

## EFFET DU POLYACIDE ASPARTIQUE 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,  
Institut national de Recherche scientifique et technique, BP 95,2050 Hammam-Lif, Tunisie*

(Soumis en février 1995, accepté en mai 1995)

**Résumé :** L'adsorption, des ions phosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) et nitrate en présence de polyacide aspartique, a été étudiée à l'interface mercure-solution par la mesure de la tension superficielle en fonction du potentiel. L'effet d'oxyanion est supprimé en présence du polyacide aspartique pour les trois oxyanions étudiés. Une interaction spécifique entre ce polypeptide et les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est mise en évidence.

**Abstract :** Ion phosphate adsorption ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) and nitrate in the presence of polyaspartic acid was studied at the mercury -solution interface by measuring the interfacial tension depending of the potentiel. Oxyanion effect is eliminated in the presence of polyaspartic acid for the three oxyanions under study. A specific interaction between polypeptide and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  is obvious.

### INTRODUCTION

L'étude du comportement des protéines et d'autres biopolymères aux interfaces présente un grand intérêt pour la compréhension des processus naturels et de certains procédés industriels : les membranes des cellules biologiques [1], l'industrie des stabilisants, des émulsions, des produits cosmétiques, l'emploi des systèmes colloïdaux [2] lors de la purification des eaux [3] etc...

D'autre part, l'accumulation de ces produits est à éviter aux interfaces, par exemple lors du colmatage des membranes des unités de dessalement des eaux[4]. Les propriétés physico-chimiques des protéines ont été étudiées par différentes techniques [5], [6], fluorescence [7], dichroïsme circulaire [8], méthodes électrochimiques [9], électrophorèse [10], ellipsométrie [11] et méthodes thermodynamiques (mesure de tension superficielle et d'angle de contact [12] et calorimétrie [9]).

Les travaux de l'équipe Schuhmann et coll.[13] relatifs à l'étude de l'adsorption à l'interface mercure/ solution des ions sélénite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) en présence de polyalanine (PAla DL), montrent une interaction entre les ions et ce polypeptide spécifique des deux partenaires : l'augmentation de l'adsorption anionique en présence de PAla ne se produit

plus si l'on change l'oxyanion ou le polypeptide. Ceci a été corrélé à la même distance entre les deux sites identiques voisins dans une molécule de PAla en structure  $\beta$  (0,3 nm) et deux atomes d'oxygène dans l'anion sélénite. D'autres travaux suggèrent la fixation des ions nitrate et sulfate [14] sur la matière organique. L'étude de la fixation par les polypeptides d'autres oxyanions, jouant le rôle de polluants tels que les nitrates et les phosphates pourraient intéresser les spécialistes des traitements des eaux.

Dans cet article, on étudie l'adsorption du polyacide aspartique (PAsp) en présence des ions nitrates et phosphates. La première partie sera consacré à la technique expérimentale, la détermination de la charge superficielle et des excès superficiel de concentration. Dans la seconde partie, nous présentons et discutons les résultats relatifs d'une part à l'adsorption du polyacide aspartique 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 tension interfaciale mercure-solution  $\gamma$  en fonction du potentiel appliqué à l'électrode E et de  $c$  et  $c_s$  concentrations de polymère et de sel. La détermination expérimentale de  $\gamma$  en fonction de ces grandeurs permet d'accéder aux valeurs de la densité de charge de l'électrode  $\sigma$  et des excès superficiels de concentration.

La tension interfaciale a été mesurée suivant la méthode du temps de goutte mise au point par VERDIER et VANEL[15]. Ce procédé est basé sur l'emploi de la formule, établie à partir de travaux antérieurs [16,17,18].

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

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 de 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-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  $KNO_3$  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". Le polyacide aspartique utilisée est un produit SIGMA, de masse moléculaire ( $M_w=6800\pm 1400$ ) et de degré de polymérisation ( $DP=59\pm 10$ ), selon le lot de fabrication.

### I-3- Détermination des excès superficiels

L'excès superficiel  $\Gamma$  du polymère est donné par la formule de Gibbs

$$\Gamma = -(\partial\gamma / RT \partial \ln a)_E \quad a \text{ étant l'activité du polymère.}$$

Les courbes d'excès superficiel de concentration des ions ont été déterminées en différenciant graphiquement les courbes isopotentielles,  $\gamma = f(\log a)$  tracées à  $E_+$  ou à  $E_-$  constants:

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

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 au sein de la solution.  $E_+$  est le potentiel de l'électrode de mercure par rapport à une électrode réversible aux cations et  $E_-$  par rapport à une électrode réversible aux anions.

$\mu_s$  représente le potentiel chimique du sel étudié. Les valeurs utilisées des coefficients d'activité ont été celles données dans la littérature [19, 20].

L'analyse des résultats obtenus avec les sels en présence de polyacide aspartique a été faite en supposant que ce polypeptide à cette concentration ne modifie pas l'activité  $a_s$  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 [21, 22], concentration qui n'a jamais été atteinte dans notre travail (<4%). Dans ces conditions:

$$\Gamma^- = -(\partial\gamma / RT \partial \ln a_s)_{E, T, P}$$

D'autre part, on a :

$$\sigma = -(\partial\gamma / \partial E)$$

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### II-1- Introduction : l'effet d'oxyanion

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. Nous appelons cette particularité "effet d'oxyanion"; elle a été observée en étudiant en particulier des solutions de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  [24-29],  $\text{MnSO}_4$  [30],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [30]. On a constaté avec ces solutions dans le domaine de charges superficielles où s'adsorbent les anions, que la tension interfaciale  $\gamma$  diminue moins vite avec  $\log(c_s)$ , au delà d'une certaine concentration, puis finit même par réaugmenter ce qui traduit une décroissance de l'excès relatif quand la concentration augmente cet excès devenant même négatif.

Cet effet d'oxyanion n'avait fait l'objet que d'interprétations qualitatives, il avait été attribué à l'existence d'une couche d'eau liée à la surface du mercure [23] ou à la présence d'associations ioniques à l'interface [28].

## II- 2- Adsorption de polyacide aspartique

L'adsorption du polyacide aspartique a été étudiée en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{KNO}_3$  0,1M. On a supposé que le coefficient d'activité de PAsp restait constant dans le domaine exploré de concentration. Dans ces conditions, lorsque la représentation de  $\gamma$  en fonction de  $\log c$  donne des droites, c'est que l'adsorption a atteint sa valeur maximale  $\Gamma_m$  dans ce domaine.

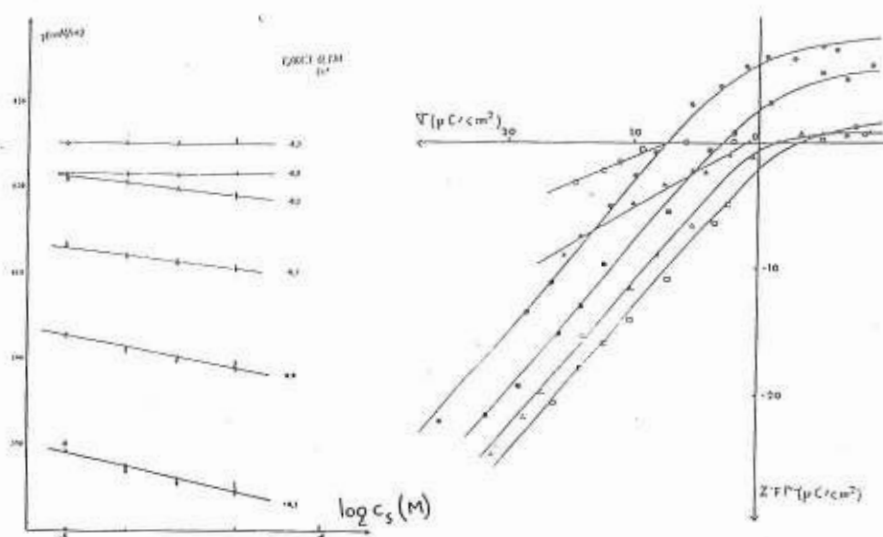


Figure 1 : courbes isopotentielles du Polyacide Aspartique en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,01M.

Figure 2 : Variations de la densité de charge adsorbée des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions  $c_s$ (M) en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . D'après [31] :  
(O) : 0,003 ; ( $\Delta$ ) : 0,01 ; ( $\nabla$ ) : 0,03 ; ( $\square$ ) : 0,1 ; ( $\square$ ) : 0,3 et (O) : 1M.

La figure (1) montre que l'adsorption est constante entre -0,2 et +0,1 V. La valeur de  $\Gamma_m$  déduite de la pente des droites parallèles des courbes isopotentielles est 0,5  $\mu\text{mole}$  ce qui correspond à une aire A de 3,3  $\text{nm}^2$  et à une aire par motif égale à environ 0,055  $\text{nm}^2$ . C'est le même ordre de grandeur que la valeur moyenne trouvée avec polyalanine (PAla) (0,035 $\text{nm}^2$ ) [12]. La comparaison d'aires théoriques (déterminées à l'aide du logiciel de modélisation moléculaire HYPERCHEM), et de l'aire expérimentale permet de conclure que le PAsp adsorbé n'adopte aucune des deux conformations ( $\alpha, \beta$ ) 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 à envisager la conformation en trains et boucles

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". Le polyacide aspartique utilisée est un produit SIGMA, de masse moléculaire ( $M_w=6800\pm 1400$ ) et de degré de polymérisation ( $DP=59\pm 10$ ), selon le lot de fabrication.

### I-3- Détermination des excès superficiels

L'excès superficiel  $\Gamma$  du polymère est donné par la formule de Gibbs

$$\Gamma = -(\partial\gamma / RT \partial \ln a)_{E, T, P} \quad a \text{ étant l'activité du polymère.}$$

Les courbes d'excès superficiel de concentration des ions ont été déterminées en différenciant graphiquement les courbes isotentielles,  $\gamma = f(\log a)$  tracées à  $E_+$  ou à  $E_-$  constants:

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

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 au sein de la solution.  $E_+$  est le potentiel de l'électrode de mercure par rapport à une électrode réversible aux cations et  $E_-$  par rapport à une électrode réversible aux anions.

$\mu_s$  représente le potentiel chimique du sel étudié. Les valeurs utilisées des coefficients d'activité ont été celles données dans la littérature [19, 20].

L'analyse des résultats obtenus avec les sels en présence de polyacide aspartique a été faite en supposant que ce polypeptide à cette concentration ne modifie pas l'activité  $a_s$  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 [21,22], concentration qui n'a jamais été atteinte dans notre travail (<4%). Dans ces conditions:

$$\Gamma^- = -(\partial\gamma / RT \partial \ln a_s)_{E, T, P}$$

D'autre part, on a :

$$\sigma = -(\partial\gamma / \partial E)$$

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### II-1- Introduction : l'effet d'oxyanion

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. Nous appelons cette particularité "effet d'oxyanion"; elle a été observée en étudiant en particulier des solutions de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  [24-29],  $\text{MnSO}_4$  [30],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [30]. On a constaté avec ces solutions dans le domaine de charges superficelles où s'adsorbent les anions, que la tension interfaciale  $\gamma$  diminue moins vite avec  $\log(c_s)$ , au delà d'une certaine concentration, puis finit même par réaugmenter ce qui traduit une décroissance de l'excès relatif quand la concentration augmente cet excès devenant même négatif.

Cet effet d'oxyanion n'avait fait l'objet que d'interprétations qualitatives, il avait été attribué à l'existence d'une couche d'eau liée à la surface du mercure [23] ou à la présence d'associations ioniques à l'interface [28].

## II- 2- Adsorption de polyacide aspartique

L'adsorption du polyacide aspartique a été étudiée en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{KNO}_3$  0,1M. On a supposé que le coefficient d'activité de PAsp restait constant dans le domaine exploré de concentration. Dans ces conditions, lorsque la représentation de  $\gamma$  en fonction de  $\log c$  donne des droites, c'est que l'adsorption a atteint sa valeur maximale  $\Gamma_m$  dans ce domaine.

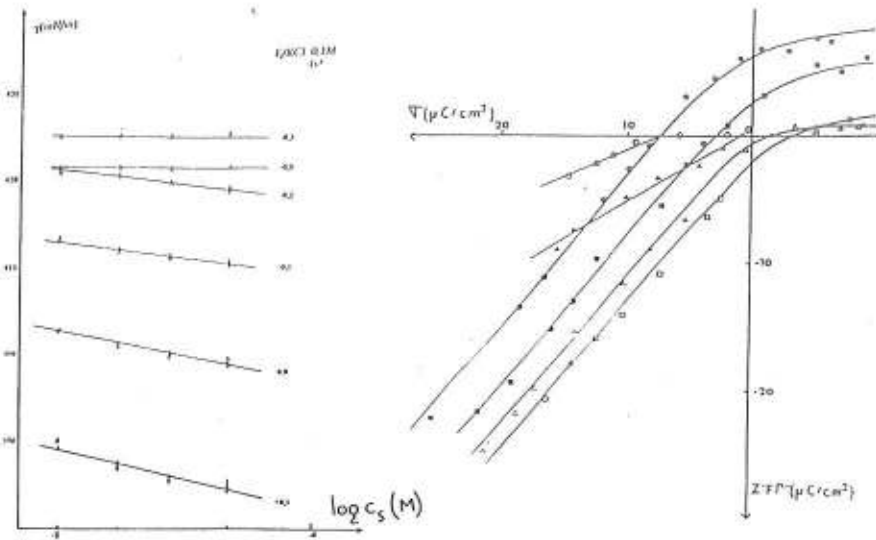


Figure 1 : courbes isopotentielles du Polyacide Aspartique en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,01M.

Figure 2 : Variations de la densité de charge adsorbée des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions  $c_s$ (M) en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . D'après [31] :  
(O) : 0,003 ; ( $\Delta$ ) : 0,01 ; ( $\nabla$ ) : 0,03 ; ( $\square$ ) : 0,1 ; ( $\circ$ ) : 0,3 et (O) : 1M.

La figure (1) montre que l'adsorption est constante entre -0,2 et +0,1 V. La valeur de  $\Gamma_m$  déduite de la pente des droites parallèles des courbes isopotentielles est  $0,5 \mu\text{mole}$  ce qui correspond à une aire A de  $3,3 \text{ nm}^2$  et à une aire par motif égale à environ  $0,055 \text{ nm}^2$ . C'est le même ordre de grandeur que la valeur moyenne trouvée avec polyalanine (PAla) ( $0,035 \text{ nm}^2$ ) [12]. La comparaison d'aires théoriques (déterminées à l'aide du logiciel de modélisation moléculaire HYPERCHEM), et de l'aire expérimentale permet de conclure que le PAsp adsorbé n'adopte aucune des deux conformations ( $\alpha, \beta$ ) 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 à envisager la conformation en trains et boucles

**II-3-Adsorption des ions  $H_2PO_4^-$  en présence de polyacide aspartique (PAsp 5100,  $2.10^{-6}M$ )**

La figure (2) représente les excès superficiels obtenues par R.Cohen [31] en étudiant l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$ . Cette étude montre qu'au delà d'une concentration critique 0,1M, on observe un effet d'oxyanion (décroissance de l'adsorption à partir d'une concentration spécifique de l'oxyanion). L'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$  en présence de PAsp sont représentés sur la figure (3). On observe que l'adsorption ionique est indépendante de la concentration en  $NaH_2PO_4$  et se situe pour une valeur de la charge  $\sigma > -4 \mu C/cm^2$ , sur une parallèle à la première bissectrice proche de la courbe obtenue à 0,1M sans polyacide aminé. Du côté négatif où PAsp n'est pas adsorbé, on trouve une faible valeur négative comme prévu par le modèle de Gouy et Chapman.

Les courbes isopotentielles, obtenues après addition de NaCl 0,5 M (figure4) permettent de déduire que dans le domaine de charge où PAsp est adsorbé, il existe une adsorption constante et indépendante de la charge telle que la densité superficielle de charge  $F \Gamma = 2,5 \mu C/cm^2$ , correspond au décalage par rapport à la première bissectrice observé sur la figure (3).

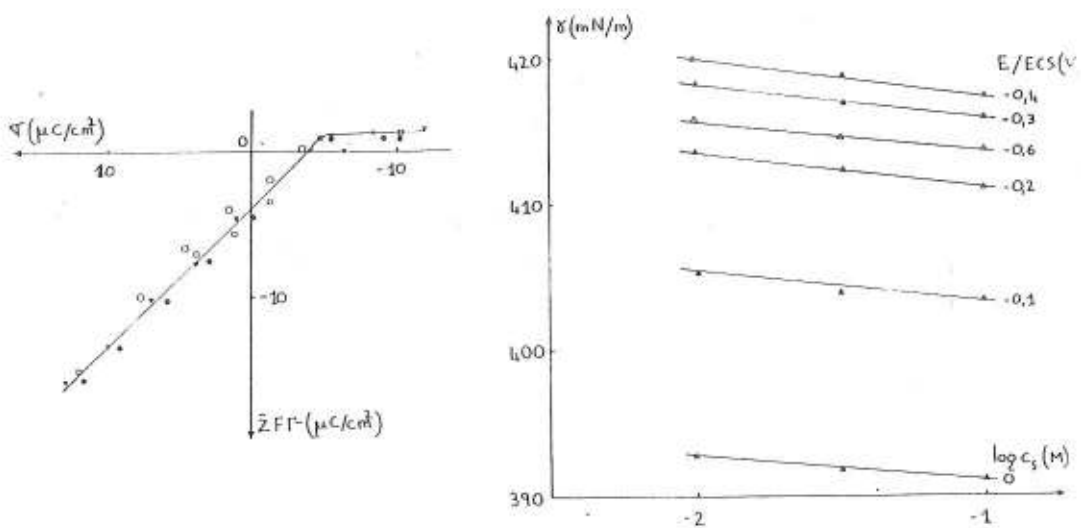


Figure 3 : Variations de la densité de charge adsorbée des ions  $H_2PO_4^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions  $c_s$  (M)  $NaH_2PO_4$  en présence de PAsp : (O) : 0,01 ; (O) : 0,03 ; (V) : 0,1 ; (□) : 0,3M.

Figure 4 : Courbes isopotentielles pour des solutions de NaCl 0,5M + PAsp  $10^{-5} M$  concentration  $c_s$  variable de  $NaH_2PO_4$

**II-4- Adsorption des ions  $HPO_4^{2-}$  en présence de polyacide aspartique ( PAsp 5100,  $10^{-5}M$  ).**

Les résultats d'adsorption pour des valeurs de  $c_s$  en  $Na_2HPO_4$  de  $3.10^{-3}$  à  $3.10^{-1} M$  sont représentés sur la figure (5). On note que la quantité de  $HPO_4^{2-}$  adsorbé en présence de PAsp ne dépend pas de  $c_s$  quelle que soit la charge  $\sigma$ . La courbe moyenne correspond bien à

celle prévue par le modèle de Gouy et Chapman, y compris pour les charges négatives à la valeur près de la hauteur du palier. Ainsi, PAsp supprime l'effet d'oxyanion, observé en absence de polypeptide (figure (6) d'après [31]).

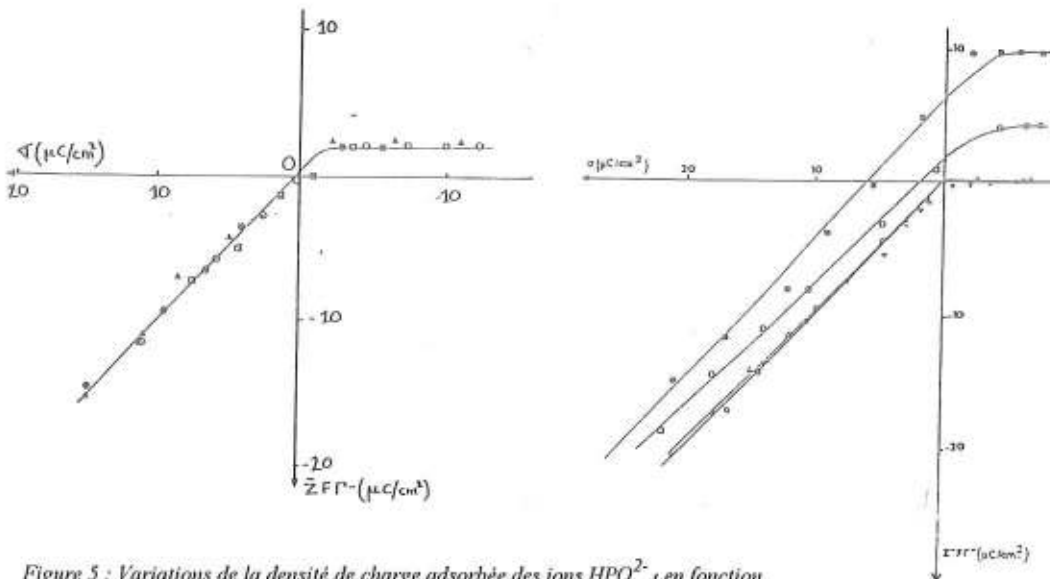


Figure 5 : Variations de la densité de charge adsorbée des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solution  $c_s(\text{M})$  ou  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en présence de PAsp

(O) : 0,003 ; (O) 0,01 ; ( $\square$ ) : 0,1 ; ( $\Delta$ ) : 0,3M.

Figure 6 : Variation de la densité de charge adsorbée des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en fonction de densité de la charge de l'électrode à partir de solutions  $c_s$  en  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   
(V) : 0,003 ; (O) : 0,01 ; ( $\Delta$ ) : 0,03 ; ( $\square$ ) : 0,1 et ( $\square$ ) : 0,3M.

Après addition de NaCl 0,5M, on ne décèle aucune variation de la tension interfaciale  $\gamma$ . L'adsorption des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  est donc négligeable dans ces conditions. Aucune liaison ne se produit donc entre ces ions et PAsp adsorbé.

## II-5 - Adsorption des ions $\text{NO}_3^-$ en présence de polyacide aspartique (Pasp8200, $10^{-5}$ M)

Sur la figure (7), on rappelle les résultats obtenues par Verdier et Vanel [32,33] et Cohen [31] qui ont étudié des solutions aqueuses de  $\text{KNO}_3$ . Ces études montrent que l'effet d'oxyanion n'est apparent que pour  $c_s > 1\text{M}$  et des valeurs de  $\sigma$  inférieures à  $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$  environ.

La figure (8) montre qu'en présence de PAsp on n'obtient qu'une courbe pour  $c_s$  entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  M analogue à celle trouvée quand le modèle de Gouy et Chapman s'applique. L'effet d'oxyanion aux charges négatives est également supprimé. Du côté positif, PAsp diminue légèrement l'adsorption. On n'observe aucune adsorption des ions  $\text{NO}_3^-$  à partir de solutions contenant aussi NaCl 0,5M et PAsp et donc aucune liaison entre ces oxyanions et ce polypeptide.



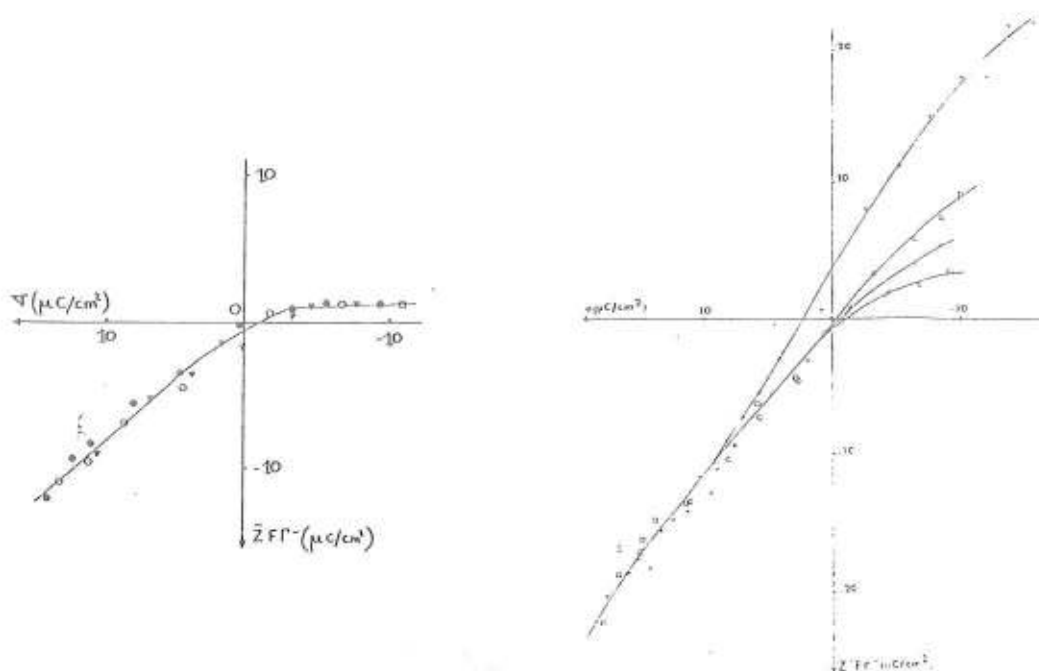


Figure 8 : Variations de l'excès superficiel de concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la charge de l'électrode à partir de solutions cs(M) ou  $\text{KNO}_3$  en présence de Pasp: (V) : 0,01 ; (O) : 0,1 ; (□) : 0,3M.

Figure 7 : Variation en fonction de la charge de l'électrode, de la densité de charge adsorbée des ions  $\text{NO}_3^-$  pour des solutions cs en  $\text{KNO}_3$  : (O) : 0,1M ; (A) : 0,3 ; (□) : 1,0M et (V) : 2,0M

La comparaison des résultats obtenus avec les trois oxyanions étudiés ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) permet de déduire que la présence du PAsp supprime l'effet d'oxyanion. Ceci peut être attribué à l'influence de ce polypeptide sur la structure de l'eau, comme semble le faire un polymère très hydratable tel que le polyoxyéthylène [34]. Dans une étude récente sur l'effet d'oxyanion Schuhmann et al[13] ont suggéré l'intervention d'interaction ion-solvant. Les oxyanions étant très hydratés entraîneraient une pénurie d'eau non liée dans la couche diffuse. Cette pénurie faciliterait la formation de paires d'ions mettant en commun leurs atmosphères d'hydratation. Les perturbations à la structure de la couche diffuse dues à l'hydratation seraient alors supprimées. D'autre part, l'augmentation de l'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (par rapport à la valeur sans polypeptide aux faibles concentrations où l'hydratation n'aurait qu'une influence négligeable) semble pouvoir être attribuée à la liaison de ces ions sur les trains de PAsp adsorbé, comme dans le cas de PAla et sélénite [13]; étant donné la faible proportion de liaison par rapport au nombre de monomères d'acides aminés adsorbés

Le second résultat est obtenu grâce à l'étude avec addition de NaCl. L'adsorption de l'oxyanion est nulle en présence de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{KNO}_3$ . Les effets de PAsp observés, en absence de NaCl sont donc localisés dans la couche diffuse. Une influence semblable de PAsp se produit dans le cas de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + PAsp mais de plus une augmentation de  $\Gamma^-$  de quelques  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  se produit. On ne comprend pas pourquoi on n'observe pas de stimulations avec les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . On s'attendrait à ce que l'attraction sur les sites azotés, porteurs de charge positives, soit plus forte sur un anion divalent que sur monovalent. Ce résultat semble remettre en cause l'explication de l'interaction spécifique entre sélénite et

PAIa faisant intervenir l'égalité de la distance entre atomes d'oxygènes dans un oxyanion et de la distance entre deux sites azotés voisins de PAIa.

Les PAA étudiés sont des produits DL où les orientations dextrogyres (D) et les orientations lévogyres (L) sont distribuées de façon statistique. Cependant, il ne faut pas négliger le fait que lors de la polymérisation, l'existence en bout de chaîne d'une configuration donnée favorise la jonction d'un nouveau motif de même configuration. Autrement dit, la probabilité  $p$  de cette jonction est supérieure à  $1/2$ . En conséquence, une chaîne est plutôt formée par une distribution statistique de blocs D ou L que d'une distribution de motifs unitaires. L'existence d'hélices  $\alpha$  pour des solutions de polypeptides DL a d'ailleurs été démontrée, chaque partie hélicoïdale semblant formée de blocs approximativement monopolymériques [35, 36]. On peut penser que les trains apparaissent à la jonction entre des séries de nomomères D et L. D'autre part, PAsp affecte différemment l'hydratation des oxyanions. La structure de l'eau au voisinage des trains pourrait bien être différente de celle au voisinage des molécules non fixées ou des boucles de configuration D ou L. La structure de l'eau près des trains pourrait alors favoriser ou empêcher l'hydratation des oxyanions à leur voisinage et donc empêcher ou favoriser respectivement la liaison des ions et des polypeptides.

Cette hypothèse montre l'intérêt qu'il y aurait à recommencer l'étude avec PAsp et  $H_2PO_4^-$  en utilisant des macromolécules L (ou D). Quel que soit le résultat de ces études ultérieures, ceux déjà acquis ont mis en évidence l'existence d'interactions particulières entre polypeptides et ions qui n'avaient pas été décrites auparavant. D'autre part, l'influence de PAsp sur l'effet d'oxyanion et donc sur la couche diffuse peut être relié à l'intervention des boucles et des molécules dissoutes voisines de l'interface. Nos résultats mettent en évidence le rôle de la structure de l'eau sur la répartition ionique près du polypeptide. Ceci pourrait susciter tout un ensemble d'études pouvant aider à la compréhension de certains processus biologiques impliquant des polypeptides ou des protéines.

#### Remerciements

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

#### REFERENCES

- 1) B.A. Hills, *Anticancer Res.*, 5, 287, (1985).
- 2) D.E. Graham et M.C. Philips In << Foams >>, Sci. Intern Symp., Brunel Univ., R.J. Akers, Ed. Acad. Press, London, p237, (1976),
- 3) H.E. Ries et B.L. Meyers, *Science*, 160, 1449 (1968).
- 4) J.M. Tencate, S.A. Leach, J. Arends., In << Workshop on Bacterial Adhesion to Biosurfaces with Special Emphasis on Dental Problems. Perswold. Netherland, Irl Press Oxford (1984).
- 5) B.W. Monissey et R. Stomberg., *J. Colloid Interface Sci.* 46, 152, (1964).
- 6) R.M. Gendreau, R.I. Leininger et R.R. Winters Jakolosem, *Adv. Chem. Sci.*, 371, (1982).
- 7) B.K. Lok., Y.L. Cheng., C.R. Robinson, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 87, (1983).

- 8) M.E Soderquist. et A.G Walton., J. Colloid Interface Sci., 75, 386, (1980).
- 9) W. Norde. et J Lyklema., J. Colloid Interface Sci., 76,266, ( 1978).
- 10) W.Norde. et J Lyklema. , J.Colloid Interface Sci., 76, 277 (1978).
- 11) U.I. Jonsson, B Varson., I Lindstrom.et L Berghem., J. Colloid Interface Sci.,148, (1982).
- 12) A Van der Scheer.et C.A Smolden., J. Colloid Interface Sci., 90,148, (1978).
- 13) R Cohen., D. Schuhmann, F. Sinan et P Vanel., Marine Chem., 40, 249, (1992).
- 14) B Castelas. et M. Rumeau., L'eau,l'industrie et les nuisances 9. 49-52 Octobre (1984).
- 15) E.T. Verdier., R. Grand. et P. Vanel., J. Chim. Phys., 66, 376 (1969).
- 16) P. Corbusier et L. Gierst., Anal. Chim. Acta,15, 254 (1956).
- 17) R. G Barradas. et F.M Kimmerle., J. Electroanal. Chem., 45,109,(1967).
- 18) G.S Smith., Trans. Faraday Soc., 47, 63, (1951).
- 19) R.A Robinson. et R.H Stokes., Electrolyte Solutions, Butterworths, London, (1955).
- 20) R Parsons., Handbook of Electrochemical constants, Butterworths London, (1959).
- 21) W.H Badwin., R.J. Raridonet et K.A Kraus., J. Phys Chem., 73, 3417, (1969).
- 22) F E Bailey., et R.W Callard., J. Appl. PolyTm. Sci.,1, 56, (1959).
- 23) B. B., Damaskin, A. N., Frumkin, V. F., Ivanov. N. I Melekhova, et V. F., Honina, Elektrokhim. 4 ,1336, ( 1968).
- 24) B. B., Damaskin, V.F., Ivanov, N. I. Melekhova, et L. F., Maiorova Ibid,1342 (1968 )
- 25) R., Payne, J. Electroanal. Chem., 41,145, (1973).
- 26) J. A., Harrisson, Randles, J.E.B. et Schiffrin, D. J., Ibid, 25,197, (1970).
- 27) R., Payne, Ibid, 41, 277, (1973).
- 28) C., Cachet, I., Epelboin, J.C. Lestrade, et K. C., Narasimham, Bull. Chim. Soc. Fr.,1452,, (1989).
- 29) P., Vanel, R, sutats non publiés.
- 30) F., Sinan, Thèse.U.S.T.L. Montpellier (1987).
- 31) R., Cohen Thèse, ,U.S.T.L. Montpellier (1990).
- 32) Verdier et P. Vanel ,J. Chim. Phys; 5,999 (1973).
- 33) P. Vanel, Thèse, ,U.S.T.L. Montpellier (1975).
- 34) R., Collen , D., Schuhmann , F.,Sinan , P.. Vanel. J.Electroanal.Chem., 303. 289, (1991).
- 35) G., Spach, C. R. Acad. Sci. Paris, 2-19, 543 ( 1959).
- 36) H., Benoit, L. Frund et G., Spach, << Poly-a-amino acids >>, G. D. Fassman Ed., Marcel Dekker, New York, p. 105.,(1971).