



**Synthèse, caractérisation et étude structurale des hydroxyapatites à base de plomb  $Pb_{10-x}M_x(PO_4)_6(OH)_2$  (M = Zn, Cu)**  
**“Synthesis, characterization and structural study of lead hydroxyapatite  $Pb_{10-x}M_x(PO_4)_6(OH)_2$  (M = Zn, Cu)”**

**S. Ben Moussa<sup>(a)</sup>, H. Bachoua<sup>(a)</sup>, N. Brigui<sup>(a)</sup>, B. Badraoui<sup>(a,b)\*</sup>**

<sup>(a)</sup>Unité de recherche Valorisation et Optimisation de l'Exploitation des Ressources, Université de Kairouan, Faculté des Sciences de sidi Bouzid 9100

<sup>(b)</sup>Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Monastir, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie

Received 19 Jul 2016, Revised 07 Sep 2016, Accepted 10 Sep 2016

\*Corresponding author. E-mail: [badraoui\\_b@yahoo.fr](mailto:badraoui_b@yahoo.fr); Tel: (+21698989842)

### Résumé

Deux séries de solutions solides de formules générales  $Pb_{(10-x)}M_x(PO_4)_6(OH)_2$  (M = Zn, Cu) ont été préparées par voie hydrothermale. Ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, analyse chimique et spectroscopie d'absorption infrarouge. L'affinement structural par la méthode de Rietveld montre que la limite de miscibilité en pourcentage atomique est 5,2 en cuivre et de 9,6 en zinc. Les limites de ces solutions solides ont été corrélées essentiellement à la différence de taille et à la polarisabilité des cations métalliques. L'introduction des cations de cuivre et de zinc, de dimensions plus faible que celles des cations plomb, dans la structure apatitique est à l'origine d'une diminution des paramètres cristallins a et c. En outre l'étude de la répartition cationique entre les deux sites cristallographiques montre une occupation préférentielle du cuivre dans les sites S(1) et une distribution statistique pour le zinc. Les résultats obtenus sont utilisés pour une analyse comparative sur les facteurs qui entraînent la substitution mutuelle de Ca, Sr et Cd dans l'hydroxyapatite plombreuse (PbHAp).

*Mots clés* : Hydroxyapatite plombreuse, substitution cationique, diffraction des rayons X

### Abstract

Two sets of solid solutions of general formulae  $Pb_{10-x}M_x(PO_4)_6(OH)_2$  (M = Zn, Cu) were prepared by hydrothermal way. These compounds have been characterized by X-ray powder diffraction, chemical analysis and infrared spectroscopy. Structural refinement by the Rietveld method shows that the limit of miscibility in atomic percentage is 5.2 copper and 9.6 zinc. The limits of these solid solutions were essentially correlated to the difference in size and polarizability of metal cations. Introduction of copper or zinc ions, with dimensions smaller than that those lead in apatitic structure is at the origin of a decrease of crystalline parameters a and c. In addition the study of cationic distribution between the two crystallographic sites shows preferential occupancy of copper in S(1) sites and a statistical distribution for zinc. The results obtained are used for a comparative analysis on the factors leading to mutual substitution of Ca, Sr, and Cd in the lead hydroxyapatite (PbHAp).

*Keywords*: Lead Hydroxyapatite, cationic substitution, X ray diffraction

## 1. Introduction

Les apatites constituent une famille de composés isomorphes particulièrement vaste, du fait des différentes possibilités de substitution des groupements cationiques et anioniques, qu'offre la stabilité et la flexibilité particulière de leur structure de base [1-5]. Cette structure a été établie en premier lieu à partir des cristaux de la fluoroapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , cristallisant dans le système hexagonal, groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  [6,7]. Elle est construite sur un squelette formé de couches parallèles d'ions  $(\text{PO}_4)^{3-}$  disposés en arrangement hexagonal. Il en résulte qu'il existe, perpendiculairement à ces couches, deux types de tunnels, où sont localisés les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  (figure 1). L'étude des substitutions dans le réseau apatitique est en développement continu. En particulier l'étude des possibilités de substitution des cations métalliques bivalents, avec des incidences structurales et texturales, est actuellement l'objet d'un intense développement, du fait de l'implication de ces matériaux dans plusieurs problèmes pratiques et applications [8-14]. Malgré cette vaste étude structurale, nous notons qu'il n'y a eu aucune étude structurale des hydroxyapatites mixtes plomb-cuivre et plomb-zinc. Il nous a semblé intéressant de procéder dans ce travail à l'étude des propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites mixtes type  $\text{Pb}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  où  $\text{M} = \text{Zn}$  ou  $\text{Cu}$ . Nous présentons, dans ce travail, les résultats de l'affinement structural sur poudre par la méthode de Rietveld afin d'examiner les modifications structurales apportées par ce type de substitutions en fonction de la composition de la solution solide et leur comparaison avec des résultats antérieurs.

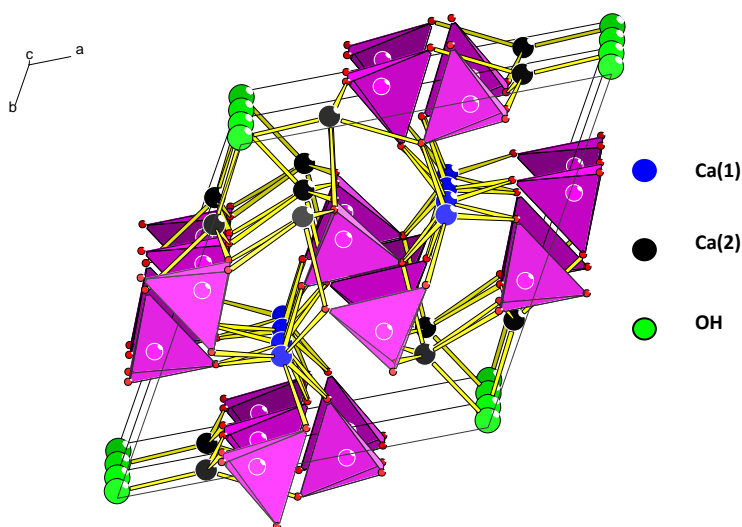


Figure 1 : Vue en perspective de la maille apatitique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèse

Les hydroxyapatites mixtes  $\text{Pb}_{10-x}\text{M}_x\text{HAp}$ , ont été synthétisées par la méthode hydrothermale [15] en ajoutant 14 mL d'une solution de nitrate de deux cations métalliques de concentration totale 0,75 M à un volume de 25 mL d'une solution de hydrogénophosphate d'ammonium de concentration 0,25 M. Le pH de deux solutions est ajusté à 9 par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium  $\{\text{NH}_4\text{OH}$  (Prolabod = 0,89) $\}$ . La solution finale a été transférée dans un autoclave de 50 mL. Le mélange est maintenu à  $120^\circ\text{C}$ , pendant 12 heures. Les produits sont alors filtrés, lavés avec de l'eau déminéralisée chaude et séchés dans l'étuve à  $120^\circ\text{C}$ . Les réactifs utilisés dans les synthèses sont :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

## 2.2. Caractérisations

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre PHILIPS PW 1710 équipé d'un tube anticathode de cobalt et d'un monochromateur arrière à lampe de graphite. Ce monochromateur isole de doublet  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  ( $K\alpha_1 = 1,78901\text{Å}$  et  $K\alpha_2 = 1,79290\text{Å}$ ). La gamme angulaire explorée est comprise entre 10 et  $100^\circ$  en 2-thêta, avec un pas de 0,03 degré et un temps de comptage de 15 secondes. Le phosphore a été dosé par colorimétrie par formation du complexe phosphovanadamolybdique, de coloration jaune. La mesure des densités optiques est effectuée à 430 nm [16]. La teneur en ions métallique  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique [17] à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 3110. La morphologie des poudres d'hydroxyapatite préparées est examinée par microscopie électronique à balayage avec un microscope type LEO-435-VP équipé d'un détecteur de rayons X pour les caractérisations compositionnelles. Les spectres d'absorption infrarouge des produits synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD (FTC 6000), dans la région 4000 à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les pastilles ont été préparées par mélange de 1 mg du produit préalablement broyé et 300 mg de bromure de potassium adopté comme milieu dispersif. Le mélange a été homogénéisé puis comprimé sous une pression de 12 bars [18].

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Analyse chimique

Les résultats des analyses chimiques, des éléments dans l'ensemble des apatites préparées sont rapportés dans le tableau 1. Ces résultats montrent que les teneurs des deux cations métalliques sont très voisines de celles prévues par la synthèse. En outre, le rapport (Pb + M/P) est voisin de 1,667 (rapport stœchiométrique théorique), ce qui permet de conclure que les phases obtenues correspondent à des hydroxyapatites sensiblement stœchiométriques. Cependant pour la phase limite la plus riche en zinc le rapport (Pb + Zn/P) est de l'ordre de 1,56 ; ceci permet de suggérer que cette phase apatitique est non stœchiométriques. Pour simplifier, les hydroxyapatites mixtes seront désignées par la suite sous la notation abrégée xMHAp, (x correspondant aux pourcentages atomiques de la synthèse).

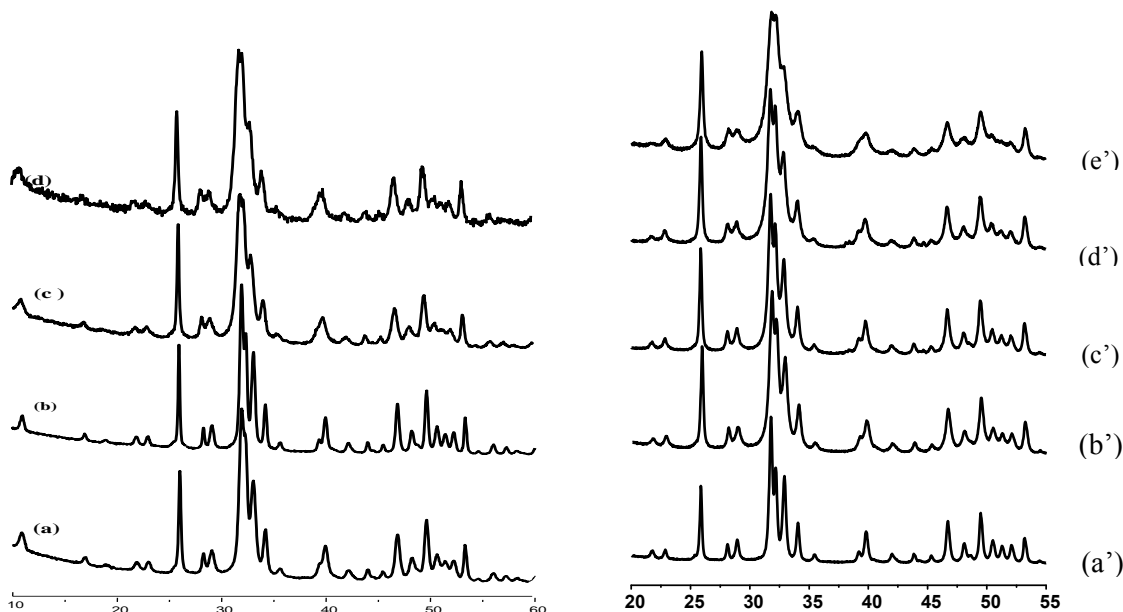
**Tableau 1** : Résultats des analyses chimiques pour xMHAp.

	x (Synthèse)	x (Analyse)	Rapport atomique (Pb + M)/P
xCuHAp	0,0	0,0	1,665(3)
	2,0	1,94(2)	1,686(3)
	4,0	3,87(4)	1,664(1)
	6,0	6,12(3)	1,647(2)
xZnHAp	2,0	2,06(4)	1,671(4)
	4,0	4,08(5)	1,663(1)
	6,0	5,87(2)	1,675(2)
	8,0	8,25(3)	1,659(3)
	10,0	9,80(2)	1,557(1)

### 3.2. Diffraction des Rayons X sur poudre

Les diffractogrammes de poudres, enregistrés pour les échantillons obtenus par voie hydrothermale, montrent que le plomb forme avec le cuivre et avec le zinc des solutions solides limitées respectivement à 5,2 et 9,6en pourcentage atomique. Sur la figure 2 sont représentés les diffractogrammes des phases appartenant aux systèmes Pb-Cu et Pb-Zn. En comparant les diffractogrammes d'une même famille, on peut noter un faible déplacement

progressif des raies de diffraction vers les grands angles de Bragg, à mesure que la teneur en plomb diminue. Ce déplacement s'explique par une diminution des paramètres cristallins et une compression de la maille hexagonale quand le taux en atomes substituants augmente. La différence de la taille des deux cations qui se substituent au sein du réseau de l'apatite est à l'origine de ce phénomène. Les résultats de l'étude par diffraction des rayons X de la totalité des composés préparés, confirment que les limites des solutions solides des hydroxyapatites obtenues dépendent essentiellement de la différence des rayons des deux cations métalliques[19].



**Figure 2 :** Diffractogrammes des hydroxyapatites mixtes Pb-Cu et Pb-Zn. (a) et (a')PbHAp ; (b) 2CuHAp ; (c) 4CuHAp ; (d) 6CuHAp ; (b') 2ZnHAp; (c') 4ZnHAp ; (d') 8ZnHAp et (e') 10ZnHAp.

Dans le tableau 2, nous avons regroupé les rayons ioniques des cations bivalents  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  pour la coordinence six, ainsi que les limites des solutions solides binaires des hydroxyapatites Pb-Ca, Pb-Sr et Pb-Cd [20-22]. D'après ce tableau, on peut remarquer que pour les paires Pb-Sr et Pb-Ca avec des différences des rayons cationiques inférieur à 0,2 Å, les solutions solides sont totales, alors que pour les paires Pb-Cd, Pb-Cu et Pb-Zn avec des différences des rayons cationiques allant de 0,26 à 0,59 Å les solutions solides sont limitées. La seule exception concerne les deux couples Pb-Ca et Pb-Cd qui, malgré les différences des rayons cationiques sont très voisins, donne lieu à une série de solutions solides totales dans le cas des hydroxyapatites mixte Pb-Ca, alors que les solutions solides sont limitées pour les hydroxyapatites Pb-Cd. La miscibilité des apatites mixtes Pb-Ca peut trouver sa justification sur la base de la grande différence de polarisabilité des ions  $Pb^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . La miscibilité partielle pour les apatites Cd-Pb est en contradiction avec le comportement des apatites Ca-Cd [23-25] et Ca-Pb [26-27]. La miscibilité totale des hydroxyapatites de Ca-Cd n'a rien de surprenant, vu la similarité des rayons ioniques, ce qui n'est pas le cas pour Pb-Ca. La miscibilité des apatites de Ca et Pb peut trouver sa justification sur la base de la grande différence de polarisabilité des ions  $Ca^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  :  $Ca^{2+}$  est un acide dur, donnant essentiellement des interactions ioniques avec l'oxygène, alors que  $Pb^{2+}$  est un acide mou avec une grande tendance à la polarisation donc aux interactions covalentes.

Dans le cas de Pb-Cd, nous avons deux acides mous fortement polarisants. Par conséquent, les métaux ont une grande tendance aux interactions covalentes avec des liaisons dirigées, ce qui est probablement à l'origine d'une forte distorsion du tétraèdre  $PO_4$  et peut expliquer cette limite de miscibilité. Enfin, dans le cas des apatites mixtes Pb-Cu et Pb-Zn, nous avons des miscibilités limitées ; ceci trouve sa justification dans le facteur stérique.

Le résultat concernant la miscibilité partielle pour Pb-Cu et Pb-Zn est en accord avec la littérature. En effet plusieurs auteurs ont montré que les ions substituants ayant un rayon ionique faible comme  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  inhibent la formation de l'hydroxyapatite [28-31].

**Tableau 2:** Miscibilité entre cations bivalents dans les hydroxyapatites en fonction du rayon (coordination 6)

	Pb <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Rayon (Å) [32]	1,33	1,32	1,12	1,09	0,73	0,74
Electronégativitéχ[33,34]	1,8	1,0	1,0	1,7	1,90	1,65
{R(Pb <sup>2+</sup> )-R(M <sup>2+</sup> )}	-	0,01	0,21	0,26	0,58	0,59
Solution solide	-	totale	totale	limitée	limitée	limitée

L'élargissement des deux réflexions (310) et (002) a été employé pour évaluer les tailles moyennes du cristallite  $D_{(hkl)}$  le long des directions perpendiculaire et orthogonale à l'axe c. Les valeurs de  $D_{(hkl)}$  ont été calculées à partir de la largeur à mi-hauteur ( $\beta_{1/2}$ ) en utilisant l'équation de Sherrer [35]:  $D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$ , Ou  $\lambda$  est

la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de diffraction. K est une constante, choisie égale à 0,9 pour les apatites. Les valeurs de  $D_{(002)}$  et  $D_{(310)}$  sont rassemblés dans le tableau 3. La variation de la valeur de  $D_{(hkl)}$  est fonction de la concentration du substituant dans la phase solide indiquant ainsi que les tailles des cristallites sont fortement affectées par la présence même d'une faible quantité de substituant dans la phase solide (figure 3). La taille moyenne de cristallite diminue lorsque le contenu de l'hydroxyapatite en substituant augmente. Cette diminution est plus claire le long de la direction orthogonale à l'axe c.

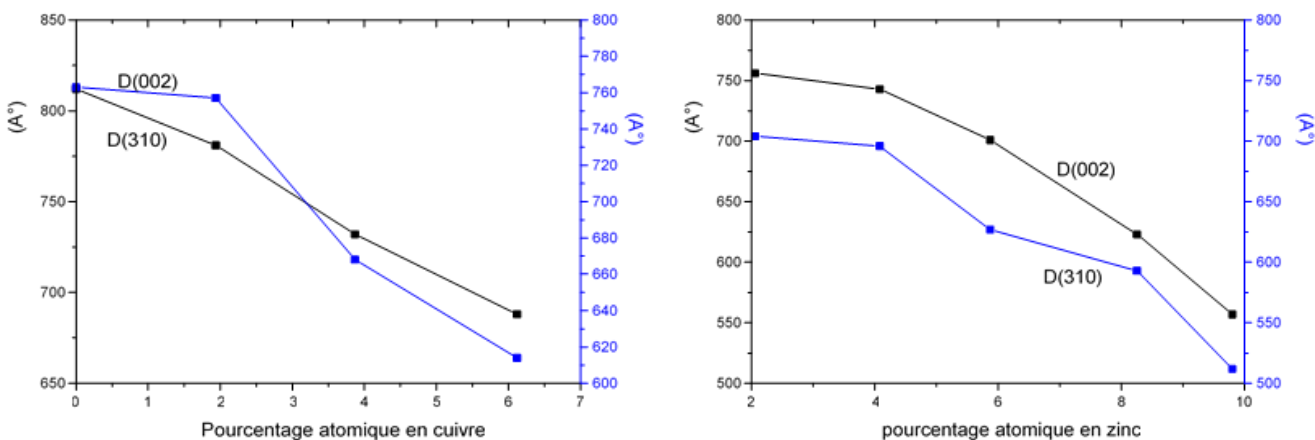
**Tableau 3:** Evolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en substituant

% atomique de M par maille	$D_{(002)}$ (Å)	$D_{(310)}$ (Å)	$D_{(002)}/D_{(310)}$
PbHAp 0	812(2)	763(5)	1,06
2CuHAp 1,94	781(6)	757(4)	1,03
4CuHAp 3,87	732(5)	668(1)	1,09
6CuHAp 6,12	688(2)	614(7)	1,12
2ZnHAp 2,06	756(4)	704(3)	1,07
4ZnHAp 4,08	743(3)	696(2)	1,06
6ZnHAp 5,87	701(3)	627(4)	1,12
8ZnHAp 8,25	623(5)	593(4)	1,05
10ZnHAp 9,80	557(6)	512(5)	1,08

### 3.3. Affinement structural

Les structures cristallines des composés apatitiques étudiés ont été affinées par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof [36]. Ainsi, le groupe d'espace  $P6_3/m$ , les paramètres de la maille et les positions atomiques de l'hydroxyapatite plombée  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ont été introduits comme modèle structural initial pour l'apatite de plus faible teneur en substituant [37]. Les résultats de chaque affinement sont introduits comme modèle initial pour l'affinement de la phase ayant des teneurs plus élevées en substituant [38]. Dans le tableau 4 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. Les tableaux 5 et 6 résument les résultats de ces affinements.



**Figure 3 :** Evaluation de la taille des cristallites en fonction de la teneur en substituant.

**Table 4:** Distributions cationiques entre les deux sites cristallographiques S(1) et S(2).

Apatite	x (Analyse)	x (Affinement)	Distribution Affinement (A)		distribution Statistique (B)		(A-B/B)	
			S(1)	S(2)	S(1)	S(2)	S(1)	S(2)
2CuHAp	1,94	1,92	1,853	0,067	0,768	1,152	+1,412	-0,942
4CuHAp	3,87	3,85	3,575	0,275	1,540	2,310	+1,321	-0,881
6CuHAp	6,12	6,08	5,427	0,653	2,432	3,648	+1,231	-0,820
2ZnHAp	2,06	2,11	0,832	1,278	0,844	1,266	-0,001	+0,009
4ZnHAp	4,08	4,10	1,608	2,492	1,640	2,450	-0,019	+0,013
6ZnHAp	5,87	5,86	2,253	3,607	2,344	3,516	-0,038	+0,026
8ZnHAp	8,25	8,12	3,197	4,923	3,248	4,872	-0,015	+0,010
10ZnHAp	9,80	9,60	3,817	5,783	3,840	5,760	-0,006	+0,004

L'examen de ces tableaux, et en particulier les facteurs d'occupation cationiques dans les deux sites cristallographiques montre que ces derniers se répartissent entre les deux sites S(1) et S(2) de la maille apatitique quelques soient les proportions atomiques. Dans des travaux antérieurs [13, 14, 21, 22, 39], nous avons corrélié la localisation des cations métalliques au rayon ionique. Dans le cas présent et compte tenu de la différence des rayons ionique (0,58 Å pour Pb-Cu et 0,59 Å pour Pb-Zn), les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  devrait préférentiellement occuper les sites S(1) de la structure apatitique. Cependant, l'affinement montre que le cuivre est reparti entre les deux sites S(1) et S(2) avec une occupation correspondant au site S(1) toujours supérieur à celle correspondant à la répartition statistique. Par ailleurs la répartition des cations  $\text{Zn}^{2+}$  est proche de la répartition statistique (figure 4). Un résultat analogue a été observé pour les hydroxyapatites mixtes calcium- cuivre et calcium-zinc [40]. La répartition des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur les deux sites S(1) et S(2) de l'hydroxyapatite ne peut donc pas s'expliquer

par les tailles respectives des cations : d'autres paramètres doivent sans doute être pris en considération, tels l'électronégativité et la polarisabilité [14,21].

**Tableau5:** Positions atomiques, facteurs d'occupation et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalent dans les hydroxyapatites mixtes Pb-CuHAp

	x	Y	z	F.O(*)	U <sub>iso</sub> ( éq)
<b>PbHAp</b>	<b><math>R_p = 2,51</math></b>	<b><math>R_{wp} = 3,49</math></b>	<b><math>R_B = 2,19</math></b>	<b><math>R_F = 1,75</math></b>	<b><math>\chi^2 = 2,06</math></b>
{Pb(1)}	0,3333	0,6667	0,0026(1)	0,3333	0,652(1)
{Pb(2)}	0,2470(2)	-0,0004(2)	0,2500	0,5000	0,663(2)
P	0,3967(3)	0,3642(4)	0,2500	0,5000	0,424(4)
O(1)	0,343(3)	0,475(2)	0,2500	0,5000	0,977(9)
O(2)	0,572(2)	0,276(3)	0,2500	0,5000	0,995(2)
O(3)	0,358(2)	0,274(4)	0,082(4)	1,0000	1,271(3)
O(H)	0,0000	0,0000	0,059(5)	0,16667	1,527(3)
<b>2CuHAp</b>	<b><math>R_p = 2,65</math></b>	<b><math>R_{wp} = 3,54</math></b>	<b><math>R_B = 2,05</math></b>	<b><math>R_F = 1,64</math></b>	<b><math>\chi^2 = 2,16</math></b>
{Pb(1), Cu (1)}	0,3333	0,6667	0,0061(5)	0,0154(4)	0,645(7)
{Pb(2), Cu (2)}	0,2521(5)	0,0033(5)	0,2500	0,0005(3)	0,651(6)
P	0,4049(3)	0,3746(4)	0,2500	0,5000	0,426(6)
O(1)	0,337(6)	0,493(4)	0,2500	0,5000	0,968(5)
O(2)	0,575(4)	0,478(6)	0,2500	0,5000	2,831(2)
O(3)	0,366(5)	0,272(7)	0,081(4)	1,0000	1,264(4)
O(H)	0,0000	0,0000	0,065(4)	0,16667	1,5085
<b>4CuHAp</b>	<b><math>R_p = 2,31</math></b>	<b><math>R_{wp} = 3,38</math></b>	<b><math>R_B = 1,87</math></b>	<b><math>R_F = 1,58</math></b>	<b><math>\chi^2 = 2,28</math></b>
{Pb(1), Cu (1)}	0,3333	0,6667	0,0053(3)	0,0298(5)	0,635(7)
{Pb(2), Cu (2)}	0,2479(5)	0,9991(3)	0,2500	0,0023(7)	0,631(8)
P	0,4031(5)	0,3678(2)	0,2500	0,5000	0,419(3)
O(1)	0,335(4)	0,509(5)	0,2500	0,5000	0,949(6)
O(2)	0,575(7)	0,473(6)	0,2500	0,5000	0,958(7)
O(3)	0,372(6)	0,282(4)	0,083(1)	1,0000	1,247(5)
O(H)	0,0000	0,0000	0,071(3)	0,16667	1,4807
<b>6CuHAp</b>	<b><math>R_p = 2,45</math></b>	<b><math>R_{wp} = 3,19</math></b>	<b><math>R_B = 1,54</math></b>	<b><math>R_F = 1,49</math></b>	<b><math>\chi^2 = 2,19</math></b>
{Pb(1), Cu (1)}	0,3333	0,6667	0,0051(6)	0,0452(6)	0,622(5)
{Pb(2), Cu (2)}	0,2511(5)	0,0023(6)	0,2500	0,0054(3)	0,634(5)
P	0,4061(4)	0,3601(4)	0,2500	0,5000	0,412(3)
O(1)	0,364(3)	0,475(8)	0,2500	0,5000	0,941(7)
O(2)	0,589(6)	0,4635	0,2500	0,5000	0,491(8)
O(3)	0,361(5)	0,265(4)	0,069(3)	1,0000	1,236(2)
O(H)	0,0000	0,0000	0,853(6)	0,16667	0,598(3)

(\*) Les facteurs d'occupations données pour les sites Pb (1), Cu(1) sont ceux des atomes Cu.

L'examen des positions atomiques montre que les seules variations notables concernent celles du groupement OH. En effet l'insertion du cuivre ou du zinc dans le réseau de PbHAp affecte sensiblement la position du groupe OH dans le tunnel contenant les métaux du site S(2). Dans PbHAp l'ion OH<sup>-</sup> est approximativement à mi-distance entre deux plans successifs des triangles alors que dans les apatites substituées l'ion OH<sup>-</sup> est juste un peu en dehors du plan des triangles constitués par les métaux du site S(2). Le déplacement

de l'ion hydroxyle donne naissance à une diminution des distances M(2)-(OH). Ce même phénomène a été observé dans d'autres apatites à base de plomb [26]; il apparaît donc que cette variation dépend essentiellement de la polarisabilité des cations, plutôt que de leur taille et s'explique par une faible affinité des ions OH<sup>-</sup> (base dures) pour Pb<sup>2+</sup> (acide mous).

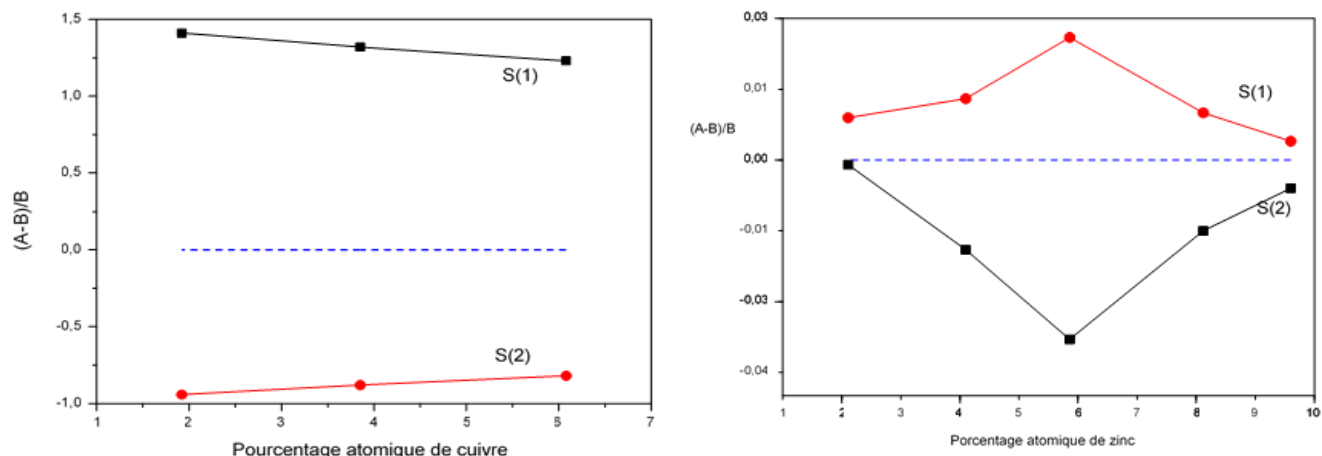


Figure 4 : Ecart à la répartition statistique dans les sites S(1) et S(2) pour les systèmes PbCuHAp à gauche et Pb-ZnHAp à droite.

Tableau 6: Positions atomiques, facteurs d'occupation et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalent dans les hydroxyapatites mixtes Pb-ZnHAp.

	x	Y	z	F.O(*)	U <sub>iso</sub> ( éq)
<b>2ZnHAp</b>	$R_p= 2,58$	$R_{wp}= 3,54$	$R_B=2,15$	$R_F= 1,41$	$\chi^2 = 2,06$
{Pb(1), Zn(1)}	0,3333	0,6666	0,0012(9)	0,0070(3)	0,589(4)
{Pb(2), Zn(2)}	0,2508(3)	1,0041(8)	0,2500	0,0106(5)	0,761(3)
P	0,393(4)	0,355(4)	0,2500	0,5000	1,252(3)
O(1)	0,345(3)	0,489(6)	0,2500	0,5000	1,572(5)
O(2)	0,562(6)	0,483(6)	0,2500	0,5000	1,948(6)
O(3)	0,321(2)	0,245(4)	0,085(5)	1,0000	1,582(7)
O(H)	0,0000	0,0000	0,079(3)	0,16667	1,198(5)
<b>4ZnHAp</b>	$R_p= 2,78$	$R_{wp}= 3,36$	$R_B=2,08$	$R_F= 1,35$	$\chi^2 = 2,84$
{Pb(1), Zn(1)}	0,3333	0,6666	0,0024(6)	0,0134(2)	0,334(2)
{Pb(2), Zn(2)}	0,2496(5)	1,0019(5)	0,2500	0,0207(3)	0,829(2)
P	0,401(3)	0,365(3)	0,2500	0,5000	0,171(3)
O(1)	0,345(5)	0,478(1)	0,2500	0,5000	0,518(9)
O(2)	0,572(6)	0,469(4)	0,2500	0,5000	0,291(5)
O(3)	0,331(3)	0,252(3)	0,081(3)	1,0000	0,152(8)
O(H)	0,0000	0,0000	0,123(5)	0,16667	0,702(9)
<b>8ZnHAp</b>	$R_p= 2,92$	$R_{wp}= 3,42$	$R_B=1,79$	$R_F= 1,31$	$\chi^2 = 2,59$
{Pb(1), Zn(1)}	0,3333	0,6666	0,0044(5)	0,0266(6)	0,819(5)
{Pb(2), Zn(2)}	0,2479(6)	0,9992(7)	0,2500	0,0411(5)	0,894(7)
P	0,411(2)	0,384(5)	0,2500	0,5000	1,422(7)
O(1)	0,351(2)	0,499(5)	0,2500	0,5000	1,798(5)
O(2)	0,591(4)	0,452(4)	0,2500	0,5000	2,115(7)



O(3)	0,353(1)	0,287(6)	0,082(6)	1,0000	1,589(4)
O(H)	0,0000	0,0000	0,159(2)	0,16667	1,311(2)
<b>10ZnHAp</b>	<b><math>R_p = 2,45</math></b>	<b><math>R_{wp} = 3,13</math></b>	<b><math>R_B = 1,85</math></b>	<b><math>R_F = 1,29</math></b>	<b><math>\chi^2 = 2,12</math></b>
{Pb(1), Zn(1)}	0,3333	0,6666	0,0112(7)	0,0318(4)	0,335(7)
{Pb(2), Zn(2)}	0,2521(8)	1,0013(7)	0,2500	0,0482(5)	0,598(9)
P	0,415(1)	0,391(5)	0,2500	0,5000	0,951(6)
O(1)	0,329(6)	0,4821(4)	0,2500	0,5000	0,789(3)
O(2)	0,613(6)	0,475(3)	0,2500	0,5000	1,402(4)
O(3)	0,342(3)	0,279(1)	0,089(2)	1,0000	0,598(2)
O(H)	0,0000	0,0000	0,161(4)	0,16667	0,391(5)

(\*) Les facteurs d'occupations données pour les sites Pb (1), Zn(1) sont ceux des atomes Zn.

Les paramètres cristallins issus de l'affinement Rietveld sont reportés dans le tableau 7. L'augmentation du taux de substituant dans la structure apatitique provoque une légère diminution des paramètres cristallins a et c. Cette diminution est plus plausible pour le paramètre « c » comme le montre le rapport (c/a). Les faibles variations de ces paramètres résultent de la faible limite de solutions solides, due à la grande différence des rayons ioniques [ $r(\text{Pb}^{2+}) - r(\text{M}^{2+}) \approx 0,58 \text{ \AA}$ ].

**Tableau 7:** Paramètres cristallins issus de l'affinement des hydroxyapatites  $\text{Pb}_{10-x}\text{M}_x\text{HAp}$

	(a) Å	(c) Å	(c/a)	V (Å) <sup>3</sup>
PbHAp	9,871(2)	7,427(5)	0,7524	626,691
2CuHAp	9,870(6)	7,398(5)	0,7495	624,117
4CuHAp	9,868(3)	7,392(3)	0,7490	623,358
6CuHAp	9,866(3)	7,383(4)	0,7483	622,347
2ZnHAp	9,870(2)	7,405(1)	0,7502	624,708
4ZnHAp	9,869(3)	7,388(1)	0,7486	623,147
6ZnHAp	9,865(3)	7,378(3)	0,7479	621,800
8ZnHAp	9,863(5)	7,367(8)	0,7469	620,621
10ZnHAp	9,859(6)	7,349(8)	0,7454	618,602

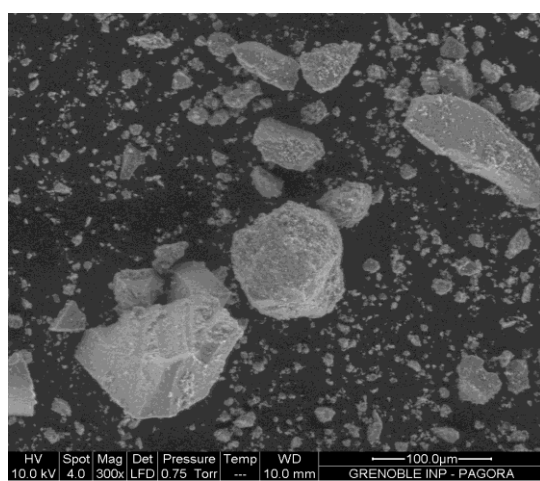
Les résultats des calculs des distances interatomiques (tableau 8) montrent que le remplacement du plomb par le cuivre ou par le zinc, de rayon plus faible, est à l'origine de la diminution des distances M(1)-O, M(2)-O, M(1)-M(1), M(1)-M(2) et M(2)-M(2). Ces distances diminuent effectivement, bien que cette diminution reste faible, mais ceci est dû aux faibles taux de cation incorporé.

### 3.4. Micrographies MEB

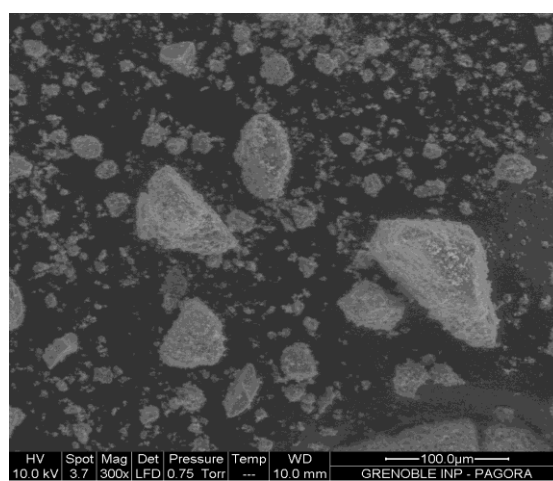
Les composés obtenus ont été aussi étudiés par de microscopie électronique à balayage pour vérifier l'homogénéité des échantillons et, plus particulièrement, étudier l'effet du substituant sur la structure d'apatite. Sur la base des images de la microscopie électronique à balayage MEB, la morphologie des poudres de l'apatite est fortement affectée par la présence du cuivre ou de zinc et comme on peut le constater, la figure 5 confirme que le degré d'agglomération a augmenté avec l'augmentation de la teneur en substituant.

**Tableau 8:** Distances interatomiques (Å) dans les hydroxyapatites mixtes Pb-Cu et Pb-Zn.

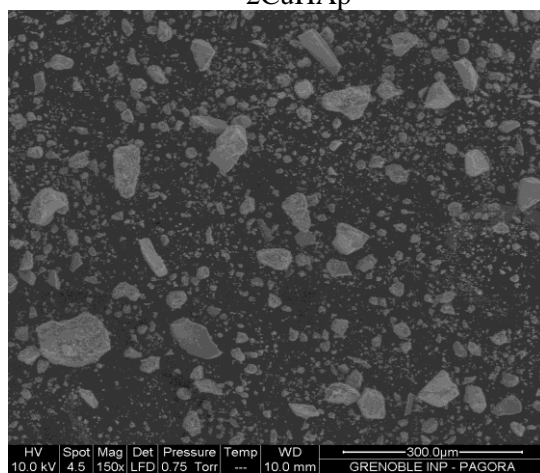
	PbHAp	2CuHAp	4CuHAp	6CuHAp	2ZnHAp	4ZnHAp	8ZnHAp	10ZnHAp
M(1)–O(1)	2.671(2)	2.665(1)	2.671(5)	2.674(5)	2.652(2)	2.661(5)	2.615(6)	2.592(5)
M(1)–O(2)	2.545(2)	2.545(2)	2.533(3)	2.542(2)	2.524(3)	2.443(4)	2.543(3)	2.534(4)
M(1)–O(3)	3.001(2)	3.002(3)	3.001(4)	2.992(1)	2.955(3)	2.894(2)	2.881(7)	2.727(3)
<M(1)–O>	<b>2,739</b>	<b>2,737</b>	<b>2,735</b>	<b>2,736</b>	<b>2,710</b>	<b>2,666</b>	<b>2,679</b>	<b>2,617</b>
M(2)– O(1)	2.891(2)	2.812(2)	2.791(7)	2.753(9)	2.863(2)	2.872(1))	2.894(5)	2.922(3)
M(2)– O(2)	2.543(2)	2.482(5)	2.513(1)	2.465(5)	2.513(1)	2.544(9)	2.515(2)	2.534(2)
M(2)–O(3)	2.595(1)	2.543(8)	2.484(5)	2.554(2)	2.605(4)	2.626(8)	2.615(4)	2.623(4)
M(2)–O(3)	2.623(1)	2.545(4)	2.492(6)	2.502(1)	2.592(7)	2.483(5)	2.463(8)	2.416(6)
<M(2)– O>	<b>2,645</b>	<b>2,578</b>	<b>2,542</b>	<b>2,555</b>	<b>2,628</b>	<b>2,605</b>	<b>2,594</b>	<b>2,589</b>
M(2)–OH	2.891(2)	2.813(2)	2.723(2)	2.696(6)	2.858(2)	2.761(2)	2.744(2)	2.791(7)
M(2)–M(2)	4.223(1)	4.091(3)	4.012(8)	3.844(4)	4.123(3)	4.087(1)	4.017(2)	3.954(2)
M(1)–M(2)	4.192(1)	4.022(2)	3.873(1)	3.802(1)	4.084(6)	3.926(5)	3.855(3)	3.794(4)
M(1)–M(1)	3.621(2)	3.593(5)	3.545(5)	3.484(6)	3.605(9)	3.523(9)	3.492(5)	3.462(6)



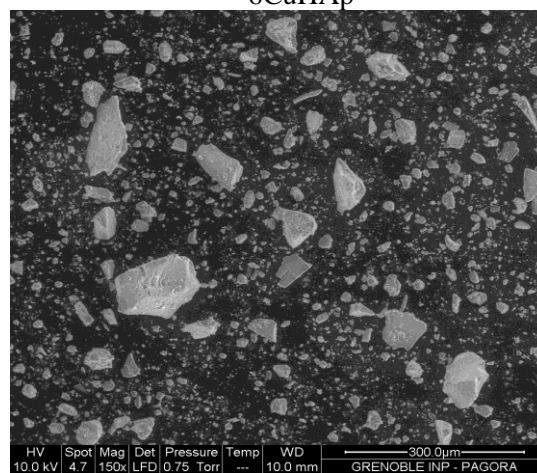
2CuHAp



6CuHAp



2ZnHAp



6ZnHAp

**Figure 5 :** Micrographies MEB des échantillons 2CuHAp, 6CuHAp, 2ZnHAp et 6ZnHAp

### 3.5. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des produits synthétisés sont caractéristiques d'une hydroxyapatite. Sur la figure 6 est représenté, comme exemple, les spectres de l'hydroxyapatite plombée et des deux phases mixtes 4CuHAp et 4ZnHAp. Les bandes rencontrées dans ces phases apatitiques et leurs attributions sont regroupées dans le tableau 9. L'absence des bandes dues aux vibrations des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1410-1450$  ;  $860-885 \text{ cm}^{-1}$ ) [41] confirme la stœchiométrie des phases obtenues déterminée par analyse chimique. La substitution progressive des ions plomb par le cuivre ou par le zinc ne révèle aucune variation significative des bandes d'absorption infrarouge en comparant avec celles obtenues pour l'hydroxyapatite plombée. Le tracé des spectres d'absorption IR de la majorité des phases apatitiques ne comporte ni la bande de déformation symétrique des ions  $\text{PO}_4^{3-}(\nu_1)$ , ni la bande traduisant le mouvement de libration des ions  $\text{OH}(\nu_L)$ . Ces deux bandes peuvent être masquées par la bande de déformation antisymétrique des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ .

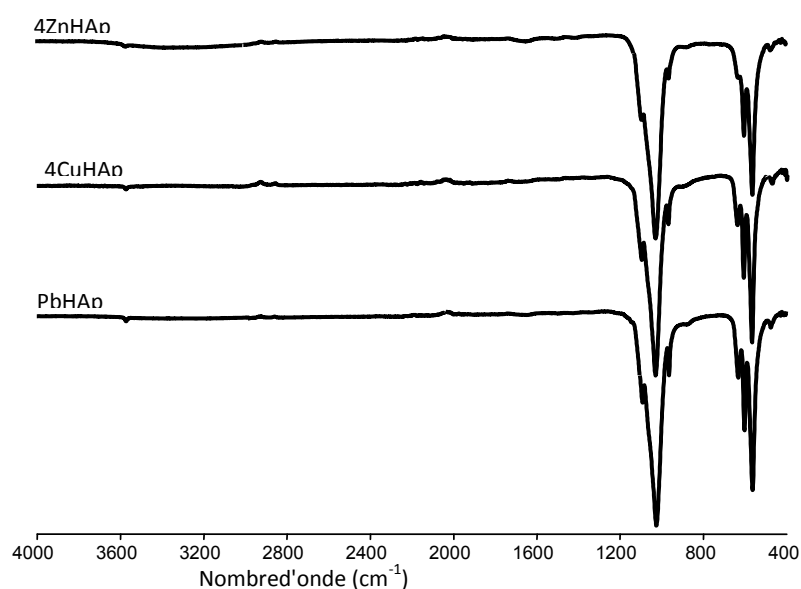


Figure 6 : Spectres d'absorption infrarouge de PbHAp, 4CuHAp et 4ZnHAp

Tableau 9: Attribution et fréquence en ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption IR dans Pb-MHAp.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_L$	$\nu_S$
PbHAp	929	430	1036-976	574-534	*	3560
2CuHAp	*	427	1031- 961	573- 532	*	3559
4CuHAp	*	432	1029- 957	571- 530	*	3562
6CuHAp	*	432	1033- 961	571- 533	*	3560
2ZnHAp	*	431	1030-961	573- 531	*	3559
4ZnHAp	*	427	1029- 956	570- 530	*	3559
8ZnHAp	*	427	1028- 958	572- 529	*	3562
10ZnHAp	*	429	1015- 963	570- 532	*	3559

## Conclusion

Nous avons pu préparer deux séries de solutions solides de hydroxyapatites de type Pb-Cu et Pb-Zn, par voie hydrothermale. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre a permis de préciser les limites des solutions solides et de déterminer les paramètres cristallins de toutes les phases obtenues. Nous avons corrélé l'obtention des solutions solides à la différence des rayons des deux cations métalliques bivalents. L'affinement structural des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, montre que la répartition cationique entre les deux sites cristallographiques est préférentielle pour les sites S(1) dans le cas du cuivre. Cependant, les atomes de zinc sont répartis de façon statistique. La présence du cuivre ou du zinc même d'une faible quantité dans le réseau apatitique affecte fortement les tailles des cristallites. Les spectres d'absorption infrarouge confirment la pureté de toutes les phases obtenues.

## Références

1. Matsumura Y., Sugiyama S., Hayashi H.J.B., Moffat J.B., *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 138.
2. Yamamuro T., Hench L.L., Wilson J. (Eds.), Calcium phosphates and hydroxyapatites ceramics, in: CRC Handbook of Bioactive Ceramics, vol. 2, CRC Press, Boca Raton, (1990).
3. Elliott J.C., Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, (1994).
4. McConnell D., Apatites, Applied Mineralogy, vol. 5. Springer, New York, Vienna, (1963).
5. Wright G., Montel G., *C.R. Acad. Sci. Paris* 268C (1969) 2077.
6. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S., *Nature* 204 (1964) 1050.
7. Suzuki T., Hayakawa Y., First International Congress on Phosphorus Compounds, Rabat, October 17–21 (1977) 381.
8. LeGeros R.Z., Calcium phosphates in oral biology and medicine, in: H.M. Myers (Ed.), Monographs in Oral Science, Karger Publishing, New York, (1991).
9. Yamamuro T., Hench L.L., Wilson J. (Eds.), Calcium phosphates and hydroxyapatites ceramics, in: CRC Handbook of Bioactive Ceramics, vol. 2, CRC Press, Boca Raton, (1990).
10. Becker P., in: Fertilizer Science and Technology Series, Marcel Dekker, New York, (1989) 6.
11. Boisson J., Rotten A., Mench M., Vangronsveld J., *Environ. Pollut.* 104 (1999) 225
12. Sardar D.K., Castano F., *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 911
13. Badraoui B., Aissa A., Bigi A., Debbabi M., Gazzano M., *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3065.
14. Badraoui B., Aissa A., Bigi A., Debbabi M., Gazzano M., *Materials Research Bulletin.* 44 (2009) 522.
15. Feng G., Cheng X., Xien, D., Wang K., Zhang B., *Materials Letters* 163 (2016) 134.
16. Quinlan K.P., De Sesa M.A., *Anal. Chem.* 27 (1955) 1626.
17. Peter A., méthode d'analyse CERPHOS, Phosphates minéraux (1973)
18. Hannah R.N., Swinehart J.S., Experiments in Technique of Infrared Spectroscopy, Perkin- Elmer, Norwalk, Connecticut, (1974)
19. Laghizil A., Bouhaouss A., M. Ferhat, *Journal de l'AMCP*, 1 (1) (1999) 58.
20. Andres-Verges M., Higes-Rolando F.J., Valenzeula-Calahorro, C., *Spectrochimica Acta*, A39 12 (1983) 1077.
21. Badraoui B., Bigi A., Debbabi M., Gazzano M., Roveri N., Thouvenot R., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1261.
22. Badraoui B., Bigi A., Debbabi M., Gazzano M., Roveri N., Thouvenot R., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1864.
23. Gazzano M., Thèse de doctorat. Italie (1986).
24. Nounah A., Szilagy J., Lacout J. L., *Ann. Chim. Fr.*, 15 (1990) 409.
25. Bigi A.; Gazzano M., Ripamonti A., Foresti E., Roveri N., *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1986) 241.
26. Bigi A.; Gandolfi M., Gazzano M., Roveri N., Thomas S. A., *J.Chem. Soc.Dalton Trans.*(1991) 2883.

27. Khattech I., Jemal M., *ThermochimicaActa*, 298 (1–2) (1997) 23.
28. Le GerosR.Z., TateriM. M., Le GerosJ. P., Proc. 2<sup>nd</sup>Phosphorus, Boston, IMPHOS, Paris (1989) 89.
29. BaravelliS., BigiA., ForestiE., GazzanoM., RipamentiA., *J. Inorg. Biochim.* 20 (1984) 1.
30. SendiN., BachouâH., BadraouiB., ElalouiE., *Ann. Chim. Sci. Mat.*,38 (3-4) (2013) 95.
31. Badraoui B., Othmani M., Bachouâ H., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 33 (4) (2008) 329.
32. Shannon R.D., Prewitt C.T, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 295 et B26 (1970) 1046.
33. Pauling L., Proc. Roy. Soc., A114 (1927) 181.
34. KayM. I., YoungR. A., *InorganicaChimicaActa* 236 (1995) 209.
35. KlugH. P., AlexanderL. E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and AmorphousMaterials, Wiley-Interscience, New York, (1974)
36. Rodriguez-Carvajal J., *Physica B*, 192 (1993) 55.
37. BrucknerS., LusvardiG., MenabueL., SaladiniM., *Inorg. Chim. Acta*, 236 (1996)209.
38. AissaA., BadraouiB., DebbabiM., *J. Soc. Alger. Chim.* 13(1) (2003) 131.
39. HamadA., BadraouiB., DebbabiM., *J. Soc. Chim. Tunisie*, 6 (2004) 203.
40. Turki T., Aissa A., Agougui H., Debbabi M., *J. Soc. Chim. Tunisie*, 12 (2010) 161.
41. EngelG., KleeW. E., *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 28.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com/>