

N° d'ordre: 401

50376  
1986  
215

50376  
1986  
215

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

en vue de l'obtention du titre de

## DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Anne-Marie BERA



## PROCEDES DE STABILISATION DES GELS ET COACERVATS DE POLYELECTROLYTES

Soutenue le 3 octobre 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du jury: MM. P. VAST,	Président et Rapporteur
J. NICOLE	Examineur
G. PALAVIT	Examineur
C. LOUCHEUX	Examineur
J. PHALIPPOU	Examineur
A. GAYOT	Examineur
S. GOSSET	Examineur

**A mes Parents**

**A tous Ceux qui me sont chers**

Je remercie la Société ROQUETTE FRERES qui a supporté ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur M. HUCHETTE, Directeur Scientifique, et lui exprime mon plus profond respect.

Je prie Monsieur P. SICARD, Responsable du Département Recherche et Développement, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir confié cette étude.

Que Monsieur S. GOSSET, Responsable du Département des Etudes Industrielles Non Alimentaires, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je tiens à le remercier pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé.

Monsieur J.C. LUMARET a guidé mes premiers pas dans ce travail. Je le remercie très sincèrement pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Appliquée, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, que dirigent Monsieur le Professeur P. VAST et Monsieur G. PALAVIT.

Je remercie Monsieur le Professeur P. VAST de m'avoir accueillie dans son laboratoire et je tiens à l'assurer de ma gratitude pour la formation scientifique dont il m'a fait bénéficiée. Ses encouragements et sa bienveillante attention m'ont été très précieux.

Monsieur le Professeur NICOLE, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, m'a fait le grand honneur de juger ce mémoire. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur G. PALAVIT, Maître de Conférences, pour m'avoir guidé dans mes travaux et fait profiter de sa compétence. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu accepter de juger ce mémoire. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur PHALIPPOU, Maître de Conférences au Laboratoire des Verres de l'Université du Languedoc, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Je remercie Madame A. GAYOT, Maître Assistante au Laboratoire de Pharmacie Gallénique de Lille II, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je la prie de trouver ici l'expression de mon plus profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur P. THERY (C.R.E.S.M.A.T.) et Monsieur Bouchiquet pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la réalisation de l'automatisation du calorimètre.

Je sais gré à tous les membres du Laboratoire du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Je remercie très sincèrement Madame N. COQUEMAN pour l'aide technique qu'elle m'a procurée. Qu'elle soit assurée de toute mon amitié.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Monsieur le Professeur P. LEGRAND, Monsieur B. SOMBRET, Monsieur B. MOUCHEL, Madame G. LEMAN, et Monsieur P. LAGAND.

Je ne saurais oublier Madame SAINLEGER qui s'est chargée de l'impression de cette thèse. Je l'en remercie.

# SOMMAIRE

# **CHAPITRE I: LES SOLS DE POLYPHOSPHATES - CONTRIBUTION A LEUR ETUDE PAR CALORIMETRIE:**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>p1</b>
<b>A) GENERALITES SUR LES SOLS DE POLYPHOSPHATES. DONNEES STRUCTURALES.</b>	<b>p3</b>
1) Conformation des polyphosphates	p4
2) Associations entre ions	p5
<b>B) DETERMINATION DES CONSTANTES DE COMPLEXATION CONDITIONNELLES A PARTIR DE METHODES CALORIMETRIQUES.</b>	<b>p9</b>
1) Principe de la méthode de mesure.	p9
a) calcul de la constante de complexation.	
b) détermination de constantes de complexation faibles.	
c) proposition d'une méthode originale pour la détermination de constantes de complexation 1/1 faibles.	
2) Méthodes expérimentales.	p17
a) appareillage.	
b) processus utilisé.	
3) Applications.	p20
a) système $Y^{4-} / Ca^{2+}$ .	
b) système $Y^{4-} / Na^+$ .	
c) système $Mg^{2+} / F^-$ .	
d) système $Mg^{2+} / C2O4^{2-}$ .	
4) Informatisation et automatisation.	p24
a) processus de commande des pompes.	
b) processus de commande et d'acquisition des données.	
c) traitement des données.	
<b>Conclusion</b>	<b>p26</b>

<b>C) POUVOIR DE COMPLEXATION DES ESPECES PHOSPHATEES.</b>	<b>p27</b>
1) Généralités	p27
a) polyphosphates cycliques	
b) polyphosphates linéaires	
2) Etude du système calcium / tripolyphosphate en milieu acide	p29
3) Etude du système calcium / trimétaphosphate en milieu acide.	p31
4) Etude du système calcium / sel de Graham.	p31
Conclusion	p34
<b>CHAPITRE II: LA TRANSFORMATION SOLS --&gt; GELS ET COACERVATS.</b>	<b>P37</b>
<b>A) RAPPELS.</b>	<b>p37</b>
1) Généralités.	p37
a) les gels	
b) les coacervats	
2) Modes de préparation.	p39
a) gel de calcium	
b) gel d'aluminium	
c) coacervat de calcium	
<b>B) PROBLEME DE LA CONFIGURATION DANS CES ETATS COLLOIDAUX.</b>	<b>p40</b>
1) Méthodes expérimentales.	p40
2) Analyse thermique.	p41
3) Etude structurale.	p46
4) Les différents types d'eau.	p49
5) Conclusion.	p50

## **CHAPITRE III: PROCEDES DE STABILISATION DES COLLOIDES PHOSPHATES.**

	<b>p53</b>
<b>Introduction</b>	
<b>A) STABILISATION AU NIVEAU DES SOLS.</b>	<b>p54</b>
1) Formation éventuelle d'une liaison P - O - C.	<b>p54</b>
2) Influence d'un ajout de gluconate au niveau de l'hydrolyse des chaînes de polyphosphates.	<b>p57</b>
a) données bibliographiques	
b) résultats expérimentaux	
3) Etude des pouvoirs de complexation par calorimétrie.	<b>p62</b>
a) les gluconates seuls	
*) mise au point bibliographique	
**) résultats expérimentaux.	
***) grandeurs thermodynamiques.	
b) systèmes gluconate - polyphosphates peu condensés	<b>p65</b>
*) système gluconate - trimétaphosphate	
**) système gluconate - tripolyphosphate	
***) discussion	
****) système gluconate - sel de Graham	
<b>Conclusion</b>	
<b>B) INFLUENCE AU NIVEAU DES PROCESSUS DE GELIFICATION :</b>	<b>p72</b>
<b>MODELISATION DES EVOLUTIONS DES SYSTEMES POLYANIONS - GLUCONATE</b>	
<b>- METAL - ION H<sup>+</sup>.</b>	
1) Au niveau des solutions.	<b>p73</b>
a) étude des solutions surnageantes	
b) étude de solutions témoins	<b>p73</b>
c) données bibliographiques	<b>p74</b>
2) Au niveau des solides.	<b>p79</b>
3) Discussion.	<b>p79</b>

<b>C) INFLUENCE SUR LE PROCESSUS DE COACERVATION.</b>	<b>p81</b>
<b>1) Synthèse.</b>	<b>p81</b>
<b>2) Analyse chimique.</b>	<b>p81</b>
<b>3) Etude structurale</b>	<b>p82</b>
<b>a) Etude par spectrométrie R.M.N.</b>	
<b>b) Etude par spectrométrie Infra Rouge.</b>	
<b>c) discussion et modèle proposé</b>	
<b>4) Effet de la température :</b>	<b>p87</b>
<b>a) en cellules scellées</b>	
<b>b) à pression atmosphérique</b>	
 <b>CONCLUSION</b>	 <b>p94</b>
  <b>ANNEXE:</b>	  <b>p96</b>
 <b>A) Programme informatique de détermination des constantes conditionnelles de complexation.</b>	 <b>p95</b>
 <b>B) Résultats expérimentaux - Détermination des constantes conditionnelles de complexation: Systèmes sel de calcium - ions tripolyphosphate, trimétaphosphate, gluconate.</b>	 <b>p102</b>
 <b>C) Etude de la formation et de l'évolution du gel d'aluminium en présence de gluconate.</b>	 <b>p114</b>

# INTRODUCTION

Les sols, gels et coacervats de polyphosphates présentent un intérêt croissant dans l'obtention de revêtements utilisables dans la protection contre l'oxydation. Ils peuvent être utilisés soit tels quels, soit après transformations en verres ou vitrocéramiques.

Les processus de gélification et de coacervation ont été très peu étudiés jusqu'à présent. Dans le domaine des coacervats, nous n'avons relevé que les travaux de Kanazawa sur les coacervats de calcium, de magnésium et d'aluminium. Notre travail a donc consisté à étendre les connaissances en ce domaine. Les difficultés majeures dans un tel processus s'avèrent être:

- l'absence de réaction de polycondensation des espèces phosphatées en solution. Cette affirmation doit être modulée lorsqu'on est en présence de composés comme l'urée ou comme les ions aluminium en milieu acide (2);
- l'impossibilité de recourir à l'emploi de composés organo-métalliques dans ce type de chimie douce en phase aqueuse;
- l'hydrolyse des chaînes polyphosphoriques.

Par conséquent, nous avons dû envisager la "stabilisation" de ces états colloïdaux. La littérature faisant acte d'une interaction importante entre glucoheptonate et polyphosphate (3), nous avons retenu cette famille de composés hydroxycarboxyliques pour notre étude.

Dans un premier chapitre, après avoir examiné les données structurales se rapportant aux sols de polyphosphates, nous étudions quelques interactions cation-anion polyphosphorique en milieu acide. En effet, les données bibliographiques concernant ce domaine de pH sont peu nombreuses. Nous avons retenu une méthode calorimétrique.

Les résultats concernant les structures conformationnelles des chaînes polyphosphoriques sont ensuite appliqués aux processus de gélification et de coacervation. Ceci fait l'objet du second chapitre. Les gels et les coacervats emprisonnent de nombreuses molécules d'eau, nous avons donc dû étudier leurs différents modes de liaison dans chacun de ces états, afin de pouvoir proposer des modèles structuraux.

Une application à la stabilisation des sols, gels et coacervats polyphosphoriques est proposée dans la dernière partie. Elle tente d'expliquer ces milieux chimiquement très complexes puisque, outre les composés formant les sols, gels et coacervats originels, nous ajoutons un composé présentant un équilibre acide carboxylique - lactones. Nous avons ainsi expliqué le rôle d'ajouts de gluconate dans les processus de coacervation et de gélification, ainsi que les évolutions au cours du temps.

Ce travail s'inscrivant dans le cadre d'une étude industrielle, nous n'avons pu rendre compte de l'ensemble de nos travaux. Ceci explique certaines disproportions dans l'exposé de nos résultats et de nos conclusions.

#### Références Bibliographiques:

- (1) M. DRAOUI, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, décembre 1985.
- (2) J.W. AKITT, N.N. GREENWOOD, G.D. LESTER, J. Chem. Soc. (A), 2450 (1971).
- (3) H.M. CORLEY, United States Patent Office, 3,412,180 du 19-01-1968.

# CHAPITRE 1

## I: LES SOLS DE POLYPHOSPHATES : CONTRIBUTION A LEUR ETUDE PAR CALORIMETRIE

### A) GENERALITES SUR LES SOLS DE POLYPHOSPHATES- DONNEES STRUCTURALES :

Comme l'indique leurs noms, les polyphosphates sont des composés obtenus par condensation d'un certain nombre de tétraèdres  $PO_4$ , correspondant à l'ion orthophosphorique. Ces composés connus depuis près de deux siècles, ont donné lieu dans le passé à de nombreuses discussions quant à leurs caractérisations et à fortiori leurs structures. Donnons en exemple l'acide métaphosphorique: Appelé dès le dix-septième siècle "verre de phosphore", de formule globale  $HPO_3$ , il n'est en réalité qu'un polyphosphate plus ou moins condensé comportant des formes linéaires et cycliques. En effet, deux séries de composés existent, les cycliques, qui correspondent strictement à la formule  $(HPO_3)_n$ , et les linéaires pour lesquels la formulation  $(HPO_3)_n$  n'est atteinte que pour des valeurs  $n$  très élevées. Par exemple, le sel de Graham bien connu pour ses propriétés de déminéralisation des eaux industrielles, a longtemps été considéré comme de l'hexamétaphosphate cyclique pur, alors qu'il est bien admis actuellement qu'il s'agit en réalité d'un mélange comportant 90%/- de chaînes linéaires. Il est d'ailleurs encore commercialisé sous la dénomination d'hexamétaphosphate.

Les polyphosphates constituent déjà un chapitre important de la chimie des solides. Il va sans dire qu'en solution, compte-tenu des réactions d'hydrolyse des chaînes ou cycles phosphatés, on ait une chimie compliquée, où il est nécessaire de faire appel non seulement aux réactions acide - base et de complexation, mais à la chimie des polymères en solution. En effet, on obtient aisément à partir des solutions de polyphosphates des gels et coacervats conduisant à des polyélectrolytes.

Les sols de polyphosphates doivent donc être étudiés tant en analyse conformationnelle qu'en complexométrie. Ce dernier point est d'ailleurs très difficile à étudier compte-tenu de la diversité des espèces en solution, d'œ en particulier au facteur d'hydrolyse qui multiplie les composés originels, même s'ils sont purifiés au préalable.

Dans ce chapitre, nous avons voulu appréhender l'aspect complexant de ces sols par une méthode globale, calorimétrique afin d'éviter la détermination fine de zones de prédominance des différents complexes pouvant apparaître, détermination quasi impossible dans le domaine acide que nous avons plus particulièrement étudié. Les proportions d'espèces prédominantes varient en fonction du temps.

Nous présentons donc successivement une mise au point sur la structure de ces sols, puis la méthode de détermination calorimétrique du pouvoir complexant de ces sols de polyphosphates et enfin les résultats obtenus.

1) conformation des polyphosphates:

Les polyphosphates se présentent, à l'état solide, sous forme d'assemblages en chaînes de tétraèdres  $PO_4$ . Ces chaînes se présentent sous formes hélicoïdales, les cations associés sont coordonnés aux oxygènes des chaînes.

Les différences entre les structures s'expliquent par la forme et la périodicité de l'hélice. A titre d'exemple, nous donnons figure 1, la représentation des structures de quelques phosphates condensés (2).

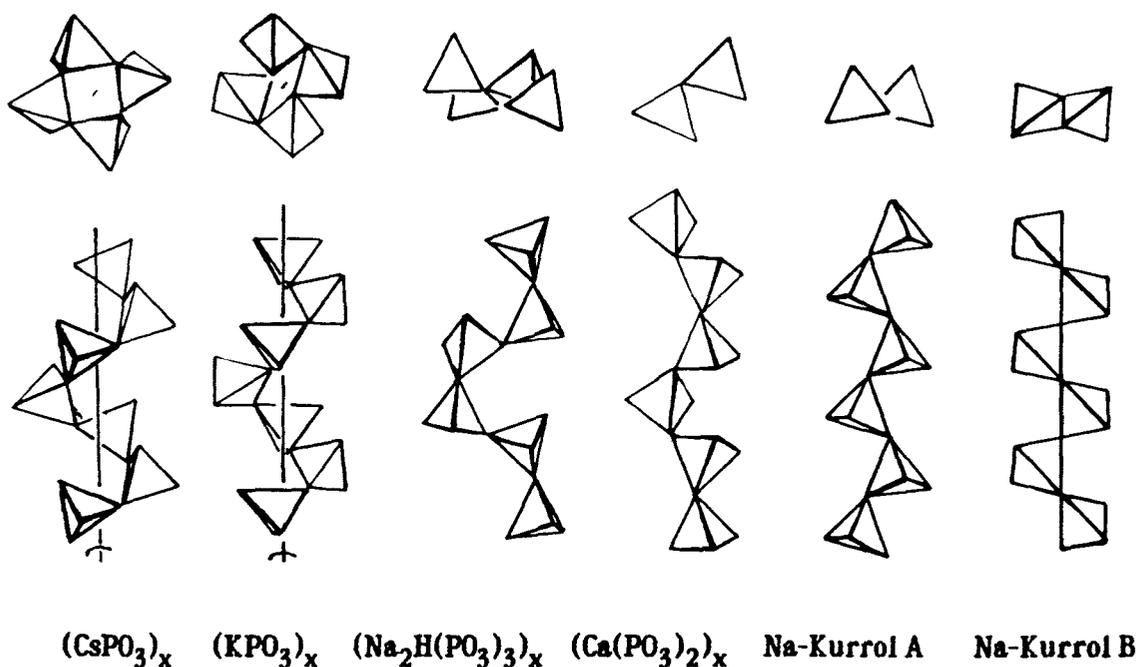


Fig. 1 : Structures de quelques polyphosphates.

L'évolution de la structure de ces chaînes ou cycles polymérisés a été analysée par différents auteurs (3-8).

Il apparaît qu'en solution, la structure hélicoïdale soit conservée (4), mais comme pour toute structure polymérisée, un phénomène d'enroulement en pelotes s'y ajoute.

Il est ainsi possible d'expliquer qu'au cours de réactions d'hydrolyse de polyphosphates, on favorise la formation de petits cycles 3-4, qui s'obtiennent aisément lorsque ces hélices phosphatées, de périodes 3-4, se recoupent lors de l'enroulement en pelotes des longues chaînes. Ces phénomènes d'enroulement sont également tributaires de forces de répulsion coulombiennes entre les différentes charges pouvant apparaître sur ces chaînes. Il est bien évident que plus le nombre de charges libres sera élevé, plus les forces de répulsion augmenteront, ce qui tend à diminuer la possibilité d'enroulement. Ces chaînes tendent alors à se comporter comme des bâtonnets rigides. Il est utile de mentionner l'influence de l'acidité des sols sur ces structures, la basicité augmentant le nombre de charges négatives sur les chaînes polyphosphates.

Pour un pH donné, l'effet d'allongement dépend également de la concentration en polyélectrolytes de la solution car, suivant sa valeur, le nuage des ions positifs antagonistes autour des macromolécules est plus ou moins dense (5). En augmentant la concentration, cette densité augmente et chacune des charges portées par la chaîne phosphatée se trouve plus ou moins compensée par les ions antagonistes positifs environnants. Il s'ensuit une réduction considérable de l'intensité des répulsions entre charges négatives entraînant une diminution des "dimensions" de la macromolécule phosphatée par perte de rigidité.

D'autre part, selon les travaux de Glonek (6), les cations associés peuvent participer à la formation de structures intra-chaîne et privilégier certaines conformations. Ils agissent ainsi sur la dimension des hélices. Par exemple, la présence d'ion sodium conduit à la formation de structures plus comprimées longitudinalement contrairement à celles obtenues pour des plus gros cations (7). Tout ceci explique que Cooper et Semlyen (8) puissent à partir de la description des conformations probables des chaînes de polyphosphates, calculer les probabilités de cyclisation intramoléculaire de ces chaînes.

## 2) Associations entre ions:

Nous venons de voir l'importance des densités de charge sur les chaînes de polyphosphates et sur leurs environnements cationiques. Les interactions anion-cation sont également très importantes pour expliquer la structure de ces polyélectrolytes.

Dans le cas d'électrolytes simples, Sadek et Fuoss propose le mécanisme suivant pour la formation de paires d'ions:



Cette représentation n'est plus valable si on reprend la théorie, élaborée par Debye et Hückel, de formation d'une double couche et d'une couche diffuse de solvant autour de l'ion. Il se forme, pour un anion, une couche de charge positive à la surface du solvant qui s'adsorbe à sa surface. Les ions négatifs du solvant en présence de cette couche sont alors maintenus à une distance  $d$  (double couche). En fait, ces charges négatives sont réparties dans un certain volume autour de l'anion (couche diffuse).

K.A. Mauritz propose le mécanisme suivant d'associations entre ions. Il se compose de quatre étapes (15), les couches d'hydratation des ions sont mises en commun de manière progressive:

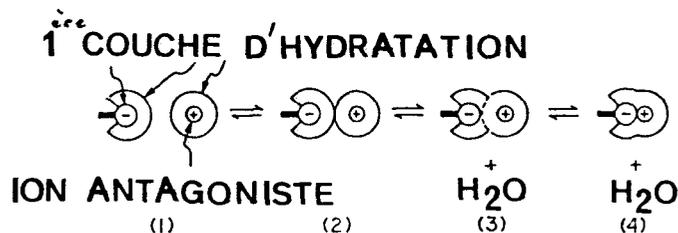


Fig. 2: Schéma du mécanisme d'associations entre ions.

Dans le cas des polyphosphates, le processus est plus complexe. En effet, nous sommes en présence de polyanions linéaires. Deux modèles moléculaires sont avancés pour expliciter les phénomènes d'associations ioniques:

- occlusion des ions antagonistes par le polyanion enroulé (16);
- localisation des ions antagonistes au voisinage des charges négatives du polyanion (17).

Strauss et ses collaborateurs (11), partisans de la seconde théorie, représentent le polyanion comme une pelote plus ou moins enroulée avec une atmosphère ionique cylindrique entourant la pelote.

Ils ont calculé le taux d'ions alcalins liés à la chaîne polyphosphorique par électrophorèse et par mesures d'équilibres de Donnan à travers des membranes. Ils aboutissent aux conclusions ci-après:

L'association des cations alcalins aux polyphosphates augmente en sens inverse de la taille du cation anhydre, les groupes  $\text{PO}_3^-$  entrant vraisemblablement dans les couches d'hydratation des cations.

On peut décrire ce phénomène par l'emploi de deux constantes d'association pour chaque cation. La première constante renvoie au premier site de liaison, elle augmente avec la décroissance du rayon cationique. Pour un petit cation (ex:  $\text{Li}^+$ ), un seul site de liaison est envisageable, ce qui explique que dans ce cas, la chaîne de polyphosphates soit davantage étirée.

La deuxième constante correspond à la liaison du cation à un site supplémentaire sur la chaîne du polyphosphate, elle augmente avec la taille du rayon cationique.

D'autre part, la contraction de la pelote augmente avec la concentration de la solution en cations. Dans ce cas, les différentes portions de la chaîne sont davantage en contact; à chaque point de contact la liaison du cation est alors renforcée.

Enfin, le degré de liaison augmente en sens inverse de la valeur de la force ionique. Cette augmentation est liée à la diminution de l'effet protecteur de l'atmosphère ionique, permettant ainsi à un plus grand nombre de groupes  $\text{PO}_3^-$  voisins d'être impliqués dans la liaison.

Strauss et ses collaborateurs ont étudié également les associations polyphosphates - ions calcium, magnésium et manganèse. Ces ions sont fortement liés aux chaînes de polyphosphates (10). Leur étude par électrophorèse fait apparaître une soudaine variation de la force d'association polyanion-cation lorsque la concentration du cation devient supérieure à la moitié de la concentration en polyphosphate. Les ions de signes inverses ne seraient plus alors complètement liés.

Plus récemment, Zana et ses collaborateurs ont étudié les interactions entre les polyphosphates et les ions antagonistes en utilisant les positroniums comme moyen d'investigation (18).

Ils font également apparaître un rapport critique  $r$  de la concentration  $C_m$  en alcalino-terreux par rapport à la concentration  $C_p$  en polymère ( $r = 2 C_m/C_p$ ). Ce rapport critique est compris entre 0,3 et 0,4. Tant que  $r$  est inférieur à cette valeur, le cation, complètement déshydraté, est lié intégralement au polymère.

Compte-tenu de ces données structurales, nous voyons que l'étude des réactions de complexation pouvant intervenir au sein de ces polyélectrolytes ne peut qu'être délicate. En effet, nous sommes obligés d'écarter les méthodes électrochimiques, méthodes nécessitant une parfaite connaissance des principales espèces en solution et de leurs courbes de distribution en concentration. Il faut rappeler que l'hydrolyse des chaînes métaphosphoriques est importante en milieu acide.

C'est la raison pour laquelle, nous avons préféré une méthode plus "globale" de caractérisation du pouvoir complexant de ces polyélectrolytes par la détermination des valeurs des constantes conditionnelles de complexation, ou au pis aller de comparaison des chaleurs de réaction.

Nous avons donc été amené à mettre au point une méthode de mesure calorimétrique. Cette méthode nous permet en outre l'accès à des grandeurs thermodynamiques non encore connues.

## B) DETERMINATION DES CONSTANTES CONDITIONNELLES DE COMPLEXATION A PARTIR DE METHODES CALORIMETRIQUES:

Le problème que nous avons à résoudre consistait en l'évaluation la plus précise possible de constantes conditionnelles de complexation afin de comparer la force d'agents complexants, polyphosphoriques et autres, utilisés dans l'industrie. Nous devions ensuite déterminer leurs variations en fonction d'ajouts divers, sans que l'on ait à préciser les différents complexes successifs pouvant se former et encore moins à fortiori leurs zones de prédominance en fonction de la concentration de l'agent complexant.

Compte tenu de cette réserve, il nous a été possible de résoudre ce problème en ne considérant que le complexe d'un ion métallique  $M$  ne faisant intervenir qu'une seule fois le ligand  $L$ , en se plaçant dans la zone de prédominance  $ML$ . Ainsi, en travaillant avec un excès d'ions métalliques il est possible de négliger les complexes  $ML_2$ ,  $ML_3$  ..... $ML_n$ , ce qui simplifie le problème et nous amène à ne déterminer que les constantes de complexes de type 1-1.

Le choix d'une méthode calorimétrique permet donc à partir d'une même procédure de déterminer toute une série de constantes conditionnelles de complexation sous réserve que l'enthalpie de complexation soit suffisamment importante. Par contre, il est nécessaire de s'affranchir des différentes chaleurs de dissolution et de dilution pouvant entacher d'erreurs nos mesures. Par ailleurs les méthodes calorimétriques étant de par leur principe des méthodes de mesures longues, il a été indispensable de réaliser et de mettre au point une automatisation de ces mesures, la détermination d'une constante conditionnelle de complexation nécessitant ainsi que nous le verrons de nombreux points expérimentaux.

**1) Principe de la méthode de mesure:**

A la réaction



correspond un dégagement ( ou une absorption) de chaleur selon le signe de l'enthalpie de la réaction. Si nous mettons un très fort excès de métal complexable, on aura ainsi quasiment 100% de complexe formé. On peut admettre alors que la quantité de chaleur produite au moment de la complexation est proportionnelle à la quantité de ligand injecté dans le calorimètre.

Si l'on veut par contre déterminer la constante de complexation, il est nécessaire de se placer dans des conditions telles que seule une fraction du ligand soit complexée, la chaleur dégagée étant alors proportionnelle à la quantité de complexe formé.

**a) Calcul de la constante de complexation.**

Soient dans une même solution un métal M et un ligand L de concentration initiale [Mo] et [Lo], donnant le complexe ML. A l'équilibre, la concentration [ML] sera donnée par les relations suivantes, si l'on néglige dans cette partie théorique les phénomènes de dilution lors du mélange dans le calorimètre - voir partie expérimentale-

$$II \quad [ML] = [Lo] - [L] = [Mo] - [M]$$

Nous appelons [M] et [L] les concentrations de métal et de ligand à l'équilibre.

La constante de complexation s'écrit:

$$III \quad K = \frac{[ML]}{[L][M]}$$

et, en combinant les équations II et III, nous obtenons la relation du deuxième degré:

$$IV \quad [ML]^2 - [ML] ([Mo] + [Lo] + 1/K) + [Lo][Mo] = 0$$

Une seule racine est significative, elle est:

$$V \quad 2 [ML] = [Mo] + [Lo] + 1/K - (\Delta)^{1/2}$$

$$\text{avec} \quad \Delta = ([Mo] + [Lo] + 1/K)^2 - 4 [Lo][Mo]$$

Nous voyons la difficulté que peut présenter la résolution d'une telle équation, mais si le métal est en fort excès vis à vis du ligand, on peut faire l'approximation [Mo] \* [M] , l'expression de la concentration en complexe s'écrit alors:

$$\text{VI} \quad [\text{ML}] = \frac{K [\text{Mo}] [\text{Lo}]}{K [\text{Mo}] + 1}$$

[ML] est accessible par la mesure de la chaleur de complexation à l'équilibre, puisque  $Q = [\text{ML}] \Delta H$ . Nous voyons ici l'importance de la valeur de K. En effet, si K a une valeur élevée, la concentration sera pratiquement proportionnelle à la concentration en [Lo], puisque nous travaillons en présence d'un excès de métal. Dans le cas d'un complexe de formule ML, c'est à dire ne comportant qu'un seul ligand, si K est suffisamment élevée, il suffit de deux mesures, avec des concentrations initiales différentes en ligand, pour déterminer sa valeur. En effet, on détermine alors aisément  $\Delta H$ . En revanche, cette simplification n'a plus de sens pour les constantes de complexation faibles.

**b) Détermination des constantes de complexations faibles:**

Pour la réaction de complexation I, nous pouvons écrire :

$$\text{VII} \quad K = \frac{[\text{ML}]}{([\text{Mo}] - [\text{ML}]) ([\text{Lo}] - [\text{ML}])}$$

Si [Mo] est en excès par rapport à [Lo], [ML] variera de 0 à [Lo]. Il est possible d'écrire que  $[\text{ML}] = x [\text{Lo}]$ , en appelant x le taux de complexation. On obtient l'expression:

$$\text{VIII} \quad K = \frac{x [\text{Lo}]}{([\text{Mo}] - x[\text{Lo}]) ([\text{Lo}] - x[\text{Lo}])}$$

soit:

$$\text{IX} \quad x^2 [\text{Lo}] - x ([\text{Mo}] + [\text{Lo}] + 1/K) + [\text{Mo}] = 0$$

Or la quantité de chaleur mesurée Q est égale à l'enthalpie de formation du complexe multipliée par la quantité de complexe formé, soit  $Q = x[\text{Lo}] \Delta H$ .

Une relation peut être tirée de ces relations liant la quantité de chaleur mesurée Q et les grandeurs x [Lo] et [Mo]. (1)

$$\text{X} \quad Q = \left( \frac{1}{K} + [\text{Mo}] + [\text{Lo}] - \left( \left( \frac{1}{K} + [\text{Mo}] + [\text{Lo}] \right)^2 - 4[\text{Mo}] [\text{Lo}] \right)^{0.5} \right) \Delta H / 2$$

Pour obtenir à la fois  $\Delta H$  et  $K$  une méthode itérative peut être utilisée (19) (20) (21), bien que la relation hyperbolique  $Q = f(x)$  ne soit pas équilatère.

C'est pourquoi Sari et Coll. propose une méthode de calcul par régression où pour chaque mesure  $i$ , on détermine une régression du type  $Q_i = A [ML] + B$ , la valeur trouvée pour  $[ML] = 0$  étant le "résidu". En prenant une valeur arbitraire de  $K$ , ils remarquent que les valeurs du coefficient de corrélation et du résidu sont en général assez éloignées des valeurs respectives 1 et 0. Ceci implique, à partir d'un programme d'itération, un test de différentes valeurs de  $K$  jusqu'au moment où le coefficient de corrélation et le résidu tendent vers les valeurs de 1 et 0. Néanmoins cette méthode permet de s'affranchir de la présence de complexes comportant plus de un ligand, surtout si les constantes de complexations successives sont relativement proches. Par contre, il est nécessaire d'avoir un nombre important de valeurs expérimentales.

Une autre méthode de détermination de  $K$  peut être utilisée. Elle permet à partir d'une seule courbe de titrage calorimétrique  $Q = f(t)$  avec addition de réactif à vitesse constante de déterminer à la fois, par une méthode non itérative,  $k$  et  $\Delta H$  (22), (23). Il existe en effet une solution analytique de  $K$  en fonction des paramètres de titrage (volume, concentration) et des dérivées première et seconde à l'origine de la courbe:  $t = 0$ . Cette méthode bien que moins précise que la précédente permet d'obtenir avec une très bonne approximation une valeur de  $K$  pouvant être utilisée comme valeur initiale pour la méthode d'itération.

Ces méthodes bibliographiques sont certainement très intéressantes pour obtenir avec précision la valeur de la constante de complexation. Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de constantes de complexation est trop long pour pouvoir obtenir rapidement non seulement la valeur de cette constante, mais en outre leurs variations en fonction d'ajouts divers. Ainsi que nous l'avions signalé précédemment, nous avons cherché à connaître avant tout l'ordre de grandeur de constantes de complexations ainsi que leurs variations, et ceci dans les meilleures conditions de temps.

c) Proposition d'une méthode originale pour la détermination des constantes de complexation 1-1 faibles.

Nous partons de l'hypothèse que le métal est toujours à une concentration très supérieure à celle du ligand. Si  $[Mo]$  est en excès par rapport à  $[Lo]$ ,  $[ML]$  variera de 0 à  $[Lo]$  selon la valeur de  $K$ . A partir de l'équation IX, nous voyons que si nous faisons évoluer le rapport  $[Mo]/[Lo]$  entre 1 et 10, le taux de complexation variera quant à lui d'une valeur faible à 1. Il est possible de calculer les valeurs de  $x$  en fonction de  $[Mo]/[Lo]$  pour des valeurs arbitraires de  $[Lo]$  et de  $K$  - ceci à condition bien sûr que la valeur de  $1/K$  ne soit pas négligeable devant  $[Mo] + [Lo]$ .

La figure 3 montre les différentes courbes obtenues, et leurs évolutions en fonction de la valeur de  $K$ , pour différentes valeurs de la concentration  $[Lo]$ . Il nous est ainsi possible de tracer une série d'abaques en fonction de  $[Lo]$ ,  $K$  et  $x$ .

Nous voyons que pour des constantes  $< 10^3$ , il est nécessaire d'avoir un rapport  $[Mo]/[Lo]$  supérieur à 10 pour obtenir une complexation totale et pouvoir ainsi accéder directement à la valeur de  $\Delta H$ . Par contre, la connaissance de l'enthalpie de complexation, pour des rapports  $[Mo]/[Lo]$  compris entre 1 à 10, nécessite des corrections devant tenir compte de la quantité de complexe formé. Si nous voulons déterminer des constantes de complexation pour des forces ioniques faibles,  $[Mo]$  ne pourra être trop élevé, nous sommes alors dans le cas où  $[ML]$  et  $\Delta H$  sont inconnus.

La courbure des abaques varie selon la valeur de  $K$ . En effet plus  $K$  est élevé, plus vite on atteint une valeur de  $x$  proche de l'unité.

Nous voyons donc qu'après avoir évalué la valeur de  $K$ , il sera nécessaire de travailler dans les zones différentes en valeur de  $[Mo]/[Lo]$ , afin d'avoir des valeurs significatives de  $x$ . Bien entendu en jouant sur la concentration en ligand  $[Lo]$ , on peut ajuster cette zone de mesure.

Mais compte tenu de la sensibilité intrinsèque du capteur du calorimètre utilisé, nous voyons que nous serons limités pour des valeurs de  $K$  supérieure à 500, 1000. Au delà de ces valeurs, il sera toujours possible de considérer que  $1/K$  est plus petit que  $[Mo] + [Lo]$ , ce qui nous reporte à la méthode de calcul simplifiée de  $K$  exposée précédemment.

A partir de ces abaques il est possible d'obtenir rapidement une valeur approchée, avec une bonne approximation, de constantes de complexation faibles.

En effet le signal donné par le calorimètre est directement proportionnel à  $Q$ , lui même proportionnel au taux de complexation  $x$  et à  $\Delta H$ . ( $Q = x [Lo] \Delta H$ ).

Si nous prenons deux expériences faisant intervenir la même réaction avec une concentration en ligand identique et une concentration en ion métallique différente, nous aurons, compte tenu des corrections dues aux chaleurs de dilution, des valeurs différentes de  $x$ , pour un même  $\Delta H$  de complexation.

Le rapport des chaleurs de réaction est donc égal au rapport des taux de complexation.

$$\text{XI} \quad Q_1 / Q_2 = x_1 / x_2$$

Il suffit donc de reporter les valeurs, obtenues de manière théorique, de  $x_1/x_2$  en fonction de  $k$ . Un exemple est donné figure 3. La valeur de  $Q_1 / Q_2$  obtenue de manière expérimentale est égale à l'une des valeurs de  $x_1/x_2$ .

A partir d'une série de mesures pour une concentration en ligand  $[Lo]$  choisie de manière à se trouver dans la partie de courbes à pente élevée, il sera possible de déterminer une série de rapports  $x_1/x_2$  égaux à  $Q_1 / Q_2$ , qui correspondent à une valeur de  $K$ . Comme ces courbes varient de manière monotone sans intersection, une seule solution est possible.

Une série de mesures est donc ainsi menée:

A une solution de concentration en ligand  $[Lo]$ , on ajoute successivement des solutions d'ions métalliques de concentrations croissantes, avec une valeur de  $[Mo]$  toujours plus élevée que celle de  $[Lo]$ , afin de rester dans la zone de prédominance d'un complexe 1-1. Nous obtenons autant de valeurs de  $Q$  que nous avons de concentrations en ion métallique. Il est possible de tracer la variation de la valeur de  $Q$  en fonction du rapport  $[Mo]/[Lo]$ . Cette courbe peut être soit directement utilisée telle quelle, ou mieux encore être affinée par une régression selon une fonction polynômiale.

A partir de cette courbe, pour deux valeurs de  $[Mo]$ , on peut calculer le rapport  $Q_1/Q_2$  qui sera égal à celui des taux de complexation  $x_1 / x_2$ , puisque l'enthalpie de complexation est constante. Ce rapport est caractéristique d'une valeur de  $K$  et d'une seule. De cette manière, il est donc possible à partir d'un couple de points  $Q_1, Q_2$  de déterminer la valeur de  $K$  sans être obligés de connaître la valeur de  $\Delta H$ .

Une méthode d'approximation classique permet donc d'accéder rapidement à la valeur de  $K$ . Le programme informatique est joint en annexe A.

La connaissance de  $K$  permet de connaître la valeur de  $x$  et celle de  $\Delta H$  de la réaction de complexation.

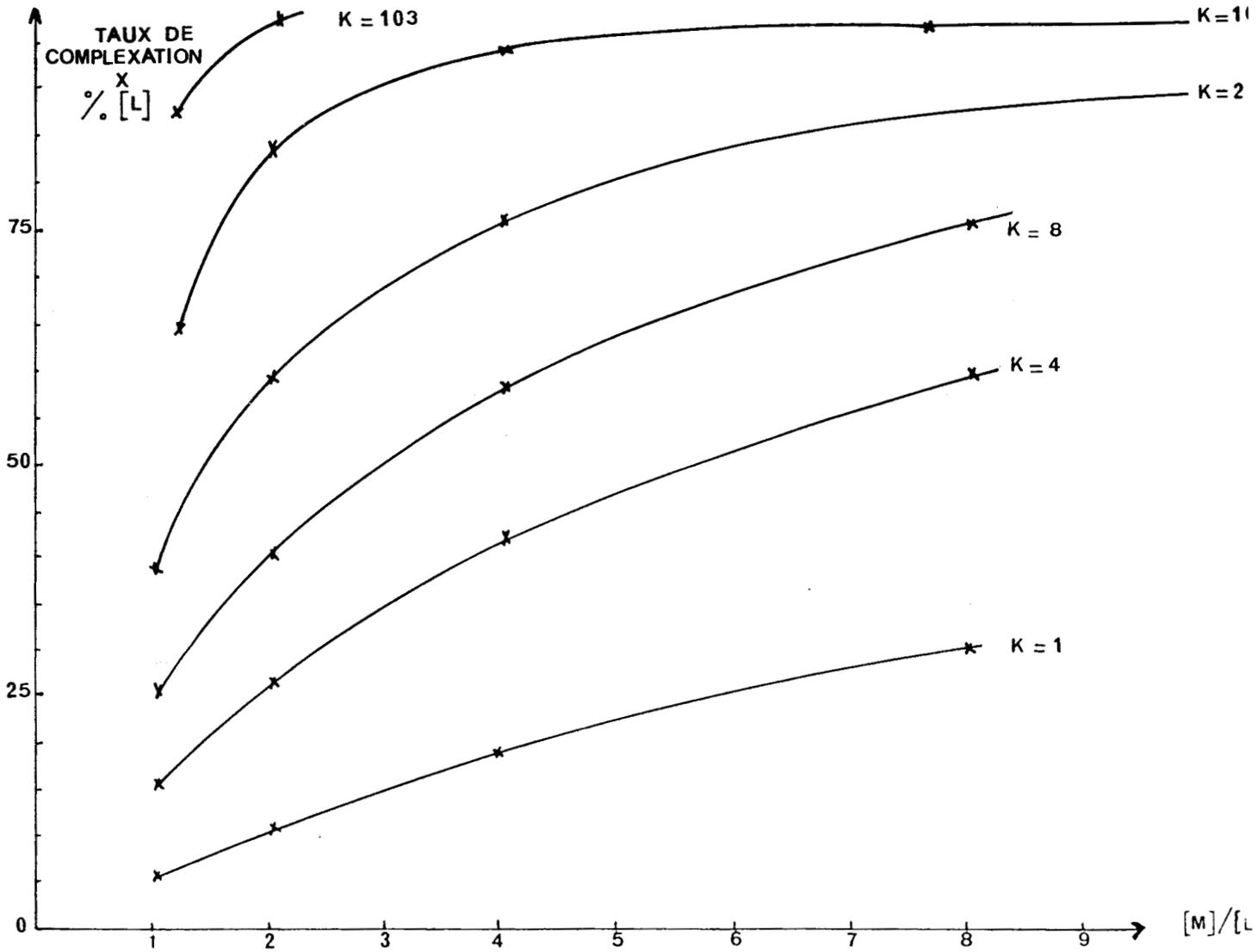


Fig. 3a: Evolution du taux de complexation en fonction du rapport  $[M] / [L]$ .



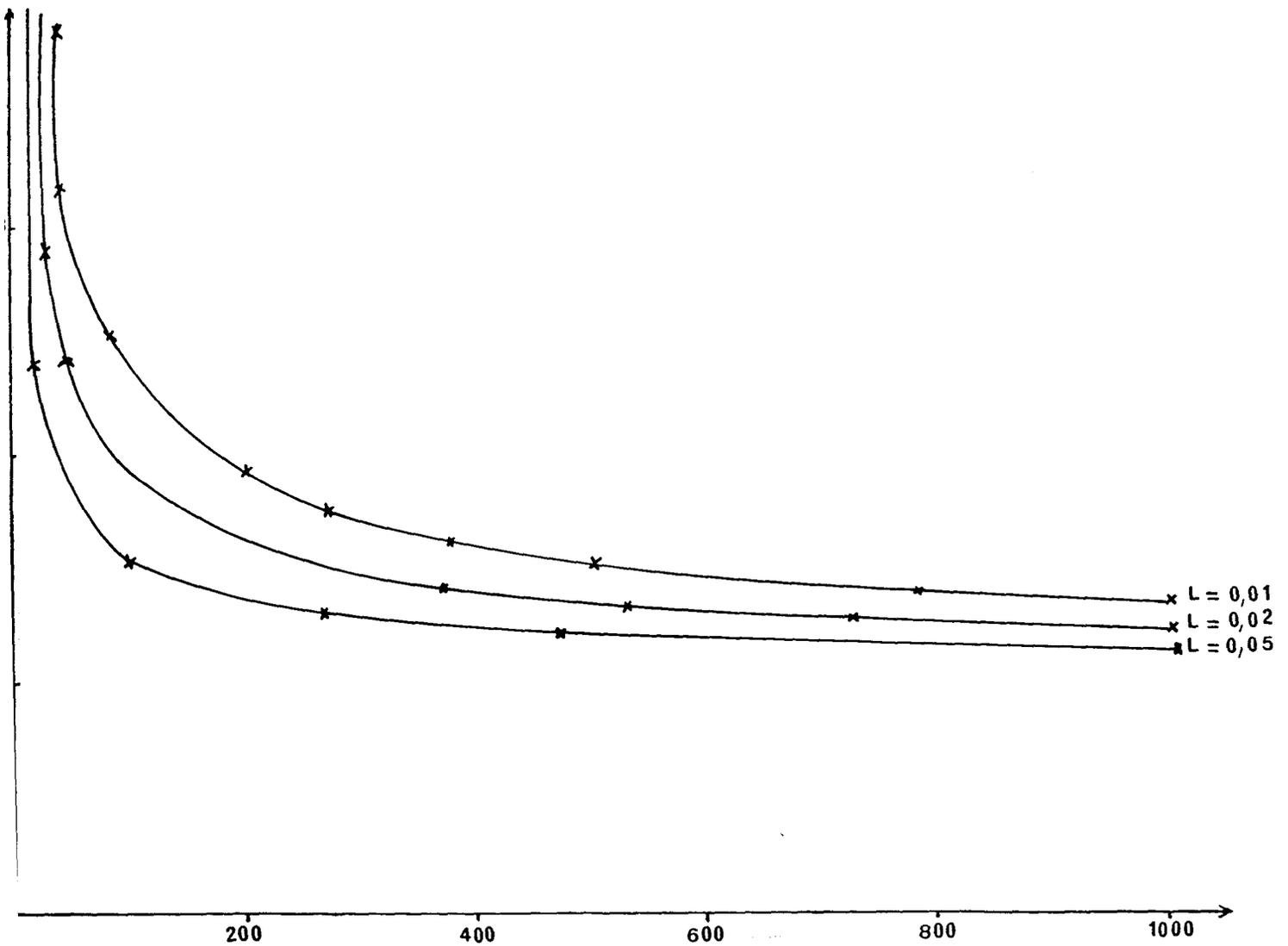


Fig. 3b: Evolution du rapport des taux de complexation en fonction de  $K$  pour différentes concentrations en ligand et pour un rapport de variation de la concentration en métal de 10.

## 2) Methodes expérimentales:

### a) appareillage:

Nous avons utilisé pour ce travail un calorimètre différentiel à circulation LKB 2107 (figure 4). La cellule de mélange en or, a une capacité de 0,5 ml. Ce calorimètre est placé dans une pièce à température fixe, son enceinte, à température régulée par bain d'air, est thermostatée à 0,2°C près grâce à une circulation de liquide à température constante.

Grâce à ces précautions, il nous est possible d'avoir une stabilisation de température suffisante pour pouvoir mesurer avec précision des constantes de complexation faibles, donc à faibles valeurs de Q.

Nous ne sommes limités que par le bruit du dispositif électronique amplifiant le signal électrique donné par les thermopiles entourant la cellule de mesure et la cellule de référence. Il nous est possible de mesurer des chaleurs de réactions comprises entre  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  watts pour des débits de 0 à 40 ml/h.

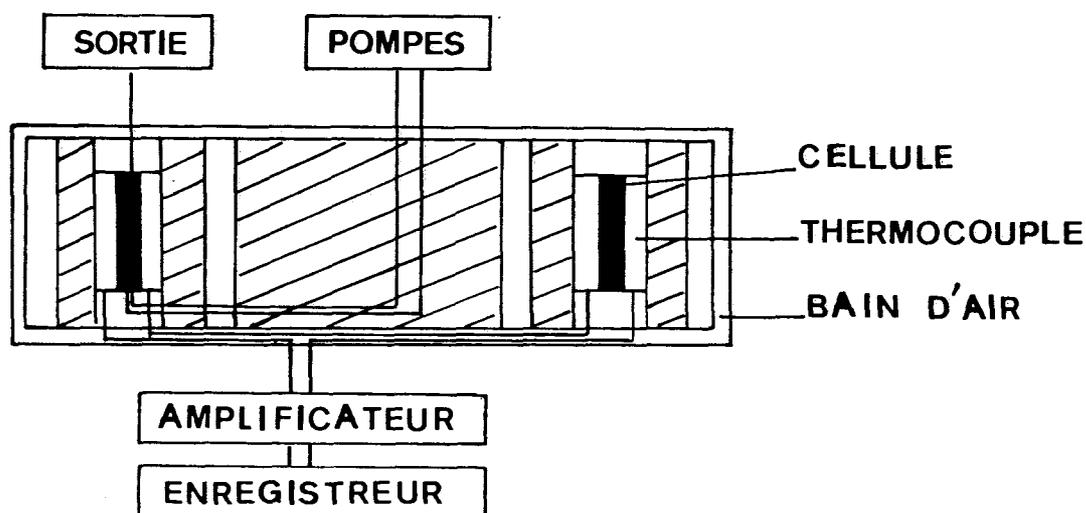


Fig. 4 : Schéma du calorimètre LKB 2107.

Les solutions sont injectées dans le calorimètre à l'aide de pompes péristaltiques L K B à microdébits programmables. La calibration du calorimètre est obtenue par effet Joule, à l'aide d'une résistance incorporée à la cellule de mesure. Nous avons vérifié que le signal suit une loi linéaire fonction du débit d'une même solution (24-25) . Ce travail a été effectué à l'aide de solutions de sucrose de concentrations différentes et dans la gamme des débits utilisés par la suite. Il est en effet nécessaire de connaître la quantité de chaleur pouvant apparaître dans la cellule de mesure suite aux phénomènes de frottements pour des solutions de viscosités différentes (26).

La calibration "chimique" a été effectuée à l'aide de la chaleur de dilution du saccharose.

Selon Gucker (27), elle varie selon la loi:

$$\text{XII} \quad \Delta H \text{ (cal)} = 134,6 \Delta m - 7,05 \Delta m^2 \quad \text{avec } m \text{ (molarité)} < 2,2$$

Le tableau 1 donne les valeurs obtenues pour une solution de saccharose à 30%.

D'après l'équation de Gucker, l'enthalpie de dilution doit être égale à 370 J/mole.

Nous retrouvons à 3% près cette valeur, ce qui est conforme à la précision du calorimètre telle qu'elle est donnée par le constructeur.

debits ml/h	E +/- ΔE μv	a +/- Δa mv/w	Q +/- ΔQ μw	n μmole/s	ΔH J/mole
3,19/3,01	17,3 +/- 0,1	55,1 +/- 0,05	314,0 +/- 4,7	0,874	359 +/- 9
5,32/5,02	28,8 +/- 0,2	54,7 +/- 0,05	526,8 +/- 9,3	1,457	362 +/- 9
8,51/8,03	44,5 +/- 0,2	54,0 +/- 0,05	824,0 +/- 12,0	2,331	359 +/- 9
10,64/10,04	56,0 +/- 0,2	53,6 +/- 0,05	1045,2 +/- 14,0	2,914	359 +/- 9
13,83/13,05	72,5 +/- 0,2	52,9 +/- 0,05	1396,7 +/- 17,6	3,788	362 +/- 9
15,96/15,06	83,0 +/- 0,2	52,5 +/- 0,05	1580,9 +/- 20,6	4,371	362 +/- 9
20,22/19,08	101,0 +/- 0,5	51,6 +/- 0,05	1956,2 +/- 25,4	5,537	353 +/- 9
n/n-0,01					

TABLEAU 1: Détermination de la chaleur de complexation Q - xΔH.

b) processus utilisé:

Une manipulation est conduite de la manière suivante après que les conditions de concentration aient été choisies.

A l'aide de deux pompes péristaltiques, on injecte dans le calorimètre de l'eau, pouvant contenir s'il y a lieu un sel de fond de manière à contrôler la force ionique des solutions étudiées. Sous l'action de ce double flux, la réponse des thermopiles se stabilise au bout de 15 à 30 minutes, compte tenu en particulier du temps nécessaire au transit des liquides, avant mélange dans la cellule, au travers de l'enceinte thermostatée du calorimètre.

Lorsque le signal électrique amplifié est stabilisé, celui ci est enregistré et on injecte alors les deux solutions d'ions métalliques et de ligand avec les deux mêmes pompes. Au bout d'un temps du même ordre de grandeur, le signal se stabilise à une autre valeur, donnant un enregistrement de la tension en fonction du temps ayant la forme d'une sigmoïde (figure 5).

La variation de tension entre les deux paliers permet, compte tenu de l'étalonnage du calorimètre de connaître la quantité de chaleur dégagée ou adsorbée au cours de la réaction de complexation. Cette quantité de chaleur correspond à la fois au terme  $x\Delta H$  et aux chaleurs de dilutions respectives du ligand et du métal. Il est donc nécessaire pour chaque manipulation de les mesurer, par la même méthodologie en diluant chacune de ces solutions "mères" par la solution de base plus ou moins chargée en sel de fond.

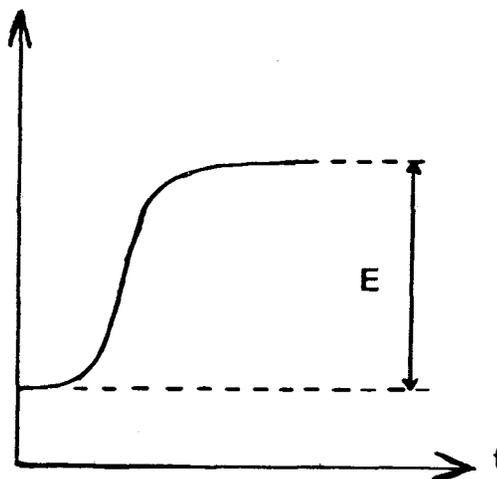


Fig. 5: Profil de réponse en fonction du temps.

Pour chaque mesure, trois mesures calorimétriques sont donc nécessaires. Il nous a semblé en outre nécessaire de vérifier après chaque mélange que le retour à la ligne de base du début de la sigmoïde était obtenu lorsque l'on réinjecte la solution de base sans ligand ni métal.

Cette procédure est résumée dans le tableau 2.

préparation des solutions mise en route des pompes thermostatage des solutions à l'intérieur du calorimètre	eau + eau	stabilité du signal lecture du signal	ligne de base
	eau + ligand		dilution du ligand
	eau + eau		retour à la ligne de base ?
	eau + métal		dilution du métal
	eau + eau		retour à la ligne de base ?
	métal + ligand		réaction + dilutions
eau + eau	retour à la ligne de base ?		



TABLEAU 2: Procédure.

Nous avons vu dans la partie théorique qu'il était nécessaire d'avoir un nombre de mesures  $n$  suffisant pour tracer, avec une bonne corrélation, la loi  $Q = f([Mo]/[Lo])$ . Pour chaque point il est nécessaire de respecter cette succession d'opérations. Sachant que par point il faut environ trois heures, nous voyons que pour chaque mesure de constante de complexation il est nécessaire d'investir un minimum de trente heures de mesures. Connaissant un nombre suffisant de valeurs de  $Q$  en fonction de  $[Mo]/[Lo]$ , nous traçons la courbe  $Q = f([Mo]/[Lo])$  et après avoir effectué une régression polynomiale si cela est nécessaire, on calcule selon la méthode expliquée précédemment la constante  $K$  de complexation.

### 3) Applications:

Nous avons vérifié la validité de notre méthode sur des exemples bibliographiques.

#### a) Système $Y^{4-} / Ca^{2+}$ :

Nous avons étudié dans un premier temps un complexe fort: celui de l'EDTA - calcium. Compte tenu de la force de ce complexe 1-1, nous avons déterminé tout d'abord la valeur de l'enthalpie de complexation. Pour être dans la zone de prédominance de  $Y^{4-}$ , nous avons travaillé à un pH de 12,5, le calcium dans les concentrations utilisées pouvant être considéré comme non complexé par les ions  $OH^-$ .

Pour des concentrations initiales en métal et en EDTA de 0,01, nous avons une complexation totale. La valeur de l'enthalpie de complexation vaut  $-7,3 \pm 0,2$  Kcal/mole pour une force ionique de 0,5 à 0,7 ( $NaClO_4$ ), ce qui est en accord avec les données bibliographiques (28). La constante de complexation n'a pas pu être évaluée par la relation VI, car la sensibilité du calorimètre ne permet pas de mesurer des constantes supérieures à  $10^4$ .

#### b) Système $Y^{4-} / Na^+$ :

De la même manière que pour les ions calcium, nous avons étudié le système EDTA - sodium. Nous avons travaillé avec le sel tétrapotassique de l'EDTA. Pour des concentrations en ligand de 0,05, et de 0,05 à 0,4 en métal, la réaction est incomplète.

Le taux de complexation varie. Nous obtenons par la méthode détaillée précédemment:  $\Delta H = -2,0$  Kcal/mole et  $K = 10$  environ pour des forces ioniques allant de 0,6 à 1,0.

Les données bibliographiques, anciennes, sont les suivantes (29):  $\Delta H$ - -1,4 à -2,0 Kcal/mole et K- 45 à I- 0,1; K- 62, K- 50 à I- 1.

Mais Vasilev (30) donne le tableau suivant de valeurs:

I	log K (+/- 0,04)	$\Delta H$ (cal/mole)
0	2,52	1930-2210
0,3	1,34	2210-2310
0,5	1,24	2020-2080
1,0	1,21	1590-1710

TABLEAU 3: Formation de  $NaY^{3-}$ .

Ces valeurs sont davantage en accord avec nos résultats.

c) Etude de la réaction  $Mg^{2+} + F^- = MgF^+$  à pH-6,0:

Données Bibliographiques:

t	I	log K	K
15	0,5 (NaClO <sub>4</sub> )	1,2	15
25	0,5 (NaClO <sub>4</sub> )	1,3	20
25	0 corrigé	1,82	66

TABLEAU 4: Système  $Mg^{2+} + F^- = MgF^+$

Valeurs Expérimentales:

Lo-0,02  
Mo-0,20 à 0,02  
(NaClO<sub>4</sub>)-0,35 M



Mi à Mj	k mesuré
0,1 à 0,09	9
0,1 à 0,08	2 24
0,1 à 0,06	25 25
0,1 à 0,04	17 29
0,1 à 0,03	36
0,1 à 0,02	26
0,1 à 0,01	17

Mi à Mj	K mesuré	
0,1 à 0,093	7	10
0,1 à 0,090	25	28
0,1 à 0,085	17	15
0,1 à 0,080	20	12
0,1 à 0,075	20	19
0,1 à 0,070	27	19
0,1 à 0,065	17	17
0,1 à 0,060	17	16
0,1 à 0,055	19	19
0,1 à 0,050	16	17
0,1 à 0,045	17	21
0,1 à 0,040	20	28
0,1 à 0,035	23	19
0,1 à 0,030	19	26
0,1 à 0,025	23	
0,1 à 0,020	23	
0,1 à 0,015	16	
0,1 à 0,010	21	

K -20

Les résultats expérimentaux coïncident avec les données bibliographiques.

d) Etude de la réaction  $Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} = MgC_2O_4$

Données Bibliographiques :

t°	I	log K	K
18	- 0	3,43	2700
20	0,1 KClO <sub>4</sub>	2,39	245
20	0,1 NaNO <sub>3</sub>	2,76	575
23	0,2 KCl	2,61	407
25	0,07	2,55	354
25	0,2 KCl	2,65	447
27	1,0 KNO <sub>3</sub>	2	
37	- 0	3,41	2570
37	0,62	2,28	190
37	0,5	2,4	250



TABLEAU 5: Système  $Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} = MgC_2O_4$

De ces données, nous pouvons déduire l'évolution de K en fonction de la force ionique I à 25° :

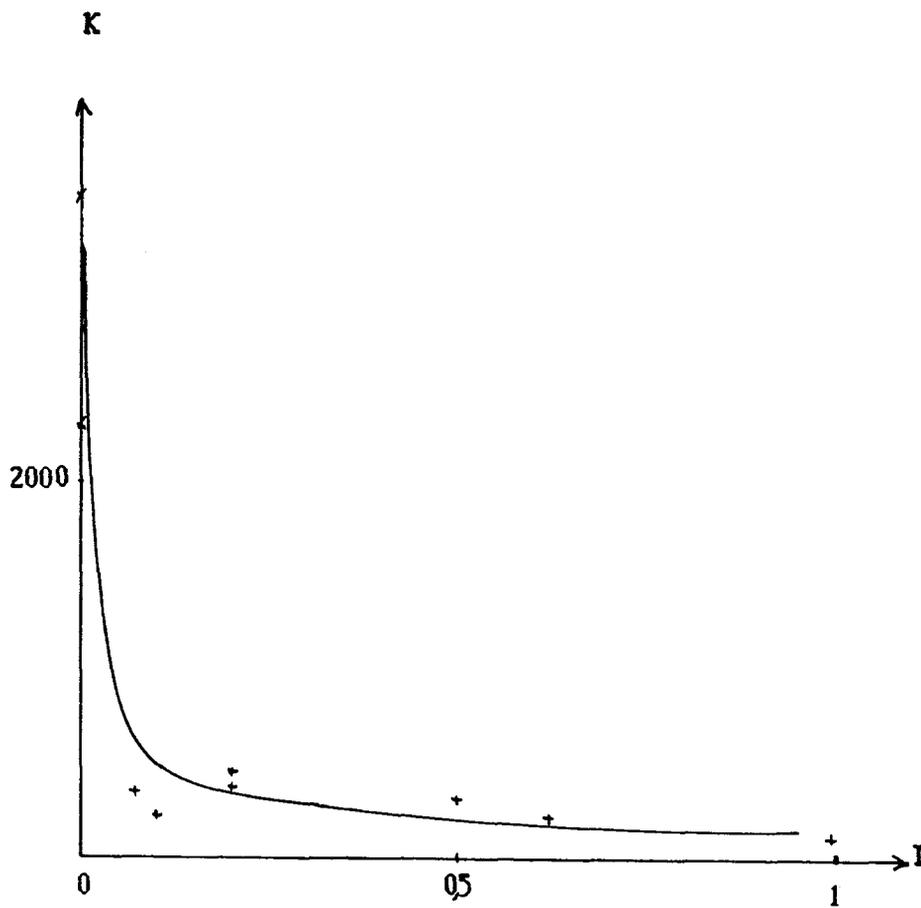


Fig.6: Evolution de K en fonction de la force ionique.

Valeurs expérimentales:

Oxalate de potassium de concentration: 0,01  
 Nitrate de magnésium de concentration: 0,01 à 0,1  
 Sel de fond:  $\text{KNO}_3$  0,5M

M/L	K
0,05 à 0,042	320
0,05 à 0,040	72
0,05 à 0,037	246
0,05 à 0,035	200
0,05 à 0,032	400
0,05 à 0,030	328 1066
0,05 à 0,027	278
0,05 à 0,025	457
0,05 à 0,022	266
0,05 à 0,020	164 492
0,05 à 0,017	246
0,05 à 0,010	175



Il est nécessaire d'établir un compromis entre la précision des mesures (marge d'erreur acceptée) et la durée des manipulations qui peut être considérablement augmentée.

#### 4) Informatisation et automatisation:

Ces mesures, très systématiques, se révélant longues comme nous l'avons précisé précédemment, il a été indispensable si l'on voulait être efficace, de réaliser et de mettre au point leur automatisation.

Celle-ci concerne le pilotage des injections des solutions et l'acquisition des signaux obtenus. Un traitement mathématique utilisant notre méthode permet ensuite d'obtenir les valeurs des constantes recherchées. Le tableau synoptique suivant résume les différents asservissements à mettre en place:

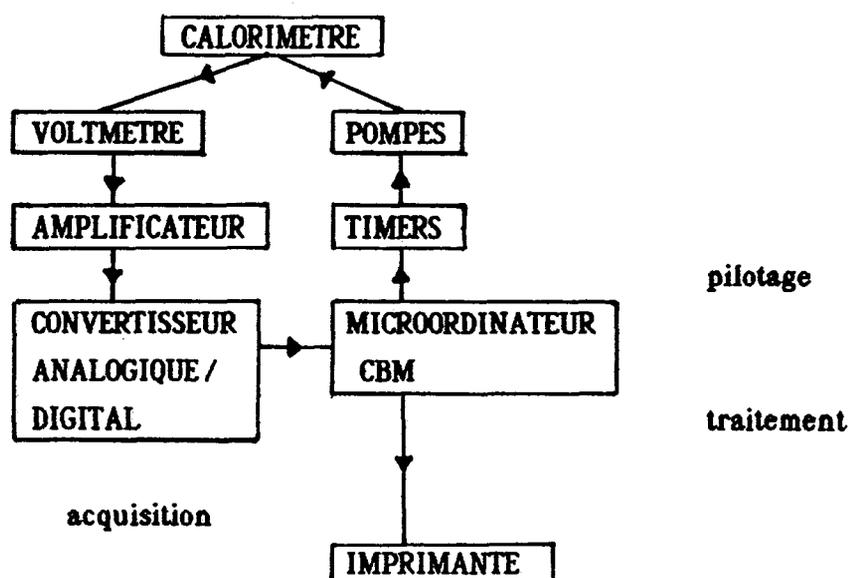


Fig. 7 : Schéma de l'appareillage.

##### a) Processus de commande des pompes:

Quatre pompes péristaltiques pilotées par un microordinateur, sont nécessaires. En effet, en jouant sur la mise en marche des pompes, il est possible de mesurer successivement les chaleurs de dilution, puis les chaleurs de complexation.

La force ionique intervenant sur la valeur de  $K$ , nous travaillons à force ionique constante. Pour cela, nous adjoignons un sel de fond de concentration supérieure à celle du ligand et du métal dans chacune des solutions.

Les quatre pompes injectent les solutions dans le calorimètre selon le schéma ci-après (figure 8).

Nous avons prévu la possibilité d'obtenir à partir d'une solution mère, toutes les valeurs en concentrations plus faibles par dilutions automatiques hors du calorimètre.

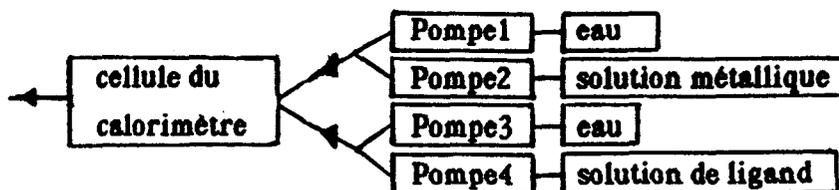


Fig. 8 : Injection des solutions

**b) Processus de commande et d'acquisition des données:**

Une détermination d'une valeur de constante de complexation est effectuée de la manière suivante:

Les concentrations des deux solutions mères sont choisies et ces solutions sont préparées manuellement.

Tout d'abord, le microordinateur effectue la mise en route des pompes 1 et 3, le transit et le thermostatage des solutions à travers le calorimètre nécessite 20 minutes, après quoi le microordinateur commande la lecture du signal toutes les 15 secondes. Lorsque la moyenne des 10 dernières mesures est égale à 1'/- près à celle des 10 mesures précédentes, le signal est enregistré et noté  $S_0$ .

Le microordinateur effectue alors la mise en marche des pompes 1, 2 et 3 aux débits choisis. Ceci afin d'avoir pour une solution de concentration donnée la chaleur de dilution du cation. Le processus est identique et le signal noté  $S_1$ .

On procède alors à une vérification  $S_2$  du retour au signal précédent par la connexion renouvelée des pompes 1 et 3. Si cette condition n'est pas vérifiée, ce dernier signal est enregistré en  $S_0$  et on procède à une nouvelle détermination de  $S_1$  et à une nouvelle vérification de  $S_2$ .

Le signal  $S_3$  est ensuite obtenu par la mise en marche des pompes 1, 3 et 4 aux débits choisis, suivi d'une nouvelle vérification  $S_4$  de la non déviation du signal.

La chaleur de mélange global  $S_5$  s'obtient par le pilotage des quatre pompes, le débit des pompes 1 et 3 est choisi de manière à ce que le débit total soit inchangé. Ceci afin que les deux chaleurs de dilution n'interfèrent pas avec l'enthalpie de complexation.

On procède ensuite à une nouvelle vérification  $S_6$ .

L'ensemble de ces opérations est alors repris  $i$  fois pour des débits différents.

Le tableau (6) résume le processus utilisé.

<b>commande des pompes thermostatage des solutions à l'intérieur du calorimètre pendant 15 minutes</b>	eau + eau	<b>lecture du signal test de stabilité</b>	ligne de base S0	<b>signal dû à la comple- -xation S5+S0-S1-S3</b>
	eau + ligand		dilution du ligand S1	
	eau + eau		retour à la ligne de base ?	
	eau + métal		dilution du métal S3	
	eau + eau		retour à la ligne de base ?	
	métal + ligand		réaction + dilutions S5	
eau + eau	retour à la ligne de base ?			

TABLEAU 6: Procédure.

**c) Traitement des données:**

La signal  $S(i)$ , dû uniquement à la réaction de complexation du ième mélange, est obtenu par le calcul suivant:  $S(i) = S5 + S0 - S1 - S3$ . Le programme de traitement de données, joint en annexe A, permet au microordinateur d'effectuer ces différents calculs. Ces valeurs ainsi que les conditions expérimentales sont imprimées simultanément.

Le microordinateur procède alors à la détermination de la constante de complexation conformément à la méthode que nous avons développée précédemment. Il effectue le rapport successif des signaux  $S(o)$  et  $S(j)$ ,  $j$  variant de 1 à  $i$ . En supposant initialement une valeur de 100 de la constante de complexation, il calcule les taux de complexation  $x_o$  et  $x_j$  correspondants aux différentes concentrations. Le rapport de ces taux est ensuite comparé au rapport des signaux correspondants. La valeur de la constante est alors modifiée (divisée ou multipliée par 2), et déterminée par approximations successives, les deux rapports étant alors égaux. De cette manière, la détermination d'une constante conditionnelle nécessite 48 heures environ.

**Conclusion:**

Cette méthode permet de déterminer facilement et rapidement grâce à son semi-automatisme de nombreuses valeurs de constantes conditionnelles faibles pouvant apparaître dans les sols de polyphosphates seuls ou en présence d'acide hydroxycarboxylique.

Nous obtenons ainsi dans des milieux acides peu étudiés jusqu'à présent, de nombreuses informations, qui même lorsqu'elles ont été peu exploitables, ont pu préciser le pouvoir complexant réel de certains composés utilisés dans l'industrie.

Nous ne présenterons ci-après que les résultats concernant les associations chaînes polyphosphoriques - ions calcium en milieu acide.

## C) POUVOIR DE COMPLEXATION DES POLYPHOSPHATES:

### 1) Généralités:

Les polyphosphates sont des complexants relativement forts à pH > 6, ils sont d'ailleurs largement utilisés dans l'industrie comme agents masquants des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ... (détergence, traitement des eaux...). Leur pouvoir séquestrant, en milieux neutre et basique, a fait l'objet de nombreux travaux, bases de notre étude.

Nous reprenons ci-après les points essentiels de la bibliographie:

Les principaux paramètres intervenant dans la variation de la complexation des cations par les polyphosphates sont la température, la force ionique, la nature et la concentration des espèces présentes dans la solution. En milieu acide, le pH et la nature des espèces sont des facteurs déterminants. En effet, les réactions de dégradations des chaînes polyphosphoriques par hydrolyse sont fortement catalysées par les ions  $\text{H}^+$ . De plus, les anions polyphosphoriques sont alors présents sous leurs formes protonées. Les mécanismes de complexation, par les chaînes polyphosphoriques, sont donc très différents en milieu acide.

D'autre part, les données bibliographiques montrent que le pouvoir séquestrant des polyphosphates, vis à vis des cations augmente avec le degré de condensation.

Les polyphosphates linéaires sont plus complexants que les polyphosphates cycliques. En effet, ces derniers sont moins flexibles pour pouvoir adopter différentes configurations autour du métal de transition, en permettant ainsi aux orbitales d des atomes de participer à la liaison. Cette restriction diminue lorsque la grosseur du cycle augmente. En conséquence, lorsque le degré de polymérisation augmente, les comportements des polyphosphates linéaires et cycliques deviennent analogues.

Nous avons illustré successivement, par quelques données bibliographiques, le pouvoir séquestrant de chaque catégorie de polyphosphates. Les complexes cités prédominent en milieux neutre ou basique.

#### a) Polyphosphates cycliques:

Nous avons relevé dans la bibliographie, les logarithmes des constantes conditionnelles de formation de quelques polyphosphates cycliques vis à vis du calcium (tableau 7) (31):

P <sub>n</sub> / I	0,05	0,10	0,15	0,20
P3	2,32	2,06	1,96	1,81
P4	3,75	3,28	2,98	2,90
P5	5,13	4,59	4,31	4,11
P6	5,79	5,18	4,84	4,62

**TABEAU 7 : Logarithmes des constantes conditionnelles de formation des complexes en fonction de la grosseur du cycle des métaphosphates ( $\log (MP_n O_{3n})^{n-1} / (M^+) (P_n O_{3n})^{n-2}$ )**

**b) Polyphosphates linéaires:**

Nous avons relevé pour le système tripolyphosphate - calcium, à 25°C, les valeurs suivantes des constantes de complexation(32-33) (tableau 8):

complexe	I	log K
CaP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup>	0	6,90
CaHP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	0	3,90
CaP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup>	1	5,44
CaHP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	1	3,01
CaP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup>	2	5,29
CaHP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	2	3,27

**TABEAU 8: Logarithmes des constantes de formation des complexes CaHP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> et CaP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>3-</sup>**



En ce qui concerne les longues chaînes de polyphosphates (P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>(n+2)-</sup>, les données sont peu nombreuses et plus particulièrement en milieu acide. Irani et Callis (33) ont étudié la complexation du calcium par des polyphosphates pour n = 60, à 25°C (tableau 9):

pH	I	logK
7	0 corr	7.35
12	0 corr	7.60
7	0.1	6.80
12	0.1	6.99
7	1.0	5.55
12	1.0	5.80

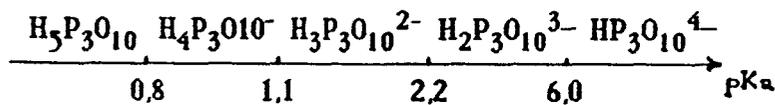
TABLEAU 9: Logarithmes des constantes de complexation des polyphosphates linéaires (n.60) vis à vis de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Nous remarquons que le pouvoir complexant de la forme protonée  $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$  est nettement inférieur à celui de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ .

Nous présentons ci-après les résultats obtenus pour le trimétaphosphate, le tripolyphosphate et le sel de Graham, en milieu acide, vis à vis du cation  $\text{Ca}^{2+}$ . Le trimétaphosphate et le tripolyphosphate constituent deux systèmes relativement simples, comparativement au mélange de chaînes et de cycles polyphosphoriques que constitue le sel de Graham. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de les étudier dans un premier temps.

2) Etude du système Calcium / Tripolyphosphate en milieu acide:

En milieu acide, le tripolyphosphate est présent sous la forme d'espèces protonées comme nous l'indique l'échelle des  $\text{pK}_a$ .



Nous avons étudié ces systèmes pour des pH compris entre 1 et 4, des forces ioniques comprises entre 0,2 et 1,0. La concentration initiale en calcium retenue est de 0,015. Le signal est alors suffisamment précis, la variation de la force ionique étant faible.

Nous avons reporté en annexe B les courbes expérimentales. Elles représentent l'évolution de la quantité de chaleur en fonction du taux de cations  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution. Ces courbes ont été tracées à l'aide de programmes informatiques de régression polynômiale mis au point au laboratoire.

Il faut remarquer que la précision des mesures est gênée par la dérive du pH lors des réactions de complexation. Cette dérive est plus ou moins importante suivant le taux de métal par rapport au ligand. Ce problème pourrait être résolu par ajustement du pH à chaque mesure, ceci n'est envisageable sans modification importante de notre méthodologie de mesures. C'est pourquoi, nous avons travaillé dans une plage de rapports M/L proches, et retenu la valeur moyenne de pH.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-après, les valeurs expérimentales des constantes conditionnelles de complexation dans les conditions expérimentales précédemment définies.

pH	I	K	$\Delta H$ KJ/mole	$\Delta S$ J/mole K
1,6	0,2	15	+12,8	+65
2,0	0,2	40	+9,6	+63
2,2	0,5	40	+7,5	+56
2,5	0,2	70	+8,2	+63
2,9	0,2	100	+10,1	+72
2,9	1,0	70	+11,9	+75

Ces résultats démontrent la baisse importante du pouvoir complexant du tripolyphosphate en milieu acide. Il semble que l'augmentation de la force ionique provoque ce même effet de manière très atténuée. En effet, les valeurs des constantes conditionnelles de complexation obtenues pour ce système varient entre 100 et 50 à pH-3, entre 50 et 10 à pH-2, pour des forces ioniques allant de 0,2 à 1,0.

Le tripolyphosphate est donc un complexant faible en milieu acide. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne peuvent déplacer tous les ions  $\text{H}^+$  associés à l'anion tripolyphosphorique.

### 3) Etude du système Calcium / Trimétaphosphate.

L'étude est similaire à celle du tripolyphosphate. Les courbes expérimentales représentant la quantité de chaleur de complexation en fonction du taux de cations  $\text{Ca}^{2+}$  présents, sont jointes en annexe B.

Nous présentons dans le tableau ci-après les résultats expérimentaux obtenus.

pH	I	K	$\Delta H$ KJ/mole	$\Delta S$ J/mole K
2,9	0,1	80	+10,7	+74
2,9	0,5	35	+9,3	+60
3,3	0,1	110	+5,9	+59
3,3	0,2	45	+6,6	+55
3,6	0,1	100	+5,4	+56
3,8	0,1	100	+5,7	+58

La constante de complexation conditionnelle évolue entre 100 et 40 lorsque la force ionique passe de 0,1 à 0,5 pour un pH de 3. Tout comme en milieux neutre et basique, la complexation du calcium est légèrement plus faible pour le trimétaphosphate que pour le tripolyphosphate.

### 4) Etude du système sel de Graham / calcium:

Le polyphosphate commercial que nous avons utilisé pour cette étude, est un sel de Graham de formule  $(\text{NaPO}_3)_n$ . Il est préparé par refroidissement brutal d'un mélange  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  fondu dans un rapport de un. Les polyphosphates ainsi obtenus peuvent atteindre des longueurs moyennes de chaînes de 200. Il se forme parallèlement des structures cycliques dans un rapport de 10%, petites généralement.

Remarquons que Strauss et ses collaborateurs (34) interprètent la chute du pH et de la viscosité d'une solution de sel de Graham, dans les heures qui suivent sa préparation, par la formation de chaînes branchées non présentes initialement.

En milieu acide, les divers composants du mélange initial sont soumis à des réactions d'hydrolyse catalysées par les ions  $H^+$ . L'inévitable complexité du mélange obtenu empêche toute détermination des espèces complexées dans les solutions.

Néanmoins, nous avons tenté d'apprécier par une mesure globale, les forces d'association cation - sel de Graham, en milieu acide, par la méthode que nous avons détaillée précédemment.

Nous reportons, figure 11, les courbes obtenues à différentes valeurs de pH, représentant la quantité de chaleur formée par complexation des cations  $Ca^{2+}$  en fonction de leurs concentrations.

La quantité de chaleur absorbée par complexation diminue avec le pH, ce qui permet de conclure que la complexation est d'autant plus faible que le milieu est plus acide.

Les courbes obtenues à pH-1,5 - 2 - 5 présentent un point d'inflexion. De plus, dans le cas de la courbe obtenue à pH-1,5, on observe un extrémum. C'est à dire que pour  $M/L < 1$ , la chaleur est dégagée et que pour  $M/L > 1$ , elle est absorbée.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence de taux critiques au niveau du pH et de la concentration en cation en dessous desquels le cation est peu complexé.

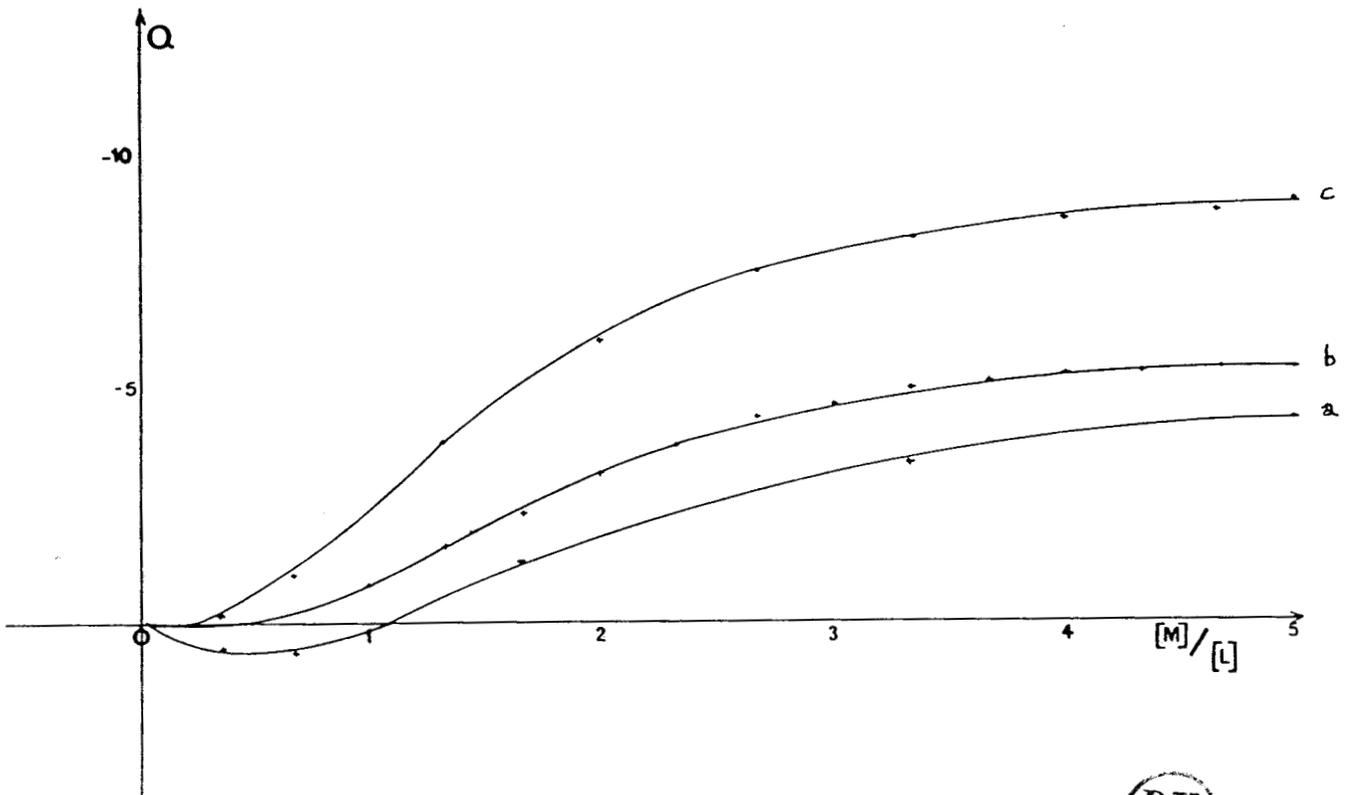
Nous avons interprété ces résultats par les phénomènes complémentaires suivants:

Ils peuvent tout d'abord s'expliquer au niveau des sites de liaisons. En effet, Strauss et ses collaborateurs, comme nous l'avons précisé précédemment, décrivent le phénomène d'associations cation-anion dans les chaînes polyphosphoriques, par l'emploi de deux constantes d'association renvoyant chacune à un site de liaison.

Les petits cations ( $H^+$ ) ne sont fixés que par un site de liaison à l'inverse des plus gros cations ( $Ca^{2+}$ ) liés par deux sites de liaison. Au départ, la chaîne est étirée, puisque les ions  $H^+$  présents ne sont liés qu'à un seul site.

Ce phénomène s'accompagne alors d'un resserrement des "pelotes" lorsque suffisamment de cations  $Ca^{2+}$  s'insèrent sur la chaîne, étant reliés à deux sites de liaison sur cette chaîne, ils favorisent une forme pelotée plus compacte. Il y aurait donc un seuil de concentration en cation à partir duquel le phénomène de complexation s'amplifierait.

A pH  $> 6$ , les cations  $Ca^{2+}$  peuvent intervenir directement sur deux sites de liaisons, ils ne sont pas gênés par les ions  $H^+$ . le pouvoir complexant est plus fort.



**Fig.11: Evolution de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, lors de la complexation du calcium par le sel de Graham en milieu acide, en fonction de la concentration en calcium ( $M-Ca^{2+}$ )**  
a: pH- 1,5    b: pH- 2,0    c: pH- 5,0

**Conclusion:**

**La mise en évidence de deux types de sites de liaisons sur les chaînes polyphosphoriques et d'une transition due à un resserrement des chaînes par les cations sont en accord avec la formation d'états transitoires entre sol et solide, ce sont les gels et coacervats polyphosphoriques.**

- (1) C.F. CALLIS, J.R. VAN WAZER, P.G. ARVAN, *Chem. Revs.*, 777 (1954)
- (2) K.H. JOST, *Acta Cryst.* 17, 1539 (1964)
- (3) J.R. VAN WAZER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1733 (1968)
- (4) E. THILO, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 4,1 (1962)
- (5) G. CHAMPETIER, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, 249 (1969)
- (6a) T. GLONEK, J.R. VAN WAZER, M. MUDGETT, *Inorg. Chem.*, 11, 3 (1972)
- (6b) T. GLONEK, J.R. VAN WAZER, R.A. KLEPS, E. J. GRIFFITH, *Phosphorous*, 5, 157 (1975)
- (7) C. HO, J.A. MAGNUSON et Coll., *Biochem.* 8, 2074 (1976)
- (8) D.R. COOPER, J.A. SEMLYEN, *Polym.*, 3 (1972)
- (9) A. REMBAUM, E. SELEGNY, *Charged and Reactive Polymers*, 2, 70.
- (10) U.P. STRAUSS, S. BLUESTONE, *J.A.C.S.*, 81, 5292 (1959)
- (11) U.P. STRAUSS, P. ANDER, *J.A.C.S.*, 80, 6494 (1958)
- (12) U.P. STRAUSS, P.D. ROSS, *J.A.C.S.*, 81, 5295 (1959)
- (13) S.A. RICE, M. NAGASAWA, *Polyelectrolyte solutions*, Academic Press (1961)
- (14) H. SADEK, R.M. FUOSS, *J.A.C.S.*, 76, 5905 (1954)
- (15) K.A. MAURITZ, *I.U.P.A.C. 28 th Macromolecular Symposium*, 879 (1982)
- (16) F. T. WALL, *J. Phys. Chem.*, 61, 1344 (1957)
- (17) H. INAGAKI, S. HOTTA, H. HIRAMI, *Makromol. Chem.*, 23, 1 (1957)
- (18) R. ZANA, S. MILLAN, J.C. ABBE, *27 th International Symposium on Macromolecules*, 1081 (1981)
- (19) J.C. SARI, P. COASSOLO, C. BRIAND, *A.F.C.A.T., Journées de Genève, Mars 1982*
- (20) P. COASSOLO, M. SARRAZIN, J.C. SARI, *Anal. Biochem.*, 104, 37-43 (1980)
- (21) J.C. SARI, M. HADIDA, A.M. CHAUVET-MONGES, A. CREVAT, *A.F.C.A.T., Journées de Nancy, Mars 1981*
- (22) J.F. GAL, L. ELEGANT, M. AZZARO, *Bull. Soc. Chim. France*, 3-4, 426 (1976)
- (23) J.F. GAL, C. CALLERI, L. ELEGANT, M. AZZARO, *Bull. Soc. Chim. France*, 7-8, 311 (1979)
- (24) I. WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 22, 927 (1968)
- (25) S.J. GILL, Y.J. CHEN, *Rev. Sci. Instrum.*, 43(5), 774 (1973)

- (26) I. WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1842 (1968)
- (27) F.T. GUCKER, H.B. PICKARD, R.W. PLANCK, *J. Chem. Soc.*, 61, 459 (1939)
- (28) V.P. VASILEV, A.K. BELONOVOVA, *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, 21, 31 (1976)
- (29) R.G. CHARLES, *J.A.C.S.*, 76, 5854 (1954)
- (30) V.P. VASILEV, A.K. BELONOVOVA, *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, 31, 350 (1976)
- (31) G. KURA, S. OHASHI, *Journ. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1605 (1974)
- (32) J. I. WATTERS, S. M. LAMBERT, *J.A.C.S.*, 81, 3201, (1959)
- (33) I.I. IRANI, C.F. CALLIS, *Journ. Phys. Chem.*, 64, 1398 (1960)
- (34) U.P. STRAUSS, E.H. SMITH, 75,3935 (1953)

## CHAPITRE 2

## II: LA TRANSITION SOLS → GELS ET COACERVATS

### A) RAPPELS:

Les différents gels et coacervats, synthétisés au laboratoire à partir du sel de Graham(1), font partie des systèmes  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{P}_2\text{O}_5 - z \text{MO}$  et  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{P}_2\text{O}_5 - z \text{M}_2\text{O}_3$  avec  $M = \text{Ca}, \text{Al}, \text{FeIII}, \text{Mn}$ .

Pour ce travail, nous nous sommes intéressés aux gels et coacervats suivants:

- gel de calcium:  $3,5 \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - 3,0 \text{P}_2\text{O}_5 - x \text{H}_2\text{O}$ .

- gel d'aluminium:  $3,1 \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,0 \text{P}_2\text{O}_5 - x \text{H}_2\text{O}$  (que nous étudierons dans la troisième partie).

- coacervat de calcium:  $0,6 \text{Na}_2\text{O} - 2,4 \text{CaO} - 3,0 \text{P}_2\text{O}_5 - x \text{H}_2\text{O}$ .

Avant d'aborder l'étude conformationnelle des chaînes polyphosphoriques dans ces composés, il est utile de donner quelques définitions à propos des phénomènes de gélification et de coacervation et de décrire les modes de préparation des produits que nous allons étudier.

### 1) Généralités:

#### a) Les gels:

Il est généralement admis qu'un gel est un état mi-solide, mi-liquide, dans lequel les particules colloïdales ( $10 \text{Å} - 2000 \text{Å}$ ) constituent la structure cohérente interpénétrée d'un liquide. Cet état est très répandu dans la nature. On trouve par exemple, de nombreuses gelées alimentaires ou pharmaceutiques.

On distingue deux sortes de gels:

- les gels chimiques.
- les gels physiques.

Il faut pourtant se garder de faire une distinction trop nette entre ces deux systèmes.

Les gels chimiques peuvent être considérés comme des macromolécules géantes en équilibre avec un sol qui les nourrit en solide et en liquide. Ce sont des polymères réticulés qui forment un réseau tridimensionnel entre les mailles duquel le liquide est emprisonné. Ces gels font donc intervenir de véritables liaisons chimiques qui assurent la cohésion du système.

Les gels physiques dérivent directement du sol. Lorsqu'un sol renferme des particules colloïdales ayant tendance à se lier, la collision de ces particules donne naissance à des agrégats ramifiés. Si le processus se poursuit jusqu'à mobilisation totale du liquide, le sol se transforme en gel.

Ces gels sont constitués par des particules fibreuses (bâtonnets, rubans, sphères). La stabilité est assurée par des forces de Van der Waals, ce sont donc des interactions faibles qui maintiennent l'état gélifié. Ils peuvent être détruits par simple agitation (thixotropie).

Les gels de polyphosphates étudiés sont rangés dans cette catégorie.

#### b) Les coacervats:

Le terme de coacervation a été introduit par Bungenberg de Jong et Kruyt en 1929 (2), pour décrire les phénomènes observés dans l'eau avec les colloïdes hydrophiles.

Une solution d'une macromolécule peut, par diminution de la stabilité du colloïde, se séparer en deux couches:

- une couche riche en colloïde: le coacervat;
- une couche pauvre en colloïde: le liquide d'équilibre.

C'est le cas des systèmes  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{P}_2\text{O}_5 - z \text{MO}$  avec  $M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}$ .

Les polyphosphates se présentent, en solution, sous forme de pelotes chargées négativement, et emprisonnant des molécules d'eau. Par ajout de cations, la diminution de l'intensité des répulsions provoque une diminution des dimensions des pelotes, et le rejet des molécules d'eau à l'extérieur. Le sol se sépare en coacervat et en liquide d'équilibre, les petites espèces phosphatées passant dans le liquide d'équilibre.

**2) Modes de préparation:**

**a) gel de calcium:**

Dans un bécher muni d'un agitateur contenant  $40 \text{ cm}^3$  d'une solution  $0,5 \text{ M}$  fraîchement préparée de polyphosphate de sodium, on ajoute goutte à goutte une suspension homogène de  $1,2 \text{ g}$  d'oxyde de calcium, dont la taille des grains est inférieure à  $0,4 \text{ mm}$ . L'agitation est maintenue un quart d'heure après que la solution résultante dans le bécher soit exempte de tout précipité. Cette solution devient alors visqueuse. La prise en masse a lieu une dizaine de minutes après la fin de l'agitation et conduit à la formation d'un gel transparent et rigide constitué d'un réseau de particules imprégnées de l'eau ayant servi à la gélification.

**b) gel d'aluminium:**

Dans ce cas, aux  $20 \text{ cm}^3$  initiaux de solution de polyphosphate  $0,5 \text{ M}$ , on ajoute une solution contenant  $7,5 \text{ g}$  d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Lorsque tout le réactif est ajouté, on obtient une solution exempte de tout précipité. L'agitation est alors maintenue pendant quelques minutes. La prise en masse a lieu quelques minutes après la mise au repos. Le gel transparent et rigide s'opacifie rapidement après sa formation.

**c) coacervat de calcium:**

Dans un bécher muni d'un agitateur, et contenant  $40 \text{ cm}^3$  d'une solution de polyphosphate de sodium  $0,5 \text{ M}$ , on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de  $9,5 \text{ g}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . La solution se trouble, l'agitation est maintenue un quart d'heure et le repos deux heures. On obtient alors une couche visqueuse transparente au fond du bécher et une solution surnageante limpide. Cette dernière est éliminée. Le coacervat est étalé sur une plaque de verre et séché à l'air. Il se présente alors sous la forme d'un film transparent.

## B) PROBLEME DE LA CONFORMATION DES CHAINES POLYPHOSPHORIQUES DANS CES ETATS COLLOIDAUX:

La formation des gels et des coacervats à squelette uniquement phosphaté est rarement décrite dans la littérature. Seul Kanazawa a étudié les coacervats de calcium, d'aluminium et de magnésium (3 à 6), par des mesures de viscosité principalement. Ces études visent à clarifier les processus de dissolution des coacervats, de conformation des chaînes phosphatées et d'associations cation-anion dans ces états. Elles ont permis la mise en évidence de structures en pelotes des chaînes phosphatées, beaucoup plus denses dans le cas des coacervats que dans celui des sols, entre 20° et 90°C.

Nous avons, pour notre part, envisagé d'approfondir l'étude de ces phénomènes. Nous avons opté principalement pour des mesures thermiques, les interactions dans ce type d'état étant faibles (de type coulombique, force de Van der Waals...), elles sont plus facilement quantifiables en jouant sur un effet de température.

Notons également que l'eau a une importance primordiale dans ces composés, puisqu'elle fait partie de leurs structures; c'est pourquoi, nous nous efforcerons d'étudier les mécanismes de "piégeage" des molécules d'eau.

### 1) Méthodes expérimentales:

Ce travail a été réalisé avec un D.S.C. 111 Setaram. Expérimentalement, nous opérons:

- en creusets scellés hermétiquement, afin d'éviter les échanges avec l'atmosphère (absorption, perte d'eau...). Le fait que la pression ne demeure pas rigoureusement constante à l'intérieur des creusets scellés, conduit à des incertitudes négligeables dans la plage de température choisie (7).
- à la pression atmosphérique.
- sous vide.

Nous avons travaillé à des vitesses de l'ordre de 5°C/min sur des échantillons de 100mg environ pour les mesures enthalpiques.

Les mesures de Cp ont été effectuées par programmation étagée avec des vitesses de chauffe très lentes (3°C/heure) (7).

L'analyse thermo-gravimétrique a été réalisée sur thermobalance Adamel sous courant d'azote.

La spectrométrie Raman a été réalisée sur un Omars 89 multicanal (Dilor) utilisant une excitatrice à 351nm (laser à argon Spectra Physics).

## 2) Etude thermique:

Cette étude vise à approfondir les phénomènes relatifs aux différents types d'eau et aux phénomènes concomittants, comme le déroulement des pelotes ou l'hydrolyse des chaînes phosphatées.

Nous avons tout d'abord étudié le gel et le coacervat de calcium dans la gamme 20°-500°C. Nous présentons (figure 1) ci-après les courbes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse enthalpique différentielle obtenues expérimentalement, à la pression atmosphérique, à partir des composés séchés à l'air.

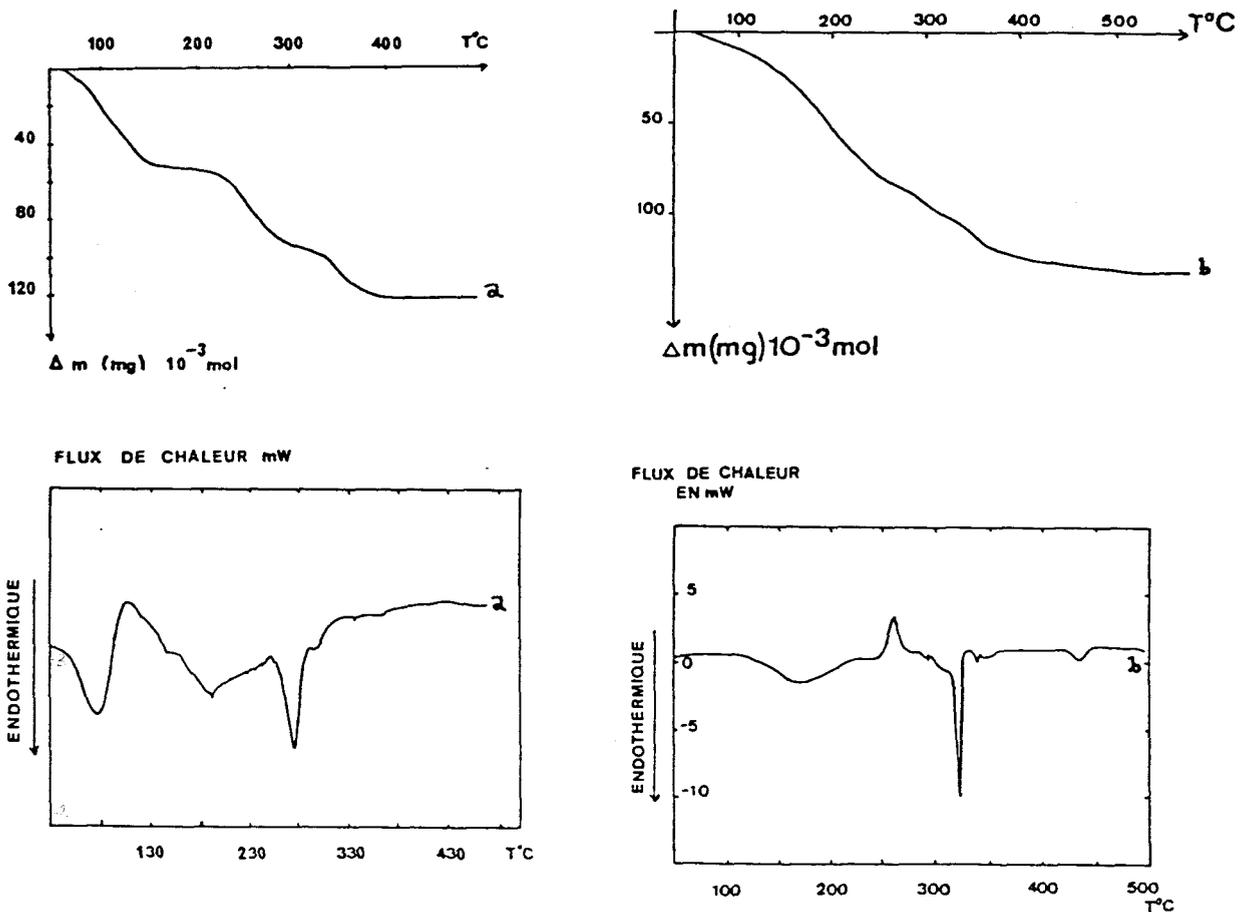


Fig.1: Analyses thermogravimétrique et enthalpique différentielle des coacervats (a) et gels de calcium (b), séchés à l'air.

Schématiquement, on peut distinguer trois étapes lors du chauffage des gels et coacervats:

- une étape liée au départ des différents types d'eau,
- une étape liée aux transformations physiques,
- une troisième étape, ultérieure, correspondant à la fusion du produit (>600°C).

Nous ne traiterons que le premier aspect dans la suite de ce chapitre. Nous travaillerons à des températures inférieures à 200°C. Nous nous intéresserons successivement à :

- l'étude des mécanismes liés à la présence des molécules d'eau,
- l'étude des changements de conformation des chaînes polyphosphoriques,
- l'obtention d'un verre à basse température.

a) étude des mécanismes liés à la présence des molécules d'eau.

Nous avons étudié le coacervat de calcium par analyse calorimétrique différentielle sous différentes conditions d'humidité, de pression. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 2.

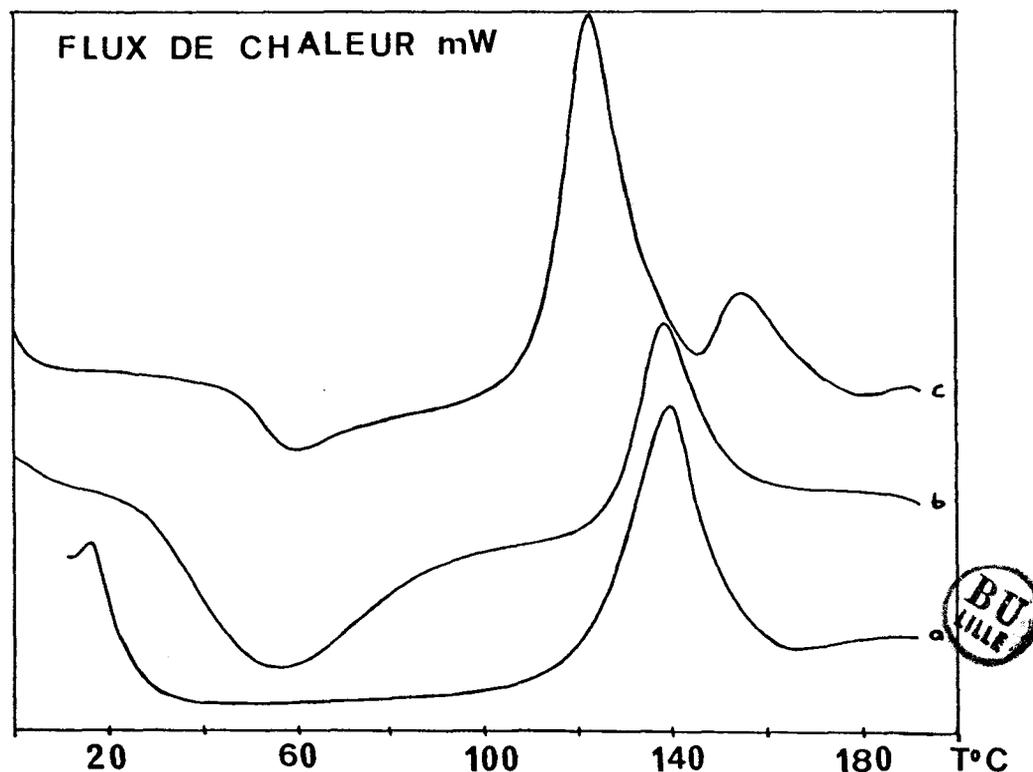


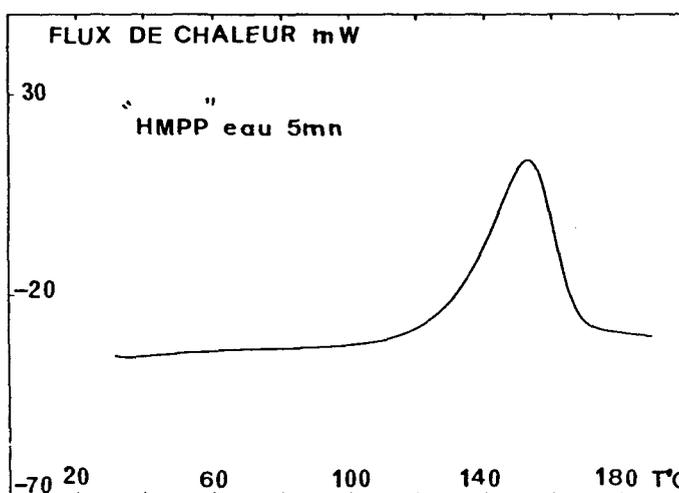
Fig. 2: Analyse enthalpique différentielle du coacervat de calcium:

- a) coacervat humide, à quantité de matière constante,
- b) coacervat séché à l'air, sous vide,
- c) coacervat séché à l'air, à quantité de matière constante.

Les courbes 2b, 2c font apparaître un pic vers 60°C de départ d'eau. Nous observons également un second pic exothermique entre 120 et 150°C. Afin d'attribuer ce second pic, nous avons étudié par D.S.C. des solutions de sel de Graham. Elles présentent un pic exothermique à 150°C (figure 3). L'analyse R.M.N. du P31 nous permet de vérifier que les solutions résultantes sont constituées d'orthophosphates. Ce second pic est donc attribué à l'hydrolyse des chaînes métaphosphoriques.

Nous notons (figure 2b) que le séchage sous vide diminue la quantité de phosphate hydrolysé ( $\Delta H$  sec scellé - 21 cal/g et  $\Delta H$  sec sous vide - 15 cal/g), les vitesses de chauffe ayant peu d'influence sur les allures des courbes.

Fig.3: Analyse enthalpique différentielle d'une solution de sel de Graham, à quantité de matière constante.



Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons étudié le gel de calcium (figure 1b). Il est surprenant de constater que pour ce composé séché à l'air, on observe un pic correspondant à la perte d'eau à une température de 160°C, donc à une température nettement plus élevée que dans son homologue, le coacervat sec, ce qui laisse présager d'une eau plus fortement liée dans le gel.

Par ailleurs, nous ne détectons aucun pic pouvant être attribué à un phénomène d'hydrolyse.

Les thermogrammes (A.T.G.) sont d'ailleurs très distincts, la perte de masse est continue dans le cas du gel, séparée nettement en trois étapes dans le cas du coacervat.

Ces résultats mettent en évidence les différences existant au niveau de l'hydrolyse d'un gel et d'un coacervat, différences que l'on retrouve au niveau des types d'eau présents dans ces états.

Lorsqu'on travaille en capsule scellée, le départ partiel de l'eau libre semble suivi d'une dissolution du coacervat dans cette eau libre. Ceci est à rapprocher du comportement de certains hydrates solides. Les cyclophosphates  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont en effet hydrolysés par leurs eaux de cristallisation alors que d'autres hydrates perdent cette eau et conduisent aux sels anhydres sans clivage de cycles (exemple  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (9)).

La littérature n'a jamais à notre connaissance signalé cette différence de phénomènes entre coacervats et gels et ne propose aucune explication pour les hydrolyses distinctes des cyclométaphosphates.

b) étude des changements de conformation des chaînes polyphosphoriques:

Dans une seconde étape, nous avons cherché à aborder les changements de conformation dans de tels systèmes.

La figure 4 représente la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température respectivement pour les gel et coacervat de calcium dans la gamme de température  $80^\circ - 100^\circ \text{C}$ .

Elle fait apparaître pour le coacervat séché à l'air une transformation de second ordre à  $90^\circ \text{C}$ . En revanche, nous ne mettons en évidence aucun phénomène analogue pour le gel de calcium.

Nous attribuons cette transformation à une transition pelote  $\rightarrow$  hélice des chaînes de phosphates.

Fig. 4a: Variation de la chaleur spécifique du coacervat de calcium séché à l'air entre  $80^\circ$  et  $100^\circ \text{C}$ .

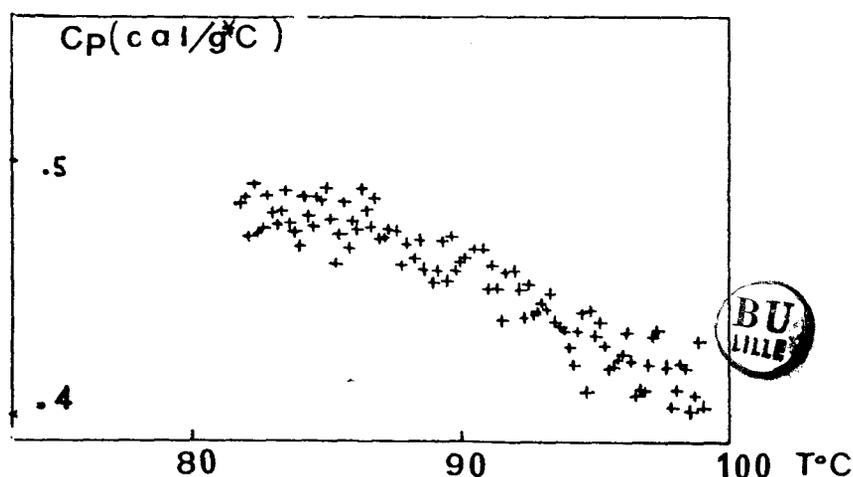
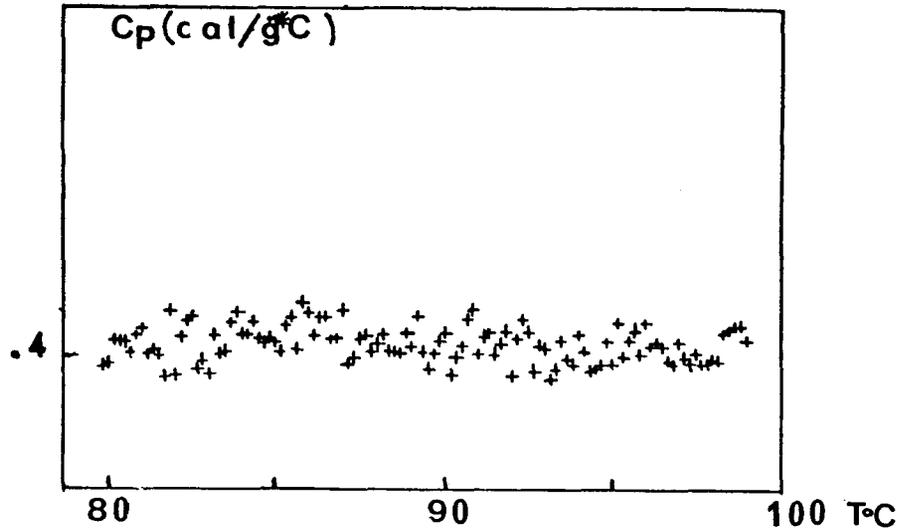


Fig.4b: Variation de la chaleur spécifique du gel de calcium séché à l'air entre 80° et 100°C.



c) obtention d'un verre à basse température:

Le coacervat de calcium chauffé à 100°c, est ensuite refroidi très rapidement à la température ambiante (trempe). Dans ces conditions, cette pseudo-solution peut être vitrifiée, ce phénomène peut être considéré comme identique aux transitions liquide → solide obtenues lors de l'étude des systèmes polymères - eau (10).

La montée en température de ce nouveau composé fait apparaître une transition vitreuse Tg à 70°c environ (Figure 5).

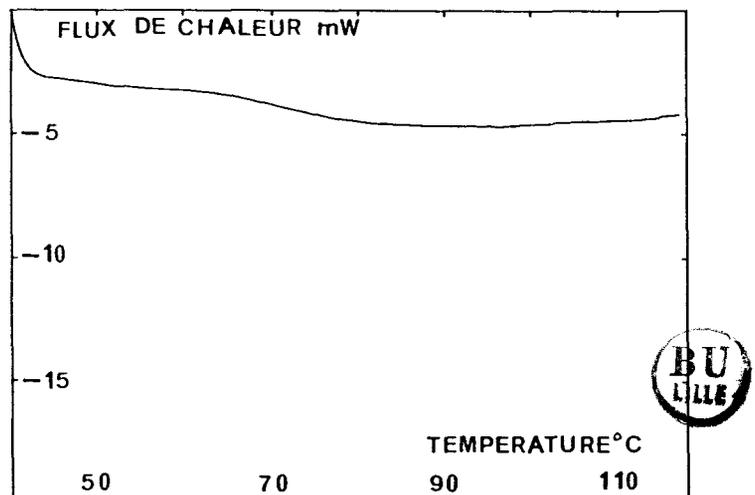


Fig. 5: Etude D.S.C. du verre.

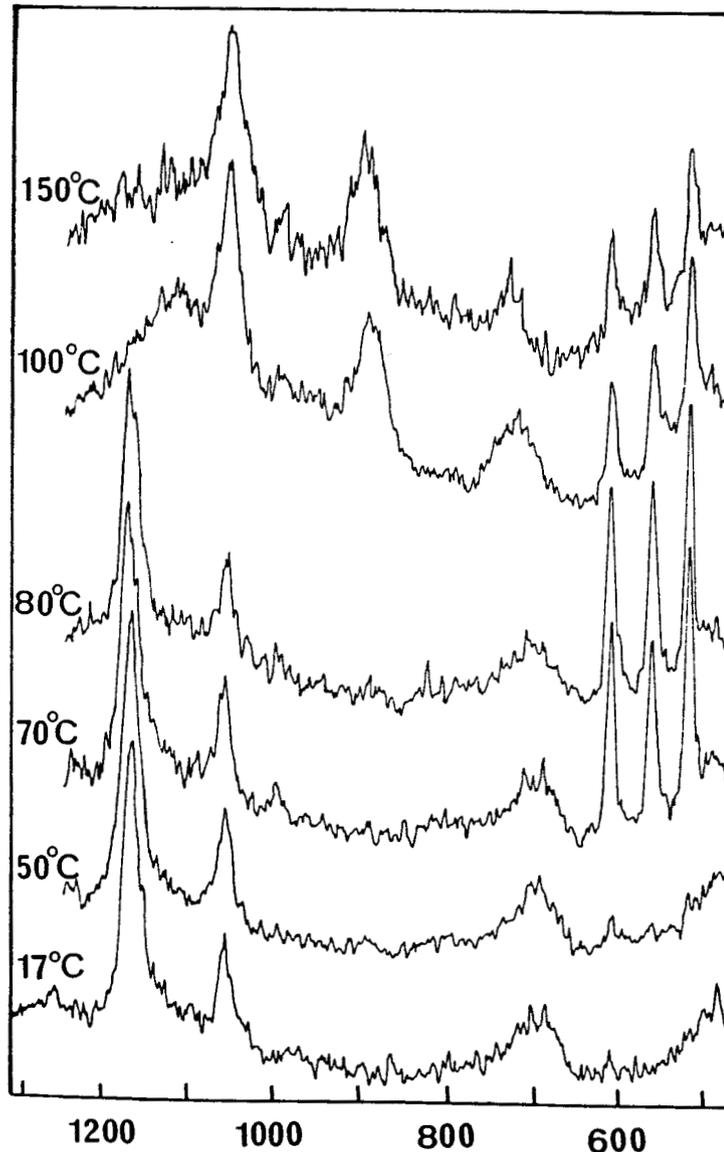
**3) Etude structurale:**

Afin d'approfondir l'étude structurale de ces phénomènes, nous avons eu recours à des méthodes spectrométriques, la spectrométrie Infra - Rouge et Raman et la Résonance Magnétique Nucléaire.

**a) Etude par spectrométrie I.R. - Raman:**

La figure 6 présente le spectre Raman du coacervat de calcium dans l'eau à différentes températures. A 20°c, les bandes observées entre 500cm<sup>-1</sup> et 1500cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations des chaînes (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>.

**Fig. 6: Etude RAMAN  
du coacervat.**



Le tableau ci-après résume les fréquences de vibration observées et leurs attributions respectives (11 - 12):

cm-1	attribution
1272	Jas O - P - O
1165	
1115	J <sub>s</sub> O - P - O
1053	
996	J <sub>as</sub> P - O - P
900	
732	
700	J <sub>s</sub> P - O - P
613	
563	déformations
520	du squelette

TABLEAU 1: Nombres d'onde (cm-1)  
observés en Raman pour le coacervat de calcium

Les intensités des bandes à 520, 563, 613  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des vibrations du squelette de type bending. Elles varient considérablement durant le chauffage. Ce phénomène est à rapprocher de la transition chaîne  $\rightarrow$  hélice survenant vers 90°c, température pouvant varier suivant la vitesse de chauffe.

A 100°c apparaît une bande à 900 $\text{cm}^{-1}$ , que nous attribuons ainsi que la bande à 1053 $\text{cm}^{-1}$ , à une vibration J<sub>as</sub> POP. Comme Garrigou-Lagrange (12), nous attribuons l'élargissement de ces bandes à un phénomène de "Davidov splitting" dû à une dissymétrie du squelette induite par les ions  $\text{Ca}^{++}$ .

Les autres transformations survenant à partir de 100°c, sont imputables à l'hydrolyse des chaînes. Les bandes situées à 700  $\text{cm}^{-1}$ , et à 1165  $\text{cm}^{-1}$  sont déplacées à 732  $\text{cm}^{-1}$  et à 1115 $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

#### b) Etude en R. M. N. du Phosphore 31:

La résonance magnétique nucléaire permet l'étude des phénomènes de gélification, des modes de liaisons des cations, des types de configurations de polyélectrolytes en solution. En effet, l'étude des temps de relaxation notamment, est de plus en plus employée pour acquérir des informations sur les modes de liaison des cations (17).

Nous avons étudié la variation de la largeur du pic à mi-hauteur, correspondant aux cycles et aux chaînes de polyphosphates, en fonction de la température. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 7. Le pic s'élargit lors de la montée en température. Cet élargissement se produit avec une transition à 95°C, non imputable à une hydrolyse des espèces condensées. Ce phénomène est à rapprocher de la transformation du second ordre observée en D.S.C. et peut être attribué à une transition pelote - hélice.

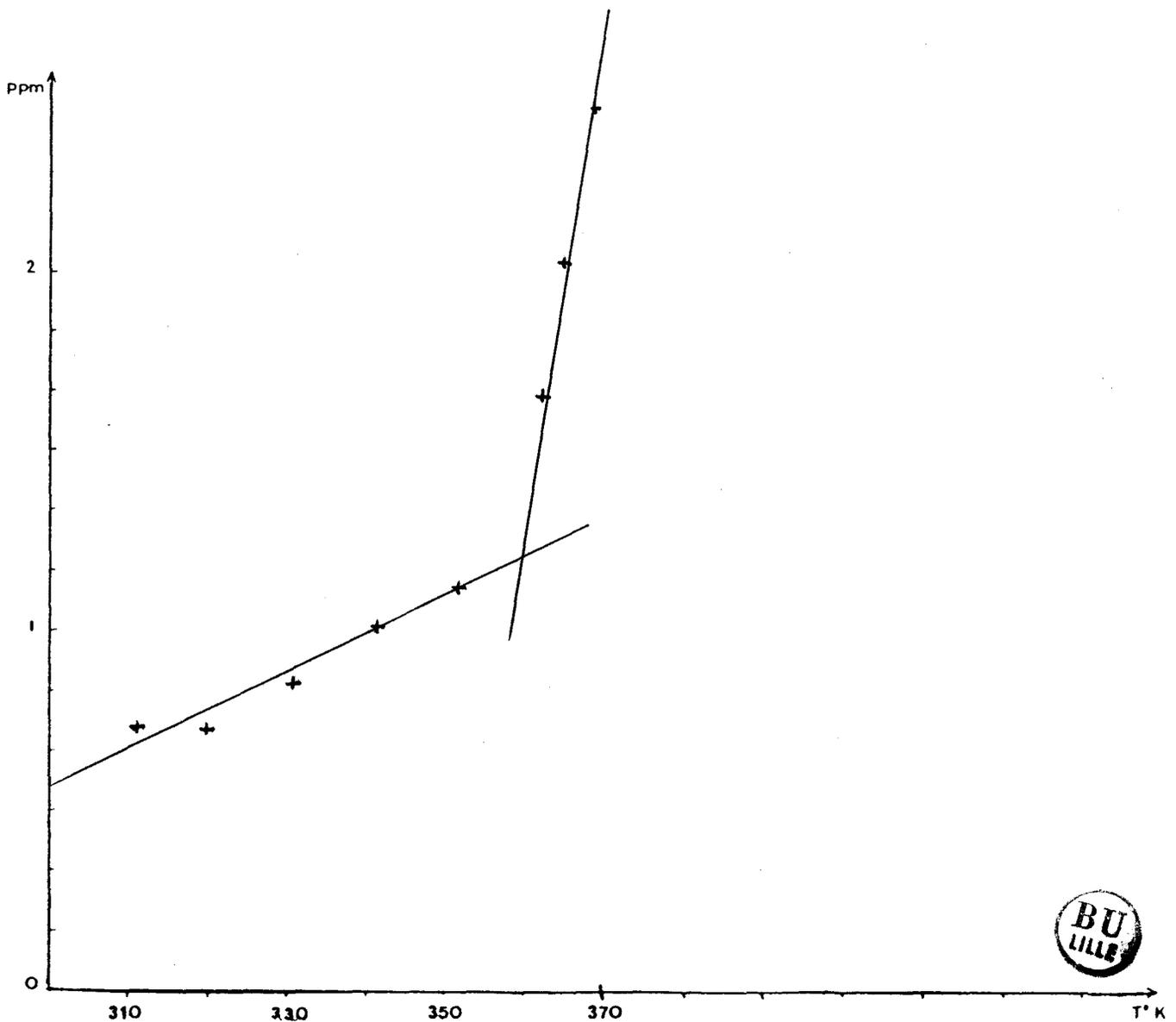


Fig. 7: Etude R.M.N. du coacervat de calcium en fonction de la température.

Variation de la largeur de pic à mi-hauteur.

#### 4) Les différents types d'eau:

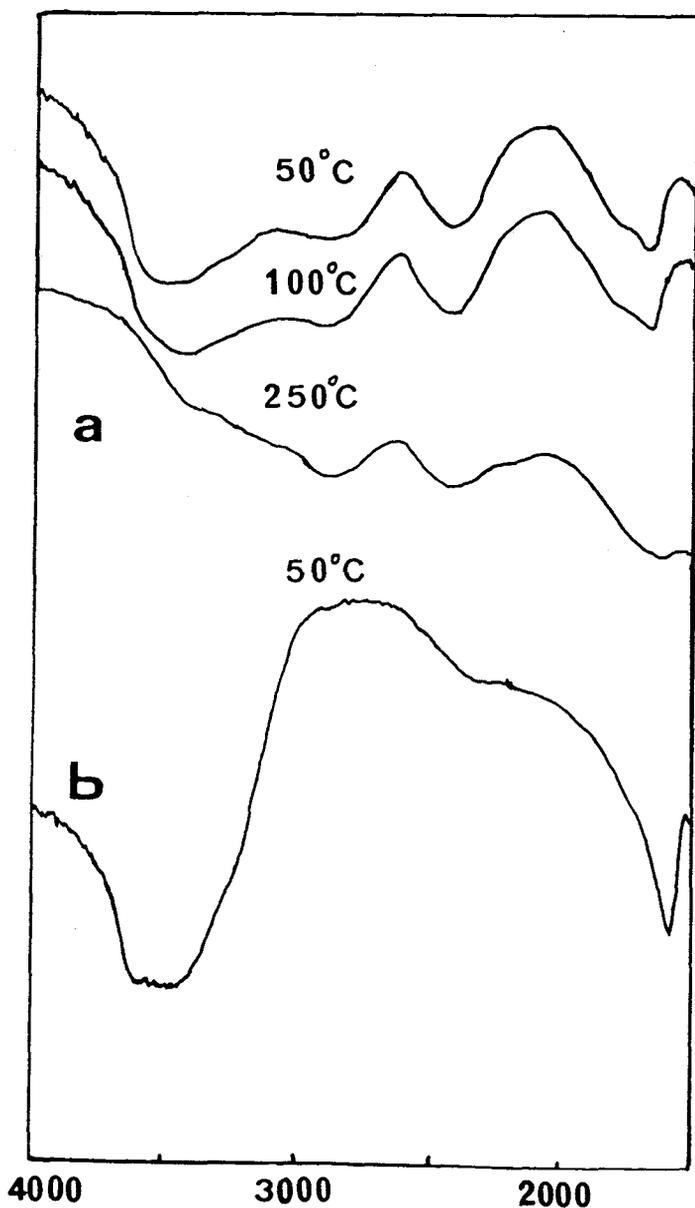
Nous avons vu précédemment que par chauffage, le départ des molécules d'eau s'effectue à des températures plus basses pour un coacervat par rapport à un gel. C'est pourquoi, nous avons été amené à comparer les différents types d'eau présents dans ces états.

Une comparaison des spectres IR des différents gels et coacervats dans le domaine des vibrations OH ( $1500\text{ cm}^{-1}$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ) fait apparaître des différences importantes (figure 8). Nous attribuons les bandes de la zone  $1650$ - $1680\text{ cm}^{-1}$  à la déformation H-O-H des molécules d'eau libres, physiquement adsorbées à la surface du xérogel (eau non liée). Cette bande est d'intensité moyenne, sa position est quasiment indépendante du cation associé. Par ailleurs, les molécules d'eau libre et les groupements OH libres sont responsables des bandes larges situées entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ . En effet, Thomson et ses collaborateurs (13-14) reportent pour l'eau libre, les bandes à  $3410$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

Fig.8: Spectres de vibration I.R.

a) gel de calcium

b) coacervat de calcium.



En revanche, les bandes à 2900  $\text{cm}^{-1}$  et 2400  $\text{cm}^{-1}$  peuvent caractériser la présence de groupements OH liés au squelette phosphaté. Ce groupement est affecté par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires. Nous observons ces bandes à 2900  $\text{cm}^{-1}$  et 2400  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas des gels. Nous ne les observons pas dans le cas des coacervats. Dans le mode d'assemblage conduisant aux gels, les groupes POH interviennent donc davantage, c'est ce qui assure la stabilité au niveau des gels.

### 5) conclusion:

Nos observations précédentes nous permettent de modéliser les états gels et coacervats dans le cas des chaînes polyphosphoriques:

#### a) cas d'un gel:

Pour les gels, on peut retenir un modèle basé sur l'existence de microdomaines (figure9). Ce modèle est à rapprocher de ce qui est proposé pour les carraghénanes (15). L'assemblage se fait par ponts P-O-cation, P-O-H avec formation de liaisons hydrogène. L'eau piégée dans ces microdomaines ne pourrait pas s'évacuer facilement avant la destruction des chaînes.

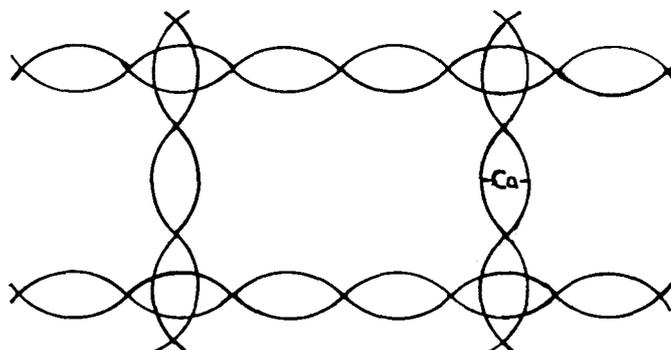


Fig.9: Modélisation du gel  
de calcium.

#### b) cas d'un coacervat

Dans le cas des coacervats, il existe une eau plus libre, qui peut donc s'échapper plus facilement et hydrolyser les chaînes de métaphosphates.



- (1) M. DRAOUI, P. VAST., G. PALAVIT, *Revue de Chimie Minérale*, 22, 256 (1985)  
M. DRAOUI, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois (decembre 1985)
- (2) H.G. BUNGENBERG DE JONG, H.R. KRUYT, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, 32, 849 (1929)
- (3) T. UMEGAKI, T. KANAZAWA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 46, 3587 (1973);  
47, 1419 (1974)
- (4) T. UMEGAKI, T. KANAZAWA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 48(5), 452 (1975)
- (5) T. UMEGAKI, Y. NAKAYAMA, T. KANAZAWA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 49(8), 2105 (1976)
- (6) T. UMEGAKI, T. KANAZAWA, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 52(7), 2124 (1979)
- (7) M. LAUGT, J.D. SAUZADE, J. GUION, et coll., A.F.C.A.T., journées de la Gaillarde, Mai 1983
- (8) E. THILO W. WIEKER, *Z. anorg. Chem.* 48, 306 (1960)
- (9) I. HAI DUC, *Inorg. Chem. Section Wiley Interscience* (1970)
- (10) F. FRANKS, H LE B. SKAER, A.F.C.A.T., journées de Turin (1978)
- (11) P.J. MILLER *J. Chem. Phys.*, 71(2), 997 (1979)
- (12a) C. GARRIGOU- LAGRANGE and coll., *Can. J. Chem.*, 63, 1436 (1985)
- (12b) A. BERTOLUZZA, G. FAGNAGNO, *J. Ram. Spectr.*, 11(1), 10, (1981)
- (13) W.K. THOMPSON, *Trans. Farad. Soc.*, 61, 2335 (1965)
- (14) R.M. ALMEIDA, J.M. MACKENZIE, *J. Non Cryst. Solids*, 40, 335 (1980)
- (15) I.C.M. DEA, A.A. MAC KINNAN, D.A. REES, *J. Mol. Biol.*, 68, 153 (1972)
- (16) A. GAYOT, *Sci. Tech. Pharm.*, 104, 141 (1981)
- (17) J. C. LEYTE, I.U.P.A.C. Proceedings, University of Massachussets, 12-16 Juillet 1982

## CHAPITRE 3

### **III: PROCÉDES DE STABILISATION DES COLLOIDES PHOSPHATES:**

A partir des résultats obtenus à propos des sols, des gels et coacervats de polyphosphates seuls, nous avons étendu notre travail à la stabilisation des états gels et coacervats par l'ajout de composés organiques. Nous nous sommes proposés d'expliquer la possibilité:

- de blocage des dégradations des chaînes polyphosphoriques dues aux réactions d'hydrolyse.
- de renforcement des interactions déjà existantes.

En ce qui concerne les polyphosphates, la littérature mentionne peu de travaux concernant des associations composés organiques-polyphosphates.

Pour cette étude, nous avons choisi de leur adjoindre un acide hydroxycarboxylique, puisque Corley (1) signale que du polyphosphate mélangé au glucoheptonate présente un phénomène de synergie des propriétés séquestrantes vis à vis du calcium. Le renforcement des liaisons cation-anion peut conduire à stabiliser les gels et coacervats de polyphosphates que nous étudions.

Nous avons retenu l'acide gluconique, compte-tenu qu'outre sa fonction carboxylique, la présence de nombreux groupements OH peut interférer avec les chaînes polyphosphoriques et donner lieu à des modifications structurales importantes.

Nous pouvons rapprocher notre étude de celles effectuées sur les gels d'alginate, de carraghénanes largement employés dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire. Les segments homogènes de ces polysaccharides, adoptent dans les gels des conformations en double hélice, et constituent les zones de jonction entre lesquels les cations effectuent des pontages.

En outre, la littérature évoque la possibilité de formation d'assemblages phosphates - composés organiques par liaisons chimiques fortes de type P-O-C (2-3) pour des espèces phosphatées peu condensées, comme le trimétaphosphate en présence d'alcools, de carbohydrates ou d'autres substances nucléophiles ( base, ion fluorure, amine ... ).

D'autre part, la molécule naturelle d'ATP, responsable des réactions de complexation et source d'énergie dans le milieu vivant, comporte une structure ose-phosphate (4-5). C'est pourquoi, nous avons envisagé la possibilité de formation de réactions d'estérification polyphosphate-gluconate.

Nous avons étudié tout d'abord les phénomènes intervenant au sein des sols de polyphosphates. L'influence du gluconate au niveau des processus de gélification, de coacervation, ainsi qu'au niveau des devenir de ces associations est ensuite examinée.

## A) STABILISATION AU NIVEAU DES SOLS.

La stabilisation des sols de polyphosphates par des composés organiques peut s'effectuer à différents niveaux:

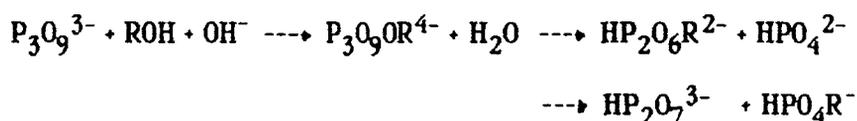
Il peut s'agir tout d'abord, comme nous venons de le suggérer, de réactions d'estérification faisant intervenir de véritables liaisons chimiques. Il est possible dans ce cas de suivre la formation éventuelle de liaisons P-O-C par Résonance Magnétique Nucléaire dans nos mélanges.

D'autre part, les sols de polyphosphates sont soumis en milieu acide à des réactions de dégradations importantes dues à la catalyse de l'hydrolyse des ponts P-O-P par les ions  $H^+$ . Le contrôle de la concentration en  $H^+$  par les ajouts de composés organiques jouerait alors sur la cinétique et pourrait expliquer également la stabilisation de ces sols.

Enfin, il ne faut pas négliger les réactions de complexation compte-tenu des propriétés séquestrantes des polyphosphates et des composés organiques utilisés. Ce dernier aspect a été étudié, par la méthode calorimétrique précédemment détaillée, sur des mélanges polyphosphates - composés organiques.

### 1) Formation éventuelle d'une liaison P-O-C:

L'anion trimétaphosphorique est celui qui réagit le plus vite avec les substances nucléophiles(2). Feldmann l'explique par la capacité de formation de liaisons hydrogène stables entre l'anion trimétaphosphorique et les molécules d'eau. Il propose le mécanisme de réaction suivant:



Le glucose et le saccharose, et d'une manière générale les polyalcools, réagissent peu en milieu alcalin à température ambiante.

Nous avons étudié l'interaction des métaphosphates et des gluconates en milieu acide. Nous reportons ci-après (figure 1), les spectres obtenus en Spectrométrie R.M.N. du phosphore sur les mélanges sel de Graham-gluconate.

En regard de ces spectres, nous faisons figurer le spectre du sel de sodium de l'acide phosphogluconique. Le pic, correspondant à l'atome de phosphore de ce composé, présente un déplacement chimique de +5 ppm.

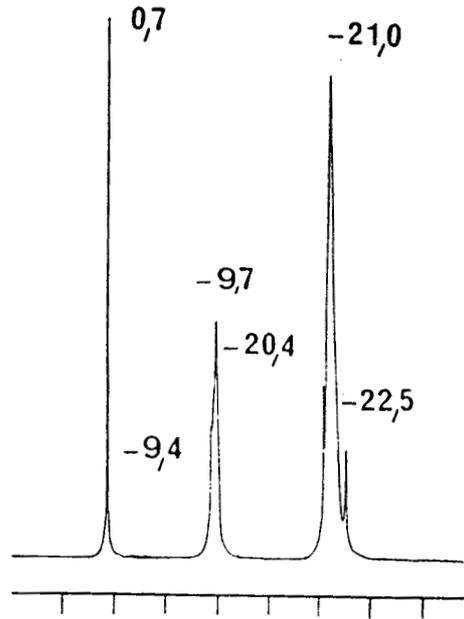
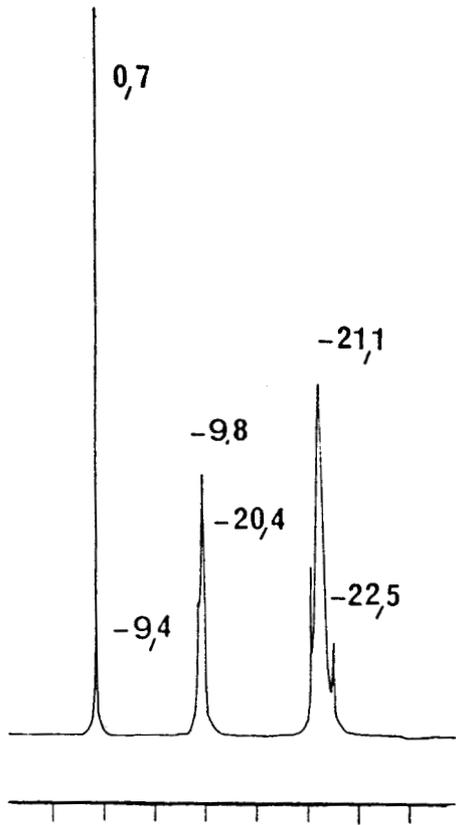


Fig. 1a: Solution de sel de Graham à pH-1,5 et à t-1,5 mois;

Fig. 1b: Solution équimolaire de sel de Graham et de gluconate de sodium à pH-1,5 et à t-1,5 mois;

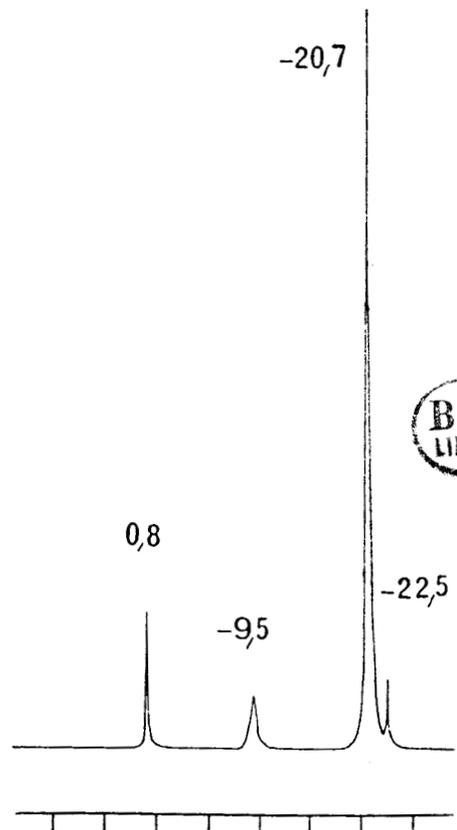
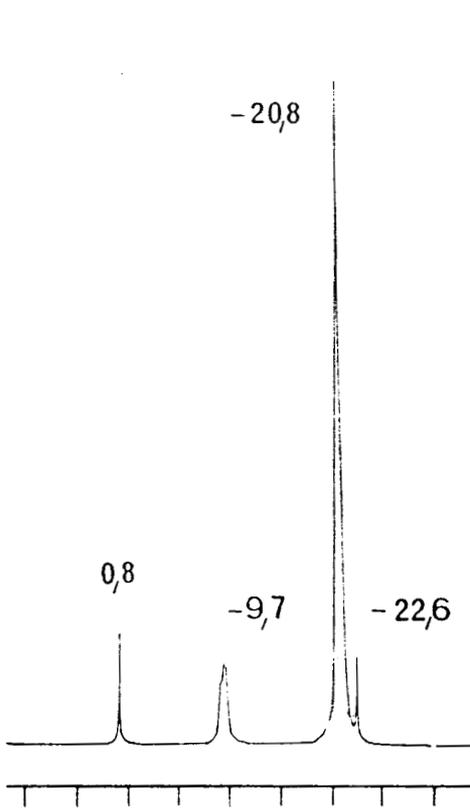


Fig. 1c: Solution de sel de Graham à pH-2,5 et à t-1,5 mois;

Fig. 1d: Solution équimolaire de sel de Graham et de gluconate de sodium à pH-1,5 et à t-1,5 mois;

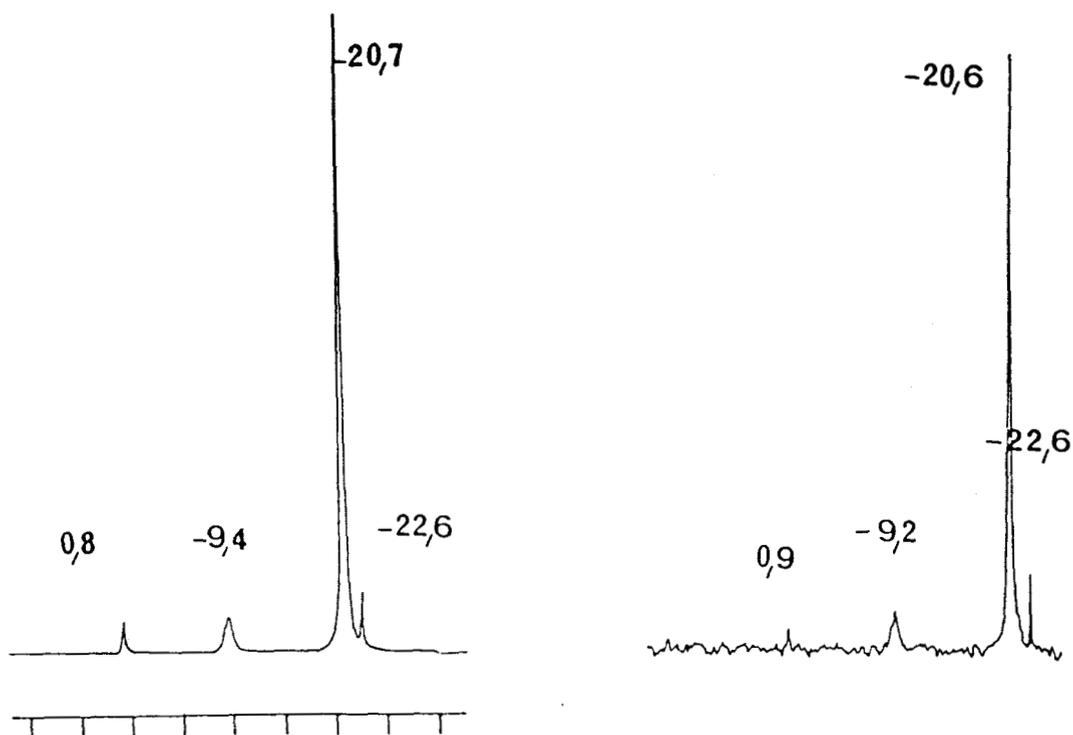


Fig. 1e: Solution de sel de Graham à pH-3.5 et à t-1.5 mois;

Fig. 1f: Solution équimolaire de sel de Graham et de gluconate de sodium à pH-1,5 et à t-1.5 mois;

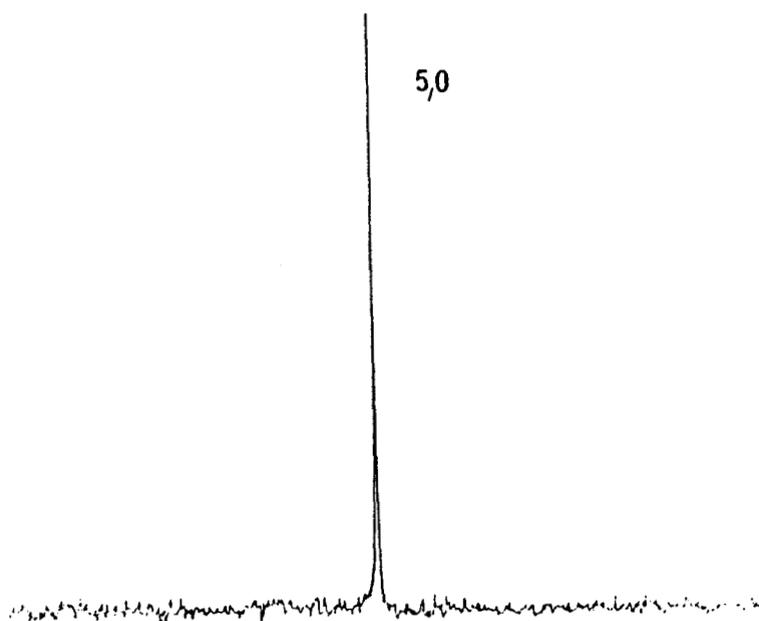
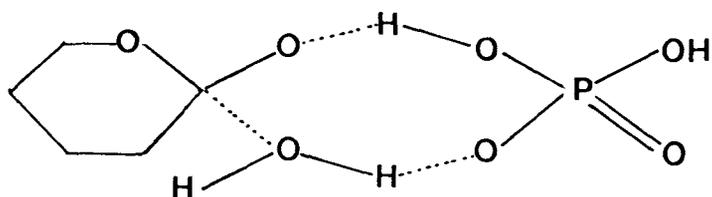


Fig. 1g: Solution de sel de sodium de l'acide phosphogluconique.

Nous n'observons aucune variation des déplacements chimiques, aucune modification importante de la forme des pics, lors de l'adjonction de gluconate dans nos solutions. Ces résultats nous permettent de dire que nous ne passons pas par la formation de liaisons P-O-C. Il peut s'agir plus vraisemblablement d'un assemblage par liaisons hydrogène. Cette hypothèse a déjà été émise par Green (6) lors de l'étude des équilibres acide gluconique - lactones en solution et par Emsley (29) pour les associations urée-tripolyphosphate. Green proposait alors un modèle visualisant les associations lactones de l'acide gluconique - espèces phosphatées (figure 2).

Fig.2: associations  
lactones -  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .



## 2) influence d'un ajout de gluconate au niveau de l'hydrolyse des chaînes polyphosphoriques:

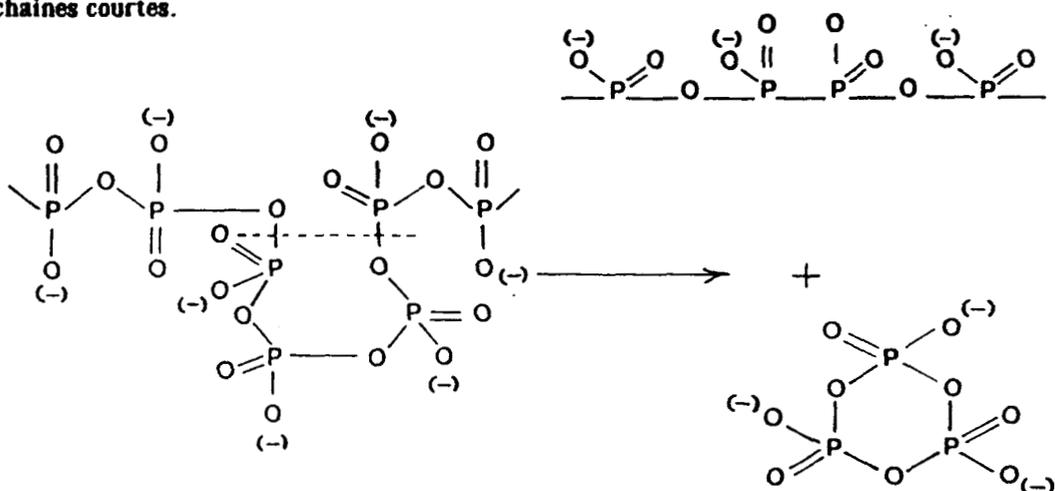
### a) données bibliographiques:

En solution, les divers types de phosphates subissent une hydrolyse qui est fonction des paramètres pH, température, type de solvant (7 à 9).

Les molécules d'eau agissent par attaque nucléophile des atomes de phosphore. La réaction se fait avec une cinétique du premier ordre en regard de la concentration en phosphate, elle est plus ou moins accélérée selon la nature des cations. Thilo et Wieker (10-11) donnent une comparaison des pouvoirs catalytiques à pH=8 de quelques cations sur l'hydrolyse des polyphosphates :  $\text{K} < \text{Na} < \text{Li} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al}$ .

Les longues chaînes sont hydrolysées en chaînes plus courtes, et en trimétaphosphate principalement, ce qui s'explique par la structure hélicoïdale des polyphosphates (page5). Cette formation se produit préférentiellement en milieu de chaîne (12-13) (figure3).

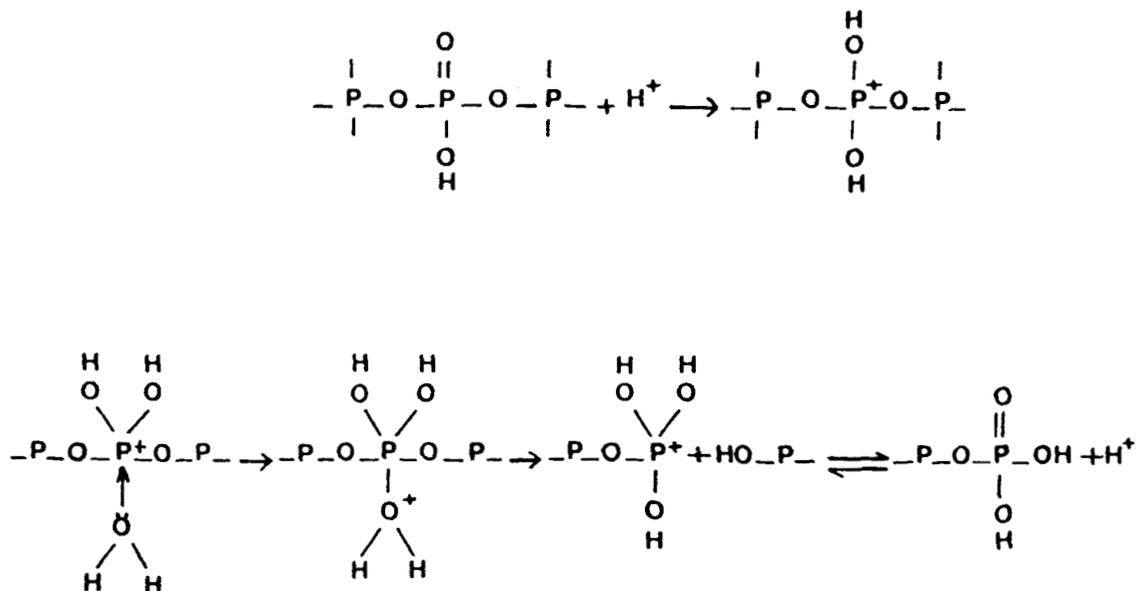
**Fig. 3: Formation de cycles et de chaînes courtes.**



D'autre part, on remarque d'une manière générale que la stabilité décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne phosphatée.

En milieu basique, les chaînes sont relativement stables, le taux d'hydrolyse dépendant beaucoup de l'étape lente d'attaque nucléophile des atomes de phosphore. En revanche, en milieu acide, d'autres facteurs interviennent comme le repliement de la chaîne en une hélice (contribution d'un terme entropique).

Watanabe (13) propose le mécanisme suivant d'hydrolyse des chaînes en quatre étapes:



D'autre part, l'hydrolyse des cycles procède par leurs ouvertures, suivies d'une dégradation des polyphosphates linéaires ainsi obtenus. L'hydrolyse est tout comme pour les chaînes plus importante en milieu acide qu'en milieu basique (13-14-15).

La stabilité d'un cycle augmente d'une manière générale avec le nombre de configurations possibles du système donnant ainsi une plus grande durée de vie pour les plus gros cycles. Ceci est illustré par les durées de demi-vies ci-après de quelques métaphosphates (9):

	$P_3O_9^{3-}$	$P_4O_{12}^{4-}$	$P_5O_{15}^{5-}$	$P_6O_{18}^{6-}$	
t1/2	4,5	150	235	1000	heures

Des études de la cinétique de l'hydrolyse des polyphosphates ont été effectuées précédemment au laboratoire à différents pH et à différentes températures par R.M.N. (16).

#### b) résultats expérimentaux:

Nous avons effectué diverses études en R.M.N. du  $^{31}P$ , afin d'étudier l'influence d'un ajout de gluconate sur la cinétique d'hydrolyse du sel de Graham. Ces mesures, quantitatives et qualitatives, ont été réalisées à pH = 1,5 - 2,2 - 2,8 - 3,5 ; à une température de 90°, pour des mélanges de sel de Graham et de gluconate de sodium de rapport 1:0, 1:1, 1:2.

Nous avons reporté figure 4, l'évolution dans ces mélanges des quantités d'orthophosphates (A), de pyrophosphates et d'extrémités de chaînes (B), de chaînes et cycles de degré supérieur à deux (C).

Nous remarquons que le gluconate ne semble pas jouer de rôle sur la cinétique d'hydrolyse en absence de cation complexé. Les cinétiques d'hydrolyse sont en effet très proches pour ces mélanges.

Nous verrons ultérieurement en présence d'aluminium, de calcium, que cette observation doit être modulée. Il se produit alors en effet simultanément:

- des réactions de complexation,
- des précipitations,
- des réactions d'hydrolyse.

L'ajout de gluconate perturbe ces équilibres.

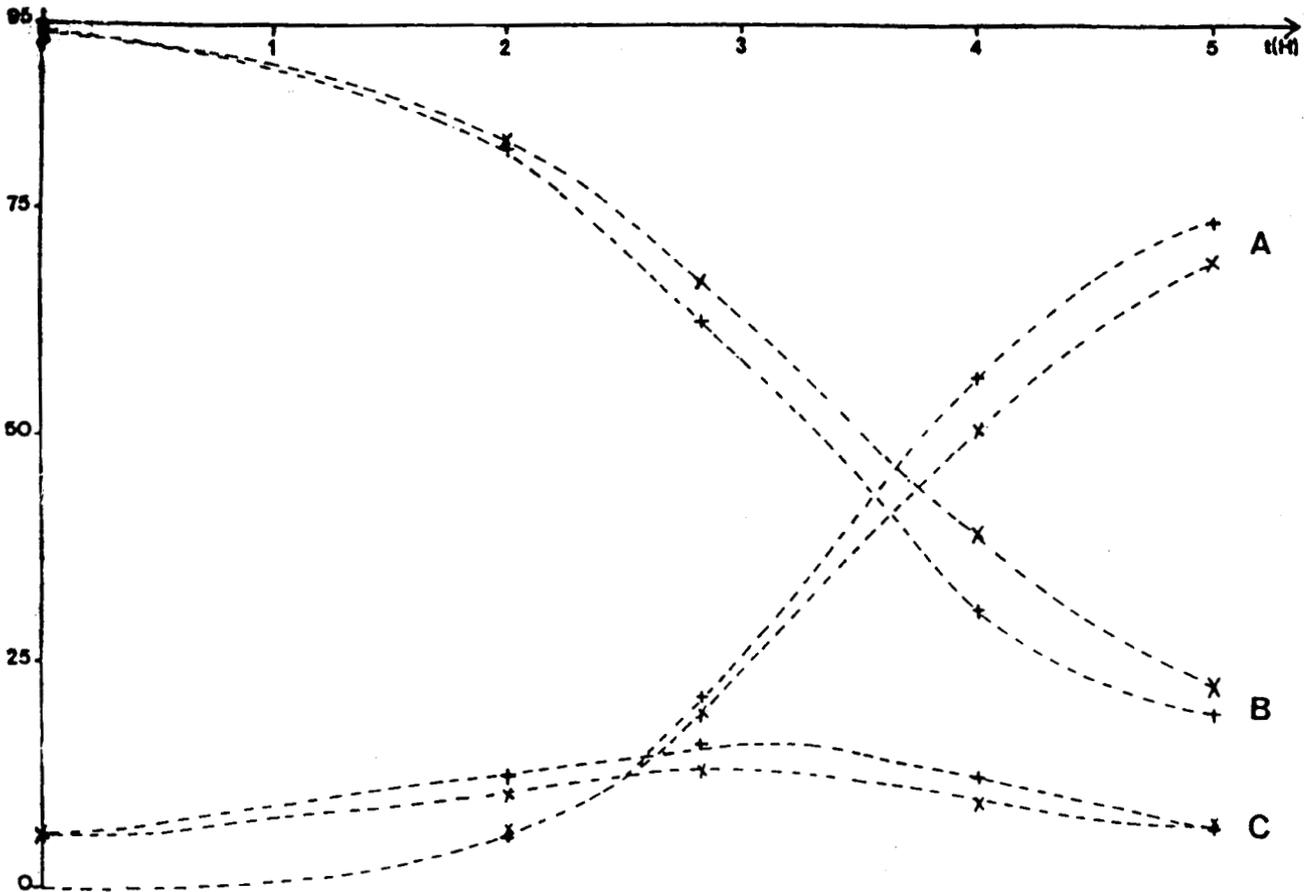


Fig. 4a: Etude de l'hydrolyse du sel de Graham à 90°C et pH-1,5

+ : sel de Graham x : mélange équimolaire de sel de Graham et de Gluconate

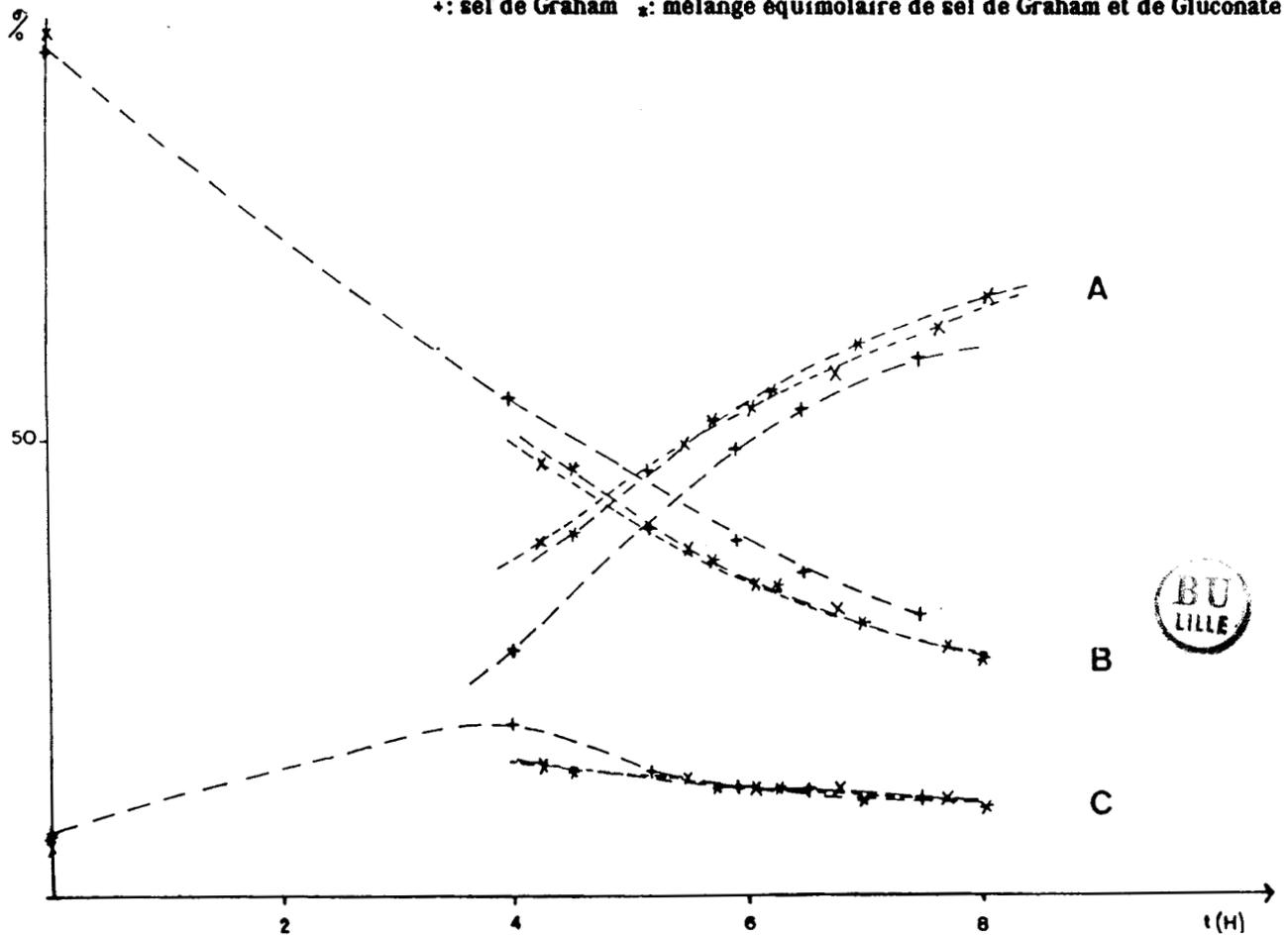
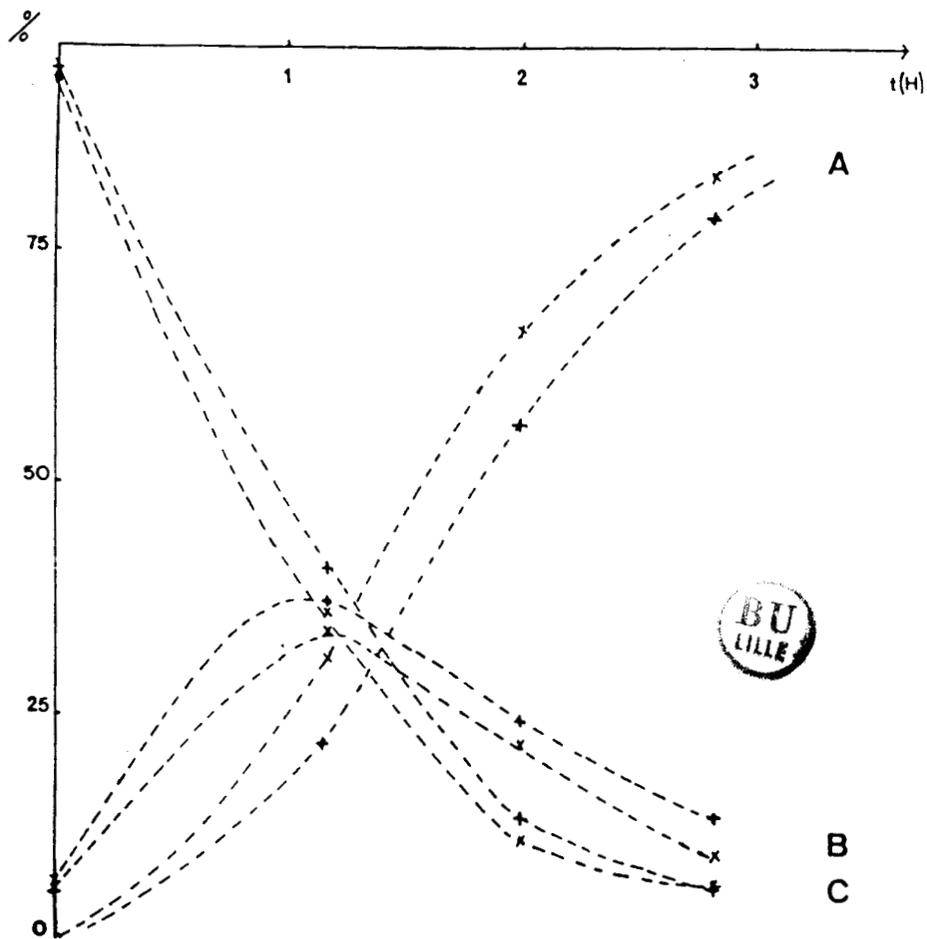
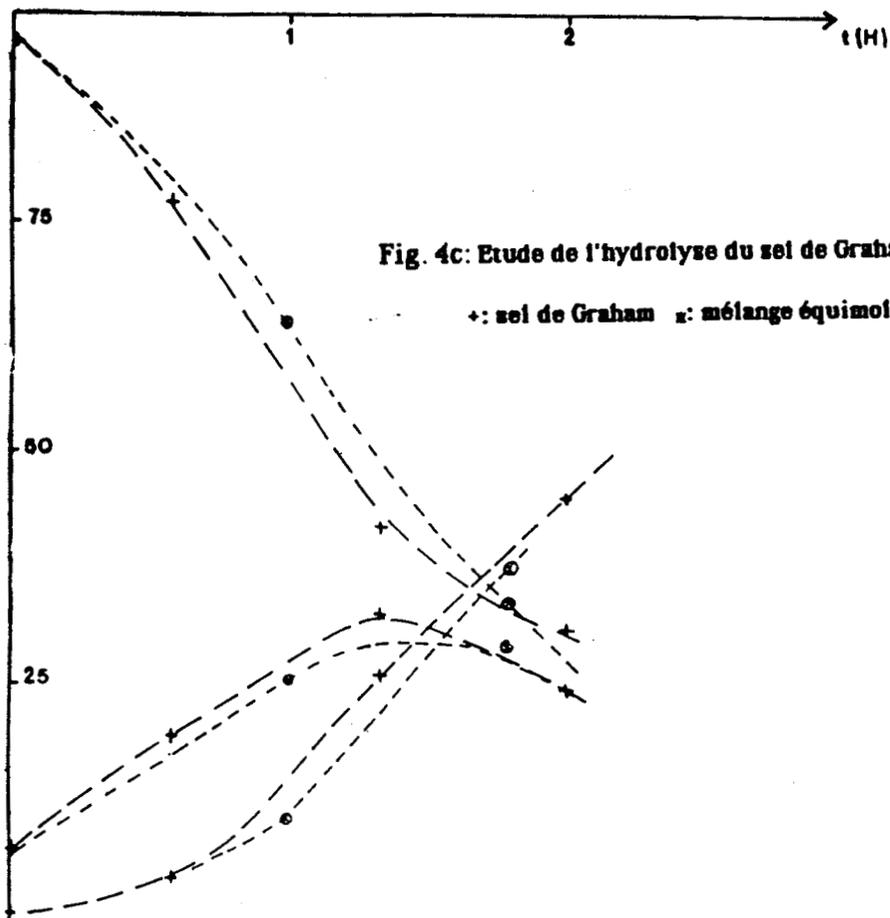


Fig. 4b: Etude de l'hydrolyse du sel de Graham à 90°C et pH-2,2

+ : sel de Graham x : mélange équimolaire de sel de Graham et de Gluconate





**3) Etude des pouvoirs de complexation:**

**a) les gluconates seuls:**

Les données bibliographiques concernant les gluconates sont assez disparates, nous avons donc été obligés de faire tout d'abord une mise au point bibliographique. Par ailleurs, ces données ne sont pas établies pour des forces ioniques identiques, des pH identiques, nous avons dû reprendre une partie des déterminations de valeurs dans des conditions propres à nos conditions expérimentales afin de pouvoir comparer les résultats.

**\*) Mise au point bibliographique:**

En milieu peu acide ou neutre, le pouvoir complexant du gluconate est dû à sa fonction carboxylique et à la présence de groupes hydroxyles.

En milieu très alcalin, ce pouvoir est particulièrement accentué car chaque groupe hydroxyle est sous la forme d'un alcoolate.

Le tableau suivant résume les données existantes concernant les constantes de complexation de l'ion gluconate vis à vis de quelques cations métalliques (23-24).

Cation	Complexe	pK	Force ionique	Température
Zn(II)	$Zn(GH_4)^+$	1.7	0.2	20.0
Cu(II)	$Cu_2(GH_3)_2O(OH)_3^-$	36.6		25.0
Cu(II)	$Cu_2(GH_3)_4(OH)_5^-$	38.9	0.45	25.0
Fe(II)	$Fe(GH_4)^+$	1.0		25.0
Fe(III)	$Fe(G)_2^-$	37.2		25.0
Ca(II)	$Ca(GH_4)^+$	1.21	0.2	20.0
		1.22	0.16	25.0
		2.16	- 0	25.0
Mg(II)	$Mg(GH_4)^+$	0.7	0.2	20.0



Tableau 1 : Complexes ions gluconates - ions métalliques.

En milieu acide, et plus précisément en dessous de  $\text{pH} = \text{pKa}$  ( $\text{pKa}$  3,7), l'acide gluconique (a) est en équilibre avec les delta (b) et gamma (c) lactones (figure 5). Les complexes obtenus avec les ions métalliques sont faibles en milieu acide.

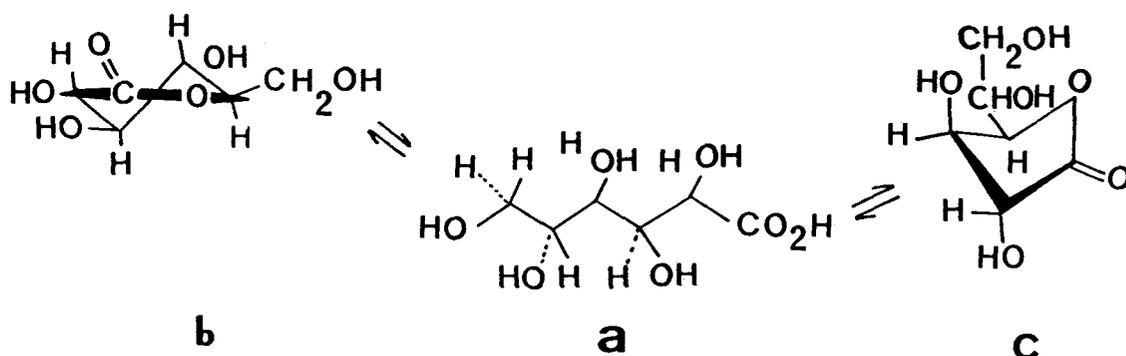


Fig.5: Equilibre entre l'acide gluconique et ses deux lactones (17-18).

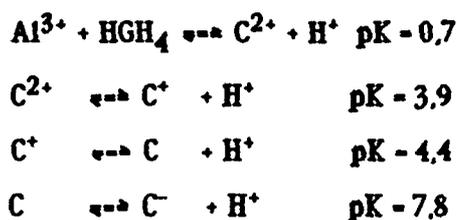
Nous disposons de très peu de données bibliographiques, sur ces composés, en milieu acide:

-Sipes, par des mesures de rotation optique sur des solutions renfermant des ions calcium, montre qu'un complexe commence à se former à un pH aussi faible que 1, et qu'il est dans ses conditions optimales de formation à  $\text{pH} = 4$  (6).

-Pecsok et Sandera (19) ont montré à  $\text{pH} = 1$ , la présence de complexe ferrique à une ou deux moles d'ions fer(III) par mole d'acide gluconique. D'autre part, Neiger et Neuschull ont étudié les réactions photochimiques du gluconate de fer en solution. Le gluconate ferreux est oxydé à l'obscurité et en présence d'oxygène, en un sel ferrique stable à l'obscurité et réduit à la lumière du jour en un sel ferreux qui précipite en un solide cristallin insoluble. Le gluconate ferrique est stable sous oxygène à l'obscurité, réduit à la lumière du jour sans qu'aucun solide ne précipite (20).

-Pecsok et Juvet ont montré l'existence d'un complexe faible avec les ions cuivriques en milieu acide (21).

- Enfin, Panda et Patnaik(22) ont étudié l'interaction acide gluconique - ions aluminium entre  $\text{pH}-3,2$  et  $\text{pH}-3,4$ . Les équilibres sont les suivants:



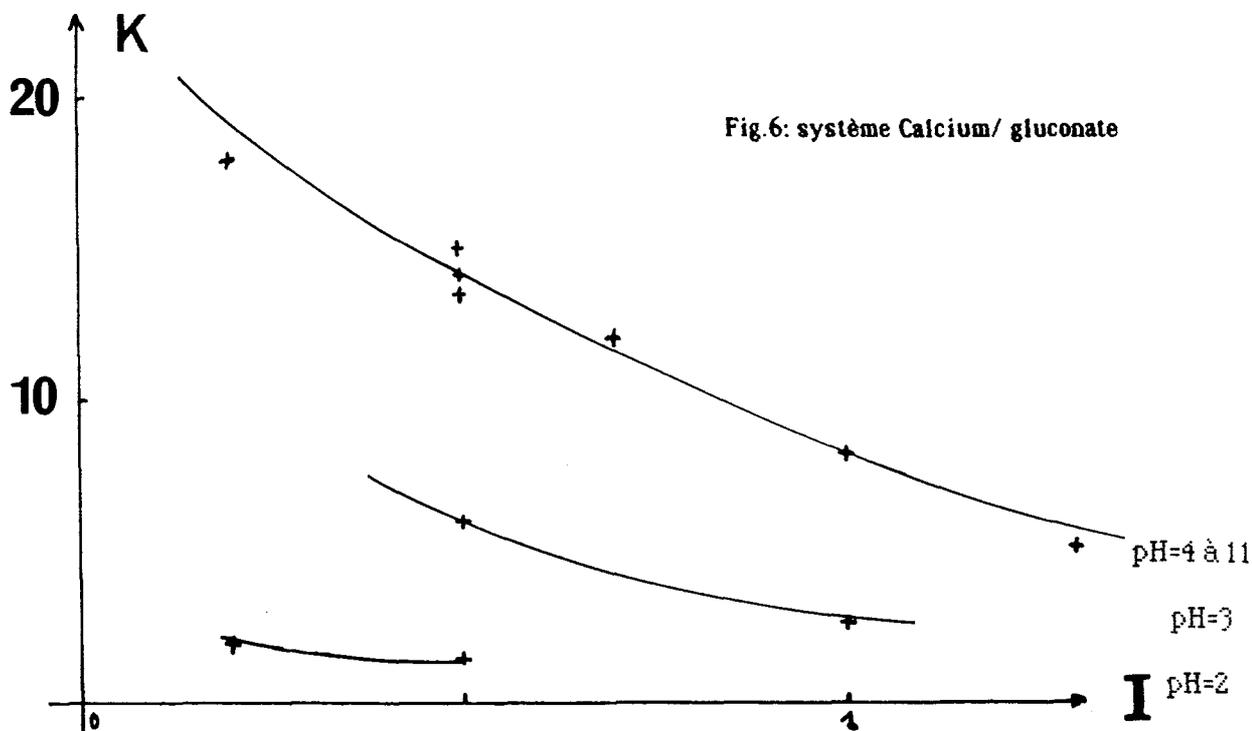
**\*\* ) Résultats expérimentaux:**

Nous avons tout d'abord, mesuré les constantes conditionnelles de complexation du système gluconate-calcium dans les conditions expérimentales choisies.

Nous avons étudié par calorimétrie le pouvoir complexant de l'ion gluconate et de l'acide gluconique vis à vis du cation  $\text{Ca}^{2+}$ , entre pH=1 et pH=10, pour des forces ioniques allant de 0,2 à 1,3. Nous avons utilisé la méthode décrite précédemment, et choisi des concentrations de ligand de 0,015 dans la cellule de mélange. Il faut, en effet, que le signal de réaction soit détectable et inversement, il faut que la force ionique ne soit pas trop élevée.

Nous reportons en annexe, les courbes expérimentales représentant l'évolution de la quantité de chaleur de complexation en fonction de la concentration en cation. Nous avons eu recours à un programme informatique de régression polynômiale pour les représenter. Nous avons ensuite déterminé les constantes conditionnelles de complexation dans chacune des conditions expérimentales envisagées.

La figure 6 résume ces différents résultats. Elle traduit l'évolution de la constante en fonction de la force ionique et en fonction du pH.



Nous remarquons que le pouvoir complexant vis à vis du calcium chute nettement pour des pH inférieurs au pKa de l'acide gluconique. Les groupements carboxyliques et hydroxyles, responsables du pouvoir complexant des gluconates, ne sont pas disponibles en milieu acide.

**\*\*\*) calcul des grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  des systèmes:**

A partir de ces résultats expérimentaux, il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques correspondantes. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant (tableau 2):

pH	I	$\Delta H$ KJ/mole	$\Delta S$ J/mole K
4	0,5	-7,5	-3
4,5	0,2	-8,8	-5
6,5	0,2	-9,2	-7
6,5	0,5	-10,0	-10
6,5	1,0	-11,7	-22
6,5	1,3	-14	-32
11	1,0	-16	-40

TABLEAU 2: Grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  du système calcium/gluconate.

**b) systèmes gluconate - polyphosphates peu condensés:**

Nous avons d'abord testé la méthodologie sur les systèmes renfermant soit des ions tripolyphosphates, soit des ions trimétaphosphates, systèmes plus simples. Les résultats obtenus sont présentés figure 7. Sur ces diagrammes, nous avons symbolisé l'ajout d'une solution Z, envoyée par la pompe 1, à un mélange de X et de Y, envoyé par la pompe 2, par  $(X+Y)+Z$ . Nous reportons la chaleur obtenue lors de cet ajout et nous étudions sa variation en fonction de la teneur en gluconate.

\*) système gluconate(Gl) - trimétaphosphate(TMP):

En ce qui concerne le trimétaphosphate, les droites (Ca+Gl)+TMP et (Gl+TMP)+Ca sont confondues.

Les chaleurs obtenues suivent un cycle de Hess. En effet, si on ajoute la chaleur du mélange X+Y à celle du mélange (X+Y)+Z, on obtient toujours la même chaleur de X+Y+Z, quel que soit l'ordre des ajouts (X,Y,Z symbolisant les solutions de gluconate, calcium, trimétaphosphate indifféremment). Par exemple, si nous prenons un taux de gluconate de 0,04, le taux de TMP et de calcium étant respectivement de 0,020 et de 0,025, nous obtenons les signaux suivants pour les différents mélanges:

mélange	Ca+Gl	(Ca+Gl)+TMP	(Gl+TMP)+Ca	(Gl+TMP)	(TMP+Ca)	(TMP+Ca)+Gl
signal(μV)	+1,0	-13,0	-12,3	0	-16,6	+4,5

La signal théorique obtenu par mélange des trois composants vaut -12, -12,1 et -12,3μV suivant l'ordre d'ajouts.

\*\* ) système gluconate(Gl) - tripolyphosphate(TPP):

Pour ce système, les droites (Ca+Gl)+TPP et (TPP+Gl)+Ca se dissocient à partir d'un taux de gluconate de 0,03. Les taux de tripolyphosphate et de sel de calcium sont respectivement dans ce cas de 0,02 et de 0,025. Pour les taux élevés de gluconate, la loi de Hess n'est plus vérifiée. L'ordre des ajouts devient important. Par exemple, pour un taux de gluconate de 0,02, les valeurs des signaux obtenus sont les suivantes:

mélange	Ca+Gl	(Ca+Gl)+TPP	(Gl+TPP)+Ca	(Gl+TPP)	(TPP+Ca)	(TPP+Ca)+Gl
signal(μV)	+1,3	-14,7	-13,7	0	-14,8	+1,7

Le signal théorique de mélange des trois composants vaut -13,1, -13,4 et -13,7 μV suivant l'ordre d'ajouts.

En revanche, pour un taux de gluconate égal à 0,07 nous obtenons:

mélange	Ca+Gl	(Ca+Gl)+TPP	(Gl+TPP)+Ca	(Gl+TPP)	(TpP+Ca)	(TPP+Ca)+Gl
signal(μV)	+2,4	-12,0	-8,5	0	-14,8	+7,1

La loi de Hess n'est pas vérifiée, les chaleurs de mélange dépendent de l'ordre d'ajouts. Nous obtenons les valeurs théoriques suivantes du signal correspondant au mélange des trois composants: -7,7, -8,5 et -9,6µV.

\*\*\*) discussion:

Les réactions mises en jeu peuvent être:

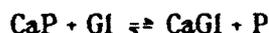
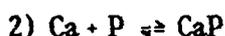
-des déplacements d'équilibre,

-des formations de complexes mixtes à base d'ions calcium, gluconate, et polyphosphates.

Si nous envisageons le cas des déplacements d'équilibre, nous pouvons schématiser les processus par:

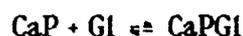
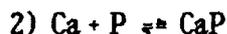


Le complexe de gluconate et de calcium est déplacé au profit d'un complexe phosphaté.



C'est le processus inverse.

Dans le cas de formation d'un complexe mixte, nous avons:



La loi de Hess est respectée lors des déplacements d'équilibre et lors de la formation de complexe mixte à condition que ce complexe soit identique.

Dans le cas du trimétaphosphate, la méthodologie employée ne nous permet pas de préciser la nature des réactions mises en jeu. Inversement dans le cas du tripolyphosphate, pour des rapports Gl/TPP supérieurs à 2, il se forme un complexe mixte différent pour des ordres de mélanges distincts.

Nous pouvons rapprocher notre étude des travaux de Emsley (29) sur les systèmes urée - pyrophosphate, urée - tripolyphosphate mettant en jeu des liaisons hydrogènes. Selon Emsley, les ions tripolyphosphates forment des "clusters" autour d'une molécule d'urée, la macrostructure de ces "clusters" leur conférant une meilleure résistance à l'attaque nucléophile des molécules d'eau.

Le comportement du système trimétaphosphate - gluconate est semblable à celui du système pyrophosphate - urée pour lequel un assemblage cyclique par liaison hydrogène a été retenu. En revanche, dans le cas du tripolyphosphate, les liaisons hydrogène engagent plusieurs ions tripolyphosphates et conduisent à des structures plus complexes dépendant des conditions de préparations choisies.

$$[\text{TMP}] = 0,02$$

$$[\text{Ca}] = 0,025$$

$$[\text{gl}] = 0,01 \text{ à } 0,10$$

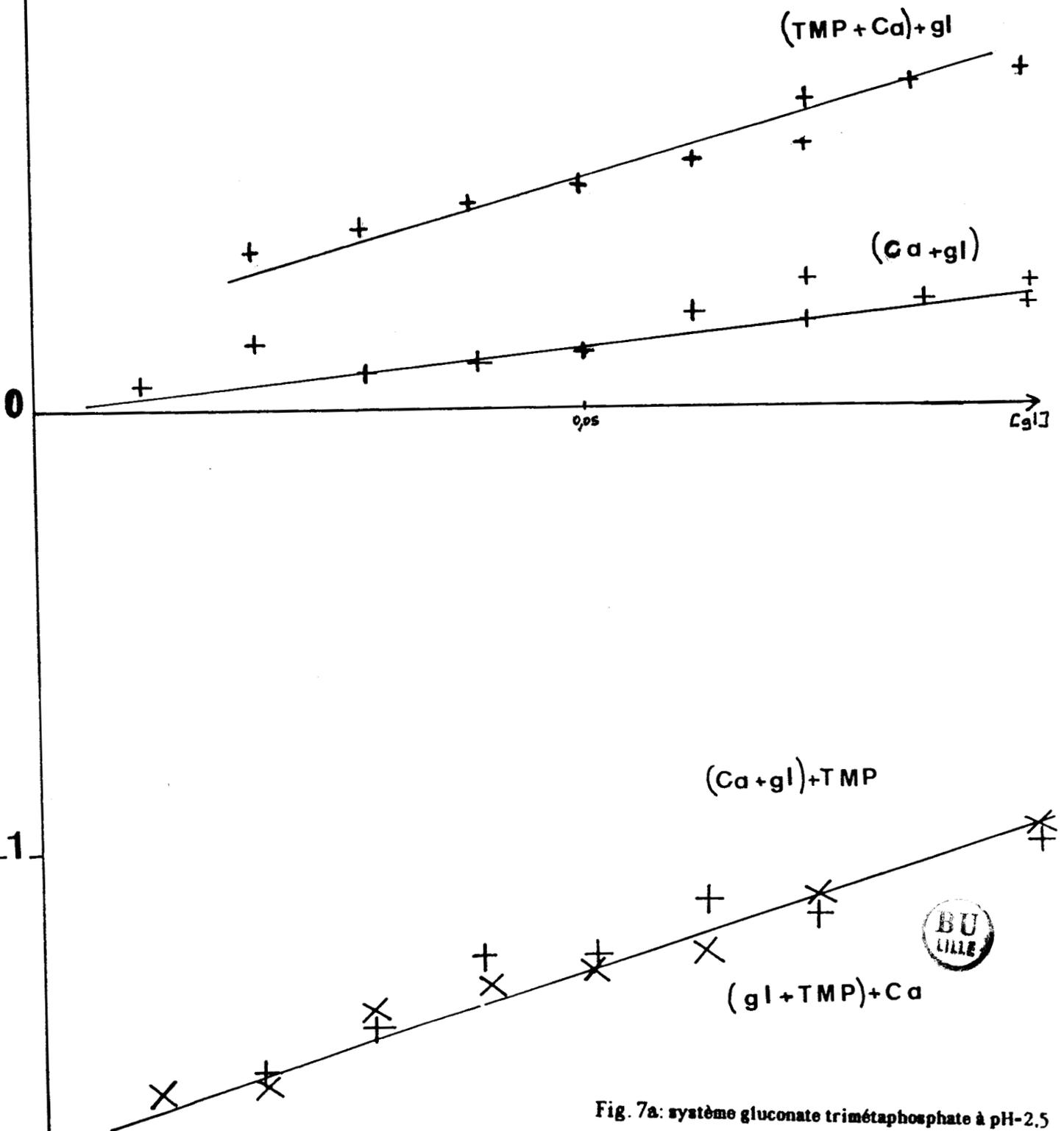


Fig. 7a: système gluconate trimétaphosphate à pH-2,5

Evolution de la chaleur de complexation  
en fonction du taux de gluconate

[TPP] = 0,02

[Ca] = 0,025

[gl] = 0,01 à 0,10

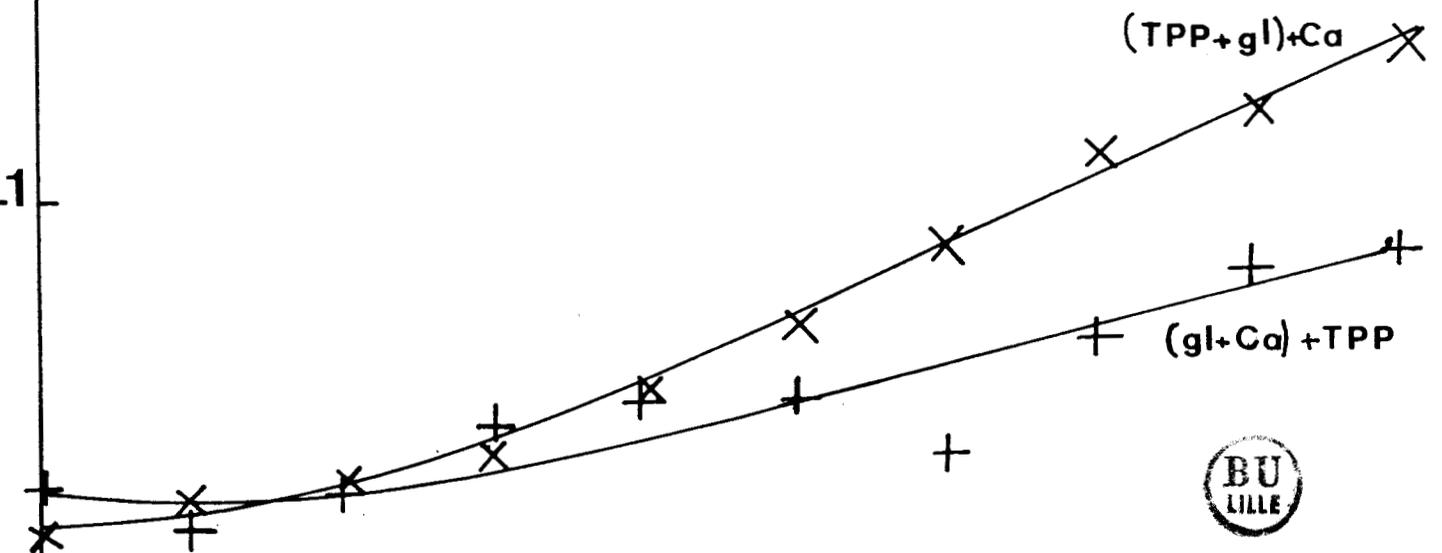
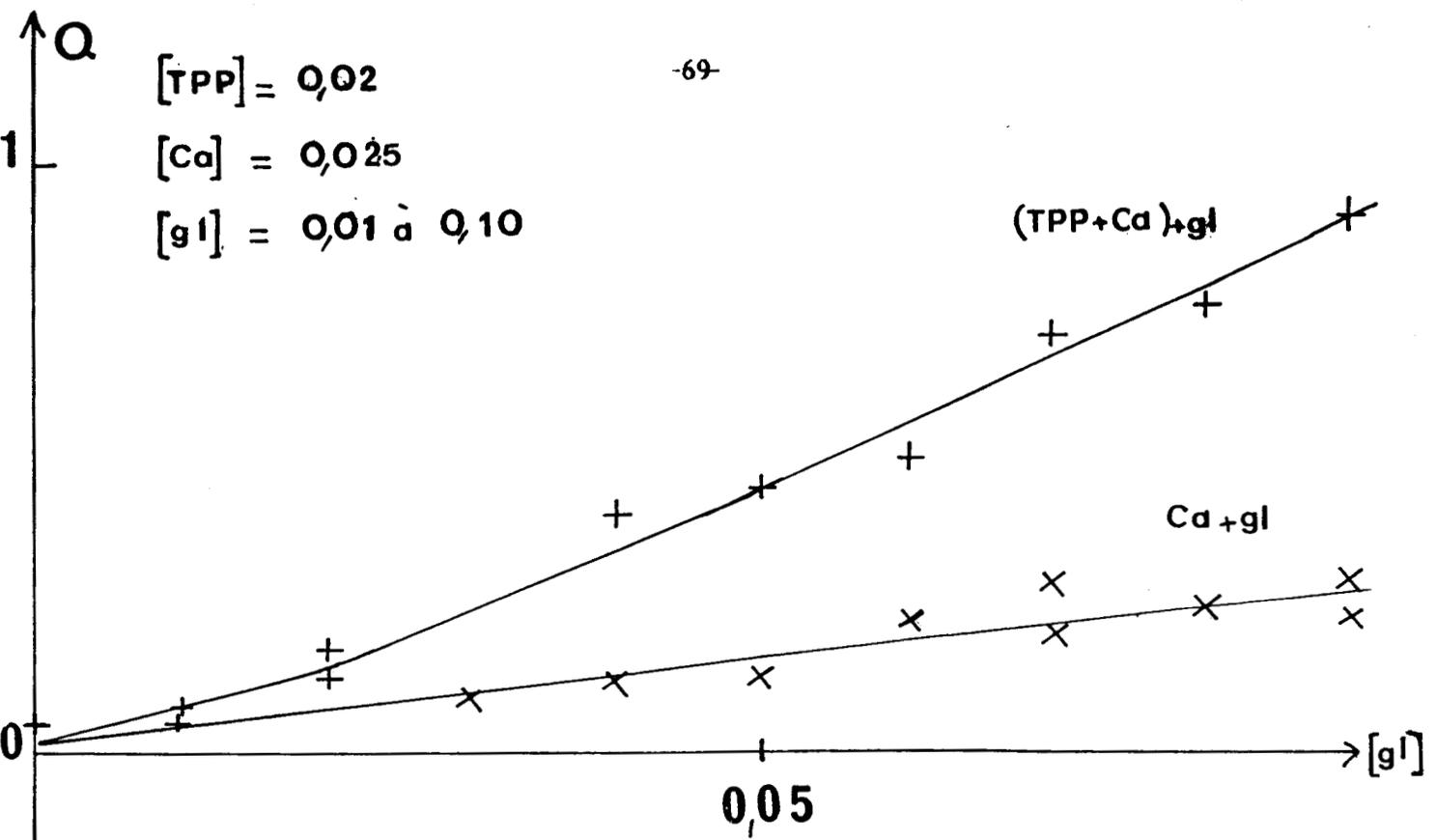


Fig. 7b: système gluconate tripolyphosphate à pH-2,5

Evolution de la chaleur de complexation

en fonction du taux de gluconate

$[HMPP] = 0,02$   
 $[Ca] = 0,025$   
 $[gl] = 0 \text{ à } 0,10$

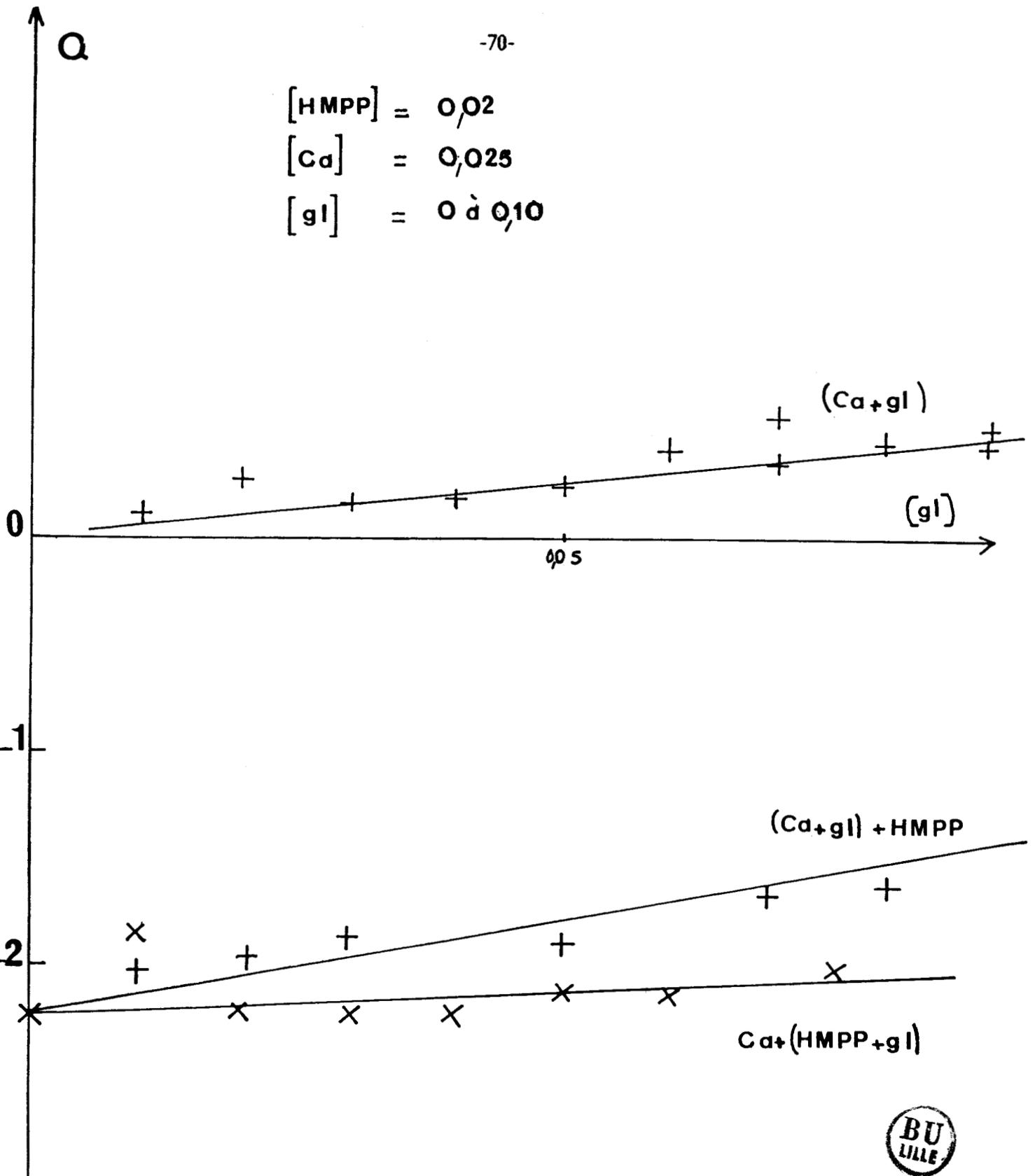


Fig. 7c: système gluconate- sel de Graham à pH-2,5

Evolution de la chaleur de complexation  
en fonction du taux de gluconate



c) système gluconate(Gl) - sel de Graham(PP):

Face au problème précédemment établi (chapitre 1) faisant apparaître un rapport critique  $C_m/C_p$  correspondant à deux zones pour lesquelles se produisent deux types de complexation différentes, nous avons choisi un rapport  $C_m/C_p$  constant, voisin de un et un pH de 2,5. Les courbes obtenues dans ces conditions sont représentées figure 7.

Les courbes  $(Ca+Gl)+PP$  et  $Ca+(Gl+PP)$  sont distinctes.

D'autre part, la chaleur dégagée par ajout de cation à un mélange de ligands gluconate et sel de Graham est constante, indépendante de la teneur en gluconate. Ceci n'est plus vérifié si le gluconate est associé préalablement au calcium. L'ordre des ajouts est important.

Ces observations sont à rapprocher de celles effectuées pour le tripolyphosphate. Ces résultats nous permettent d'admettre que dans le cas du sel de Graham, des complexes mixtes à base d'ions calcium, sel de Graham, gluconate sont formés. Ces complexes font intervenir des liaisons hydrogène. Leur formation dépend du mode opératoire choisi.

conclusion:

Devant la complexité du problème, il s'avère nécessaire de **modéliser** les phénomènes, afin de comprendre:

- les mécanismes des associations formées,
- l'évolution des systèmes.

## B) INFLUENCE AU NIVEAU DU PROCESSUS DE GELIFICATION:

### MODELISATION DES EVOLUTIONS DES SYSTEMES

#### POLYANIONS - GLUCONATE - METAL - H<sup>+</sup>.

Afin d'étudier l'influence d'un ajout de gluconate au niveau du processus de gélification, nous avons retenu l'exemple du gel d'aluminium. En effet, il est instable à température ambiante. Cet artifice permet donc d'évaluer l'influence d'un ajout de gluconate sur la formation et l'évolution du gel. Le mode de préparation du gel a été détaillé au chapitre 2.

Nous avons étudié l'influence d'un ajout de 0 à 4 moles de gluconate par mole de sel de Graham présent dans le gel d'aluminium. Le sel d'aluminium est ajouté au mélange sel de Graham - gluconate. Les observations effectuées sont regroupées dans le tableau ci-après (tableau 3). Les photographies retraçant ces évolutions sont données en annexe C.

taux de gluconate rapport molaire	temps de prise du gel	temps de redissolution	temps de précipitation
0	0	1 heure	6 jours
0,2	0	15 heures	6 jours
0,4	0	35 heures	6 jours
0,8	1 heure	partielle	
1,2	2 heures	partielle	"composé dur"
1,6	4 heures 30	partielle	"composé dur"
2,0	8 heures	partielle	"composé dur"
2,4	50 heures	partielle	
2,8	60 heures	partielle	
3,2	120 heures	27 jours	> 150 jours
3,6	170 heures	24 jours	> 150 jours
4,0	170 heures	40 jours	> 150 jours



La prise du gel est nettement retardée en présence de gluconate. Les taux 1,2 à 2,0 sont particuliers. En effet, dans ce cas, il se forme à la place du gel un composé très dur.

Au delà de ces taux, le gel formé est nettement plus stable. Dans les trois derniers cas, il s'est redissout et nous n'avons pas observé de précipitation ultérieure.

Il s'avère donc nécessaire d'étudier simultanément l'influence du gluconate au niveau des solutions et des "solides".

### 1) Influence au niveau des solutions:

#### a) Etude des solutions surnageantes:

Nous avons suivi la cinétique d'hydrolyse du gel dans les solutions surnageantes, par spectrométrie R.M.N. du  $^{31}\text{P}$ , les spectres sont donnés figure 8:

Après 10 semaines, la solution surnageante du gel sans gluconate renferme 87 % d'orthophosphates alors que pour un rapport en gluconate de 2,4, elle contient 44 % d'orthophosphates. Enfin, pour un rapport en gluconate de 4,0, nous trouvons 21 % d'orthophosphates. L'hydrolyse des chaînes polyphosphatées est donc quatre fois plus faible pour un rapport molaire de 4,0.

D'autre part, la comparaison des spectres met en évidence une relation entre le taux de gluconate et la variation de certains déplacements chimiques.

Une étude détaillée des résultats obtenus en R.M.N. montre l'évolution particulière du déplacement chimique du pic situé à -13 ppm. Il passe de -13,2 à -10,5 ppm pour des taux de gluconate variant entre 0 et 4, la bande s'élargissant fortement lors de l'augmentation du taux de gluconate.

Au delà d'un taux de gluconate de 2, nous observons 2 pics à -10,5 ppm et -11,5 ppm, et des pics de -17 à -28 ppm. Ces derniers pics sont d'attribution difficile. Notons également l'affinement du pic à 0,5 ppm lors de l'ajout de gluconate. Afin d'explicitier ces phénomènes, il s'avère nécessaire de recourir à l'emploi des solutions témoins.

#### b) Etude de solutions témoins contenant des espèces phosphatées peu condensées:

Dans le but de préciser le rôle du cation  $\text{Al}^{3+}$ , en présence ou non de gluconate, nous avons envisager successivement l'étude au niveau des ions pyrophosphate, tripolyphosphate, trimétaphosphate.

Les figures ci-après (figures 9) présentent les spectres R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  de solutions de:

-  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 2 \text{Al}^{3+} - x(\text{NaGH}_4)$  à pH=1,0 et pour  $x= 0$  à 6. Nous observons une augmentation de l'intensité des pics à -12,8 ppm, et -25,5 ppm, un affinement de la bande entre -15 et -20 ppm lorsque le taux de gluconate augmente.

-  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - 2 \text{Al}^{3+} - x(\text{NaGH}_4)$  à pH=1,0 et pour  $x= 0$  à 6. Lorsque  $x$  augmente, le pic à 0,5 ppm est décalé jusque 0,8ppm, les pics à -13,2 ppm, -22ppm diminuent tandis que ceux situés vers -11,8 ppm, -20ppm deviennent prépondérants,.

-  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-} - 2 \text{Al}^{3+} - x(\text{NaGH}_4)$  à pH=1,0 et pour  $x= 0$  à 6. Les spectres témoignent de profondes modifications, lorsque le taux de gluconate  $x$  augmente. On remarque une forte croissance des pics à 0,5 ppm, -7,5 ppm, -13,3 ppm, -27 ppm.

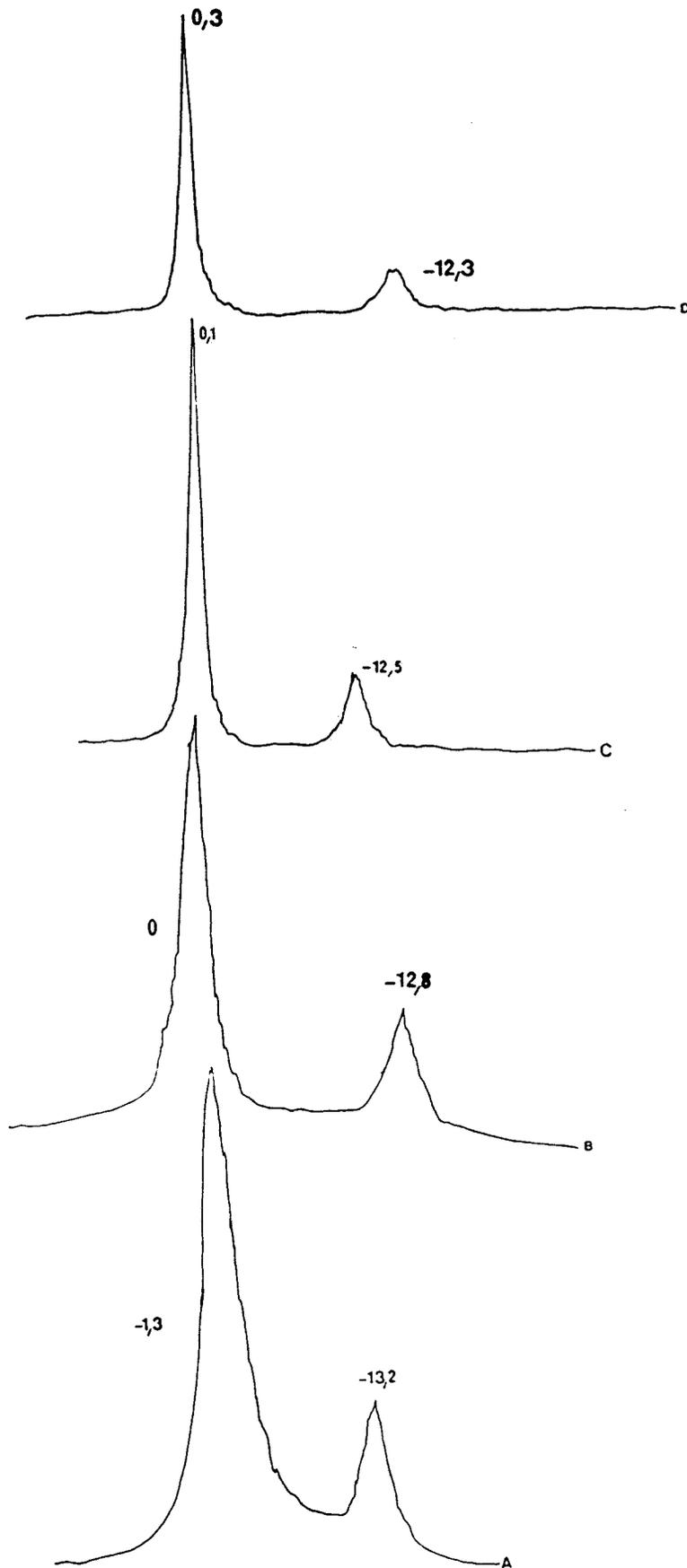
c) Données bibliographiques:

Les études réalisées par Akitt (25) et par O'Neill (26), sur les associations entre les ions aluminium et des espèces moléculaires ou ioniques présentes à partir d'acide phosphorique nous permettent d'expliquer une partie des phénomènes. En effet, ces études conduisent aux conclusions suivantes:

- formation de complexes symbolisés par  $(\text{AlH}_3\text{PO}_4)^{3+}$ ,  $(\text{AlH}_2\text{PO}_4)^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$  ;
- formation d'espèces binucléaires  $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_n$  avec  $n > 1$ .

Ils doivent admettre, pour interpréter leurs spectres, l'existence d'un ligand polymérique phosphaté de type  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ . Nous avons repris dans le tableau ci-après les valeurs des déplacements chimiques de ces espèces:

ppm	espèces phosphatées
-0,3 → +1,5	$\text{H}_3\text{PO}_4$
-12,8 → -14,4	$(\text{AlH}_2\text{PO}_4)^{2+}$ , $(\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)^+$
-15,0 → -16,3	$(\text{AlH}_3\text{PO}_4)^{3+}$
-6,1 → -9,1	complexes dimères, trimères, tétramères d'acide phosphorique et d'aluminium
-18,1 → -19,8	complexes binucléaires d'aluminium (pour des taux élevés en aluminium)



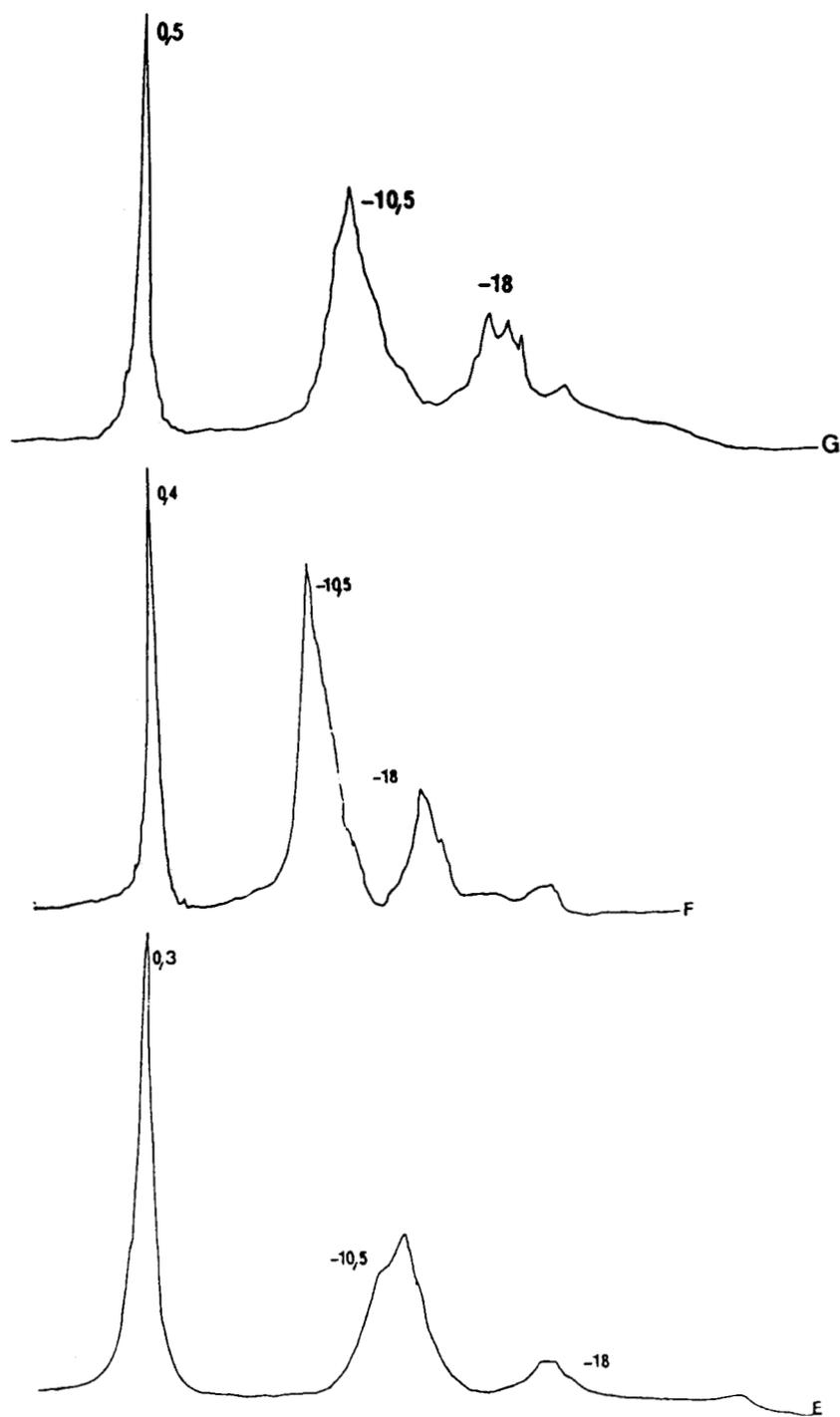
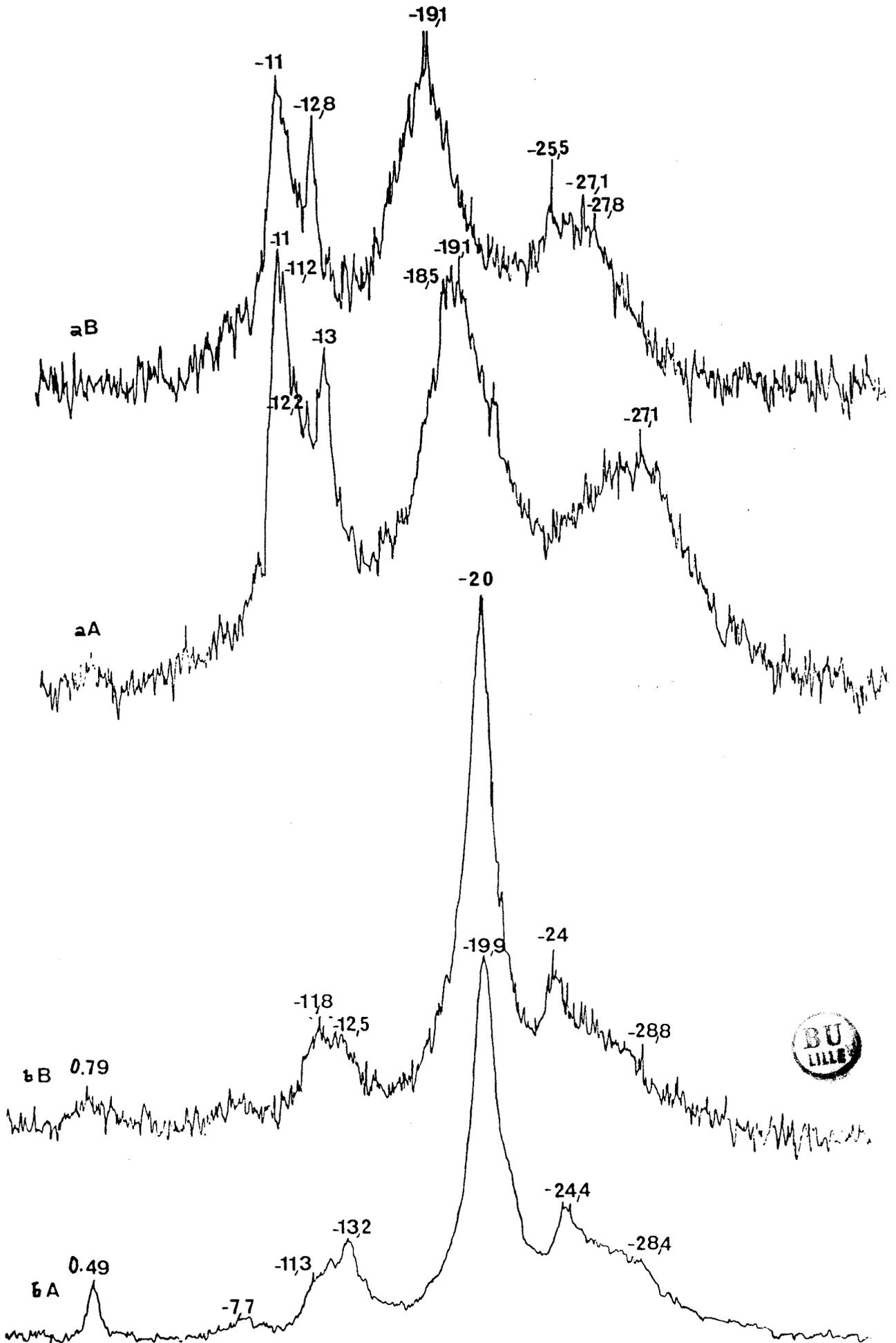


Fig.8: Etude R.M.N. du  $^{31}\text{P}$  des solutions surnageantes du gel d'aluminium de rapport molaire C/P: a: 0, b:1,2, c: 1,6, d: 2,0, e: 2,4, f:3,2, g: 4,0.



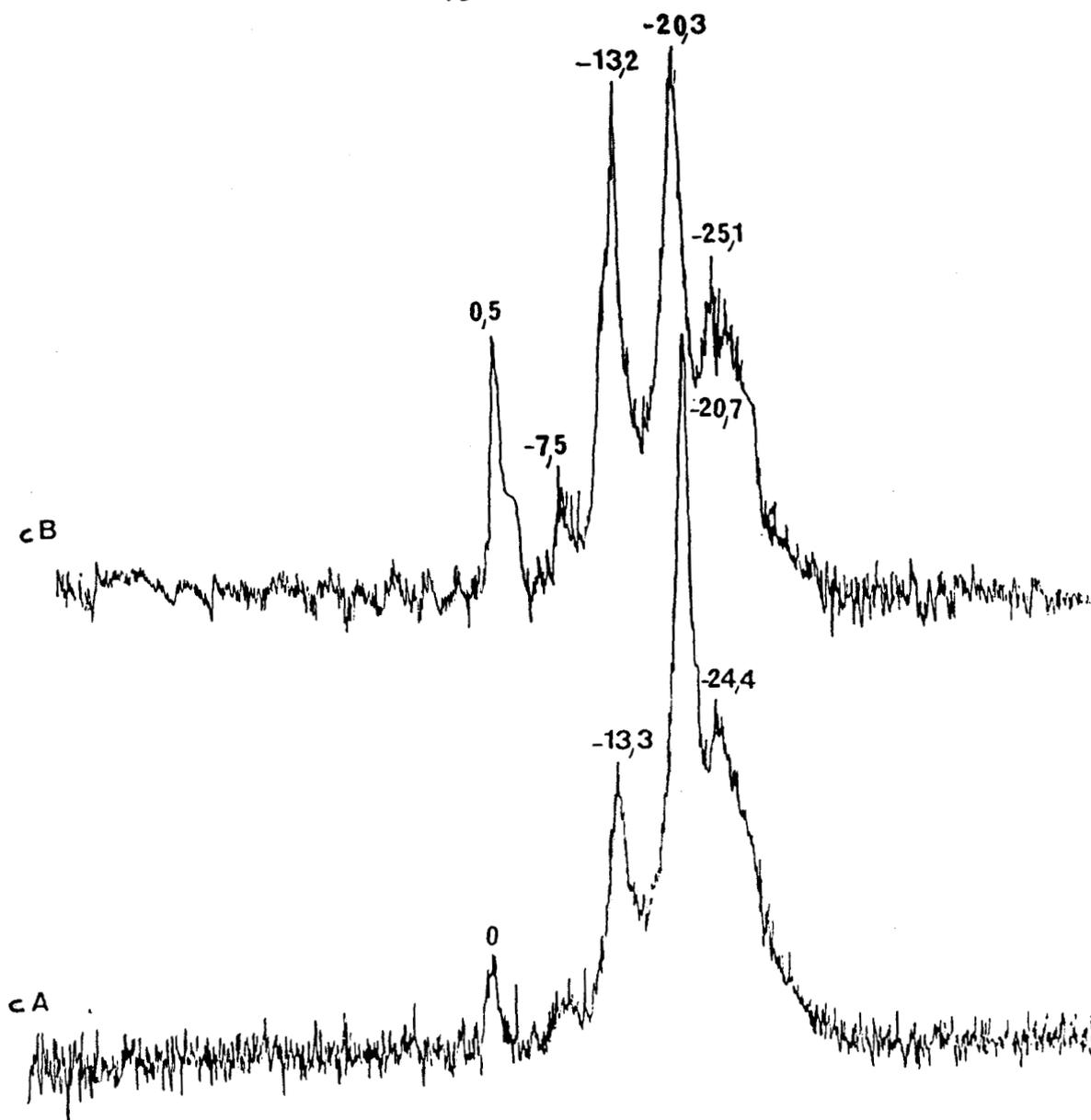


Fig.9: Etude R.M.N des solutions témoins:

aA: solution contenant les ions  $P_2O_7^{4-} - 2 Al^{3+}$

aB: solution contenant les ions  $P_2O_7^{4-} - 2 Al^{3+} - 6 NaCl$

bA: solution contenant les ions  $P_3O_{10}^{5-} - 2 Al^{3+}$

bB: solution contenant les ions  $P_3O_{10}^{5-} - 2 Al^{3+} - 6 NaCl$

cA: solution contenant les ions  $P_3O_9^{3-} - 2 Al^{3+}$

cB: solution contenant les ions  $P_3O_9^{3-} - 2 Al^{3+} - 6 NaCl$



## 2) Influence du gluconate au niveau des espèces "solides":

Les spectres I.R. des espèces "solides" obtenues conjointement au temps t-2 mois, à partir d'un gel d'aluminium pour des taux croissants de gluconate, allant de 0 à 2,6, sont donnés figure 10. Ces espèces sont formées soit à la suite d'une précipitation ultérieure à la dissolution du gel, soit à partir du "gel dur", pour des rapports molaires en gluconate supérieurs à 1,5.

En fonction du taux de gluconate apparaissent deux types de modifications au niveau des spectres I.R. Ce sont:

- l'apparition d'un épaulement à  $1190\text{cm}^{-1}$ ,
- l'apparition d'une bande à  $1740\text{cm}^{-1}$ .

## 3) Discussion:

Au niveau des espèces phosphatées, nous pouvons confirmer la présence d'espèces phosphatées peu condensées, complexées par l'aluminium, et mises en évidence par Spectrométrie R.M.N..

D'autre part, l'augmentation du taux de gluconate en milieu acide, et donc de lactones, laisse en solution des espèces orthophosphates et pyrophosphates non complexées. Ceci explique l'affinement de la raie des orthophosphates et la prépondérance du pic à  $-11,5$  ppm lors de l'ajout de gluconate.

De plus, nous mettons en évidence dans les solutions surnageantes des pics à  $-18$  et  $-20$  ppm. Ils peuvent être dus à la formation de complexes dimères d'aluminium et à une stabilisation des espèces tripolyphosphate et trimétaphosphate. Cette dernière hypothèse est confirmée par la présence d'un épaulement à  $1190\text{cm}^{-1}$  sur les spectres I.R. lors de la présence de gluconate.

Enfin, il s'avère que dans les solutions surnageantes du gel d'aluminium apparaît un type nouveau d'associations entre les ions aluminium et les anions présents. En effet, il apparaît une raie à  $-26 \pm 2$  ppm pour des taux de gluconate élevés. L'addition de gluconate influe sur l'intensité de la raie. Le gluconate semble participer à ces associations. Il peut, par exemple, complexer des ions aluminium qui sont eux-mêmes complexés à une espèce phosphatée.

D'autre part, la baisse importante du taux de dégradations dues à l'hydrolyse semble indiquer la capacité des gluconates à bloquer les ions accélérateurs d'hydrolyse.

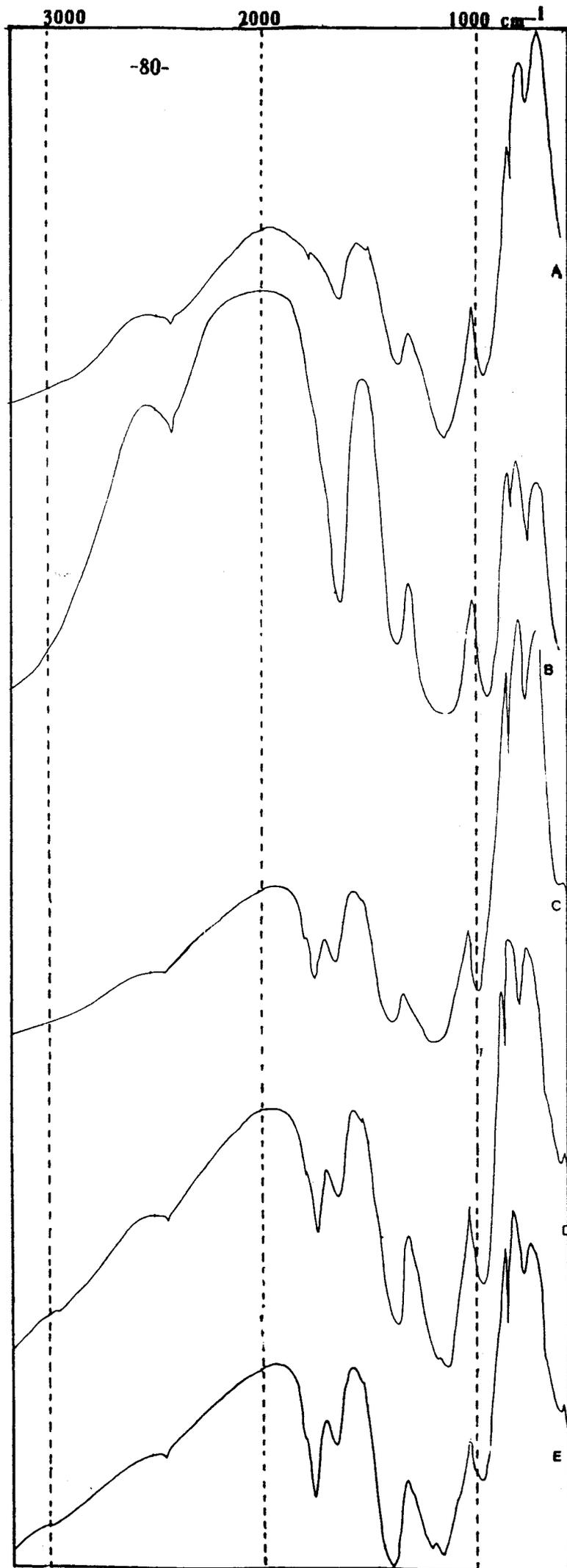


Fig. 10: Spectres I.R.  
des "espèces solides",  
à t=2 mois, de rapport  
molaire C/P- a: 0, b: 1,2,  
c: 2,0. d:2,4. e:2,8

## C) INFLUENCE SUR LE PROCESSUS DE COACERVATION:

### **MODELISATION DES ASSEMBLAGES METAL\_ GLUCONATE \_ POLYPHOSPHATE**

Nous avons cherché à isoler un composé formé de polyphosphate et de gluconate afin de mieux étudier leurs interactions éventuelles. L'ion aluminium est un accélérateur d'hydrolyse, ce qui permet de modéliser les évolutions des systèmes Gluconate - Phosphate - Cation -  $H^+$ , mais qui ne permet pas d'étudier une interaction gluconate - polyanions (métaphosphates, métasilicates).

Nous nous sommes rapprochés des techniques de coacervation. Dans le cas du calcium, nous avons synthétisé un composé visqueux à consistance de "chewing-gum" nettement différente de celle du coacervat originel.

#### 1) Synthèse du composé:

Le phénomène est observé pour des concentrations, des pH, et des rapports bien déterminés. L'obtention de ce composé est optimale pour des mélanges 55 % de calcium, 5 % de sel de Graham, 40 % de gluconate.

Nous insistons sur le fait qu'il se produit pour des mélanges (Calcium + Gluconate) + Polyphosphate ou (Gluconate + Polyphosphate) + Calcium mais pas pour (Calcium + Polyphosphate) + Gluconate. L'ordre de mélange est donc primordial.

Enfin contrairement au coacervat, ce composé est beaucoup plus difficilement détruit par agitation en présence d'E.D.T.A. en milieu basique. L'E.D.T.A. ne peut décomplexer les ions calcium bloqués dans ces associations.

Ce composé facilement isolable de sa solution, est composé de polyphosphates, de gluconate et de calcium.

#### 2) Analyse chimique.

Nous obtenons les rapports P/Gl, P/Na, P/Ca suivants pour différents composés synthétisés à partir de différents rapports initiaux en phosphore, carbone, calcium.

Ces rapports traduisent la non homogénéité du composé sur la plage de formation.

n°	rapports molaires		
5	> 20 P/Gl	2,3 +/- 0,2 P/Ca	3,4 +/- 1 P/Na
4	> 15 P/Gl	2,3 P/Ca	3,4 P/Na
3	24 P/Gl	2,1 P/Ca	5 P/Na
1	7 P/Gl	2,2 P/Ca	3,5 P/Na
2	4 P/GL	1,8 P/Ca	4,4 P/Na

3) Etude structurale:

a) Etude en Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore 31:

Nous présentons ci-après (figure 11), les spectres obtenus en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  pour le composé 1 et le coacervat de calcium.

Nous observons un élargissement de la raie située à -22 ppm que seule une augmentation de la viscosité ne permet pas d'expliquer. Il faut donc admettre un "blocage" des chaînes polyphosphoriques.

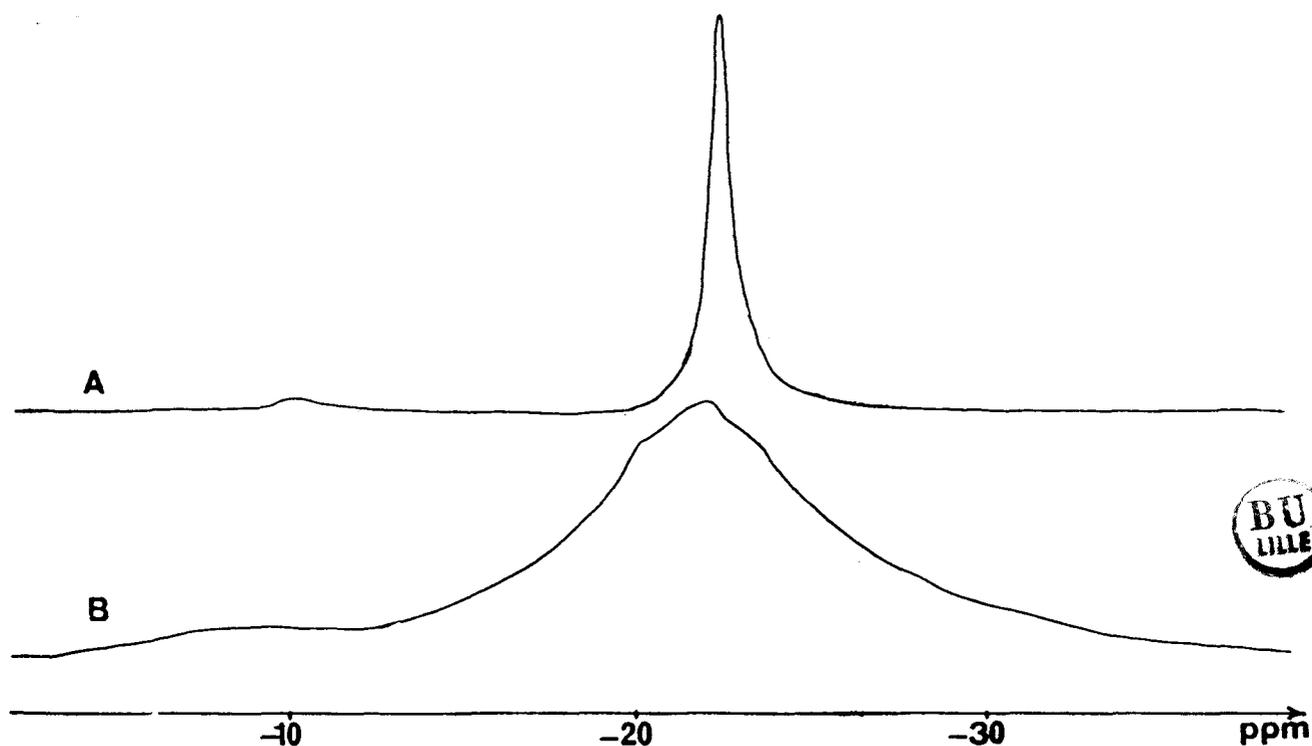


Fig.11: Etude R.M.N. du phosphore 31: a: coacervat de calcium - b: composé 1

**b) Etude par spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier:**

Les figures ci après présentent les spectres du coacervat de calcium et du composé 1 dans les zones  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  et  $700-100\text{ cm}^{-1}$  (figures 12 A et B respectivement).

D'autre part, l'attribution des bandes de vibration des gluconates de calcium et de sodium nécessaire à l'interprétation de ces spectres est donnée tableau 4 (27 à 29).

gluconate de sodium	gluconate de calcium	
3535F-3410F-3285F 3145m-2959m-2918m	3540m-3485F-3420F-3340F 3220F- 2960F 2935F-2910F	$\nu(\text{O-H})$ $\nu(\text{C-H}) (2853-2962\text{cm}^{-1})$
1629F	1618F	$\nu(\text{C-O})$
1600F	1590F	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
1473m-1444m	1465m-1432F	$\delta(\text{O-H}) \text{R}'\text{R}''\text{CHOH}$
1402F	1390F-1381F	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$
1350m-1308m-1284m	1361F-1357F-1303F	$\nu(\text{C-O})$
1251m-1233m-1207m-1136m	1232m-1206m-1130m 1120m-1108m-1099F	$\nu(\text{C-C})$
1098F	1089m-1078m	
1067m	1060m-1040m	$\delta(\text{O-H}) \text{R}'\text{R}''\text{CHOH}$
1039F	1031m-1020m-969	$\delta(\text{O-H}) \text{RCH}_2\text{OH}$
976m-950F-908m	947-905-881	$\nu(\text{C-C})$
875F	872-848-825	



Tableau 4 : Bandes de vibration I.R. des gluconates.

Nous avons regroupé ci-après les différentes observations effectuées à partir de ces spectres:

**Au niveau du squelette phosphaté:**

Nous ne notons aucune modification de la  $\nu(\text{P-O})$  observée à  $1270\text{ cm}^{-1}$ , de l'élongation  $\nu(\text{P-O}^-)$  à  $1090\text{ cm}^{-1}$ , de la  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$  à  $1030\text{ cm}^{-1}$ , des bandes de vibration  $\nu(\text{P-O-P})$  à  $880\text{ cm}^{-1}$ ,  $780\text{ cm}^{-1}$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ .

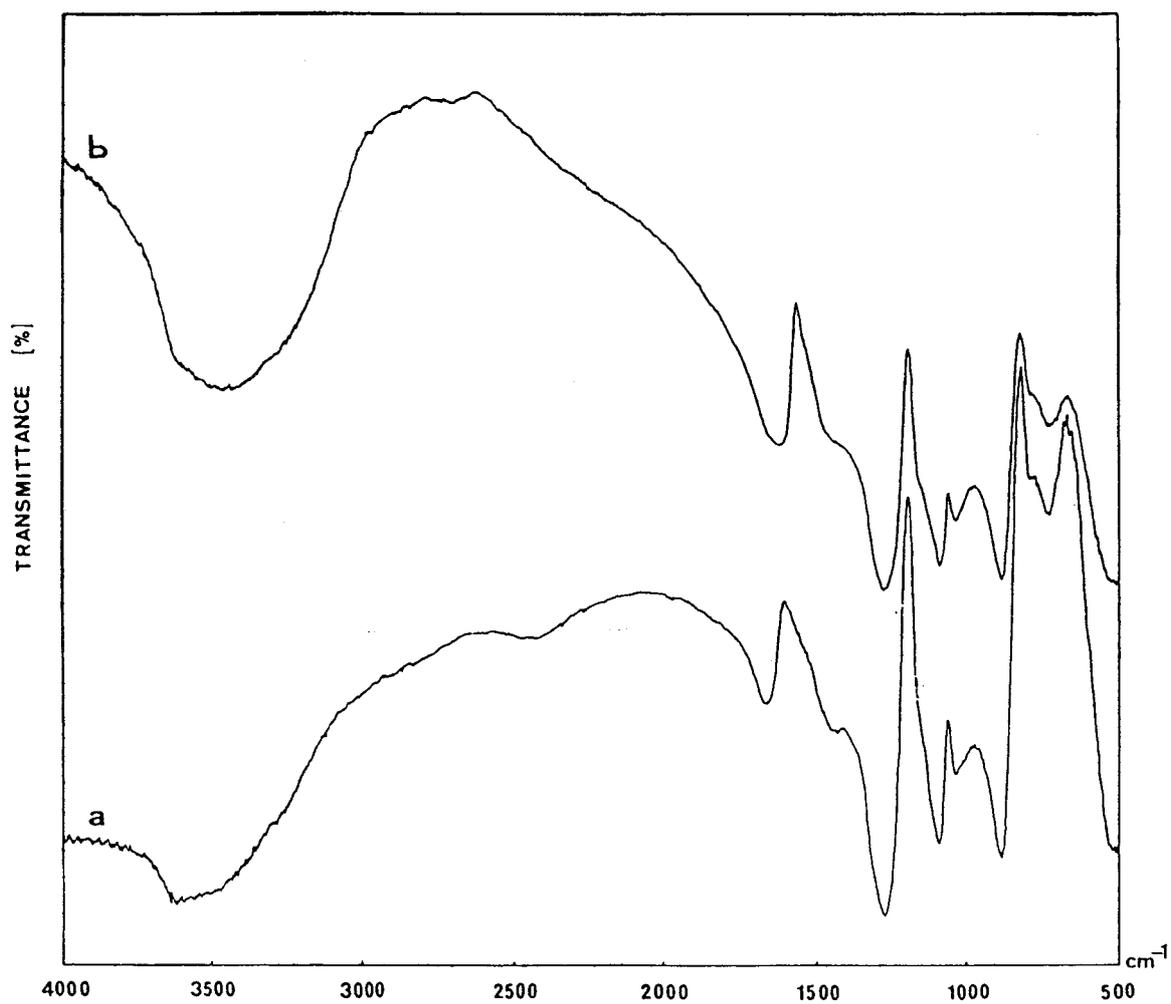


Fig. 12A: Etude en spectrométrie I.R. a) coacervat de calcium

b) composé 1

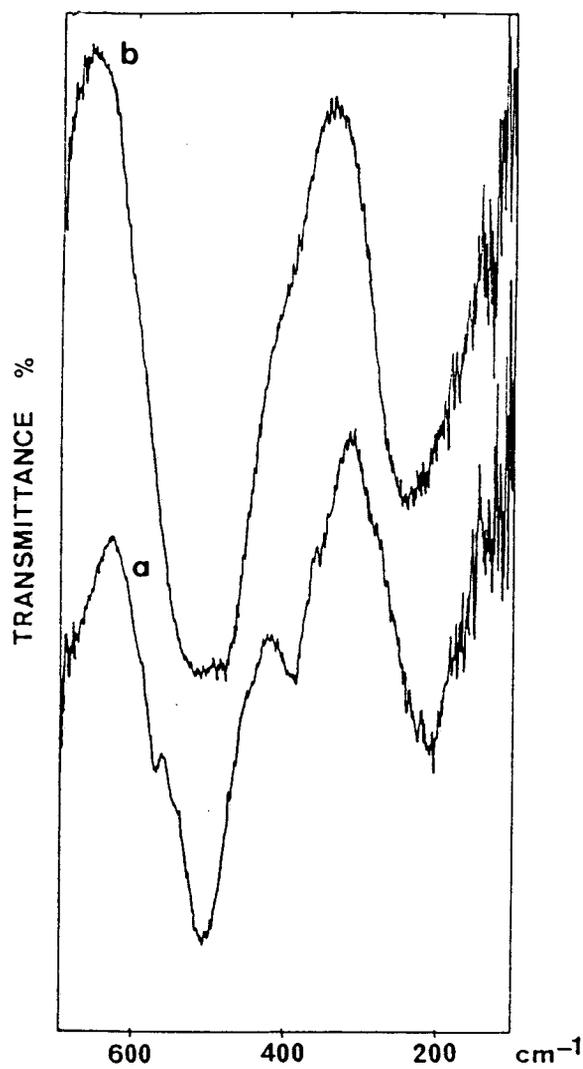


Fig. 12B: Etude par spectrométrie I.R. a) coacervat de calcium

b) composé 1

En revanche, nous notons un épaulement plus significatif à  $1170\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du composé 1 dû à l'élongation symétrique des  $\text{PO}_2$ . Nous notons également pour ce composé, l'élargissement de la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux mouvements de déformation des  $\text{PO}_3$  (mode bending).

#### Au niveau des liaisons hydrogène :

Les résultats sont difficilement exploitables, un léger élargissement de la bande de vibration laisse supposer que l'assemblage est basé dans le cas du composé 1 sur un plus grand nombre de liaisons hydrogène.

#### Au niveau des polyèdres de coordination du métal:

Les bandes à  $215\text{ cm}^{-1}$ ,  $260\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations des liaisons O-Na, O-Ca. Nous n'observons pas de déplacements significatifs de ces bandes, par rapport à celles observées pour les métaphosphates de sodium et de calcium. Ceci laisse supposer que le calcium reste dans des sites de même type, à savoir octaédriques (29).

#### Au niveau du squelette carboné:

Une bande de vibration  $\nu(\text{C-O})$ , située à  $1600\text{ cm}^{-1}$  indique la faiblesse de la complexation au niveau de ces liaisons.

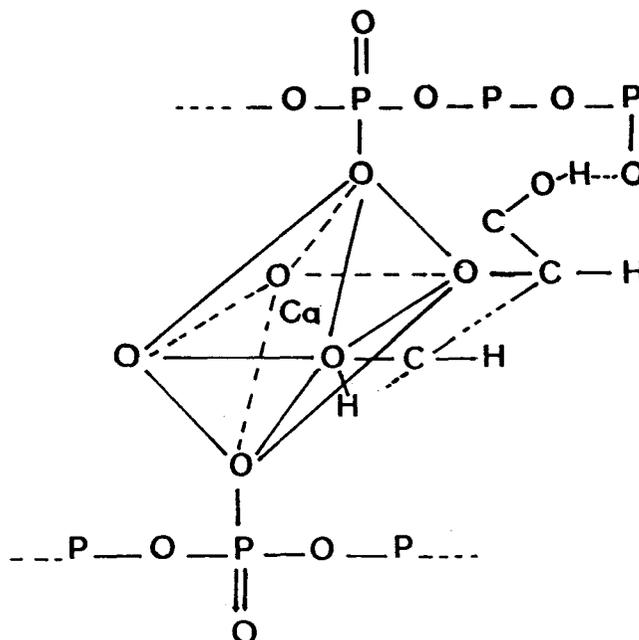
#### c) Discussion et modèle proposé:

Le fait remarquable consiste en l'élargissement de la bande à  $500\text{ cm}^{-1}$ . Nous retrouvons le phénomène déjà signalé lors de l'étude des coacervats seuls. Il est attribué à un "blocage" des chaînes métaphosphoriques plus facilement détectable au niveau des modes de déformation. En revanche, les mouvements de vibration attribuables à  $\nu(\text{P-O})$  ne sont pas affectés. Nous proposons le modèle ci-après (figure 13). Il permet d'expliquer que:

- le phénomène ne survient que pour certains ordres de mélanges,
- un blocage des mouvements ( élargissement de la raie en R.M.N.), la chaîne pouvant participer par ses ligands hydroxyles à plusieurs environnements octaédriques du calcium.

Ce modèle ne fait intervenir aucune complexation au niveau des groupements carboxyliques.

Fig.13: Modélisation de l'association gluconate - polyphosphate - calcium.



#### 4) Effet de la température:

Nous avons effectué cette étude par analyse calorimétrique différentielle soit à pression atmosphérique, soit à quantité de matière constante dans des cellules scellées.

Dans un premier temps afin de nous affranchir d'une interaction éventuelle sel de Graham - Gluconate, nous avons suivi en capsules scellées les solutions suivantes:

- solution de gluconate de sodium,
- solution de sel de Graham et de gluconate de sodium.

Dans ces conditions, nous n'observons pour le mélange qu'un pic exothermique attribué à l'hydolyse du sel de Graham à 140°c. Nous concluons qu'en l'absence de cation complexé, nous ne détectons aucune interaction gluconate - sel de Graham en fonction de la température.

#### a) en capsules scellées:

Nous reportons figure 14 , les enregistrements obtenus pour le composé 1 à base de calcium en capsule scellée. Celui du gluconate de calcium dans ces mêmes conditions est parfaitement plat.

On déduit un comportement différent pour le composé 1, se traduisant par des pics mal résolus, endothermique à 130°C et exothermique à 115°C. Ce dernier est attribué au phénomène d'hydrolyse. Nous avons confronté ces résultats avec ceux obtenus en R.M.N. du phosphore 31 en scellé. Nous présentons, figure 15, les résultats obtenus pour le composé 1 en fonction de la température. Par élévation de température, nous observons un affinement des raies et dès 360K, l'apparition de pics d'hydrolyse. Au refroidissement, nous constatons que le phénomène étudié est irréversible.

Le spectre infrarouge (figure 16) du composé chauffé à 100°C en capsule scellée est inchangé au niveau du squelette phosphaté, alors qu'à 120°C, les bandes  $\nu(\text{P-O})$  à 1270  $\text{cm}^{-1}$ , et  $\nu(\text{P-O-P})$  à 880  $\text{cm}^{-1}$  s'affaiblissent et qu'apparaît la  $\nu(\text{PO})$  des groupements terminaux  $\text{PO}_3^{2-}$  à 960  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infra-rouge montrent l'apparition à 1730  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C=O})$  libres à partir de 373K.

#### b) à pression atmosphérique:

Le profil enthalpique présente des pics endothermiques mal résolus, situés entre 90 et 150°C.

D'autre part, les spectres infra-rouge (figure 16) témoignent de dégradations des chaînes phosphatées importantes non attribuables à un phénomène d'hydrolyse. Le premier pic endothermique, correspond au départ d'eau.

L'apparition à 1730  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C=O})$  libres à partir de 373K est moins importante qu'en capsules scellées.

Nous expliquons ces phénomènes en considérant la "cassure" des liaisons hydrogène.

Le départ d'eau est suivi d'une action des OH des gluconates sur les chaînes de phosphates et d'une lactonisation des gluconates.

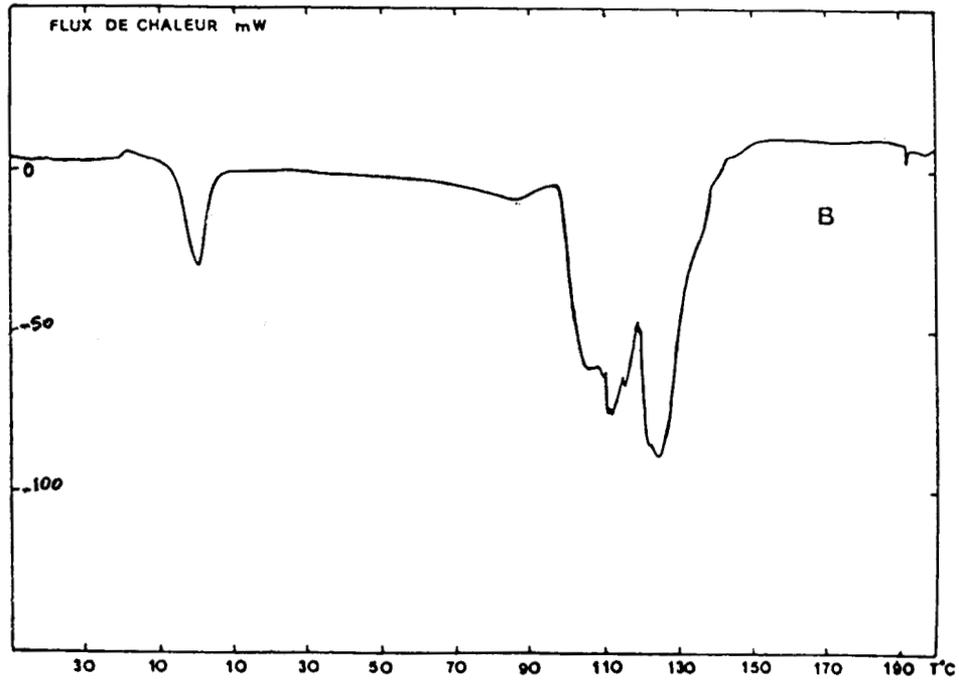
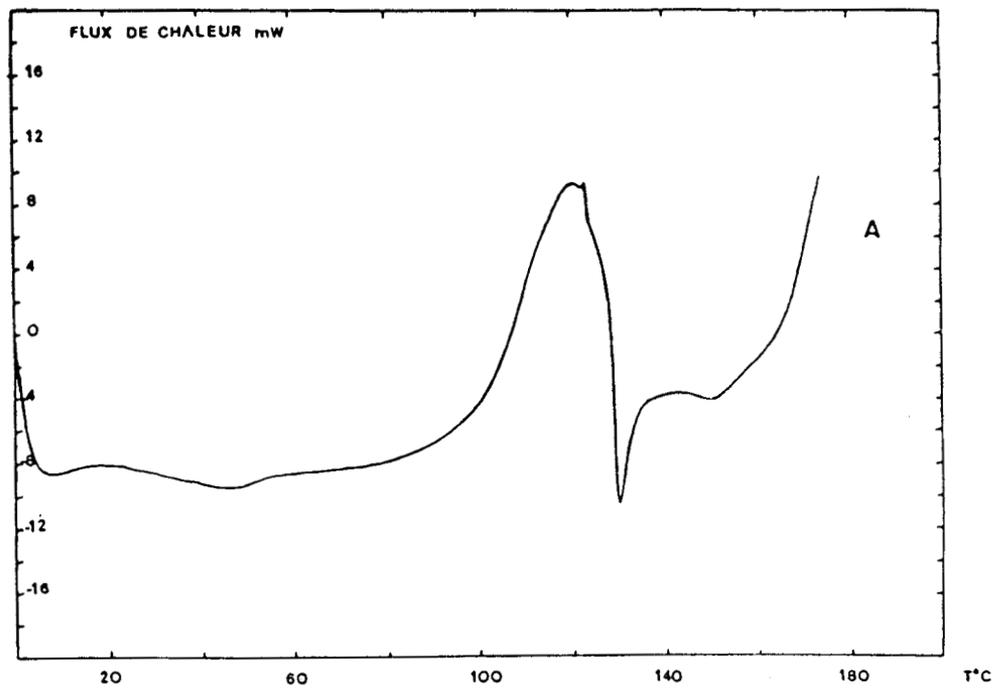


Fig. 14: Etude D.S.C. du composé 1

A: à quantité de matière constante

B: à pression atmosphérique

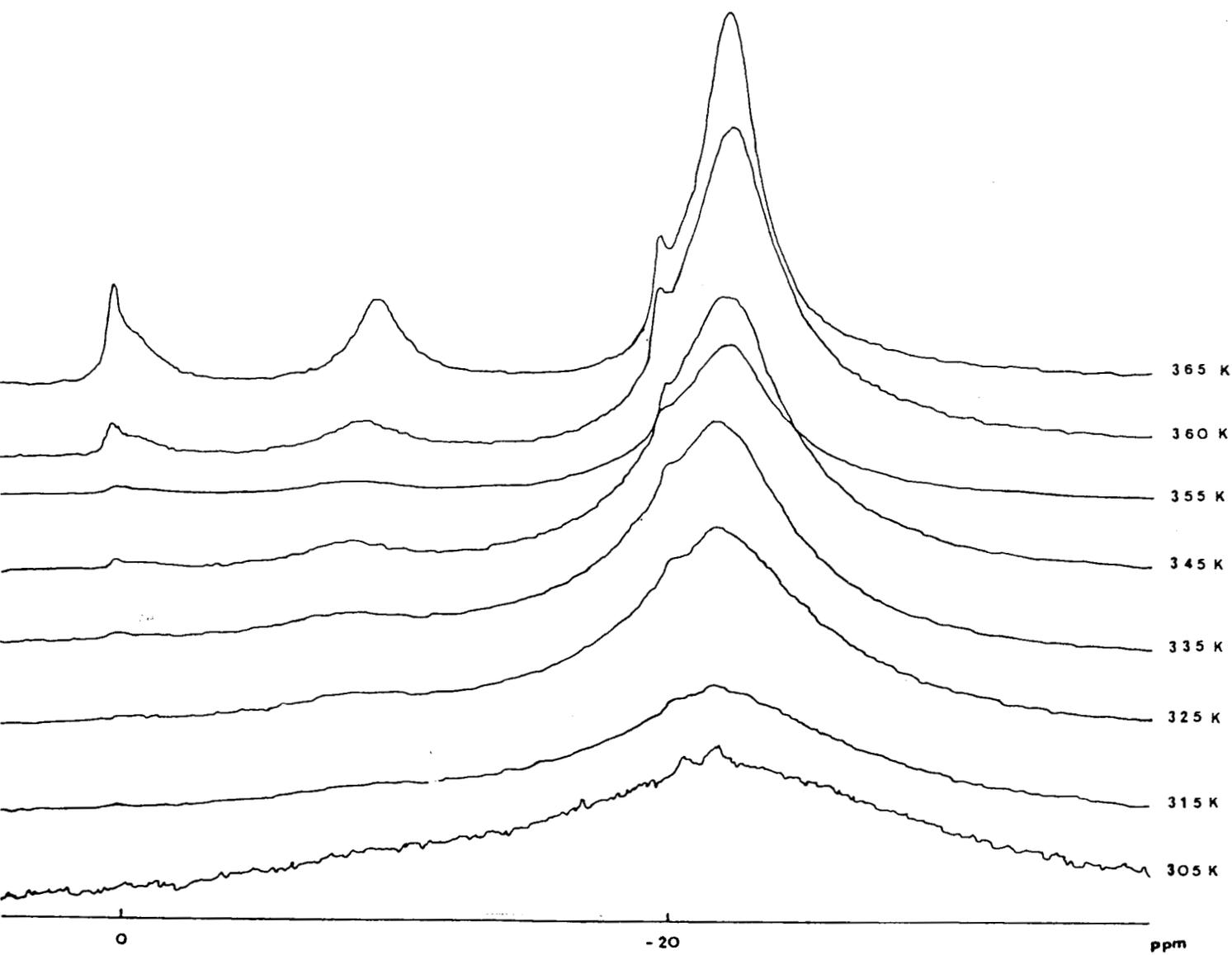


Fig. 15: Etude R.M.N. du composé 1 en fonction de la température.

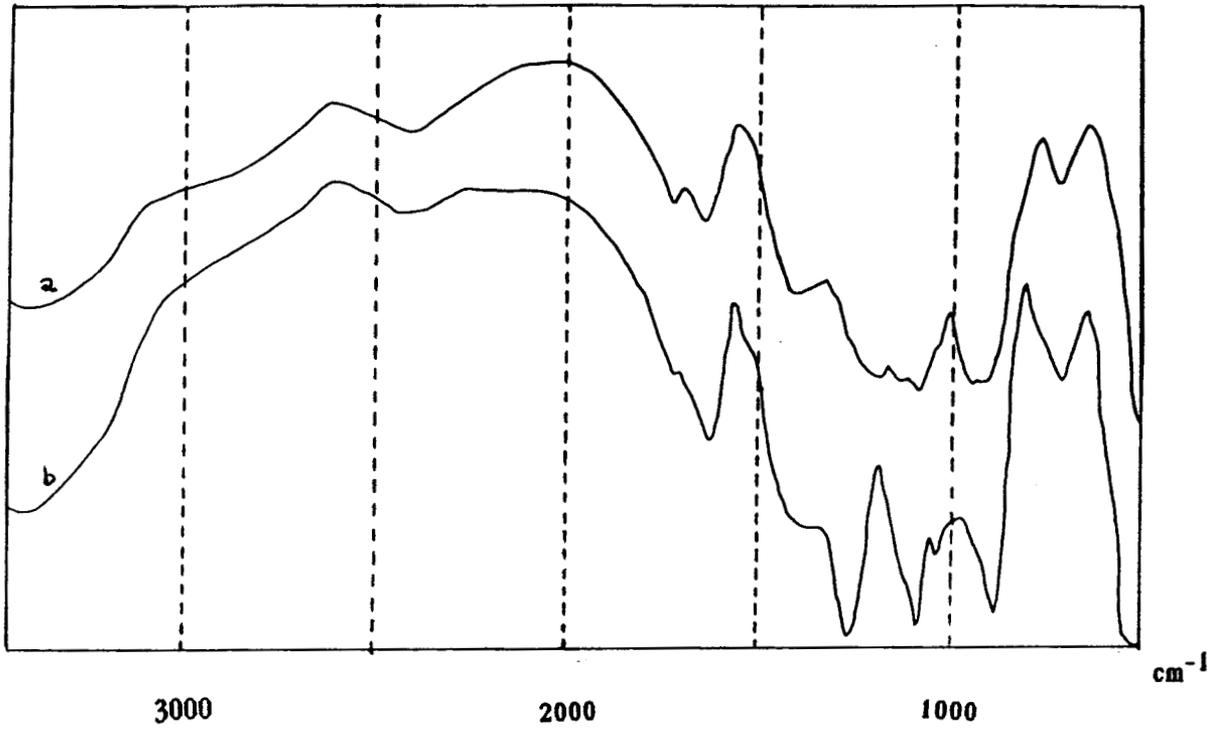


Fig.16a: Etude I.R. du composé 1 porté à 100°C a) à pression atmosphérique b) en cellule scellée

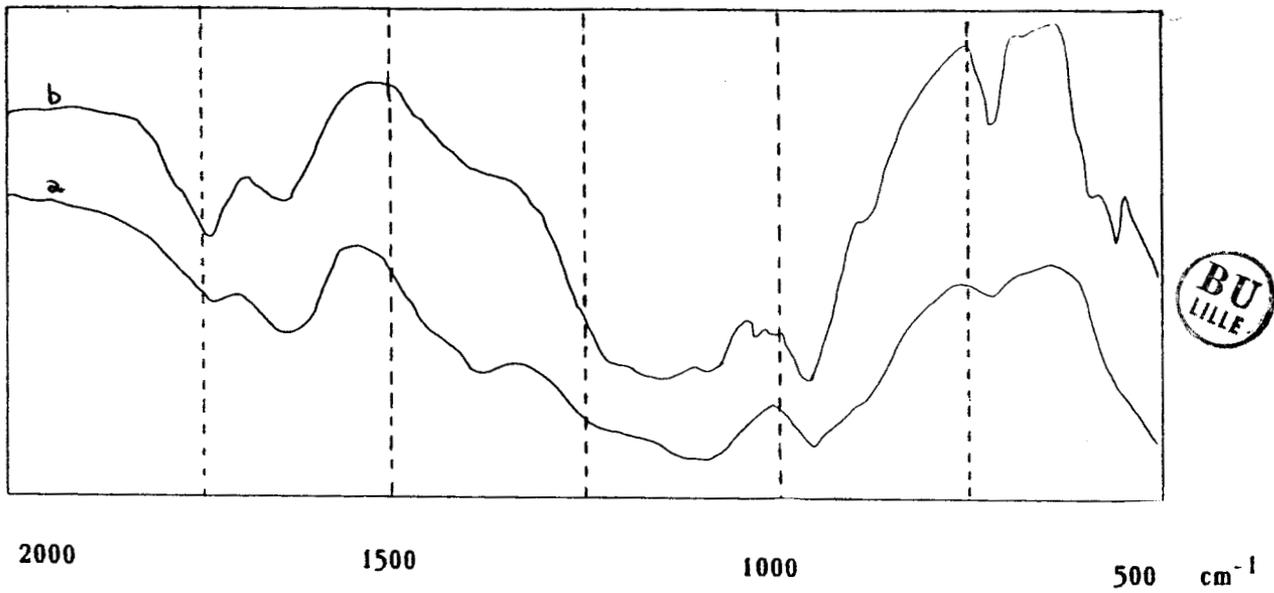


Fig.16b: Etude I.R. du composé 1 porté à 120°C a) à pression atmosphérique b) en cellule scellée

- (1) H. M. CORLEY, Unites States Patent Office, 3,412,180 du 19/11/1968
- (2) W. FELDMANN, Chem. Ber. 99, 3251 (1966), 100, 3850 (1967)
- (3) R.E. MESMER, Journ. Inorg. Nucl. Chem., 28, 691 (1966)
- (4) M. BORZO, C. DETELLIER, P. LASZLO, A. PARIS, J.A.C.S., 102, 1124 (1980)
- (5) C. DETELLIER, P. LASZLO, A. PARIS, C. R. Acad. Sc. Paris, 286, 781 (1978)
- (6) E. GREEN, Thesis, University of Washington (1973)
- (7) M. WATANABE, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2048 (1974)
- (8) M. WATANABE, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 3786 (1982)
- (9) I. HAIDUC, Inorg. Chem. Section, Wiley International (1970)
- (10) E. THILO, W. WIEKER, J. Pol. Sc., 53, 55 (1961)
- (11) E. THILO, W. WIEKER, Z. Anorg. Chem., 306, 48 (1960)
- (12) S. Y. KALLINEY, D.E.C. in Topics in Phosphorous Chemistry, Interscience, 7 (1969)
- (13) M. WATANABE, S. SATO, H. SAITO, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 896 (1975);  
48, 3593 (1975); 49, 2474 (1976)
- (14) G. KURA, J. Chrom., 246, 73 (1982)
- (15) J.R. VAN WAZER, "Phosphorous and its compounds", Interscience Publishers,  
New York, 452-679 (1958)
- (16) M. DRAOUI, Thèse de Docteur en Chimie, Université des Sciences et Techniques de  
Lille-Flandres-Artois, décembre 1985
- (17) R.M. BLAZER, T. W. WHALEY, J.A.C.S., 102, 5082 (1980)
- (18) Z. WALASZEK, D. HORTON, Carb. Res., 105, 95 (1982); 106, 193 (1982); 119, 263 (1983)
- (19) R. L. PECSOK, J. SANDERA, J.A.C.S., 77, 1489 (1955)
- (20) R. NEIGER, P. NEUSCHULL, Z. Phys. Chem., 355 (1936)
- (21) R. L. PECSOK, R.S. JUVET, J. A. C. S., 77, 202 (1955)
- (22) C. PANDA, R.K. PATNAIK, J. Inst. Chem., 49 (1977)
- (23) D.T. SAWYER, Chem. Rev., 64, 633 (1964)
- (24) A. KOUBA, Surfaces, 93, 81 (1975)
- (25) J. W. AKITT, N.N. GREENWOOD, G. D. LESTER, J. Chem. Soc.(A), 2450 (1971)
- (26) I. K. O'NEILL, H.J. PROSSER, C.P. RICHARDS, A.D. WILSON, J. Biomed. Mat. Res.,  
16, 39 (1982)
- (27) L. SEGAL, R.T. O'CONNOR, E.V. EGGERTON, J.A.C.S., 2807 (1960)
- (28) G.A. MELSON, W.F. PICKERING, AUST. J. Chem., 29, 2395 (1976)
- (29) J. EMSLEY, S. NIAZI, Polyhedron, 2(5), 375 (1983)

## CONCLUSION

Ce travail sur la stabilisation des sols de polyphosphates a permis dans un premier chapitre de confirmer, par étude calorimétrique, l'existence de deux types de sites de complexation au niveau des chaînes polyphosphoriques.

L'étude du système sel de graham - sel de calcium fait apparaître des taux critiques au niveau du pH et de la concentration en cation en dessous desquels le cation est peu complexé. L'existence de deux types de sites explique, de part leur action sur le resserrement des pelotes, la formation d'états transitoires entre sol et solide tels les coacervats métalliques.

Notre étude a nécessité la mise au point d'une méthode calorimétrique de mesure afin de déterminer des constantes conditionnelles faibles, sans connaître l'enthalpie de complexation. La méthode présentée a été testée sur des réactions de complexation connues faisant intervenir  $MgF^+$ ,  $MgC_2O_4$ ,  $NaY^{3-}$ .

Nous avons étudié quelques systèmes polyphosphates peu condensés - sel de calcium en milieu acide. Les valeurs des constantes conditionnelles de complexation obtenues pour le système ion calcium - ion tripolyphosphate varient entre 100 et 50 à pH-3, entre 50 et 10 à pH-2, pour des forces ioniques allant de 0,2 à 1,0. Pour le système ion calcium - ion trimétaphosphate, la valeur de la constante conditionnelle évolue entre 100 et 40 lorsque I passe de 0,1 à 0,5 pour un pH de 3.

L'automatisation des mesures était impérative compte tenu du nombre, de la longueur des manipulations. Elle a été réalisée tant au point de vue injection des solutions (commande des pompes péristaltiques) qu'à celui de l'acquisition et du traitement des signaux. Le calorimètre fonctionne désormais en continu.

Nous avons confirmé, pour nos composés, la validité des modèles basés sur l'existence

- de microdomaines pour les gels
- de pelotes très denses pour les coacervats.

Grâce à l'utilisation conjointe des techniques de spectrométries I.R., Raman et R.M.N., de l'Analyse Calorimétrique Différentielle, nous avons pu mettre en évidence différents modes de "piégeage" des molécules d'eau dans ces structures. En effet, les bandes à 2900 et 2400  $cm^{-1}$  en I.R., caractéristiques de groupements OH liés au squelette phosphaté ne sont observées que dans le cas des gels métalliques.

L'eau plus libre dans les coacervats, peut s'échapper lors de la transition pelote - hélice survenant vers 90° c. En effet, les mesures de  $C_p$  font apparaître pour ces composés une transition de second ordre à 90° c. D'autre part, en Spectrométrie Raman, les intensités des bandes à 520, 563, 613  $\text{cm}^{-1}$ , vibrations de type "bending", varient considérablement durant le chauffage du coacervat de calcium. Enfin, l'étude du coacervat en spectrométrie R.M.N. du phosphore fait apparaître une brusque variation, à 95° c, de la largeur du pic à mi-hauteur.

Nous avons étudié la stabilisation des états gels et coacervats par des ajouts de composés hydroxycarboxyliques. En milieu acide, il se forme des assemblages entre molécules polyphosphoriques et molécules organiques, par liaisons hydrogène, par pontage avec les cations. Aucune formation de liaison P-O-C n'a été mise en évidence.

En présence de calcium, des complexes mixtes calcium - polyphosphates - gluconate sont formés par liaisons hydrogène dans le cas du tripolyphosphate et du sel de Graham. Dans le cas du tripolyphosphate, cette formation a lieu pour des rapports G/P supérieurs à 1,5.

L'étude a été poursuivie dans deux optiques:

- modélisation des associations formées,
- modélisation de l'évolution des systèmes.

Il a été mis en évidence que le gluconate intervenait sur la formation et sur l'évolution du gel de composition  $3,1 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,0 \text{ P}_2\text{O}_5 - x \text{ H}_2\text{O}$ :

-La prise du gel est retardée d'une semaine lorsque le rapport molaire gluconate/sel de Graham atteint la valeur 4. Le gel formé est stabilisé.

-Il intervient sur la cinétique d'hydrolyse par "blocage" des cations accélérateurs d'hydrolyse.

-Le gluconate laisse en solution des espèces phosphatées peu condensées et participe à des associations entre ions polyphosphate - aluminium - gluconate. Pour un rapport molaire gluconate/sel de Graham variant de 1,2 à 2,0, la prise en masse conduit à une nouvelle structure.

Associé au calcium et au sel de Graham, il forme un composé de type coacervat. Cette formation dépend de l'ordre des ajouts. L'étude par spectrométrie R.M.N. du phosphore et I.R. met en évidence un blocage des chaînes polyphosphoriques attribué aux liaisons hydrogène. Une modélisation de cet assemblage est proposée.

Cette étude des interactions entre les polyélectrolytes métaphosphoriques et les composés hydroxycarboxyliques peut servir de base dans de nombreuses applications, pharmaceutiques, médicales ou industrielles, notamment celles mettant en jeu des bains contenant des polyphosphates.

## Annexe A:

### Détermination de constantes de complexation:

programme permettant le pilotage des pompes, l'acquisition  
et le traitement des données.

```
30 rem *****
31 rem " ENTREE DES DONNEES "
32 rem *****
40 open 1,4
44 print# 1,"*****"
45 print# 1," DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE COMPLEXATION"
46 print# 1,"*****"
47 print# 1
50 print" metal ?":input v$
60 print# 1
65 print" ligand ?":input w$
66 print# 1,v$+" "+w$
67 print# 1,"*****"
68 print# 1
69 print"LO = ?":input lo:print# 1," lo = ",lo
70 print"MO = ?":input mo:print# 1," mo = ",mo
100 gosub 31000:rem * initialization *
110 print# 1,"nombre de manipulations?":input " n = ":n
113 print# 1,"-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*"
114 print# 1,n
115 dim h1(10):dim h2(10):dim a(n):dim b(n):dim c(n):dim d(n)
116 dim m(20,7):dim s(20):dim ma(7):dim t(n)
117 dim cc(35):dim k(35):dim mc(2):dim g(2)
130 for i=1 to n
135 print"debit d'eau?"
140 print"a(i)":input "=====":a(i)
145 print"debit de solution metallique? (ordre decroissant)"
150 print"b(i)": input "=====":b(i)
155 print"debit de solution de ligand?"
160 print"c(i)": input "=====":c(i)
170 next i
200 for i=1 to n
```

```

205 print#1,"debit d'eau",a("i"),a(i)
210 print#1,"debit de solution metallique",b("i"),b(i)
215 print#1,"debit de solution de ligand",c("i"),c(i)
216 print# 1:next i
217 print# 1:print# 1
218 print# 1,"....."
219 for i=1 to n
220 print# 1," rapport M/L =",(b(i)/c(i))*(mo /lo)
221 next i
222 print# 1:print# 1,"....."
223 print# 1
230 print# 1
1000 rem *****
1010 rem "* PROGRAMME 4 POMPEES *"
1020 rem *****
1040 i= 1
1045 rem " EAU + EAU "
1046 rem"-----"
1050 ts=1:fp=a(i)+b(i):gosub 30000
1055 ts=2:fp=0 :gosub 30000
1060 ts=3 :fp=c(i):gosub 30000
1062 ts=4:fp=0 :gosub 30000
1065 j=0
1070 gosub 10000
1075 rem " EAU + LIGAND "
1076 rem"-----"
1080 ts=1:fp=a(i)+b(i):gosub 30000
1090 ts=2 :fp= 0 :gosub 30000
1095 ts=3:fp=0:gosub 30000
1100 ts=4:fp=c(i):gosub 30000
1110 j=1
1120 gosub 10000
1125 rem " EAU + EAU "
1126 rem"-----"
1130 ts=1:fp=a(i)+b(i):gosub 30000
1135 ts=2:fp=0:gosub 30000
1140 ts=3:fp=c(i) :gosub 30000
1145 ts=4:fp=0:gosub 30000
1150 j=2
1160 gosub 10000
1163 rem" retour a la ligne de base? "
1165 ma(2)=abs(m(i,2)):ma(0)=abs(m(i,0))
1166 print"ma(2)":ma(2)
1167 print"ma(0)":ma(0)
1168 print# 1,"ma(2)=",ma(2),"ma(0)=",ma(0)
1170 if ma(2)< 0.93*ma(0)then print# 1,"non":ma(0)=ma(2):goto1050
1175 if ma(2)>1.07*ma(0)then print# 1,"non":ma(0)=ma(2):goto1050
1176 print# 1
1177 rem " METAL + EAU "
1178 rem"-----"
1180 ts=1:fp=a(i):gosub 30000
1190 ts=2:fp=b(i):gosub 30000
1200 ts=3 :fp=c(i):gosub 30000
1205 ts=4:fp=0:gosub 30000
1210 j=3
1220 gosub 10000
1225 rem " EAU + EAU "
1226 rem"-----"
1230 ts=1:fp=a(i)+b(i):gosub 30000
1232 ts=2:fp=0:gosub 30000
1234 ts=4 :fp=0:gosub 30000
1240 ts=3:fp=c(i):gosub 30000
1250 j=4
1260 gosub 10000
1262 rem" retour a la ligne de base? "
1265 ma(4)=abs(m(i,4))

```

```

1265 print# 1,"ma(4)=",ma(4),"ma(2)=",ma(2)
1270 if ma(4)<0.93*ma(2) then print# 1,"non":ma(2)=ma(4):goto1180
1275 if ma(4)>1.07*ma(2) then print# 1,"non":ma(2)=ma(4):goto1180
1276 print# 1
1278 rem " METAL + LIGAND "
1279 rem"-----"
1280 ts=1 :fp=a(i) :gosub 30000
1282 ts=2:fp=b(i):gosub 30000
1284 ts=3:fp=0:gosub 30000
1290 ts=4 :fp=c(i):gosub 30000
1300 j=5
1310 gosub 10000
1315 rem " EAU + EAU "
1316 rem "-----"
1320 ts=1:fp=a(i)+b(i):gosub 30000
1325 ts=2:fp=0:gosub 30000
1330 ts=3 :fp=c(i):gosub 30000
1335 ts=4:fp=0:gosub 30000
1340 j=6
1350 gosub 10000
1352 print# 1
1355 ma(6)=abs(m(i,6))
1356 print# 1,"ma(6)=",ma(6),"ma(4)=",ma(4)
1358 rem" retour a la ligne de base? "
1359 rem"-----"
1360 ifma(6)<0.93*ma(4)then ma(4)=ma(6):print# 1,"non":goto 1280
1365 ifma(6)>1.07*ma(4)then ma(4)=ma(6):print# 1,"non":goto1280
1366 print# 1
1367 print# 1,"*****"
1368 rem"*****"
1369 rem"*** SORTIE DES RESULTATS *****"
1370 s(i)=m(i,5)-m(i,3)-m(1,1)+(0.5*(m(i,2)+m(1,2)-m(i,6)+m(1,0)))
1371 for z=0 to 6
1372 print m(i,z)
1373 next z
1375 print# 1,"*****"
1380 print"s("i")=";s(i)
1381 print# 1,"s("i")=";s(i)
1382 print# 1
1383 print# 1,"*****"
1388 i =i+1:ma(2)=ma(6):m(i,2)=m(i-1,6)
1390 if i < (n+1) then 1177
1391 x=1
1392 i=1
1393 mc(1)=(mo )*(b(i+x)/c(i+x))/2 :print# 1,"mc(1)=",mc(1)
1394 mc(2)=(mo )*(b(i)/c(i))/2:print# 1,"mc(2)=",mc(2)
1395 l=lo/2:print# 1,"l=",l
1396 print# 1," RAPPORTS N/L = ",mc(1),mc(2)
1397 y =s(i)/s(i+x)
1398 print# 1," RAPPORT DES TAUX DE COMPLEXATION ",y
1399 gosub 40000
1400 print# 1," CONSTANTE DE COMPLEXATION K ",1/cc(j)
1405 x=x+1
1410 if x=n then 1500
1420 goto 1392
1500 end
10000 rem *****
10010 rem "* SUB STABILITE *"
10011 rem *****
10012 for w=0 to 10 :h2(w)=0:h1(w)=0:next w
10020 t=ti
10021 if ti> 5120000 then t=0
10022 if ti-t < 62000 or ti-t>80000 then10022
10023 gosub 20000
10025 print"5":print"tension";vl
10030 h2(10)=vl

```

```

10040 m1=0:m2=0
10050 for l=1 to 10
10060 m1=m1+h1(l)
10070 m2=m2+h2(l)
10080 next l
10085 n1=m1
10090 m1=abs(m1):m2=abs(m2):printm1:printm2
10091 ifm1>0.99*m2andm1<1.01*m2thenprint"signal=";n1/10;"j=",j
10093 ifm1>0.99*m2andm1<1.01*m2then print#1,"signal=";n1/10;"j=";j
10094 ifm1>0.99*m2andm1<1.01*m2then m(i,j)=n1/10:goto 10100
10100 for l=1 to 9
10110 h1(l)=h1(l+1)
10120 next l
10130 h1(10)=h2(1)
10140 for l=1 to 9
10150 h2(l)=h2(l+1)
10150 nextl
10155 t=ti
10165 if ti-t<900 then 10155
10170 goto 10023
10180 return
20000 rem *****
20010 rem "*SUB MESURE DE TENSION *"
20020 rem *****
20030 nv=1
20040 poke(bs+67),nv-1:poke(bs+66),0
20050 a1=peek(bs+64):a0=peek(bs+65)
20060 vl=(20*((a1-8)*256+a0))/4096
20070 return
29930 rem
29940 rem *****
29950 rem "* ## point d'entree de la ROUTINE DE COMMANDE ## *"
29960 rem * variables d'entree 'ts' numero de pompe 1...9 *
29970 rem * 'fp' "pas" par seconde 0 ou *
29980 rem * 0.77.....140 *
29990 rem *****
30000 rem
30010 if fp<>0 then 30050:rem =>mise en marche ou modif
30020 if w$(ts)="a" then return:rem pcape deja a l'arret ? oui
30030 w$(ts)="a":fc(ts)=0:rem non ->mise a l'arret
30040 on ts goto 30090,30070,30075,30070,30090,30090,30090,30090,30090
30050 rem
30060 nb=(fp/2/fp)-1:rem calcul tempo
30070 ms=int(nb/256):ls=int(nb-256*ms):rem decomposition et ecriture
30080 on ts gosub 30190,30200,30210,30220,30230,30240,30250,30260,30270
30090 if w$(ts)="m" then30120:rem pompe deja en marche ? oui
30100 w$(ts)="m":rem non -> mise en marche
30110 on ts gosub 30340,30380,30400,30440,30480,30500,30540,30580,30620
30120 fc=fp/2/(256*ms+ls+1):rem calcul frequence exacte
30130 fc(ts)=int(fc*1000)/1000:rem pour info. dans tableau fc(ts)
30140 return
30150 rem *****
30160 rem " ECRITURE TIMER "
30170 rem *****
30180 rem
30190 poke(bs+02),ms:poke(bs+03),ls:return:rem timer 1.1
30200 poke(bs+04),ms:poke(bs+05),ls:return:rem timer 1.2
30210 poke(bs+06),ms:poke(bs+07),ls:return:rem timer 1.3
30220 poke(bs+10),ms:poke(bs+19),ls:return:rem timer 2.1
30230 poke(bs+20),ms:poke(bs+21),ls:return:rem timer 2.2
30240 poke(bs+22),ms:poke(bs+23),ls:return:rem timer 2.3
30250 poke(bs+34),ms:poke(bs+35),ls:return:rem timer 3.1
30260 poke(bs+36),ms:poke(bs+37),ls:return:rem timer 3.2
30270 poke(bs+38),ms:poke(bs+39),ls:return:rem timer 3.3
30280 rem
30290 rem *****

```

```

30300 rem"* MISE EN MARCHE POMPE no X *"
30310 rem *****
30320 rem
30330 rem 1.1
30340 if w$(2)>"a" then va=128:goto30360
30350 va=0
30360 poke(bs+01),va+1:poke(bs+00),128:return
30370 rem 1.2
30380 poke(bs+01),128:return
30390 rem 1.3
30400 if w$(2)>"a" then va=128:goto30420
30410 va=0
30420 poke(bs+01),va:poke(bs+00),128:return
30430 rem 2.1
30440 if w$(5)>"a" then va=128:goto30460
30450 va=0
30460 poke(bs+17),va+1:poke(bs+16),128:return
30470 rem 2.2
30480 poke(bs+17),128:return
30490 rem 2.3
30500 if w$(5)>"a" then va=128:goto30520
30510 va=0
30520 poke(bs+17),va:poke(bs+16),128:return
30530 rem 3.1
30540 if w$(8)>"a" then va=128:goto30560
30550 va=0
30560 poke(bs+33),va+1:poke(bs+32),128:return
30570 rem 3.2
30580 poke(bs+33),128:return
30590 rem 3.3
30600 if w$(8)>"a" then va=128:goto30620
30610 va=0
30620 poke(bs+33),va:poke(bs+32),128:return
30630 rem
30640 rem *****
30650 rem"* MISE EN ARRÊT POMPE no X *"
30660 rem *****
30670 rem
30680 rem 1.1
30690 if w$(2)>"a" then va=128:goto30710
30700 va=0
30710 poke(bs+01),va+1:poke(bs+00),0:return
30720 rem 1.2
30730 poke(bs+01),0:return
30740 rem 1.3
30750 if w$(2)>"a" then va=128:goto30770
30760 va=0
30770 poke(bs+01),va:poke(bs+00),0:return
30780 rem 2.1
30790 if w$(5)>"a" then va=128:goto30810
30800 va=0
30810 poke(bs+17),va+1:poke(bs+16),0:return
30820 rem 2.2
30830 poke(bs+17),0:return
30840 rem 2.3
30850 if w$(5)>"a" then va=128:goto30870
30860 va=0
30870 poke(bs+17),va:poke(bs+16),0:return
30880 rem 3.1
30890 if w$(8)>"a" then va=128:goto30910
30900 va=0
30910 poke(bs+33),va+1:poke(bs+32),0:return
30920 rem 3.2
30930 poke(bs+33),0:return
30940 rem 3.3
30950 if w$(8)>"a" then va=128:goto30970

```

```

30960 va=0
30970 poke(bs+33),va:poke(bs+32),0:return
30980 rem
30990 rem
31000 rem *****
31010 rem " * DECLARATION DES PARAMETRES *"
31020 rem *****
31030 rem
31040 bs=39936:rem adresse de base du banc / cbm30xx,40xx,8296
31050 fr=100000:rem frequence de reference= f.horloge /10
31060 rem
31070 rem *****
31080 rem "* INITIALISATIONS TABLE DES ETATS *"
31090 rem *****
31100 rem
31110 dimfc(10):rem contient le nombre exact de pas par seconde
31120 dim w$(10):rem table des etats m ou a
31130 for jk=1 to 9
31140 w$(jk)="a":rem initialisee en arret
31150 next jk
31160 rem
31170 rem *****
31180 rem " * INITIALISATION DES TIMERS * "
31190 rem *****
31200 rem
31210 rem a0=cr1 cr1=0 a0=cr3,cr2=0 cr3=0
31220 poke(bs+01),1:poke(bs+00),0:poke(bs+01),0:poke(bs+00),0
31230 poke(bs+17),1:poke(bs+16),0:poke(bs+17),0:poke(bs+16),0
31240 poke(bs+33),1:poke(bs+32),0:poke(bs+33),0:poke(bs+32),0
31250 rem
31260 return
40000 rem
40002 rem *****
40005 rem " CALCUL DE K "
40009 rem *****
40045 j=0
40050 i=1:cc(j)=0.01:gosub 40105
40055 i=2:cc(j)=0.01:gosub 40105
40060 k(j)=g (2)/g (1)
40065 if k(j)>=1.001*y then 40500
40070 if k(j)<=0.999*y then 40200
40080 print "cc("j")=";cc(j)
40081 print "k=";1/cc(j)
40082 return
40105 rem
40110 rem "TAUX DE COMPLEXATION "
40115 rem
40120 ac=1+mc(i)+cc(j)
40121 print " mc(i) =";mc(i)
40122 print " cc(j);cc(j)
40123 print " k ";1/cc(j)
40130 bc=ac^2
40140 tc=bc-(4*mc(i)*1)
40150 dc=sqr(tc)
40160 ec=ac-dc
40170 g (i)=ec/(2*1)
40180 print "g ("i")=";g(i)
40190 return
40200 j=j+1:print "#####"
40210 cc(j)=cc(j-1)*2
40220 i=1:gosub 40105
40230 i=2 :gosub 40105
40240 k(j)=g (2)/g (1)
40250 if k(j)<=0.999*y then 40200
40260 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001 *y then 40080
40270 xc=cc(j-1)

```

```

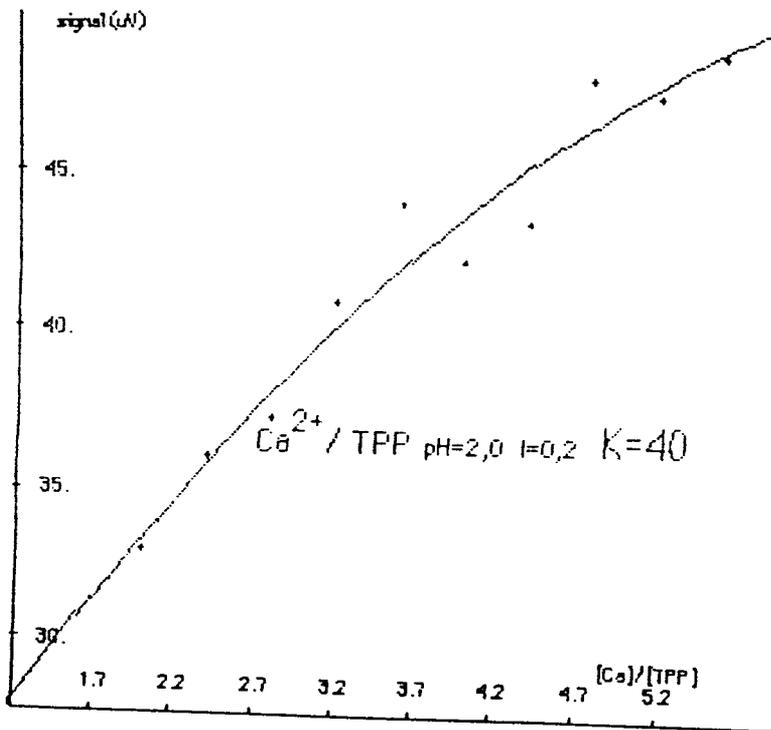
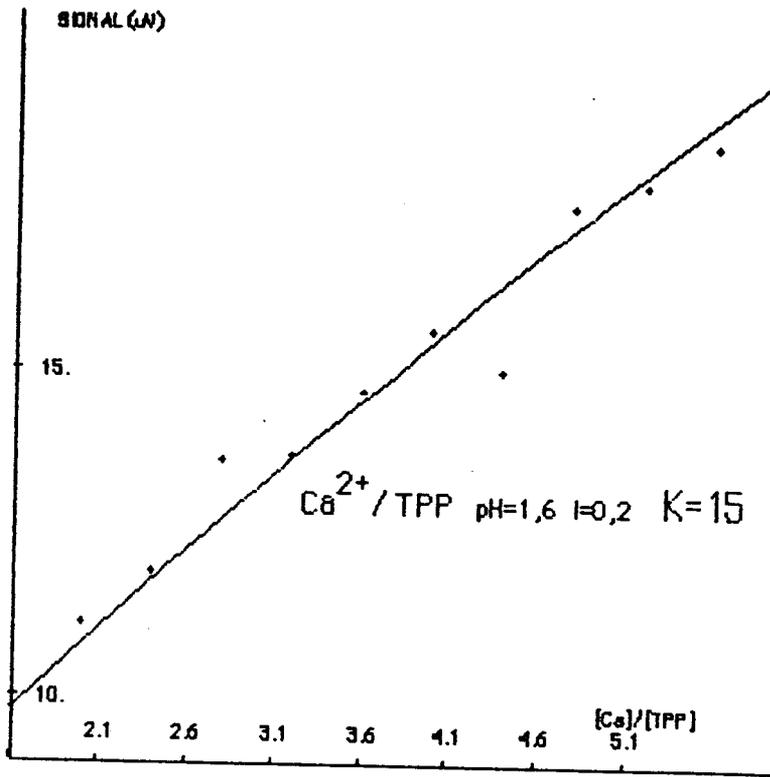
40275 j=j+1:cc(j)=(cc(j-1)+xc)/2
40280 i=1 :gosub 40105
40290 i=2 :gosub 40105
40300 k(j)=g (2)/g (1)
40310 if k(j)>=1.001*y then 40275
40320 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001*y then 40080
40330 xc=cc(j-1)
40340 j=j+1:cc(j)=(cc(j-1)+xc)/2
40350 i=1:gosub 40105
40360 i=2:gosub 40105
40370 k(j)=g (2)/g (1)
40380 if k(j)<=0.999*y then 40340
40385 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001 *y then 40080
40390 goto 40270
40500 j=j+1:print"#####"
40510 cc(j)=cc(j-1)/2
40520 i=1:gosub 40105
40530 i=2 :gosub 40105
40540 k(j)=g (2)/g (1)
40550 if k(j)>=1.001*y then 40500
40560 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001 *y then 40080
40570 xc=cc(j-1)
40575 j=j+1:cc(j)=(cc(j-1)+xc)/2
40580 i=1 :gosub 40105
40590 i=2 :gosub 40105
40600 k(j)=g (2)/g (1)
40610 if k(j)<=0.999*y then 40575
40620 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001*y then 40080
40630 xc=cc(j-1)
40640 j=j+1:cc(j)=(cc(j-1)+xc)/2
40650 i=1:gosub 40105
40660 i=2:gosub 40105
40670 k(j)=g (2)/g (1)
40680 if k(j)>=1.001*y then 40640
40685 if k(j)>=0.999*y and k(j)<=1.001 *y then 40080
40690 goto 40570

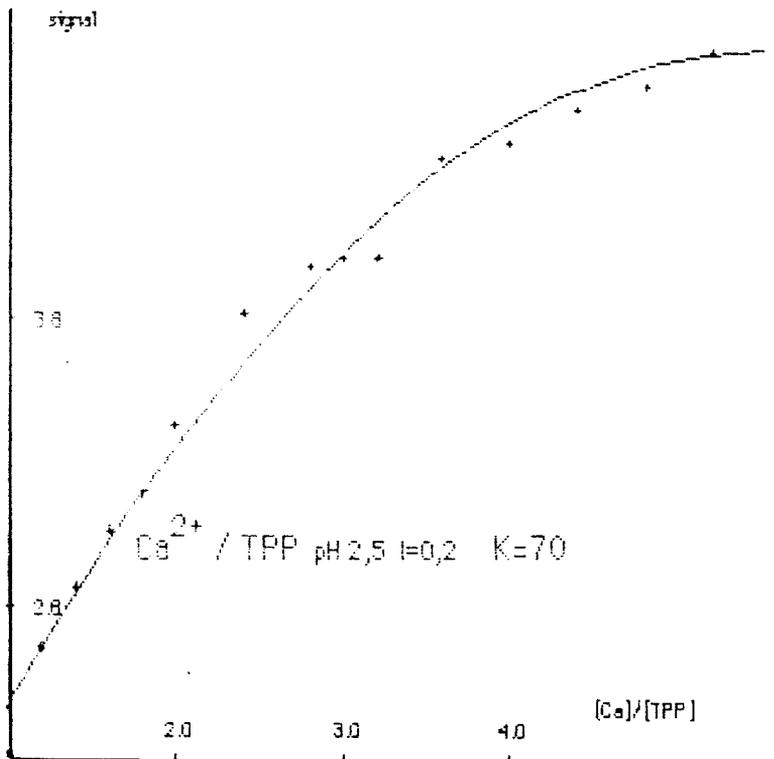
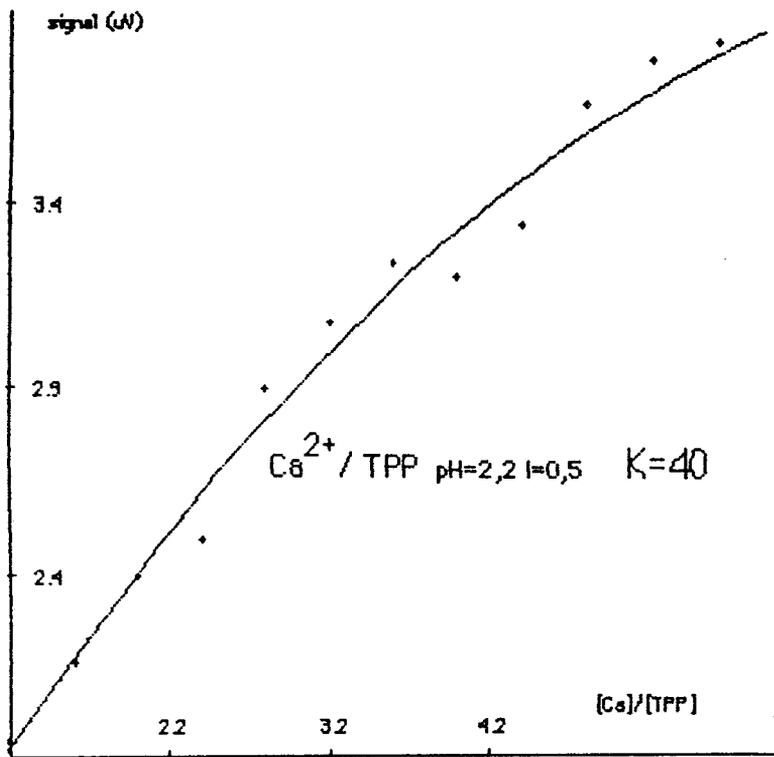
```

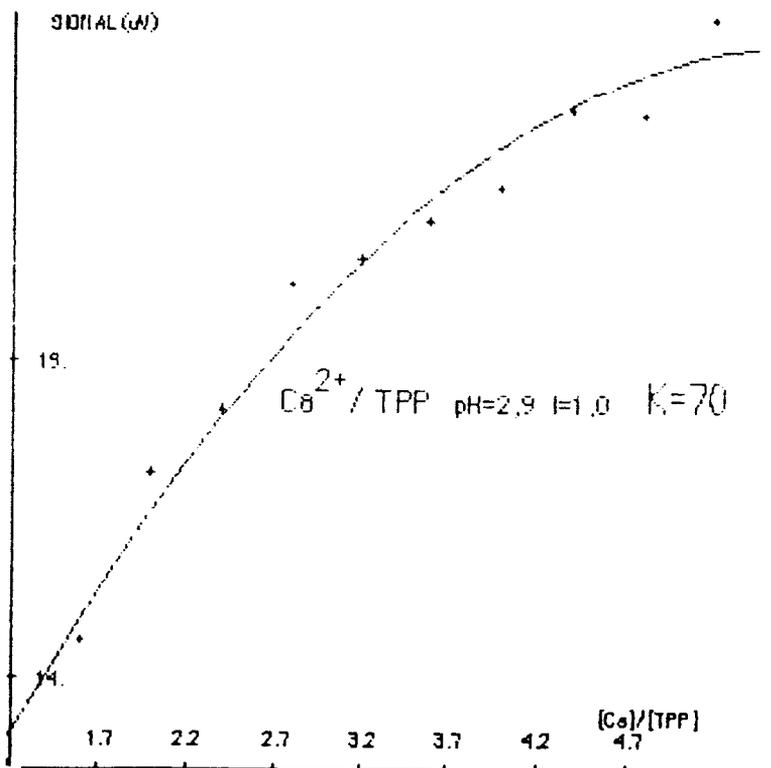
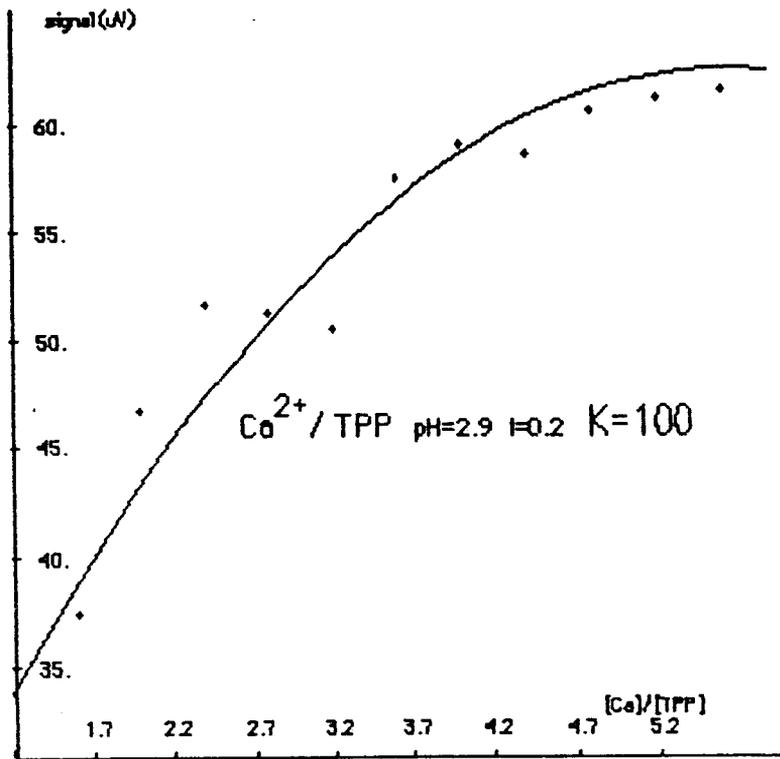
## Annexe B:

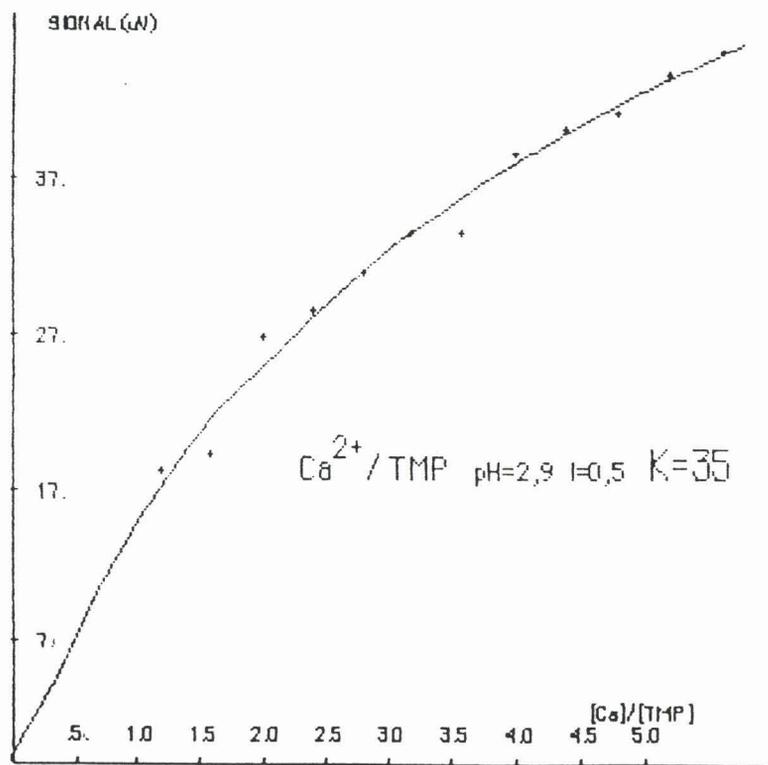
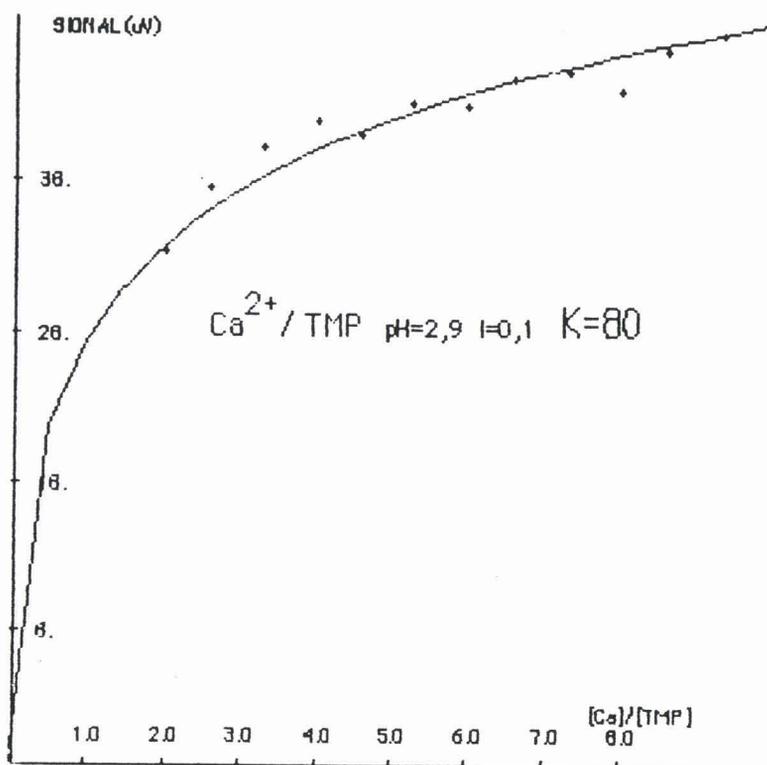
### Etude calorimétrique des systèmes :

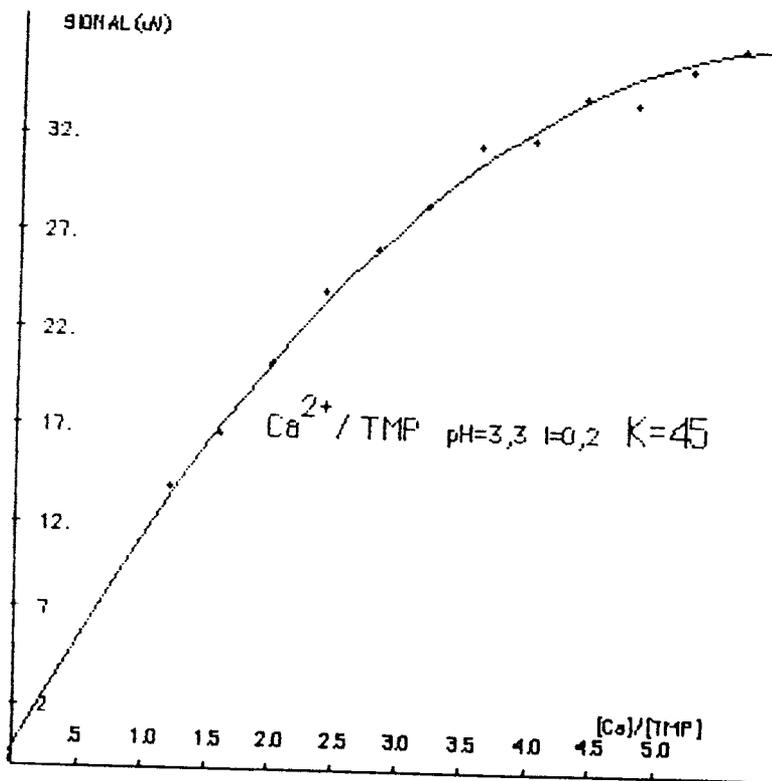
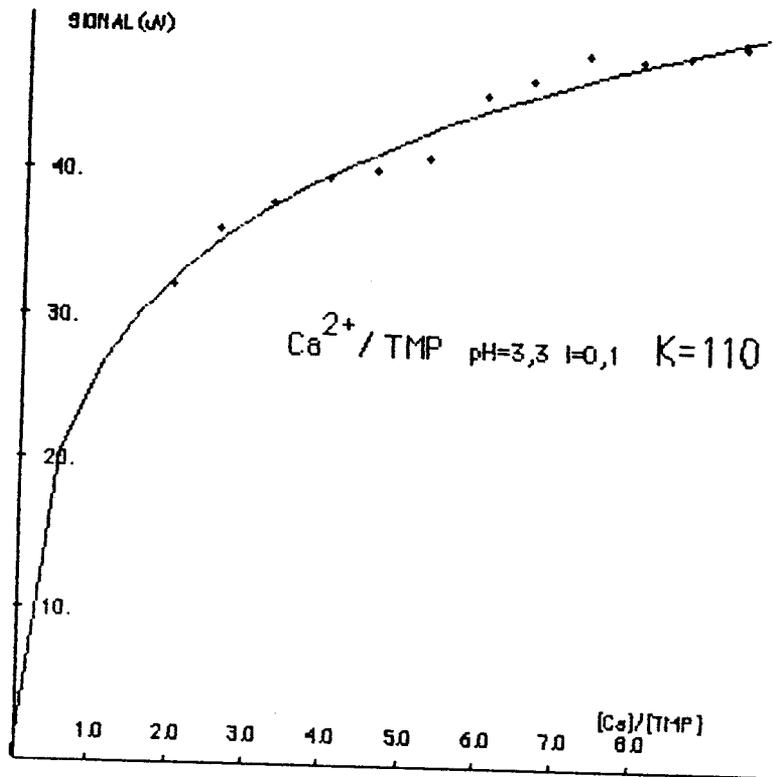
- sel de calcium - ion tripolyphosphate
- sel de calcium - ion trimétaphosphate
- sel de calcium - ion gluconate

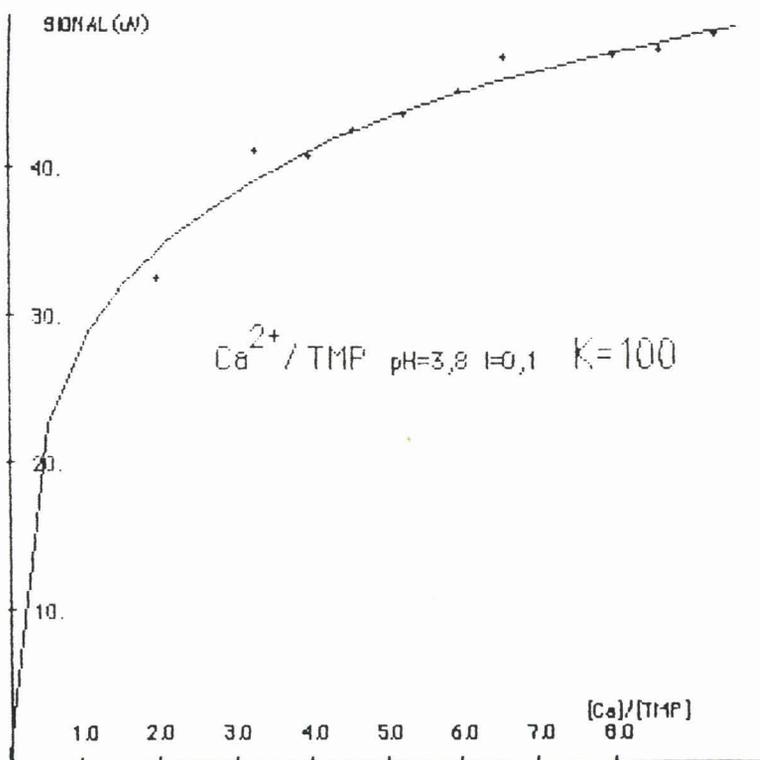
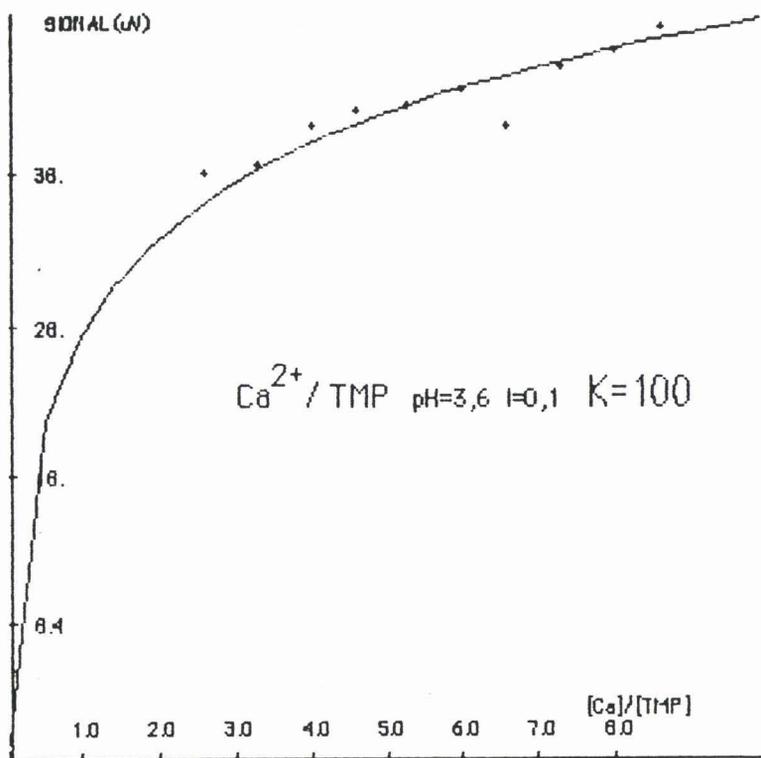


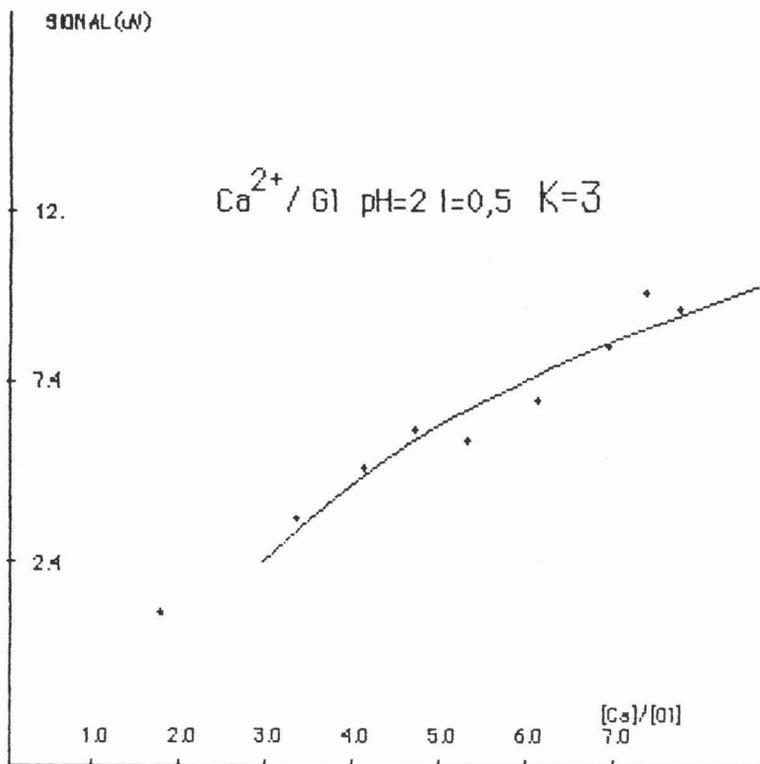


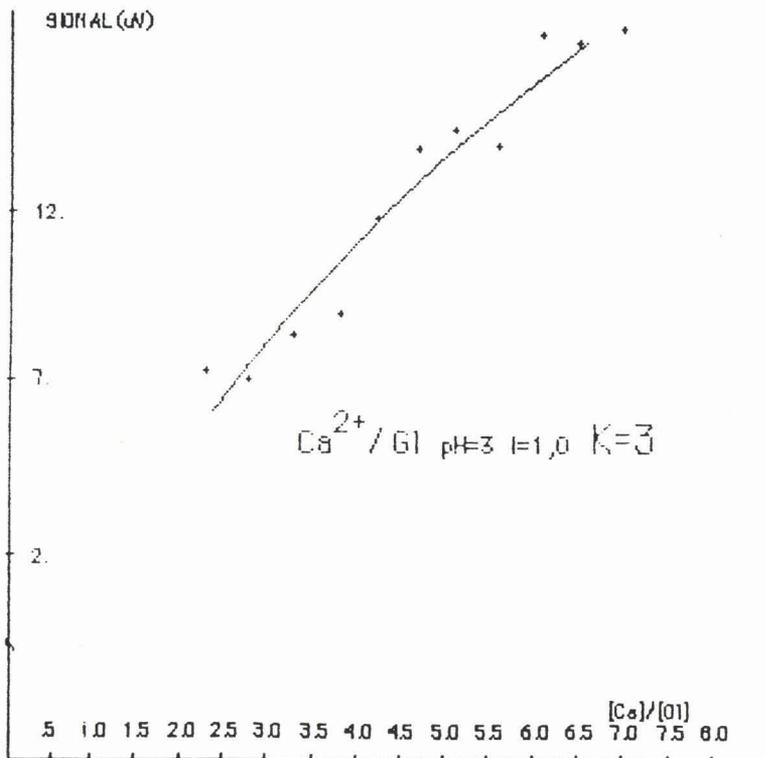
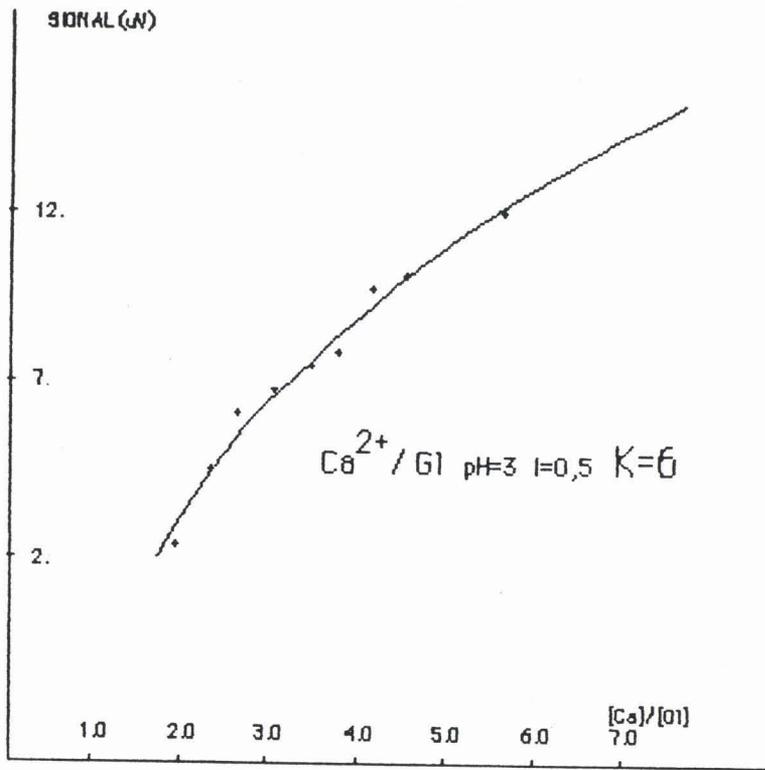


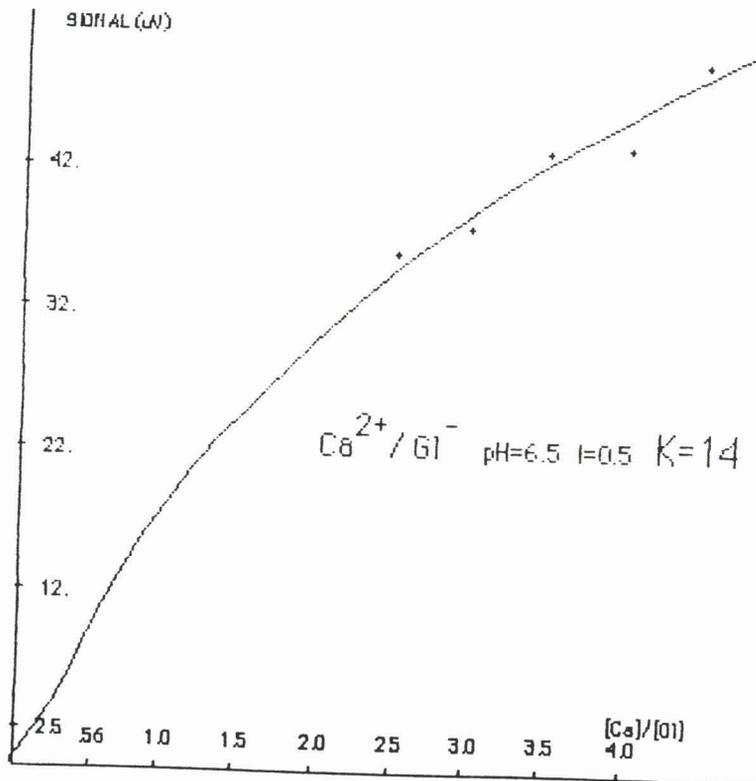
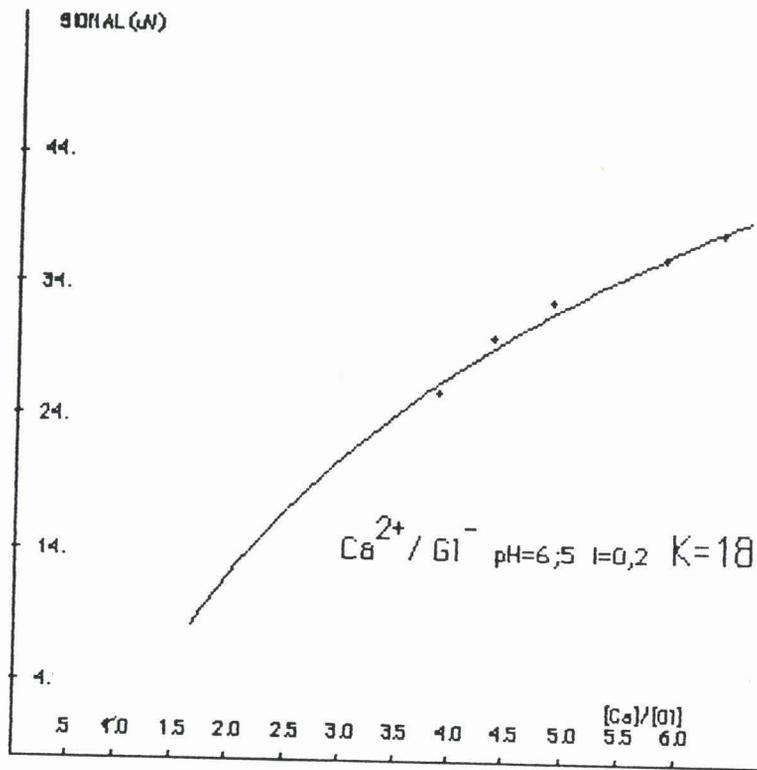


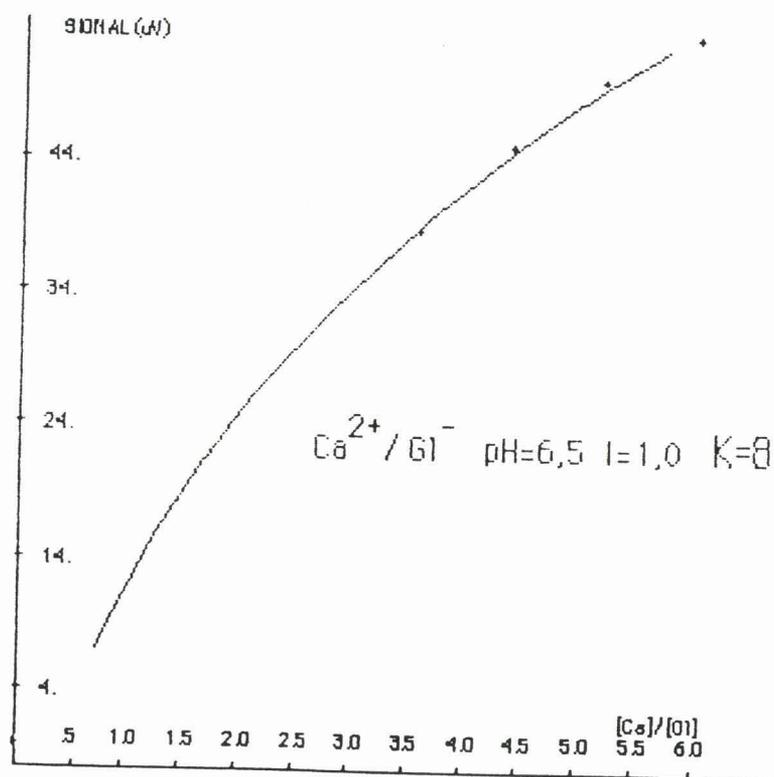
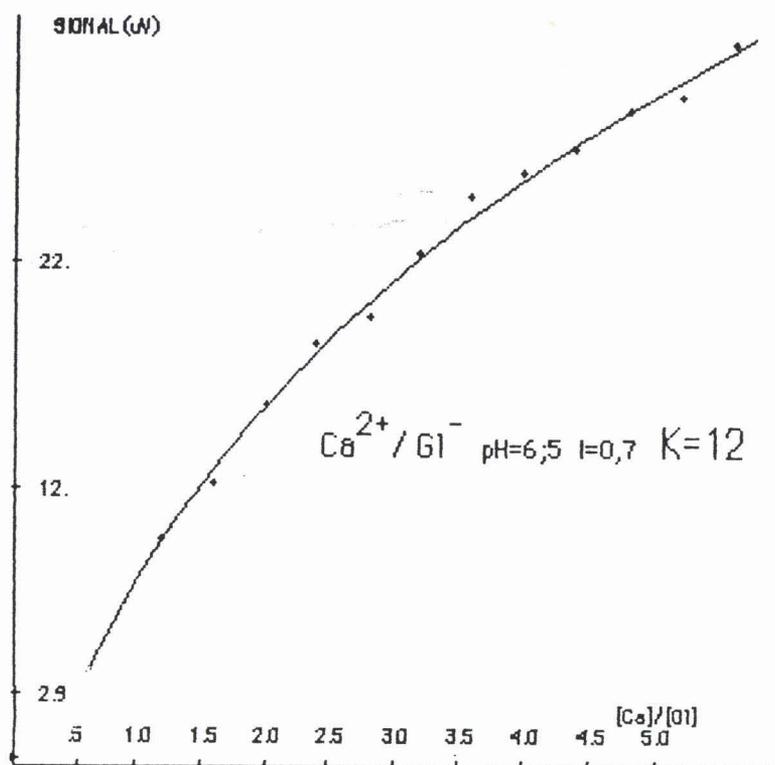


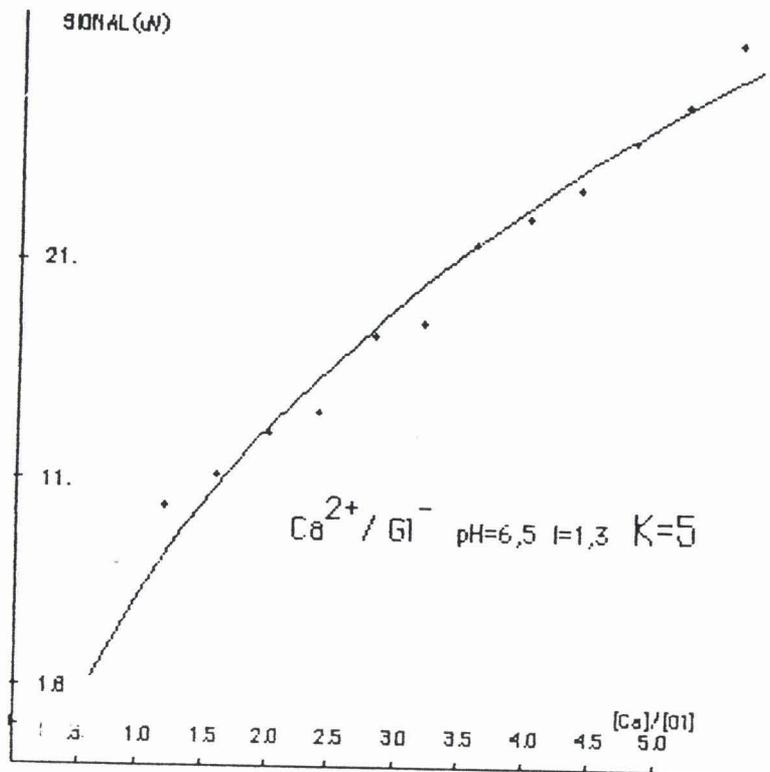


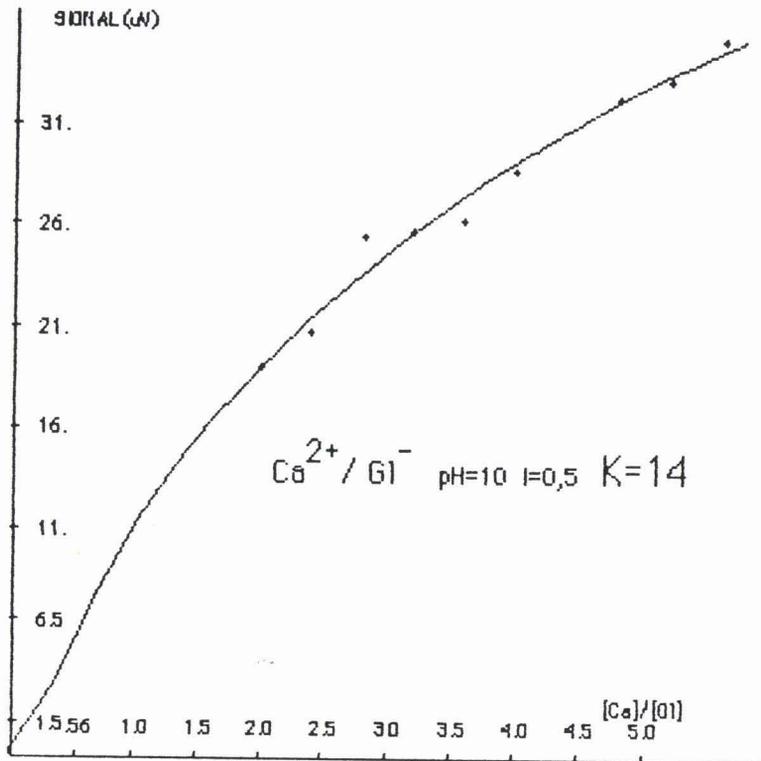










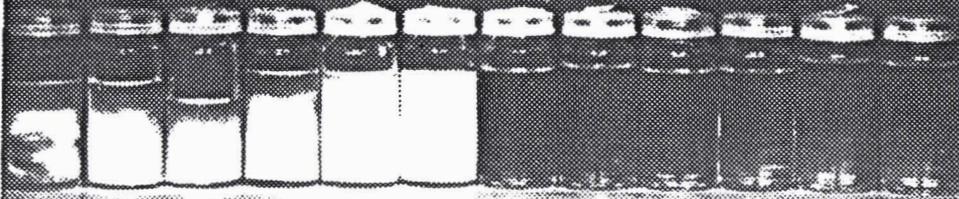


## Annexe C:

Etude de la formation et de l'évolution du gel d'aluminium en présence de gluconate.

GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
5 HEURES



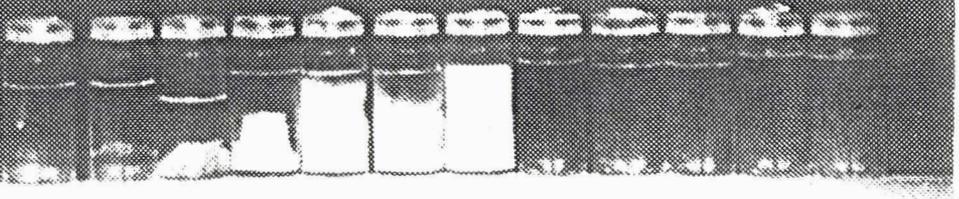
GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
9 HEURES



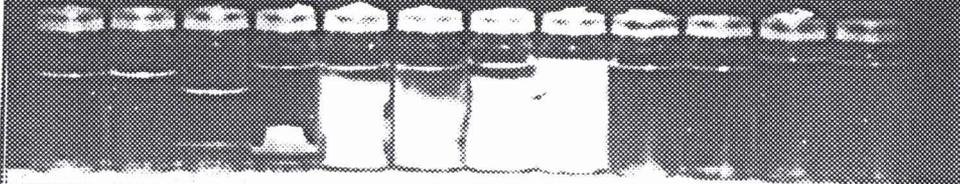
GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
25 HEURES



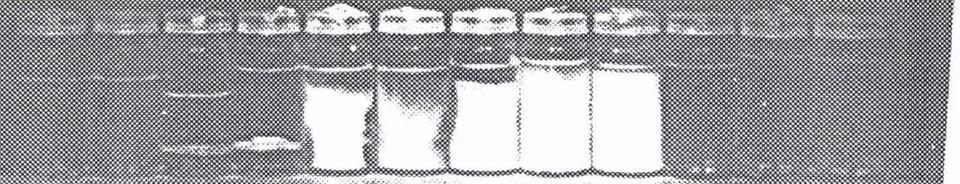
## GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
54 HEURES



## GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
4 JOURS



## GEL D'ALUMINIUM

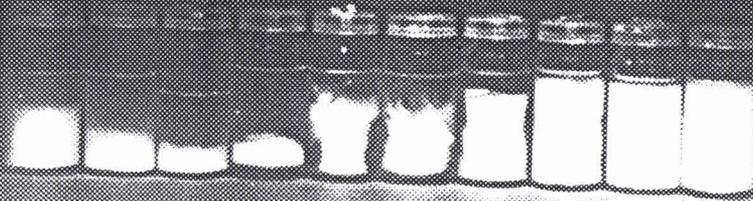
ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
5 JOURS 2 heures



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE

6 JOURS 2 heures



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE

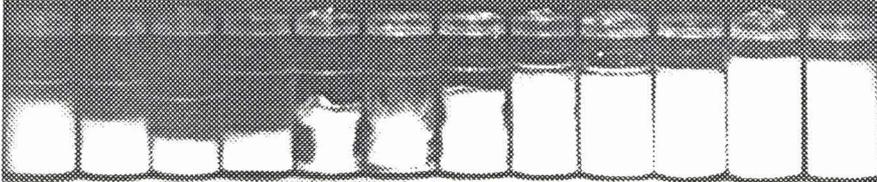
7 JOURS



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE

9 JOURS



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
15 JOURS



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
18 JOURS



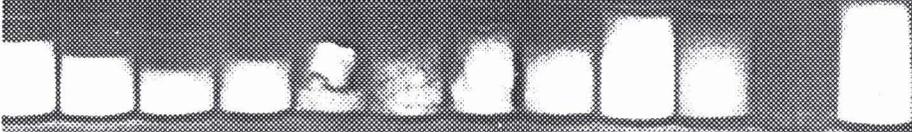
GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
24 JOURS



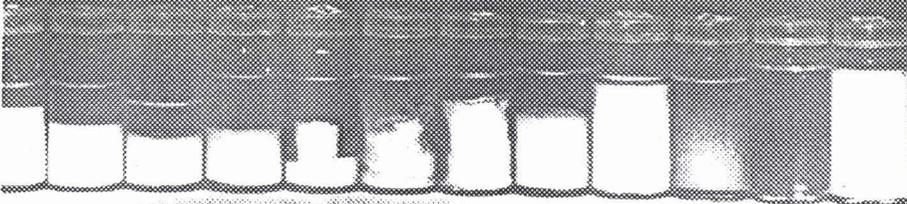
GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
26 JOURS



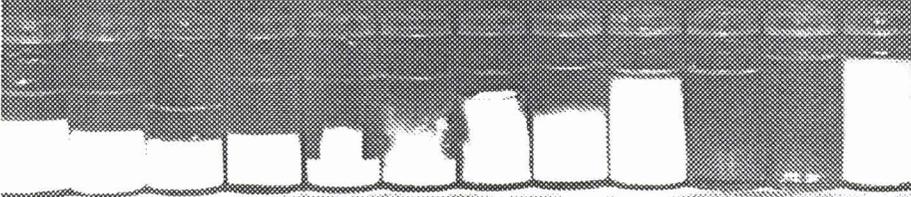
GEL D'ALUMINIUM

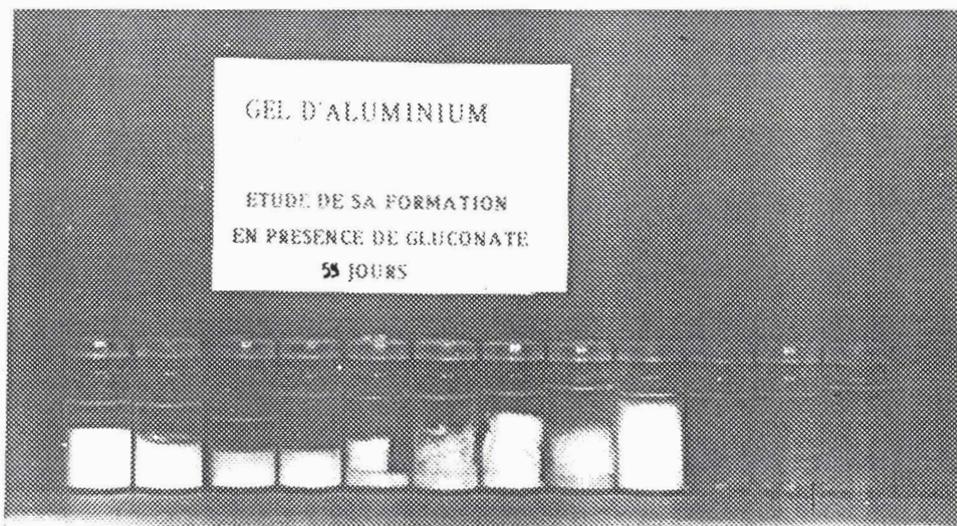
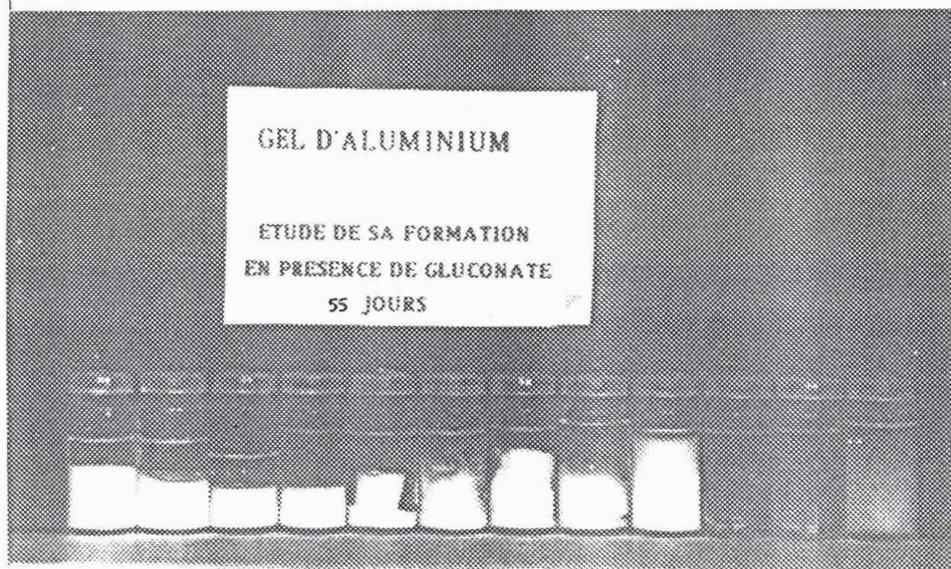
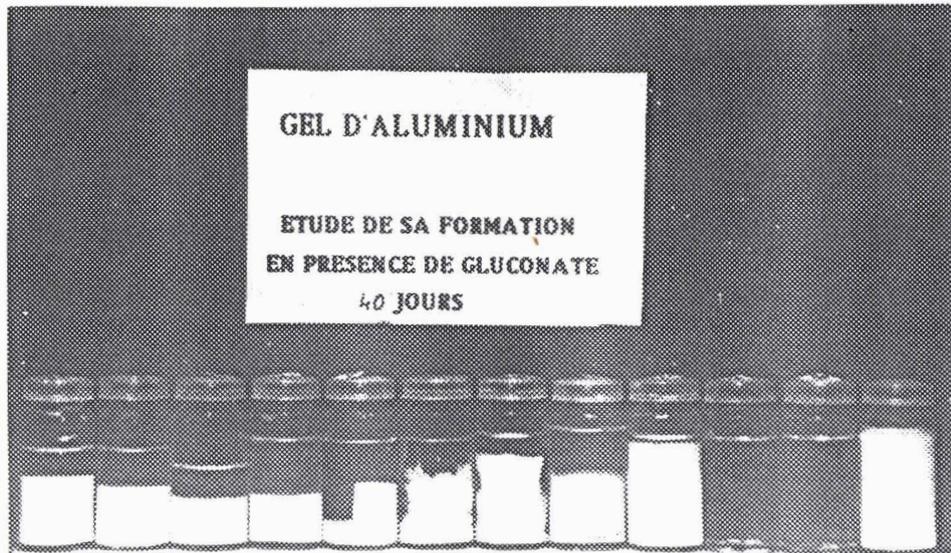
ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
27 JOURS



GEL D'ALUMINIUM

ETUDE DE SA FORMATION  
EN PRESENCE DE GLUCONATE  
28 JOURS





## RESUME:

Nous avons étudié des sols de polyphosphates afin de déterminer les conditions de leur stabilisation. Nous avons confirmé, par étude calorimétrique, l'existence de deux sites de complexation au niveau des chaînes polyphosphoriques. L'existence de ces deux types de sites explique, de par leur action sur le "resserrement" des pelotes, la formation d'états transitoires tels les coacervats métalliques. Notre étude calorimétrique a nécessité, la mise au point d'une méthode de mesure de constantes de complexation faibles, et l'intégration à notre calorimètre d'une chaîne d'automatisation compte-tenu du grand nombre de mesures nécessaires à ces déterminations.

Nous avons confirmé pour nos composés, la validité des modèles basés sur l'existence de microdomaines pour les gels, et de pelotes pour les coacervats. Grâce à l'utilisation conjointe de la D.S.C., la R.M.N., des Spectrométries Raman et I.R., nous avons pu mettre en évidence différents modes de "piégeage" de l'eau dans ces structures. Celle-ci, plus libre dans les coacervats, s'échappe de ces derniers lors d'une transformation pelote - hélice à une température de transition de 90°C.

L'ajout de composés hydroxycarboxyliques permet de jouer sur la stabilité de ces polyélectrolytes. En effet, en milieu acide, il apparaît des pontages et assemblages entre polyphosphates et molécules organiques soit par liaison H, soit par pontage cationique (calcium). Il se forme des complexes mixtes dans le cas du tripolyphosphate et du sel de Graham. En particulier, nous avons étudié le rôle de l'ion gluconate sur la stabilisation et l'évolution du gel de composition  $3,1 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,0 \text{ P}_2\text{O}_5 - x \text{ H}_2\text{O}$ . L'ion gluconate s'associe à l'ion calcium et au sel de Graham pour former un composé de type coacervat. Nous proposons une modélisation de ces associations.

### Mots clés:

Polyélectrolyte  
Polyphosphate  
Hydroxycarboxylique  
Synergie  
Gel  
Coacervat

