites (D) a été contrôlée à partir des réflexions (002) et (310) respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe c en utilisant l'équation de Scherrer [14] :

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_{1/2} \cos \theta)}$$

Où $\lambda(\text{Å})$ est la longueur d'onde, $\theta(^{\circ})$ est l'angle de diffraction, K une constante choisie égale à 0,9 pour les cristallites apatitiques [8] et $\beta(^{\circ})$ est la largeur à mi-hauteur de la réflexion choisie. Les valeurs trouvées (tableau I) montrent que la substitution du calcium par le zinc entraîne l'affectation de la cristallinité avec une diminution de la taille des cristallites. Ce résultat indique que le zinc s'est incorporé dans le réseau apatitique.

Tableau I: Evolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en zinc.

Echantillons	$\beta_{1/2}(002) (^{\circ})$	$D_{002} (\text{Å})$	$\beta_{1/2}(310) (^{\circ})$	$D_{310} (\text{Å})$
Ca_{10}HAp	0,228	360	0,356	234
$\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}\text{HAp}$	0,256	326	0,827	105
$\text{Ca}_9\text{Zn}_1\text{HAp}$	0,325	253	1,039	83
$\text{Ca}_{8,5}\text{Zn}_{1,5}\text{HAp}$	0,312	264	1,17	74
$\text{Ca}_8\text{Zn}_2\text{HAp}$	0,343	240	1,25	69

2. Analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques faites pour déterminer les teneurs en phosphore, en calcium et en zinc pour ces hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp sont rapportés dans le tableau II. L'erreur sur les résultats d'analyses présentés est de 0,05%.

Tableau II: Résultats des analyses chimiques des hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp

x(synthèses)	x(analyses)	%Ca	%Zn	%P	(Ca+Zn)/P
0,0	0,0	38,89	0,00	18,50	1,63
0,5	0,5	33,78	2,92	17,59	1,57
1,0	0,97	31,84	5,59	17,03	1,61
1,5	1,51	29,88	8,67	17,00	1,61
2,0	2,13	27,77	11,34	16,61	1,62

Les valeurs expérimentales du rapport molaire $\left(\frac{n(\text{calcium}) + n(\text{zinc})}{n(\text{phosphore})}\right)$ sont voisines du rapport théorique (1,67), ce qui prouve que la méthode de préparation suivie conduit à des hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp sensiblement stœchiométriques.

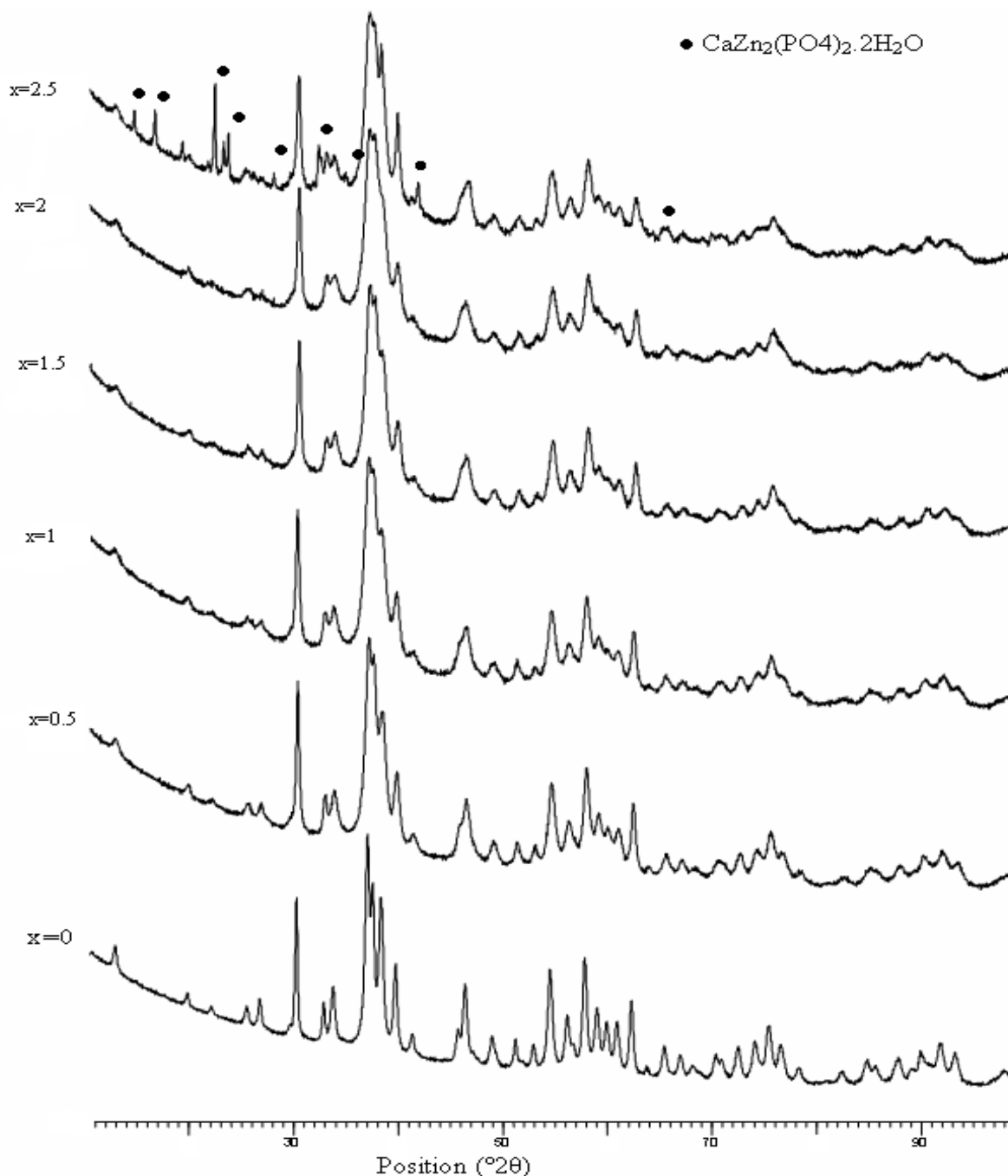


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des hydroxyapatites mixtes calcium-zinc de formule générale $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge révèlent la présence des bandes caractéristiques des hydroxyapatites (Figure 2).

Dans le tableau III sont consignées les positions et les attributions des bandes (ν_s , δ_s , ν_{as} et δ_{as}) du groupement PO_4 ainsi que celles du groupement hydroxyle (ν_s et ν_1).

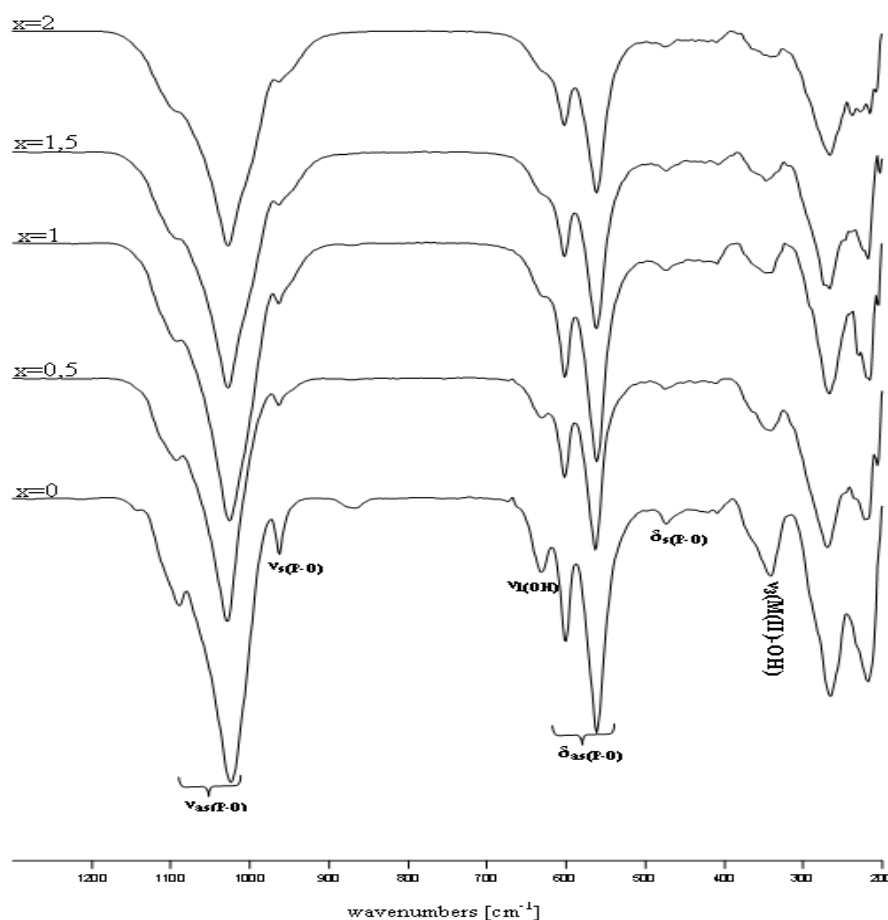


Figure 2 : Spectres d'absorption infrarouge des hydroxyapatites mixtes calcium-zinc de formule $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Tableau III : Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements rencontrés dans les hydroxyapatites Ca-ZnHAp

Echantillons $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x\text{HAp}$	$\nu_s(\text{P-O})$	$\delta_s(\text{P-O})$	$\nu_{as}(\text{P-O})$	$\delta_{as}(\text{P-O})$	$\nu_s(\text{OH})$	$\nu_1(\text{OH})$	$\nu_3(\text{M(II)-OH})$
x=0	963	475	1028-1089	562-602	3576	631	341
x=0,5	963	478	1029-1093	562-602	3576	631	342-363
x=1	963	478	1029-1093	562-602	3576	631	344-363
x=1,5	966	479	1030-1094	564-602	3576	632	346-361
x=2	966	479	1030-1097	564-603	3576	632	341-350-365

L'examen de ce tableau montre que la substitution du calcium par le zinc au sein du réseau apatitique n'a pas d'effet remarquable sur les positions des bandes de vibration internes du groupement PO_4 . Ceci peut être dû à la faible limite de solution solide obtenue.

En outre, la bande ν_3 associée aux élongations des liaisons M(II)-OH dans le tunnel apparaît vers 340 cm^{-1} [15,16]. On note un éclatement de cette bande pour des phases intermédiaires, qui peut s'expliquer par l'hétérogénéité de l'environnement cationique du groupement hydroxyle allant de trois calcium, zéro zinc, à zéro calcium, trois zinc.

4. Spectroscopie RMN-MAS ^{31}P

L'étude par spectroscopie RMN-MAS du phosphore des hydroxyapatites mixtes calcium-zinc révèle la présence d'un seul signal isotrope vers 2,8 ppm (figure 3), ce qui prouve l'existence d'un seul type de phosphore (PO_4^{3-}) quelque soit la composition. La largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{1/2}$) du signal isotrope augmente sensiblement à mesure que l'hydroxyapatite s'enrichit en zinc. Cette augmentation peut être expliquée par la distorsion du tétraèdre PO_4 , vu la présence de deux cations de taille, électronégativité et polarisabilité différentes.

Toutefois, le signal isotrope obtenu n'est plus symétrique pour un taux de zinc supérieur à un atome par maille. Cette déformation du signal isotrope est due essentiellement à l'hétérogénéité de l'environnement cationique du phosphore.

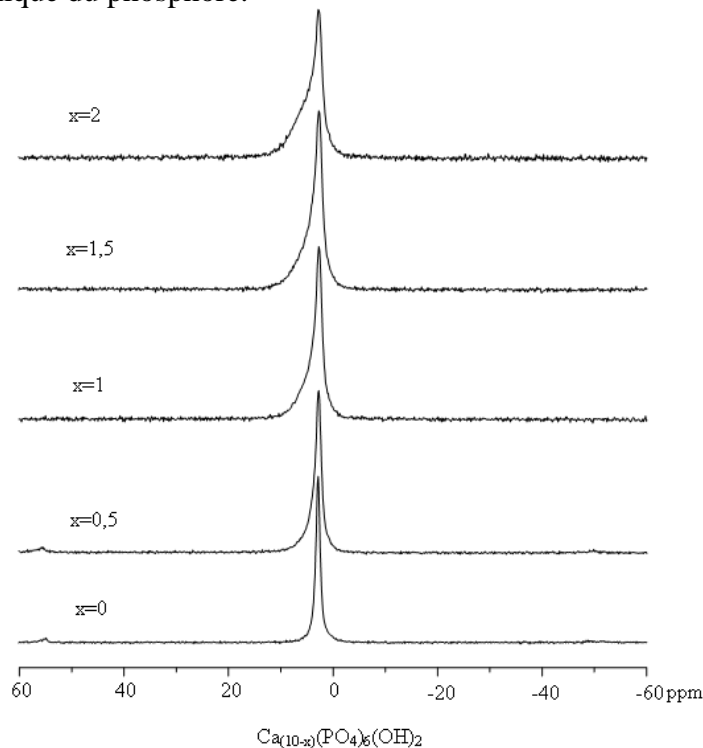


Figure 3 : Spectres RMN-MAS ^{31}P des hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp

Ainsi, pour des phases apatitiques mixtes de formule $\text{M}_{(10-x)}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$ l'atome de phosphore est entouré par neuf premiers voisins cationiques, 4 de type M(I) et 5 de type M(II). Par ailleurs, l'environnement du phosphore nous permet de prévoir diverses configurations, allant de 9 atomes de M, zéro atome de M' jusqu'à 9 atomes de M' zéro atome de M (Schéma 1).

Dans le cas d'une répartition statistique entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II), et en tenant compte de l'environnement cationique du phosphore, ainsi que les fractions atomiques P_M et $P_{M'}$, le poids statistique du motif $\text{PM}_{(9-y)}\text{M}'_y$ peut être calculé à partir de la formule théorique suivante :

$$P[\text{PM}_{(9-y)}\text{M}'_y] = C_9^y (P_M)^{9-y} (P_{M'})^y \quad [17]$$

Où $C_9^y = \frac{9!}{y!(9-y)!}$ est le coefficient du binôme de Pascal

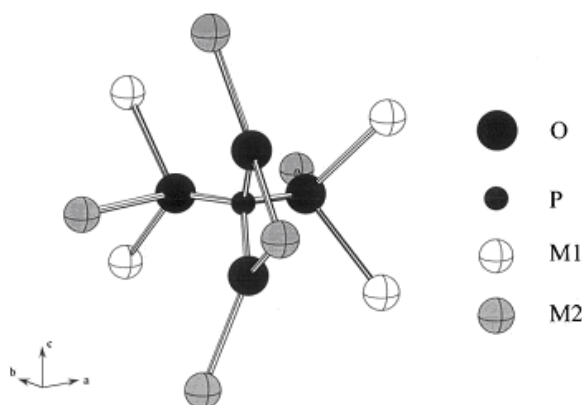


Schéma 1 : Environnement cationique du tétraèdre PO_4 dans les apatites

Selon cette analyse, les spectres des hydroxyapatites mixtes M-M'HAp devraient apparaître sous la forme d'une distribution de signaux espacés régulièrement entre les positions de la raie isotrope de deux phases limites MHAp et M'HAp. Supposons que le déplacement chimique ^{31}P soit essentiellement déterminé par les premiers voisins métalliques, on attend alors 10 différents déplacements chimiques caractéristiques des motifs $\text{PM}(9-y)\text{M}'_y$.

Afin de simuler les spectres RMN-MAS ^{31}P , nous avons utilisé le programme DOMFIT, réalisé par D. MASSIOT [13].

Tableau IV : Données RMN-MAS ^{31}P pour les hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp

$\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}$ (8 kHz) (ppm)	%exp	%théo	Environnement
Ca_{10}HAp	2,86	0,99	****	****	****
$\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,76	1,47	****	****	****
$\text{Ca}_9\text{Zn}_1(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,60	1,11	39,3	38,74	PCa9
	3,28	2,02	38,7	38,74	PCa8Zn1
	5,21	2,67	16,6	17,22	PCa7Zn2
$\text{Ca}_{8,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	7,52	2,02	5,5	4,46	PCa6Zn3
	2,52	2,42	20,1	23,16	PCa9
	2,78	1,34	39,4	36,78	PCa8Zn1
$\text{Ca}_8\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4,54	2,56	28,6	25,96	PCa7Zn2
	6,85	2,71	11,9	10,69	PCa6Zn3
	2,54	2,65	13,0	13,42	PCa9
$\text{Ca}_8\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,78	1,20	30,1	30,20	PCa8Zn1
	4,26	2,59	31,9	30,20	PCa7Zn2
	6,18	2,78	19,0	17,62	PCa6Zn3
	8,25	2,01	5,9	6,61	PCa5Zn4

L'examen des données RMN-MAS ^{31}P pour les hydroxyapatites mixtes calcium-zinc, consignées dans le tableau IV, montre un accord entre les valeurs théoriques et expérimentales du

ponds statistique de chaque environnement, déterminées respectivement à partir de la formule théorique et à l'aide de la simulation des spectres. Ceci permet d'affirmer que le zinc est reparti d'une façon statistique entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II).

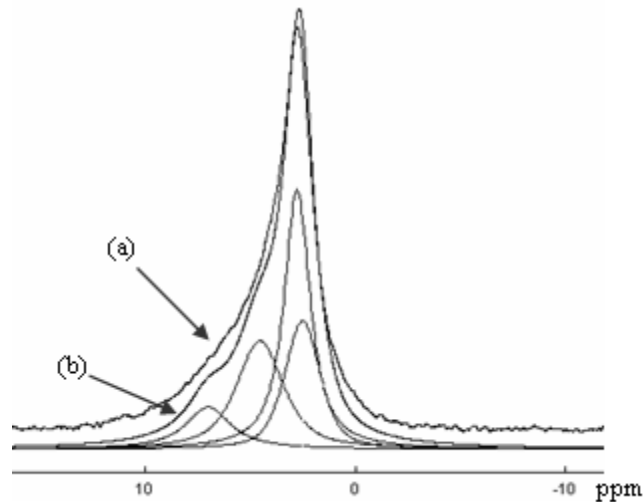


Figure 4 : Spectres RMN-MAS ^{31}P isotropes comparés avec le spectre expérimental de la phase $\text{Ca}_9\text{Zn}_1\text{HAP}$

4. Affinement structural

Les structures cristallines des composés apatitiques étudiés ont été affinées par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof [18]. Ainsi, le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$, les paramètres de la maille et les positions atomiques de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont introduits comme modèle structural initial pour l'apatite de plus faible teneur en zinc. Les résultats de chaque affinement sont introduits comme modèle pour l'affinement de la phase ayant des teneurs plus élevées en zinc [19].

Le tableau V résume les résultats de ces affinements. L'examen de ce tableau, et en particulier les facteurs d'occupation du calcium dans les deux sites cristallographiques montre une diminution significative de ceux-ci, lorsque le taux du zinc augmente. Cette diminution est significative malgré les teneurs relativement faibles en zinc et qui peut s'expliquer par la différence importante des facteurs de diffusion atomique de Ca^{2+} et de Zn^{2+} pour les RX [20].

On peut donc conclure que les deux cations se répartissent entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II) de la maille apatitique quelques soient les proportions atomiques.

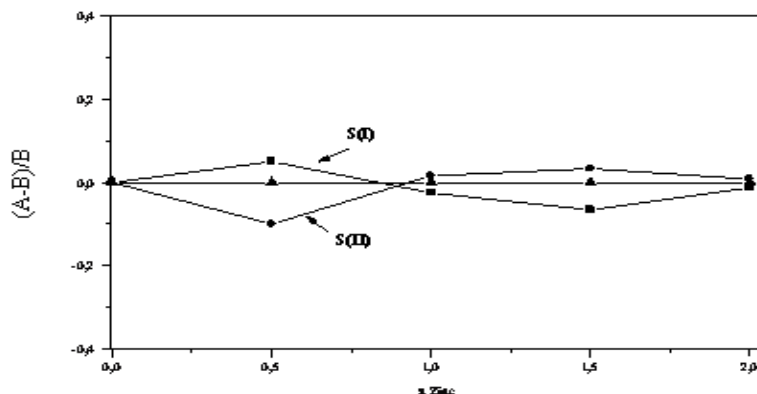


Figure 5: Ecart à la répartition statistique dans les sites S(I) et S(II) pour le système de solutions solides limitées Ca-ZnHAp

Dans des travaux antérieurs [9,10], on a montré que la répartition cationique est dictée essentiellement par la différence des rayons ioniques. Ainsi, la répartition du zinc, de rayon plus faible, devrait être préférentielle dans le site S(I) de plus faible diamètre.

Ceci laisse à penser que l'occupation de différents sites cristallographiques n'est pas dictée uniquement par la taille des cations, mais aussi par d'autres facteurs tels que l'électronégativité, la polarisabilité

Tableau V: Positions atomiques, facteurs d'occupation et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalent dans les hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp

	x	y	Z	F,O	$B_{iso}(\text{Å})^2$
Ca₁₀HAp	$R_p=8,80$	$R_{wp}=8,76$	$R_f=3,08$	$\chi^2=3,45$	
Ca(I)	0,3333	0,6667	0,0023(3)	0,333	0,570(3)
Ca(II)	0,2452(1)	-0,0102(2)	0,250	0,500	0,570(3)
P	0,3992(2)	0,3674(2)	0,250	0,500	0,332(5)
O(1)	0,3265(4)	0,4883(4)	0,250	0,500	2,333(6)
O(2)	0,5861(5)	0,4632(5)	0,250	0,500	2,333(6)
O(3)	0,3407(3)	0,2589(3)	0,0689(3)	1,000	2,333(6)
OH	0,000	0,000	0,2033(2)	0,167	2,159(3)
Ca_{9,5}Zn_{0,5}HAp	$R_p=9,19$	$R_{wp}=9,13$	$R_f=2,85$	$\chi^2=3,24$	
Ca(I)	0,3333	0,6667	0,0037(4)	0,315(1)	1,179(3)
Ca(II)	0,2450(2)	-0,0110(3)	0,250	0,477(1)	1,179(3)
P	0,3996(3)	0,3673(3)	0,250	0,500	0,456(7)
O(1)	0,3276(6)	0,4891(6)	0,250	0,500	3,261(9)
O(2)	0,5918(7)	0,4647(6)	0,250	0,500	3,261(9)
O(3)	0,3419(5)	0,2619(5)	0,0701(4)	1,000	3,261(9)
OH	0,000	0,000	0,2180(4)	0,167	5,716(6)
Ca₉Zn₁HAp	$R_p=9,08$	$R_{wp}=8,74$	$R_f=2,67$	$\chi^2=2,60$	
Ca(I)	0,3333	0,6667	0,0035(5)	0,300(1)	1,588(4)
Ca(II)	0,24459(2)	-0,0113(4)	0,250	0,449(1)	1,588(3)
P	0,39917(4)	0,3682(3)	0,250	0,500	0,524(7)
O(1)	0,32853(7)	0,4905(6)	0,250	0,500	3,790(1)
O(2)	0,59189(8)	0,4634(7)	0,250	0,500	3,790(1)
O(3)	0,34326(5)	0,2631(5)	0,0714(4)	1,000	3,790(1)
OH	0,000	0,000	0,2795(6)	0,167	7,300(7)
Ca_{8,5}Zn_{1,5}HAp	$R_p=10,2$	$R_{wp}=9,73$	$R_f=3,59$	$\chi^2=2,91$	
Ca(I)	0,3333	0,6667	0,00499(6)	0,286(1)	2,023(4)
Ca(II)	0,2452(2)	-0,0105(4)	0,250	0,422(1)	2,023(4)
P	0,3979(4)	0,3669(4)	0,250	0,500	0,304(8)
O(1)	0,3329(9)	0,4966(8)	0,250	0,500	4,726(1)
O(2)	0,5875(1)	0,4607(9)	0,250	0,500	4,726(1)
O(3)	0,3437(7)	0,2612(7)	0,0708(5)	1,000	4,726(3)
OH	0,000	0,000	0,27925	0,167	3,816(6)
Ca₈Zn₂HAp	$R_p=10,10$	$R_{wp}=10,00$	$R_f=3,16$	$\chi^2=2,83$	
Ca(I)	0,3333	0,6667	0,0043(7)	0,267(2)	2,278(5)
Ca(II)	0,2439(3)	-0,0115(5)	0,250	0,399(2)	2,278(5)
P	0,3970(5)	0,3676(5)	0,250	0,500	0,464(1)
O(1)	0,3352(1)	0,5015(1)	0,250	0,500	5,142(1)
O(2)	0,5854(1)	0,4617(1)	0,250	0,500	5,142(1)
O(3)	0,3468(2)	0,2628(2)	0,0719(6)	1,000	5,142(1)
OH	0,000	0,000	0,2018(4)	0,167	4,074(9)

$$\chi^2 = \left[\sum W_i (Y_i(obs) - Y_i(cal)) \right] / [N - P + C]; R_{wp} = 100 \left[\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 / \sum W_i (y_{i(obs)})^2 \right]^{0,5}$$

$$R_p = 100 \sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)| / \sum |Y_i(obs)|; R_f = 100 \sum |F(obs) - F(calc)| / \sum |F(obs)|$$

Dans le tableau VI sont reportées les valeurs de distributions cationiques entre les deux sites cristallographiques de la maille apatitique selon l'affinement et selon la répartition statistique, ainsi que l'écart relatif entre les deux distributions. L'examen de ce tableau ainsi que celui de la figure 5 montre que cet écart est faible.

Tableau VI : Distributions cationiques entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II).

x	Affinement (A)		Statistique (B)		Ecart (A-B/B)	
	S(I)	S(II)	S(I)	S(II)	S(I)	S(II)
0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,21(2)	0,27(2)	0,2	0,3	0,05	-0,1
1,0	0,39(1)	0,61(1)	0,4	0,6	-0,025	0,016
1,5	0,56(2)	0,93(1)	0,6	0,9	-0,066	0,033
2	0,79(1)	1,21(1)	0,8	1,2	-0,012	0,008

Les paramètres cristallins issus de l'affinement Rietveld sont reportés dans le tableau VII. Les variations de ces paramètres sont très faibles à cause de la faible limite de solutions solides, due à la grande différence des rayons ioniques [$r(\text{Ca}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+}) = 25\text{pm}$].

Tableau VII: Paramètres cristallins issus de l'affinement des hydroxyapatites $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x\text{HAp}$

$\text{Ca}_{(10-x)}\text{Zn}_x\text{HAp}$	x=0	x=0,5	x=1	x=1,5	x=2
a(Å)	9,419(1)	9,411(1)	9,406(2)	9,413(3)	9,413(3)
c(Å)	6,872(1)	6,864(1)	6,854(1)	6,843(2)	6,833(3)
Volume V(Å ³)	528,018(1)	526,513(1)	525,191(1)	525,166(2)	524,388(2)

Cette variation est sensiblement linéaire, uniquement pour le paramètre « c », suivant la loi de Vegard [21] selon l'équation suivante où σ est la déviation standard :

$$c = (6,87322 - 0,01964 x) \text{Å} \quad \sigma = 6 \times 10^{-4} \text{Å}$$

Le paramètre « a » diminue jusqu'à une teneur de 10% en zinc, puis il augmente (Figure 6). Le même phénomène a été décrit par Fumiaki Miyaji et al [12], ce qui a été expliqué par l'adsorption de molécules d'eau dans la structure de l'apatite.

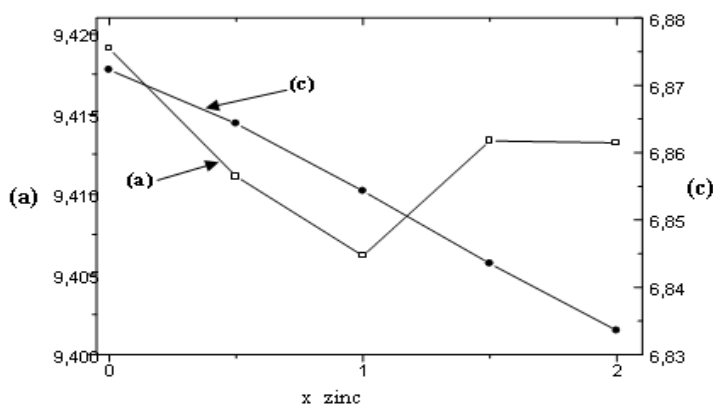


Figure 6 : Variation des paramètres cristallins a et c des hydroxyapatites mixtes Ca-ZnHAp

Les résultats des calculs des distances interatomiques sont reportés dans le tableau VIII. L'examen de ce tableau montre que le remplacement du calcium par le zinc, de rayon plus faible, est à l'origine de la diminution des liaisons M(I)-O et M(I)-M(I). Ceci peut être lié à la diminution du paramètre c. En effet, dans le site S(I) les atomes M(I) sont disposés, sous forme de colonnes, parallèlement à l'axe c.

Tableau VIII : Distances interatomiques dans les apatites Ca-ZnHAp.

	Ca ₁₀ HAp	Ca _{9,5} Zn _{0,5} HAp	Ca ₉ Zn ₁ HAp	Ca _{8,5} Zn _{1,5} HAp	Ca ₈ Zn ₂ HAp
M(I)-O(1)	2,370(5)	2,354(1)	2,320(1)	2,286(1)	2,299(4)
M(I)-O(2)	2,452(1)	2,432(3)	2,420(1)	2,411(3)	2,446(5)
M(I)-O(3)	2,830(1)	2,828(1)	2,770(5)	2,766(1)	2,785(3)
<M(I)-O>	2,550	2,538	2,503	2,487	2,51
M(II) - O(1)	2,675(1)	2,670(4)	2,678(1)	2,731(2)	2,767(1)
M(II) - O(2)	2,381(1)	2,373(3)	2,388(3)	2,407(2)	2,399(3)
M(II)-O(3) (X 4)	2,316(1)	2,316(6)	2,325(1)	2,319(3)	2,342(2)
<M(II) - O>	2,386	2,384	2,394	2,402	2,422
M(II)- OH	2,361(3)	2,359(2)	2,350(1)	2,355(3)	2,350(6)
M(II) - M(II)	4,089(2)	4,086(2)	4,087(1)	4,078(4)	4,071(5)
M(I) - M(II)	3,921(3)	3,903(4)	3,863(4)	3,865(3)	3,907(5)
M(I) - M(I)	3,405(3)	3,381(2)	3,379(0)	3,354(4)	3,368(4)

CONCLUSION

Des solutions solides d'hydroxyapatites mixtes calcium-zinc ont été préparées par la méthode de double décomposition. La diffraction des RX montre que l'augmentation du taux du zinc dans la structure apatitique inhibe la cristallinité et que le zinc peut remplacer le calcium dans cette structure à une proportion atomique de 20%.

La spectroscopie infrarouge révèle l'éclatement de la bande ν_3 du sous réseau (M(II)-OH) pour les phases mixtes. La présence du zinc dans le site (II) est à l'origine de cet éclatement.

La spectroscopie RMN-MAS ³¹P montre l'obtention d'un signal isotrope qui s'élargit pour les phases les plus riches en zinc. La simulation des spectres RMN nous a permis de suggérer que le zinc est distribué statistiquement entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II).

L'étude structurale par la méthode de Rietveld confirme la distribution statistique du zinc dans les deux sites d'accueil.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Wright, G. Montel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1969**, 268 C, 2077.
- [2] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [3] D. McConnel, *Apatites, Applied Mineralogy*, vol. 5. Springer, New York, Vienna, **1963**.
- [4] M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, *Nature* **1964**, 204, 1050-1052.
- [5] B. Donazzon, G. Dechambre, J. L. Lacout, *Ann. Chim. Sci. Mat*, **1998**, 23, 53.
- [6] A. Bigi, A. Ripamonti, A. Bruckner, S. Gazzano, M. Roveri, N. Thomas, S. A, *Acta crystallographica*, **1989**, B 45, 247.
- [7] A. Bigi, M. Gazzano, A. Ripamonti, E. Foresti, N. Roveri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 241.
- [8] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta, N. Roveri, *J. Inorganic Biochemistry*, **1998**, 72, 29.
- [9] A. Hamad, B. Badraoui, M. Debbabi, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2003**, 5, 115.
- [10] A. A. Hamad, B. Badraoui, M. Debbabi, *J. Soc. Alger. Chim.*, **2003**, 13, 131.
- [11] A. Bigi, E. Foresti, M. Gandolfi, M. Gazzano, N. Roveri, *J. Inorganic Biochemistry*, **1995**, 58, 49.
- [12] F. Miyaji, Y. Kono, Y. Suyama, *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 209.
- [13] D. Massiot, programme DOMFIT.
- [14] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, **1959**.
- [15] B.O. Fowler, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 207.

- [16] B.O. Fowler, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 194.
[17] B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri, R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *5*, 1261.
[18] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **1993**, *192*, 55.
[19] M. Mathew, I. Mayer, B. Dickens, L. W. Schroeder, *J. Solid. State. Chem.*, **1979**, *28*, 79.
[20] International tables for X-Ray crystallography, volume III, p 204.
[21] L. Végard, *Z. Physik*, **1922**, *9*, 395.