

## EFFET DE LA POLYLYSINE SUR L'ADSORPTION DES IONS PHOSPHATE ET NITRATE À L'INTERFACE MERCURE / SOLUTION

H. GHABI, M. DHAHBI

*Laboratoire de physico-chimie des interfaces et des matériaux, INRST, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie.*

(Soumis en mai 1994, accepté en mai 1995)

**RÉSUMÉ:** L'adsorption des ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et nitrate a été étudiée à l'interface mercure/solution, par la détermination de la tension interfaciale en fonction du potentiel de l'électrode et de la concentration du sel. On observe, qu'en présence de polylysine, l'adsorption anionique ne dépend pas de la concentration. La polylysine supprime l'effet d'oxyanion aux charges élevées pour  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . L'addition de NaCl 0,5 M, montre que l'adsorption des oxyanions étudiés est nulle.

**ABSTRACT:** Nitrate and Phosphate ions ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) adsorption were studied at the mercury / solution interface, by the measurements of the interfacial tension depending on the electrode potential and the salt concentration. In the presence of polylysine, the anionic adsorption is independant from the concentration. The polylysine eliminate the oxyanion effect in high charge for  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . Any oxyanions adsorption is noticed by the addition of NaCl 0,5 M.

### INTRODUCTION

L'eau constitue l'élément majeur du monde minéral et biologique. C'est également le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. Lors de sa circulation dans le sol et à la surface de la terre, l'eau se pollue et se charge de matière en suspension colloïdale ou dissoute: particules d'argile, déchets de végétation, organismes vivants ( plancton, bactéries, virus ), sels divers (nitrates, phosphates, chlorures, sulfates, carbonates de sodium, de calcium, de fer, de manganèse...), matières organiques (acides humiques, fulviques, résidus de fabrications, pesticides), gaz.

En général, pour épurer l'eau, il faut combiner plusieurs traitements élémentaires dont les bases peuvent être physiques (techniques séparatives), chimiques (oxydation,

désinfection) ou biologique et qui ont pour effet d'éliminer les matières en suspension, puis les substances colloïdales et enfin certaines substances dissoutes (organiques ou minérales). La séparation des particules solides en suspensions dans l'eau peut se faire selon deux principes différents, à savoir, l'action directe de la pesanteur par simple décantation en fonction du poids spécifique des particules et la filtration sur un milieu granulaire. Toutefois, en raison de la grande dispersion de taille des particules, on cherche à faire grossir les éléments en suspension en réduisant d'abord les forces électrostatiques qui les maintiennent écartés, grâce à des coagulants, pour favoriser la floculation.

Les travaux de l'équipe de SCHUHMANN et al [1] relatifs à l'étude de l'adsorption des ions sélénites ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) en présence de polyalanine (PADL), montrent une interaction spécifique, entre les ions et ce polypeptide ce qui stimule leur adsorption. Ceci a été expliqué par la même distance entre les deux atomes d'oxygène dans un anion sélénite et deux sites identiques voisins dans une molécule de PADL en structure  $\beta$ . De même d'autres travaux suggèrent la fixation des ions nitrate et sulfate [2] sur la matière organique. Ainsi l'étude de la fixation d'autres oxyanions, jouant le rôle de polluants tels que les nitrates et les phosphates, par les polypeptides peut intéresser les spécialistes des traitements des eaux.

Dans cet article, on étudie l'effet de la polylysine sur l'adsorption de ces ions. La première partie sera consacrée à la technique expérimentale, la détermination de la charge superficielle et des excès superficiels de concentrations. Dans la seconde partie, nous présentons et discutons les résultats relatifs d'une part à l'adsorption de la polylysine et d'autre part, à l'adsorption des ions nitrate et phosphate en présence de ce polypeptide.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

### I - 1- Technique de mesure

Les expériences décrites dans cet article ont été effectuées essentiellement en mesurant la valeur de la tension interfaciale mercure-solution  $\gamma$  en fonction du potentiel appliqué à l'électrode et de  $c$  et  $c_s$  concentrations de polymère et de sel. La détermination expérimentale de  $\gamma$  en fonction de ces paramètres permet d'accéder aux valeurs de la charge  $\sigma$  de l'électrode et des excès superficiels de concentration conformément à l'équation de GIBBS, qui s'écrit à T et P constantes [3]:

$$-d\gamma = \sigma^M dE_{\pm} + \Gamma_{\mp} d\mu_{\text{sel}}$$

$E_{\pm}$  est le potentiel de l'électrode de mercure par rapport à une électrode réversible aux cations (+) ou réversible aux anions.

$\Gamma_{\mp}$  représentent les excès superficiels relatifs.

$\mu_{\text{sel}}$  est le potentiel chimique du sel étudié.

La tension interfaciale a été mesurée suivant la méthode du temps de goutte mise au point par VERDIER et al [4]. Ce procédé est basé sur l'emploi de la formule, établie à partir de travaux antérieurs [5,6,7].

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = K \log \frac{t_1}{t_2}$$

où  $t_1$  et  $t_2$  représentent les temps de goutte correspondant aux tensions interfaciales  $\gamma_1$  d'une solution de référence ( KCl 0,1 M ) et  $\gamma_2$  de la solution étudiée. K est une constante géométrique qui dépend du rayon du capillaire utilisé, de la hauteur de la colonne de mercure et de la tension interfaciale.

Ainsi, la valeur de la tension interfaciale  $\gamma_2$  peut être calculée à partir d'une valeur de référence et la détermination expérimentale de  $t_1$  et  $t_2$ .

Dans les conditions expérimentales où ont été effectuées les mesures, (capillaire METROHM dont le temps de goutte est compris entre 5 et 8 secondes pour une hauteur de la colonne de mercure égale à 1 m), la valeur de K calculée est égale à 0,97.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les mesures pour une concentration donnée sont refaites au moins trois fois. Les valeurs de temps t retenues, sont obtenues en effectuant la moyenne de ces différentes valeurs.

### I-2-Etalonnage du temps de goutte du capillaire

La détermination de la tension interfaciale étant relative, la mesure exige un étalonnage rigoureux du capillaire.

Etant donné la minutie exigée par ce type d'expériences et le risque permanent que la solution contienne des traces d'impuretés susceptibles de perturber l'adsorption dans un domaine quelconque de potentiel, le temps de goutte du capillaire est étalonné à partir des valeurs de la tension interfaciale déterminées à 25°C par DEVANATHAN et al [8].

Pour cela, une fois enregistrée la courbe représentant la variation du temps de goutte en fonction du potentiel pour une solution de KCl 0,1 M, on vérifie l'identité à tout potentiel de cette courbe expérimentale avec la courbe théorique, déduite de la courbe électrocapillaire (  $\log \gamma = K \log t + Cte$  ). Ce procédé permet de contrôler à la fois le potentiel de l'électrode de référence, et le parfait fonctionnement du capillaire qu'il faut toujours vérifier, et de déterminer la constante d'étalonnage du capillaire avec une précision relative de 0,1%. A la fin des mesures, une courbe avec une nouvelle solution de KCl 0,1M est systématiquement enregistrée, pour vérifier que la constante d'étalonnage n'a pas varié.

### I-3-Préparation des solutions et produits utilisés

Ces mesures nécessitent des solutions très pures préparées avec de l'eau fraîchement tridistillée et des produits ultrapurs. Les solutions de sels minéraux utilisés, KCl, NaCl et KNO<sub>3</sub> ont été directement préparées à partir des produits MERCK de la catégorie "SUPRA PUR".

Les sels de phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) utilisés sont aussi des produits MERCK de la catégorie "pour analyse". La polylysine utilisée est un produit SIGMA, de masse moléculaire ( $M_w=3500\pm 300$ ) et un degré de polymérisation ( $DP=20\pm 2$ )

#### I - 4-Détermination des excès superficiels

Les courbes d'excès superficiels de concentrations des ions ont été déterminées directement à partir des courbes électrocapillaires, en différenciant graphiquement les courbes isopotentielle,  $\gamma = f(\log a)$  tracées à  $E_+$  ou à  $E_-$  constants:

$$\Gamma_- = -(\partial\gamma / \partial\mu)_{E_+, T, P}$$

$$\Gamma_+ = -(\partial\gamma / \partial\mu)_{E_-, T, P}$$

où  $\Gamma_-$  et  $\Gamma_+$  représentent les excès superficiels relatifs, c'est-à-dire les nombres de cations et d'anions par unité de surface en excès ou en défaut par rapport aux concentrations du sein de la solution.

Les valeurs utilisées des coefficients d'activité ont été celles données dans la littérature [9; 10].

L'analyse des résultats obtenus avec les sels en présence de polylysine a été faite en supposant que ce polypeptide à cette concentration ne modifie pas l'activité des ions. Cette approximation paraît acceptable car il est signalé que l'effet d'un polymère ne peut être détecté que si sa concentration est supérieure à 10% en masse [11,12], concentration qui n'a jamais été atteinte dans notre travail (<4%). Dans ces conditions, on a:

$$\Gamma_- = -(\partial\gamma / \partial \log a)_{E_+, T, P}$$

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### II-1- Adsorption de la Polylysine

L'adsorption d'une polylysine (PLys) de masse moléculaire  $3500\pm 300$  ( $DP=20\pm 2$ ) de contre ion  $\text{Br}^-$  a été étudiée en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ou  $\text{KNO}_3$  0,1 M. Le recouvrement maximal apparaît entre -0,2 et -1,5V. On trouve  $\Gamma_m = 1,2; 0,9$  et  $0,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  respectivement; ceci suggère la possibilité d'une faible influence de la nature de l'ion. Notons que les densités de charge  $\sigma$  correspondant à la borne anodique valent respectivement +7, +10 et  $+10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , tandis que pour la borne cathodique elles sont de l'ordre de  $-15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

La valeur constante de  $\Gamma_m$  dans un large domaine de potentiel a été aussi trouvée par PAVLOVICH et al [13] avec des PLys ( $M=28000$  à  $130000$ ) dans d'autres électrolytes. Le domaine étudié était moins large que dans notre travail.

La dépendance de l'adsorption de PLys avec le pH a été trouvée avec le polystyrène [14] et l'hydroxyapatite [15] comme adsorbants. De même la conformation en solution aqueuse dépend du pH. Celle en hélice  $\alpha$  serait prédominante pour pH supérieur à 11 [16], celle en pelote entre pH 8 et 11 et en chaînes étendues pour des pH inférieurs

à 8. Les valeurs  $\Gamma_m = 1,2$  et  $0,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  correspondent à une aire par motif de  $0,07$  et  $0,092 \text{ nm}^2$  respectivement. Le traitement informatique en simulation en utilisant le logiciel HYPERCHEM montre que la section droite d'une PLys peut être inscrite dans un carré de côté  $1,75 \text{ nm}$  avec  $0,15 \text{ nm}$  pour la projection d'un résidu sur l'axe de l'hélice, l'aire par motif pour une hélice  $\alpha$  couchée vaudrait  $0,26 \text{ nm}^2$ .

Pour une conformation  $\beta$ , on aurait encore  $0,17 \text{ nm}^2$ , si les chaînes sont orientées perpendiculairement à la surface et  $0,4$  à  $0,5 \text{ nm}^2$  si elles sont couchées sur la surface. On conçoit que l'intensité des interactions par les groupes azotés entre polyacide aminé (PAA) et mercure dépendent de la nature du PAA et du pH. Comme avec la polyalanine (PAla) [17], la comparaison d'aires théoriques et expérimentales permet de conclure que la polylysine adsorbée n'adopte aucune des deux conformations ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) étant donné qu'il n'est pas raisonnable d'admettre que la couche adsorbée est formée de trois ou quatre monocouches compactes en conformation  $\alpha$  ou  $\beta$ . Il reste donc d'envisager celle de trains et de boucles. La dimension des boucles et le rapport du nombre de monomères dans les boucles et dans les trains pourrait donc dépendre aussi bien des interactions en solution que des interactions entre les groupes azotés et le mercure.

## II-2 -L'adsorption des ions phosphate et nitrate

### II-2-1-Adsorption des ions $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ en absence et en présence de polylysine

#### a) En absence de polylysine

L'étude de l'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode effectuée par COHEN [17] montre que l'excès superficiel de concentration augmente jusqu'à une concentration critique  $0,1\text{M}$ . Au delà de cette concentration, on observe un fort effet d'oxyanion figure (1). Nous avons repris cette étude pour trois concentrations ( $0,01\text{M}$ ,  $0,1\text{M}$  et  $0,3\text{M}$ ). Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de COHEN. L'étude de l'adsorption des oxyanions sur le mercure a mis en évidence un comportement particulier différent de celui observé notamment avec les halogénures. Cette particularité est appelée "effet d'oxyanion" et elle a été observée en étudiant en particulier des solutions de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  [18-23],  $\text{MnSO}_4$  [24],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [25]. Cet effet peut se définir par la décroissance de l'adsorption à partir d'une concentration critique spécifique de l'oxyanion. Il n'a fait l'objet que d'interprétations qualitatives, il a été attribué à l'existence d'une couche d'eau à la surface du mercure [18] ou à la présence d'associations ioniques à l'interface [23]. Dans une étude récente



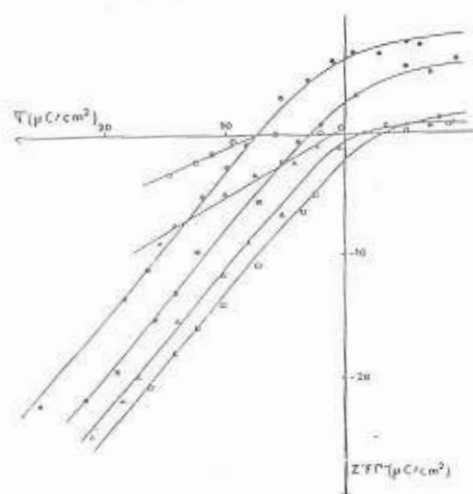


Figure 1 : Variation de l'excès superficiel de concentration des ions  $H_2PO_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions à concentration variable de  $NaH_2PO_4$ . D'après [17].  
 (O) : 0,003 ; (Δ) : 0,01 ; (◻) : 0,03 ;  
 (◊) : 0,1 ; (◼) : 0,3 et (○) : 1M.

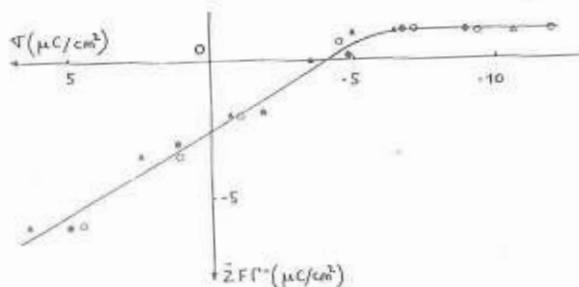


Figure 2 : Variations de l'excès superficiel de concentration des ions  $H_2PO_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions à concentration variable de  $NaH_2PO_4$  en présence de Plys.  
 (O) : 0,01 ; (◻) : 0,1 ; (Δ) : 0,3 M.

de cet effet, l'intervention d'interactions ion-solvant et ion-ion a été suggérée. L'hypothèse de formation de paires d'ions et l'orientation de l'eau dans la couche diffuse a été avancée [26].

### b) En présence de Polylysine ( $3 \cdot 10^{-5} M$ )

La figure (2) représente les résultats en fonction de la charge de l'électrode  $\sigma$  pour trois valeurs de  $cs$ . on voit que, pour  $cs$  compris entre 0,01 et 0,3M au moins, on n'obtient qu'une seule courbe. Cette courbe ne tend vers la première bissectrice que pour les charges les plus élevées. En comparant avec la figure (1), on voit que cette courbe tend vers celle obtenue pour  $cs = 0.03M$  aux charges élevées et vers celle obtenue pour  $cs = 0,1M$  vers les charges faibles ou négatives, en absence de Plys. Ainsi, la PLYS aurait les mêmes effets que la PALA aux charges élevées sur l'adsorption de  $H_2PO_4^-$  en supprimant l'effet d'oxyanion, ceci peut être attribué à l'influence, des macromolécules dissoutes, sur la structure de l'eau, comme semble le faire un polymère très hydratant tel que le polyoxyéthylène [17].

Si l'on ajoute NaCl 0,5M, on n'observe aucune variation de la tension interfaciale avec la concentration en phosphate et donc pas d'adsorption de cet ion. On pouvait s'y attendre au vu des résultats précédents puisque la densité de charge des ions adsorbés  $F\Gamma^-$  ne dépassait pas la valeur de  $\sigma$ .

## II-2-2- Adsorption des ions $HPO_4^{2-}$ en absence et en présence de polylysine

### a) En absence de polylysine

Du côté des charges positives, ces courbes (figure 3) obéissent à peu près à la théorie de GOUY et CHAPMAN [3] pour des concentrations comprises entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-2}$  M. Pour les concentrations supérieures, on note une diminution de l'adsorption caractéristique de l'effet d'oxyanion, qui est pratiquement indépendant de la charge de l'électrode. Aux charges négatives, l'évolution des courbes est aussi caractéristique de

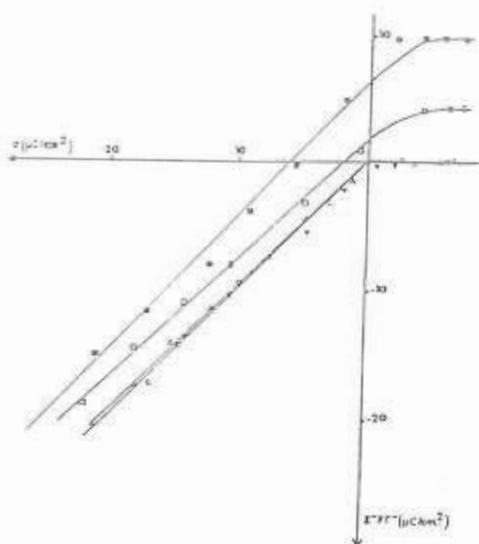


Figure 3 : Variation de l'excès superficiel de concentration des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions à concentration variable de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .  
 (  $\nabla$  ) : 0,003 ; ( O ) : 0,01 ; (  $\Delta$  ) : 0,03 ; (  $\square$  ) : 0,1 et (  $\square$  ) : 0,3 M.

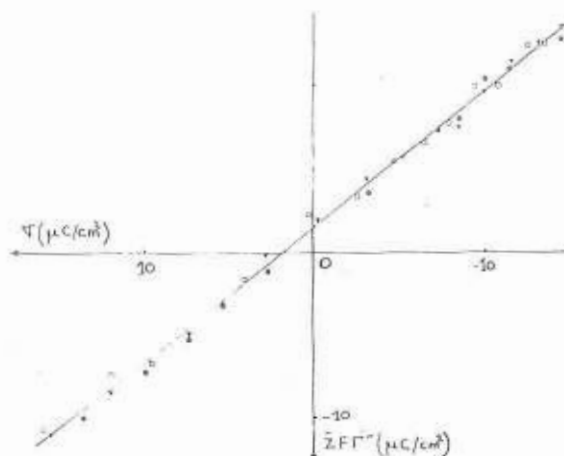


Figure 4 : Variations de l'excès superficiel de concentration des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions à concentration variable de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en présence de Plys.  
 ( O ) : 0,01 ; (  $\square$  ) : 0,1 ; (  $\Delta$  ) : 0,3M.

l'effet d'oxyanion. On note que l'adsorption des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  est inférieure à celles des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dans le domaine de charge étudié. Ce résultat est en accord avec celui de Barradas et al [27], qui ont montré que l'adsorption spécifique des phosphates sur le mercure chargé positivement variait suivant la séquence :  $\text{PO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ . De même CHEN et al [28] ont montré que l'adsorption des ions phosphate sur l'alumine et la kaolinite passe par un maximum pour une valeur du pH égale à 4.

**b) En présence de Polylysine ( $3 \cdot 10^{-5}$  M )**

La figure (4) représente les résultats obtenus pour trois valeurs de  $c_s$  0,01, 0,1 et 0,3M. On trouve ici un comportement tout à fait particulier. Comme dans le cas reporté précédemment, on trouve bien que l'adsorption ne dépend pas de  $c_s$  mais cette fois, la courbe moyenne est une droite dans tout le domaine de charge exploré.

Du côté des charges positives, la courbe moyenne correspond approximativement à celle obtenue à  $c_s = 0,1\text{M}$  en absence de PAA, c'est à dire une valeur supérieure à la concentration critique caractérisant l'apparition de l'effet d'oxyanion. Ainsi, la PLYs augmente l'effet d'oxyanion aux plus faibles valeurs de  $c_s$  jusqu'à 0,1M mais le

diminue pour des valeurs supérieures. On retrouve que l'adsorption anionique ne dépend plus de la concentration du sel. Du côté des charges négatives, l'apparition d'une variation linéaire de  $F\Gamma$  avec  $\sigma$  a déjà été observée pour les solutions  $\text{PAla} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  [17] mais avec une pente plus faible et avec une cassure proche de  $\sigma=0$ . Avec les solutions de  $\text{PLys} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  l'excès négatif aux plus faibles valeurs de  $\sigma$  est à peu près égal à  $\sigma$  en valeur absolue: la neutralisation de l'interface est assurée uniquement par l'expulsion d'anions plutôt que par l'attraction des cations. La présence de  $\text{PLys}$  entraîne une forte augmentation de l'effet d'oxyanion du côté des charges négatives.

La figure (5) représente les courbes isopotentielles obtenues après addition de  $\text{NaCl}$  0,5M. On observe une adsorption entre -0,6 et -0,9V correspondant à  $\sigma$  variant de -5 à -9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . La pente des droites étant nulle en dehors de cet intervalle, on peut en conclure que l'adsorption anionique en présence de  $\text{NaCl}$  0,5M et aux charges positives est nulle. L'existence d'une faible adsorption pour des charges négatives dans un petit intervalle de charge est difficile à interpréter. Elle a été vérifiée par trois expériences, mais l'effet d'un artefact ne peut être exclu.

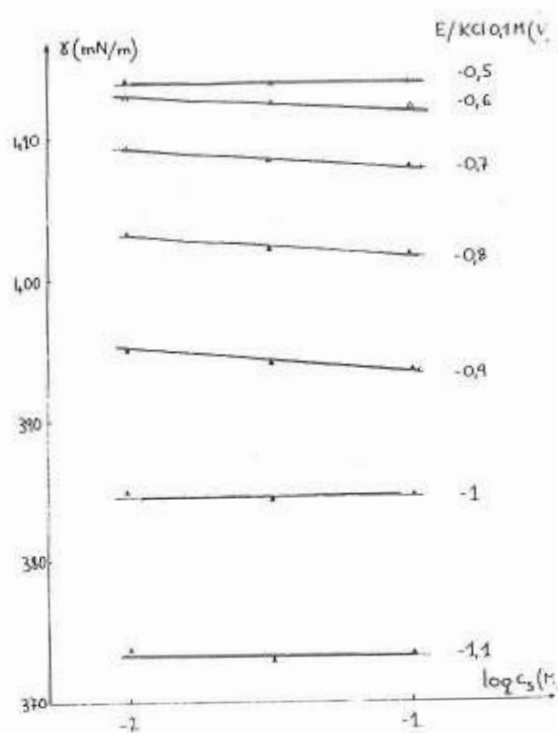


Figure 5 : Courbes isopotentielles pour des solutions de  $\text{NaCl}$  0,5M+  $\text{PLys}$ .  $10^{-5}$  M à concentration variable de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

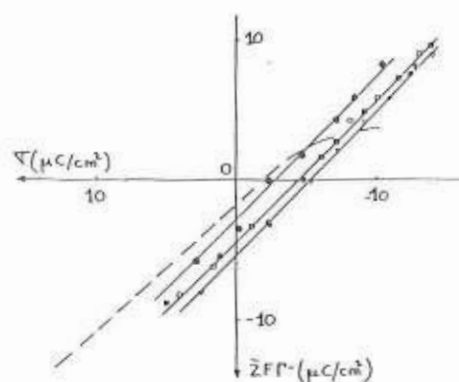


Figure 6 : Variations de l'excès superficiel de concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions à concentration variable de  $\text{KNO}_3$  en présence de  $\text{PLys}$ . ( $\nabla$ ) : 0,01 ; ( $\square$ ) : 0,1 ; ( $\square$ ) : 0,3 et (O) : 1M.



### II-2-3- Adsorption des ions nitrate en présence et en absence de polylysine

#### a) En absence de polylysine

L'étude de  $\text{KNO}_3$  en solution aqueuse a été déjà effectuée par VERDIER et al [29], VANEL [30] et COHEN [17]. Les résultats de ces études montrent que l'effet d'oxyanion n'est apparent aux charges positives que pour  $cs > 1\text{M}$  et aux dessous de  $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$  environ. Cependant, on voit que  $\Gamma$  devient de plus en plus négatif quand  $cs$  augmente à partir de  $0,1\text{M}$  et que les charges sont négatives. L'effet d'oxyanion est donc important pour les charges négatives.

#### b) En présence de Polylysine ( $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ )

La figure (6) représente les résultats obtenus avec  $cs$  compris entre  $10^{-2}$  et  $1\text{M}$  pour les charges inférieures à  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . En effet, pour des charges supérieures, les mesures de tension interfaciale à concentration de PLys variable indiquant une croissance de l'adsorption de PLys au delà du palier observé pour les charges inférieures.

La courbe en pointillé rappelle les résultats obtenus en absence de PLys pour  $cs$   $0,1$  et  $0,3\text{M}$ . On voit que l'addition de Plys donne lieu à une augmentation de  $\Gamma$  de l'ordre de  $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour les valeurs positives et faiblement négatives de  $\sigma$  et pour  $cs$  inférieure à  $1\text{M}$  et l'effet d'oxyanion subsiste à  $0,3\text{M}$ .

Du côté négatif, on observe un comportement linéaire (une parallèle à la première bissectrice) prolongeant celui apparaissant du côté positif. Pour des charges suffisamment négatives, ceci correspond à une diminution de  $\Gamma$  par rapport à la solution sans PLys.

On vérifie qu'il n'existe pas d'adsorption décelable des ions  $\text{NO}_3^-$  en présence de  $\text{NaCl}$   $0,5\text{M}$  l'augmentation de  $\Gamma$  du côté des charges positives correspond donc à une modification de la couche diffuse.

### Conclusion

Les principaux résultats de cette étude sont :

- La présence des ions phosphate et nitrate, a une faible influence sur l'excès maximal d'adsorption de la polylysine.

- L'adsorption des ions phosphate varie selon la séquence :  $\text{HPO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$  et la présence d'un effet d'oxyanion a été observé

- En présence de polylysine, l'adsorption de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  ne dépend pas de la concentration de ces anions. L'effet d'oxyanion est atténué et même supprimé aux charges élevées de l'électrode.

- L'addition de  $\text{NaCl}$   $0,5\text{M}$ , montre que l'adsorption des oxyanions étudiés est nulle.

- Aucune stimulation de l'adsorption ionique due à la présence de polymère adsorbé, semblable à celle observée avec polyalanine +  $\text{SeO}_3^{2-}$ , n'a été obtenue.

Il est à noter que même si les résultats ne permettent pas de mettre en évidence des corrélations et des tendances de comportements plus nettes, montrent la complexité des solutions de polylysine et d'oxyanions et la grande variabilité de leurs comportements.

La poursuite de cette étude, dans l'espoir d'une éventuelle utilisation pour les traitements d'eaux phosphorées et nitrées à l'aide des suspensions des particules minérales recouvertes de polypeptides adsorbés, nécessite d'étendre l'étude à d'autres polypeptides.

### Remerciements

Nous remercions D. Schuhmann et P. Vanel pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec eux

### REFERENCES

- 1- R. Cohen, D. Schuhmann, F. Sinan et P. Vanel *Marine Chem.*, **40**, 249 (1992).
- 2- B. Castelas et M. Rumeau, *L'eau, L'industrie et les Nuisances* **9**, 49 (1984).
- 3- D.M. Mohilner, *Electroanalytical chemistry* » vol. I, A.J. BARD Ed. (1966).
- 4- E.T. Verdier, R. Grand et P.J. Vanel *Chim. Phys.*, **66**, 376 (1969).
- 5- P. Corbusier et L. Gierst, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 254 (1956).
- 6- R.G. Barradas et F.M. Kimmer, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 109 (1967).
- 7- G.S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 63 (1951).
- 8- M.A.V. Devanathan et P. Peries, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1236 (1954).
- 9- R.A. Robinson et R.H. Stokes, " *Electrolyte Solution* " Butterworths, London (1955).
- 10- R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants* " Butterworths, London (1959).
- 11- W.H. Badwin, R.J. Raridonet et K.A. Kraus *J. Phys. Chem.*, **73**, 3417 (1969).
- 12- F.E. Bailey et R.W. Callard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 56 (1959).
- 13- O. Pavlovich et I.R. Miller, *J. Polymer Sci.*, **34**, 181 (1971).
- 14- W.D. Corry et G.F.E. Seaman, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 136 (1978).
- 15- J.V. Garcia, P. Carmona et A. Hidalgo, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 479 (1981).
- 16- M.G. Chen et R.C. Lorerd, *J. Anal. Chem. Sci.*, **96**, 4750 (1974).
- 17- R. Cohen, Thèse, U.S.T.L. Montpellier (1990).
- 18- B.B. Damaskin, A.N. Frumkin, V.F. Ivanov, N.I. Melekhova et V.F. Honina, *Elektrochim.*, **4**, 1336 (1968).
- 19- B.B. Damaskin, V.F. Ivanov, N.I. Melekhova et L.F. Maiorova, *Elektrochim.*, **4**, 1342 (1968).
- 20- R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 145 (1973).
- 21- J.A. Harrison, J.E.B. Randles et D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 197 (1970).
- 22- R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 277 (1973).
- 23- C. Cachet, I. Epelboin, J.C. Lestrade et K.C. Narasimham, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, **5**, 1452 (1989).
- 24- P. Vanel, Résultats non publiés.
- 25- F. Sinan, Thèse, U.S.T.L. Montpellier (1987).
- 26- R. Cohen, D. Schuhmann, F. Sinan et P. Vanel, *Marine Chem.*, **40**, 249 (1992).

- 27- R.G. Barradas et G.J. Donaldson, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 239 (1973).  
28- Y.R. Chen, J.N. Butler et W. Stumm, *J. Colloid interface sci.*, **43**, 421 (1973).  
29- E. Verdier et P. Vanel, *J.Chim.Phys.*, **70**, 999 (1973).  
30- P. Vanel, Thèse, U.S.T.L. Montpellier (1975).