



UNIVERSITE DE MONASTIR/FACULTE DES SCIENCES
DE MONASTIR

&

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE ARDENNE/ Ecole Doctorale

Sciences Technologie Santé (ED358)



THESE
(Co-tutelle)

Pour obtenir les grades de
Docteur de l'Université de Monastir
&
Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialités :

Physique Statistique et Chimie Physique Industrielle

Préparée aux

Laboratoire de Physique Quantique de La FSM
&

Laboratoire de Chimie Physique Industrielle, UMR 614, de l'URCA

Présentée et soutenue publiquement par

Salah KNANI

Le 13 décembre 2007

Titre

**Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à
travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique
statistique**

Jury

M. Manuel DAUCHEZ	Professeur des Universités, URCA., Président
Mme Andrée VOILLEY	Professeur Emérite des Universités, Université Bourgogne, rapporteur
M. Mustapha FNAIECH	Professeur à la FSM, rapporteur
M. Kamel KHIROUNI	Professeur à la FSG, Examineur
M. Mohamed MATHLOUTHI	Professeur des Universités, URCA., Directeur de thèse
M. Abdelmottaleb BEN LAMINE	Professeur à la FSM, Directeur de thèse

Dédicace

A mon père,

A ma mère,

A mon frère,

A mes deux sœurs,

A tous mes amis,

Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre la Faculté des Sciences de Monastir de l'Université de Monastir et la Faculté des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Reims Champagne Ardenne.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelmottaleb BEN LAMINE, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, pour son encadrement, pour ses conseils et son aide précieuse tout au long de ces quelques années qui ont rendu ce travail possible. Il n'a pas compté son temps pour m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité. Ses qualités humaines et ses encouragements m'ont beaucoup aidé à bien mener ma thèse.

Monsieur Mohamed MATHLOUTHI Professeur à l'Université de Reims Champagne Ardenne a codirigé ce travail avec patience et disponibilité. Sa confiance et ses encouragements ont été toujours constants. Qu'il trouve ici mes remerciements les plus vifs.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur Manuel DAUCHEZ Professeur à l'Université de Reims Champagne Ardenne qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Mustapha FNAIECH Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir d'avoir accepté la charge de rapporter sur ce travail malgré ses innombrables occupations et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame Andrée VOILLEY, Professeur

Emérite à l'ENSBANA, Université de Bourgogne, d'avoir bien accepté d'être rapporteur de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur Kamel KHIROUNI Professeur à la Faculté des Sciences de Gabès pour l'attention qu'il a porté à mon travail et de m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur Habib NASRI Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir pour son aide à la réalisation de la partie expérimentale de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Messieurs Mohamed KHALFAOUI Maître Assistant à l'ISIM de Monastir, Mohamed Abdennaceur HACHICHA Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Monastir et Mounir CHAOUCH Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Monastir pour leur contribution à la réalisation de ce travail et à leurs discussions enrichissantes.

Je tiens à remercier les membres du Laboratoire de Chimie Physique Industrielle. Madame Barbara ROGE, Monsieur Abdelfattah BENSOUISSI, Monsieur Vincent AROULMOJI et Mademoiselle Houda BOUSARSAR pour leur encouragement durant mon séjour à Reims. Qu'ils trouvent mes remerciements les plus distingués.

Je remercie également Monsieur Brahim OUJIA Professeur à Faculté des Sciences de Monastir de m'avoir facilité de mener à bien ce travail au sein de l'Unité de Recherche de Physique Quantique. Je n'oublie pas de remercier Monsieur Younes BOUAZRA Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir ainsi que tous les membres de l'Unité pour leur collaboration amicale.

Enfin, mes plus sincères remerciements iront à tous ceux que je n'ai pas cités et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table de matières

Introduction générale	1
1 Phénomène d'adsorption	4
1.1 Introduction	4
1.2 Caractéristiques de l'adsorption	5
1.2.1 La physisorption	6
1.2.2 La chimisorption	6
1.2.3 Porosité	7
1.2.4 Potentiels d'adsorption	9
1.3 Thermodynamique de l'adsorption	9
1.3.1 Equilibre entre la phase libre et la phase adsorbée	10
1.3.2 Variables thermodynamiques de l'adsorption	11
1.4 Théories de l'adsorption	13
1.4.1 Modèle de Langmuir	14
1.4.2 Modèle de Freundlich	16
1.4.3 Equation de Langmuir-Freundlich	18
1.4.4 Modèle de Toth	18
1.4.5 Modèle de Jossens	20
1.4.6 Modèle de Henry	20
1.4.7 Modèle de BET	21
1.4.8 Modèle de Dubinin	24
1.5 Classification des isothermes d'adsorption	25
1.5.1 Isothermes d'adsorption d'un gaz	26
1.5.2 Isothermes d'adsorption d'un liquide	27
1.5.3 Interprétation théorique des isothermes d'adsorption	30
1.6 Description Statistique de l'adsorption	35
1.6.1 Ensembles statistiques	36
1.6.2 Fonction de partition grand canonique	37
1.6.3 Nombre de molécules adsorbées	37
1.6.4 Modélisation des isothermes d'adsorption	38
1.7 Conclusion	41
2 La gustation des molécules sucrées	43
2.1 Introduction	43
2.2 Chimioréception de la saveur sucrée	44
2.2.1 Mécanisme de transduction	44

2.2.2	Codage du goût sucré	45
2.3	Théorie de la saveur sucrée	46
2.3.1	Système AH-B	46
2.3.2	Système (AH-B, γ)	47
2.4	Facteurs influençant la saveur sucrée	50
2.4.1	Influence de la concentration	50
2.4.2	Influence de la température	51
2.4.3	Influence du PH	52
2.4.4	Influence de la viscosité	53
2.5	Méthodes expérimentales de l'enregistrement de la réponse gustative	53
2.5.1	Méthode électrophysiologique	53
2.5.2	Méthode psychophysique	55
2.6	Modèles de réponse gustative	57
2.6.1	Modèle de Fechner	57
2.6.2	Modèle de Stevens	58
2.6.3	Modèle de Beidler	59
2.6.4	Modèle de Hill	61
2.7	Conclusion	62
3	Modélisation des courbes de réponse psychophysique en utilisant la physique statistique	63
3.1	Introduction	63
3.2	Matériel et méthode	64
3.2.1	Méthode d'enregistrement de la réponse gustative	66
3.2.2	Enregistrement des courbes intensité/temps	67
3.3	Réponse gustative en fonction de la concentration	69
3.4	Modèles Analytiques	72
3.4.1	Adsorption monocouche	74
3.4.2	Adsorption multicouche	78
3.5	Ajustements et discussion	82
3.5.1	Ajustements	83
3.5.2	Discussion	85
3.6	Conclusion	87
4	Interprétation des courbes de réponse gustative	88
4.1	Introduction	88
4.2	Sélection du modèle de réponse gustative	89
4.3	Effet des différents paramètres sur l'adsorption	90
4.3.1	Nombre de molécules par site n	91
4.3.2	Réponse maximale \mathfrak{R}_M	92
4.3.3	Concentration à demi-saturation $c_{1/2}$	93
4.3.4	Sensibilité	95
4.4	Interprétation des courbes expérimentales	98
4.4.1	Variation du nombre de molécules par sites n	98
4.4.2	Réponse maximale \mathfrak{R}_M	103
4.4.3	Variation de la concentration $c_{1/2}$ et de l'énergie d'adsorption	104

4.4.4	Seuil gustatif	106
4.5	Entropie d'adsorption	110
4.5.1	Température grand canonique d'adsorption	115
4.6	Conclusion	116
5	Réalisation et modélisation des isothermes d'adsorption du saccharose sur des supports solides inertes	118
5.1	Introduction	118
5.2	Méthode expérimentale	119
5.2.1	Dispositif expérimental	119
5.2.2	Principe de fonctionnement	121
5.2.3	Echantillons utilisés	123
5.2.4	Principe de mesure	126
5.2.5	Variation de la fréquence en fonction de la concentration	128
5.3	Isotherme d'adsorption du saccharose	130
5.4	Modélisation des isothermes d'adsorption	133
5.4.1	Adsorption sur un nombre de couches limité	135
5.4.2	Adsorption multicouche infinie avec la même énergie	135
5.4.3	Adsorption multicouche infinie avec deux énergies	137
5.5	Ajustement des isothermes d'adsorption	138
5.5.1	Interprétation des différents paramètres	140
5.5.2	Résultats et discussion	144
5.6	Conclusion	152
	Conclusion générale	154
	Références bibliographiques	158
	Annexes	168
	Annexe 1: Paramètres d'ajustement avec les différents modèles	167
	Annexe 2: Entropie d'information	169
	Annexe 3: Variation de la fréquence en relation avec les différents paramètres physiques	170
	Effet de la température	170
	Variation de la fréquence due à la pression	171
	Variation de la fréquence due à la rugosité	171
	Variation de la fréquence due aux propriétés du liquide	173
	Variation de la fréquence due à l'adsorption	178

Liste des Figures

1.1	Représentation schématique de l'adsorption.	5
1.2	Arrangement des couches d'adsorbat	6
1.3	Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée	7
1.4	Schématisation des différentes formes de pores	8
1.5	Schéma représentatif du modèle de Langmuir	14
1.6	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	16
1.7	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich	17
1.8	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir-Freundlich	19
1.9	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Toth	19
1.10	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Jossens	20
1.11	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Henry	21
1.12	Schéma représentatif du modèle de BET	22
1.13	Isotherme d'adsorption selon le modèle de BET	24
1.14	Différents types d'isotherme d'adsorption selon IUPAC	26
1.15	Isothermes d'adsorption physique d'un liquide	28
1.16	Adsorption avec faible interaction avec les molécules voisines	31
1.17	Adsorption avec forte interaction avec les molécules voisines	31
2.1	Mécanisme de transduction de la saveur sucrée	45
2.2	Modèle de stimulus sucré système AH-B	46
2.3	Modèle de stimulus sucré système (AH-B, γ)	48
2.4	Systèmes (AH-B, γ) proposés pour la molécule de saccharose	48
2.5	Différents concepts de système (AH-B, γ) pour le D-fructose	49
2.6	Systèmes (AH-B, γ) proposés pour la molécule de glucose	49
2.7	Modèle de Van der Heijden	50
2.8	Réponse en amplitude au niveau du nerf gustatif d'un animal	54
2.9	Réponse gustative du nerf de la gerbille	55
2.10	Exemple illustrant l'enregistrement d'une courbe intensité/temps	56
2.11	Réponse gustative psychophysique	56
2.12	Variation de la réponse gustative suivant le modèle de Fechner	58
2.13	Variation de la réponse gustative suivant le modèle de Stevens	59
2.14	Variation de la réponse gustative suivant le modèle de Beidler	60
2.15	Variation de la réponse gustative suivant le modèle de Hill	62
3.1	Formule développée du saccharose	64

3.2	Formes tautomères du D-fructose	65
3.3	Formule développée du glucose	65
3.4	Formule développée du maltitol	66
3.5	Exemple d'enregistrement de pics intensité/temps	66
3.6	Dispositif "SMURF" utilisé pour la dégustation	67
3.7	Disposition des échantillons lors de l'enregistrement	69
3.8	Décomposition de la perception de la saveur sucrée	70
3.9	Courbes de réponse psychophysique en fonction de la concentration	71
3.10	Energies des différents états de molécules adsorbées	76
3.11	Courbes d'ajustement avec les meilleurs modèles	84
4.1	Courbes de réponse gustative pour le saccharose, fructose, glucose et le maltitol.	89
4.2	Courbes de réponse gustative pour trois valeurs de n	92
4.3	Courbes de réponse gustative pour trois valeurs de \mathfrak{R}_M	93
4.4	Courbes de réponse gustative pour trois valeurs de $c_{1/2}$	94
4.5	Variation de la sensibilité dynamique en fonction de la concentration	96
4.6	Variation de la sensibilité statique en fonction de la concentration	97
4.7	Possibilité d'ancrage parallèle ou ancrage perpendiculaire	99
4.8	Ancrage perpendiculaire pour le glucose	100
4.9	Calcul des longueurs des différentes molécules	101
4.10	Variation du nombre de molécules par site en fonction de la longueur de chaque molécule.	102
4.11	Variation du pouvoir sucrant en fonction de la réponse maximale et en fonction du nombre de molécules par site	104
4.12	Variation du pouvoir sucrant en fonction de la solubilité, de la concentration à demi-saturation et énergie d'adsorption	105
4.13	Variation du taux d'occupation seuil en fonction de l'énergie d'adsorption, τ_{th} en fonction du pouvoir sucrant, pouvoir sucrant en fonction de $1/\tau_{th}$ et énergie d'adsorption en fonction $1/\tau_{th}$	109
4.14	Variation de la sensibilité dynamique en fonction de l'inverse de c_{th}	110
4.15	Variation de l'entropie de configuration	111
4.16	Réponse gustative normalisée suivant le modèle d'adsorption double couche	113
4.17	Variation de l'entropie d'information en fonction de la concentration	114
4.18	Variation de la température grand canonique en fonction de la réponse gustative.	116
5.1	Dispositif expérimental	120
5.2	Montage du cristal de quartz dans la sonde	121
5.3	Illustration de la déformation du cristal de quartz	122
5.4	Schéma du disque de quartz utilisé au cours de l'expérience	122
5.5	Les deux types de coupe de quartz	123
5.6	Images AFM des électrodes en or	124
5.7	Image AFM d'une couche mince de porphyrine	125
5.8	Structure chimique du porphyrine	125

5.9	Image AFM de couche de calix(4)arène	126
5.10	Conformation spatiale de la molécule de p-tert-butylcalix(4)arène	126
5.11	Variation de la fréquence de résonance en fonction du temps.	127
5.12	Variation de la fréquence mesurée sur l'électrode d'or	128
5.13	Variation de la fréquence sur une couche mince de porphyrine	129
5.14	Variation de la fréquence sur une couche mince de calixarène	129
5.15	Variation de la masse du saccharose adsorbée sur l'or	132
5.16	Variation de la masse du saccharose adsorbée sur une couche mince de porphyrine	132
5.17	Variation de la masse du saccharose adsorbée sur une couche mince de calixarène	133
5.18	Variation de la quantité adsorbée pour trois valeurs de Q_0	140
5.19	Variation de la quantité adsorbée pour trois valeurs de n en fixant Q_0	141
5.20	Variation de la quantité adsorbée pour trois valeurs de n en fixant N_M	142
5.21	Variation de la quantité adsorbée pour trois valeurs de c_1	143
5.22	Variation de la quantité adsorbée pour trois valeurs de c_2	144
5.23	Variation de la quantité adsorbée monocouche Q_0 en fonction de la température.	146
5.24	Variation de la densité des sites récepteurs en fonction de la température	147
5.25	Variation du nombre de molécules par site en fonction de la température	148
5.26	Variation de concentrations c_1 et c_2 en fonction de la température.	150
5.27	Variation des énergies d'adsorption ΔE_1 et ΔE_2 en fonction de la température.	151
A.1	Représentation schématique de la surface externe du cristal de quartz	172
A.2	Représentation schématique de la vitesse d'écoulement d'un fluide	173
A.3	Variation de la viscosité du saccharose en fonction de la concentration	175
A.4	Variation de la densité du saccharose pour différentes températures	176
A.5	Variation de la fréquence $\Delta F_{\eta,\rho}$ en fonction de la concentration	176

Liste des Tableaux

3.1	Ordre de grandeurs des énergies à l'échelle microscopique	74
3.2	Valeurs des coefficients d'ajustement R^2 pour chaque modèle	83
3.3	Paramètres de l'ajustement	84
3.4	Valeurs des coefficients d'ajustement R^2 avec le modèle d'adsorption multicouche	85
4.1	Paramètres de l'ajustement avec le modèle d'adsorption double couche	98
4.2	Valeurs du nombres de molécules par site, masse molaire, longueur et volume spécifique apparent des molécules	101
4.3	Valeurs des pouvoirs sucrants relatifs et réponses maximales	103
4.4	Valeurs des énergies d'adsorption molaire des molécules sucrées	104
4.5	Valeurs des taux d'occupation pour la concentration seuil	108
4.6	Valeurs des sensibilités pour les concentrations seuils	109
5.1	Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur l'or	138
5.2	Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur une couche de porphyrine	138
5.3	Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur une couche de calix(4)arène	139
5.4	Paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur l'or à différentes températures	145
5.5	Paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur porphyrine à différentes températures	145
5.6	Paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur calixarène à différentes températures	145
A.1	Propriétés des surfaces des cristaux de quartz	173
A.2	Exemples illustrant les pourcentages de la variation des la fréquence mesurées en fonction de la température et la concentration.	177

Introduction générale

L'adsorption est un phénomène d'interface très répandu dans la nature. Son étude se révèle très intéressante depuis qu'on s'est aperçu de son utilité dans la caractérisation des surfaces adsorbantes ou dans le domaine de la dépollution. L'étude du processus d'adsorption a suscité l'intérêt de beaucoup de physiciens sur le plan modélisation et interprétation dont le but est de comprendre ce processus à l'échelle moléculaire. Pour comprendre le processus d'adsorption aux interfaces les simulations sur ordinateur ont été les méthodes les plus utilisées. La modélisation des isothermes d'adsorption est parmi les moyens exploités pour caractériser ce phénomène et peut contribuer à la compréhension de ce processus. Plus particulièrement la gustation des molécules sucrées au niveau périphérique constitue une adsorption à une interface solide-liquide. Ce phénomène reste peu étudié par les physiciens et mérite d'être abordé. Les premières études du mécanisme gustatif ont commencé au début du 20^{ème} siècle. Plusieurs recherches ont été orientées vers l'identification des récepteurs gustatif ou la classe des molécules sucrées, d'autres se sont intéressés au caractère chimioréceptif du goût. Certains chercheurs ont proposé l'existence d'une partie active de la molécule capable de déclencher la saveur sucrée par liaison avec le site récepteur. En effet, la molécule sucrée possède une partie hydrophile qui s'oriente lors de l'adsorption suivant un système complémentaire sur le site récepteur pour former une liaison hydrogène. Alors que d'autres chercheurs proposent la présence des récepteurs gustatifs multiples qui interagissent avec les molécules adsorbées. Notre travail est une contribution à l'étude de la gustation par un phénomène d'adsorption en se basant sur la modélisation des courbes de réponse gustative, qui peuvent fournir des informations sur l'interaction microscopique au niveau moléculaire entre stimulus et récepteur. Notre étude consiste tout d'abord à réaliser une partie expérimentale pour l'obtention des courbes de réponse gustative pour quatre molécules sucrées à savoir le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol. Une modélisation de ces courbes sera effectuée par la détermination des expressions analytiques de la réponse gustative en fonction de la concentration. Les modèles décrivant les courbes expérimentales ont été établis par un traitement de physique statistique. Moyennant une procédure

d'ajustement de ces courbes avec les modèles proposés nous permettra de choisir le modèle qui donne le meilleur coefficient d'ajustement. L'ajustement nous permet à chaque fois de déterminer les paramètres caractéristiques tels que le nombre de couches adsorbées, l'énergie d'adsorption, le nombre de molécules par site et la densité des sites récepteurs. En se basant sur la structure de chaque molécule, nous pouvons accéder à ce qui se passe à l'échelle moléculaire et tirer des informations utiles pour analyser et interpréter physiquement le processus d'adsorption de la gustation.

Notre étude est développée en cinq chapitres organisés comme suit:

Dans le premier chapitre nous donnons des notions générales sur l'adsorption. Nous exposons dans ce chapitre quelques modèles théoriques proposés dans la littérature par quelques auteurs pour la modélisation de ce phénomène. Nous donnons également leurs approches pour l'interprétation de quelques isothermes expérimentales. A la fin de ce chapitre nous donnons notre point de vue pour l'amélioration de l'étude de l'adsorption en donnant une description statistique de ce phénomène et en montrant l'utilité de la physique statistique.

Dans le deuxième chapitre nous introduisons la notion de l'adsorption appliquée à la gustation des molécules sucrées. Nous décrivons les différentes recherches développées dans ce domaine ainsi que les différentes théories pour expliquer la perception de la saveur sucrée.

Le troisième chapitre se compose essentiellement de deux parties. Dans la première nous décrivons une méthode expérimentale développée pour l'obtention des courbes de réponses psychophysiques. La deuxième partie est une application des modèles d'adsorption traités par la physique statistique pour exprimer la réponse gustative en fonction de la concentration. Nous présentons les résultats de l'ajustement des données expérimentales et nous montrons la méthodologie suivie pour le choix du modèle adéquat.

Le chapitre quatre est consacré à l'interprétation des différents paramètres physico-chimiques du processus de l'adsorption du mécanisme de la gustation, paramètres déterminés par ajustement. Nous détaillons l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption des molécules sucrées. Par la suite nous explicitons la variation de ces paramètres en relation avec les propriétés de ces molécules. Nous proposons aussi l'application du modèle d'adsorption à la détermination de quelques paramètres qui jouent un rôle important dans la perception de la saveur sucrée.

Dans le cinquième chapitre nous proposons une étude menée en parallèle avec l'étude de la gustation et qui concerne l'investigation des isothermes d'adsorption de la molécule du saccharose déjà utilisé dans la gustation mais sur support inerte. Nous proposons d'abord une partie expérimentale où nous détaillons la technique utilisée ainsi que les échantillons de travail. Nous proposons pour la modélisation des

isothermes d'adsorption les expressions de quelques modèles traités par la physique statistique. En se basant sur l'ajustement des données expérimentales, nous étudions l'effet du support d'adsorption et la température sur chaque paramètre gouvernant le processus d'adsorption à l'échelle moléculaire.

Chapitre 1

Phénomène d'adsorption

1.1 Introduction

Un contact entre deux phases soit liquide-air (ou vapeur), liquide-liquide ou liquide-solide, crée une région de transition de dimension moléculaire dans laquelle les changements de composition sont provoqués par le prolongement d'une phase dans l'autre. Cette région de surface, peut être vue comme une "phase de surface" séparée qui occupe une région définie de l'espace dans laquelle la concentration est uniforme et différente de la solution[1]. Ce phénomène appelé adsorption se révèle très répandu dans la nature et joue un rôle important dans plusieurs domaines. L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser[2] au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'absorption est parfois répertorié sous le terme de sorption.

Deux types d'adsorption ont été distingués; l'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible.

Plusieurs études sont faites dans le cadre de la modélisation des isothermes d'adsorption, caractéristique donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration ou la pression, qui consiste à trouver des modèles mathématiques correspondants à ce

phénomène. La validité de l'expression du modèle développé dépend des paramètres qui interviennent dans le modèle choisi et qui sera capable ou non d'interpréter convenablement le phénomène d'adsorption conformément aux expériences réalisées.

Nous donnons dans ce chapitre tout d'abord quelques notions fondamentales de l'adsorption ainsi que ses différentes caractéristiques, ensuite nous exposerons quelques théories proposées par des auteurs pour interpréter ce phénomène.

1.2 Caractéristiques de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Les molécules du gaz ou du liquide interagissent avec le solide avec lequel elles sont en contact. Lorsqu'elles sont piégées à la surface du solide, on dit qu'elles sont adsorbées. La surface adsorbante est appelée adsorbant ou substrat et la molécule adsorbée est appelée adsorbat[3].

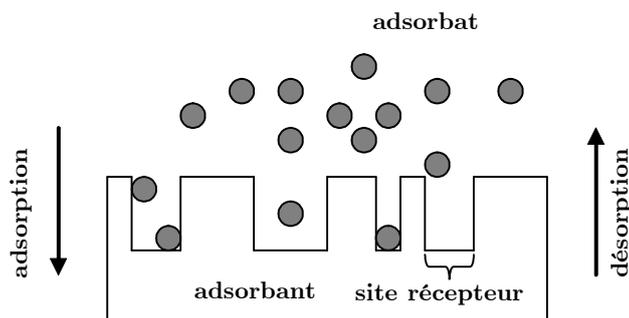


Figure 1.1: Représentation schématique de l'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption fait intervenir une énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant appelée énergie d'adsorption. Le phénomène inverse, s'il existe, s'appelle désorption où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase gazeuse ou liquide. Ce processus n'est possible que dans des conditions thermodynamiques bien précises.

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées. Dans le premier cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules

adsorbées[4].



Figure 1.2: Arrangement des couches d'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en multicouche[4].

Selon l'ordre de grandeur de l'énergie d'adsorption l'adsorption peut être de deux natures différentes; l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

1.2.1 La physisorption

L'adsorption est dite physique lorsque les énergies d'interaction mises en jeu sont faibles (jusqu'à $\approx 40 \text{ kJ}$)[5]. Il n'y a pas de formation de liaison. La physisorption résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction qui agissent entre deux particules. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre d'une manière relativement rapide (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs[5,6]. Ce mode d'adsorption concerne les forces faibles de type van der Waals, liaisons hydrogène et liaisons ioniques. Lors d'une adsorption physique le phénomène peut s'étendre d'une adsorption monocouche à une multicouche. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique et le phénomène inverse (la désorption) est possible si on augmente la température, il s'agit donc d'un phénomène réversible.

1.2.2 La chimisorption

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat[5,6]. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, nous pouvons envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.

- soit une liaison covalente.

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible puisqu'elle est caractérisée par des potentiels d'interaction élevés. Elle est aussi spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques entre les atomes adsorbés et le solide adsorbant[7]. La figure 1.3 illustre les énergies mises en jeu au cours de l'adsorption d'une molécule.

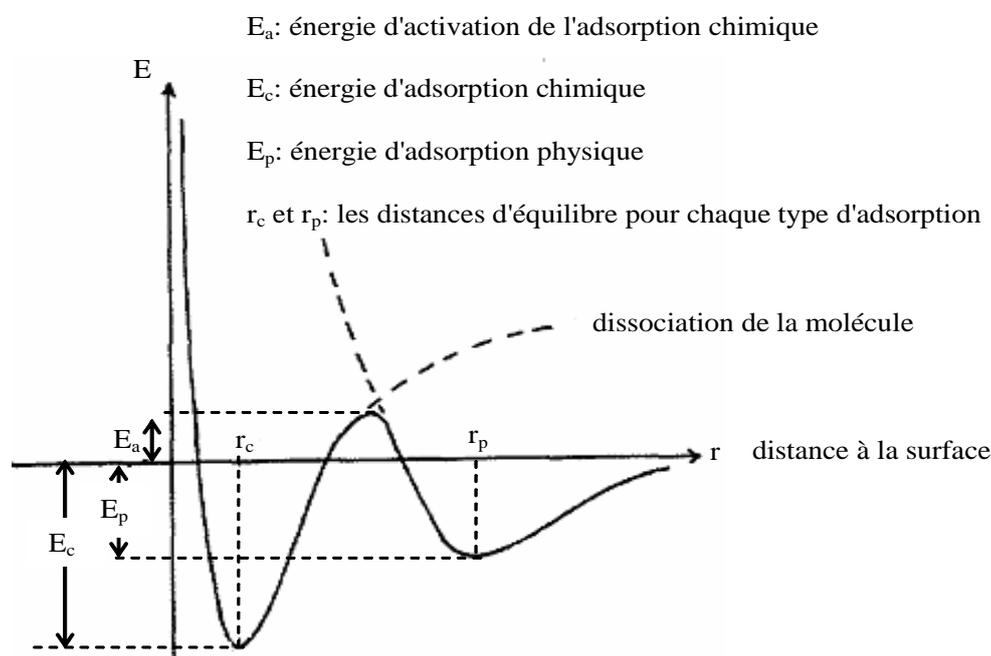


Figure 1.3: Diagramme d'énergie d'une molécule adsorbée[1]

1.2.3 Porosité

Il existe des adsorbants présentant des cavités vides à l'intérieur de leurs volumes sont appelées des substrats poreux. Les cavités nommées aussi pores peuvent être fermées ou ouvertes et plus profondes que larges. Ainsi la porosité interne d'un grain est définie comme étant la proportion occupée par le vide sur le volume total occupé par le grain. L'adsorption devient importante lorsque le nombre de pores existants à la surface du substrat augmente. La figure 1.4 illustre différents types de pores hypothétiques.

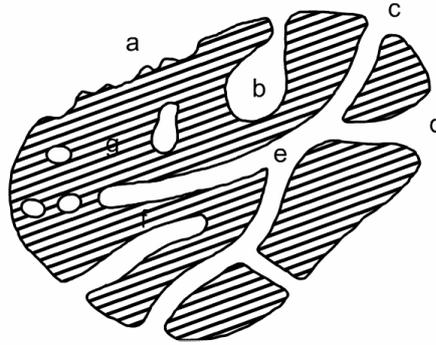


Figure 1.4: Schématisation des différentes formes de pores: (a) rugosité, (b) pores bouteilles, (c): pores cylindriques, (d) pores en entonnoir, (e): pores interconnectés, (f) pores en doigts de gant, (g) pores fermés[8].

Suivant la largeur du pore, trois types de porosité sont distingués[8]:

- les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores.
- les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

Le substrat poreux le plus connu depuis longtemps est le charbon actif, ce produit a fait l'objet de nombreuses recherches permettant de devenir un produit industriel conventionnel. Les charbons actifs sont obtenus à partir du charbon, ou du bois ou d'autres matériaux végétaux avec une haute teneur en carbone. Ce substrat est choisi suite à sa grande aptitude de captation et sa grande surface spécifique d'adsorption. Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{aM} de l'adsorbant correspondant à un adsorbat donné. La surface de la molécule adsorbée étant connue, il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. La surface spécifique d'adsorption pour des pores cylindriques est liée au volume W_o des cavités et à la largeur L du pore par la relation[5]:

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{2 \cdot 10^3 W_o (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})}{L(\text{nm})} \quad (1.1)$$

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation considérable du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les

nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores[5]. Dans le cas où la surface de l'adsorbant présente des micropores la surface spécifique peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme alors que dans le cas où la surface présente des mesopores et macropores la surface spécifique varie de quelques mètres carrés par gramme[5].

1.2.4 Potentiels d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une molécule sur la surface d'adsorption un équilibre s'établit entre les forces attractives et répulsives intermoléculaires. Si en plus d'autres molécules sont adsorbées une interaction supplémentaire adsorbant-adsorbant aura lieu. Ces forces d'interactions entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simples, il existe des représentations de l'énergie potentielle caractérisant l'interaction entre paires. Nous pouvons citer à titre d'exemple le potentiel de London[9], ce potentiel résulte des fluctuations rapides dans la densité d'électron d'un atome qui induit un moment dipolaire électrique dans un atome voisin. L'énergie potentielle est alors[8]:

$$\varepsilon_D(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (1.2)$$

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de van der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés[5].

Une autre expression plus générale de l'énergie potentielle appelée potentiel de Lennard-Jones[10] faisant intervenir des forces de répulsion agissant à courtes distances, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules[8]:

$$\varepsilon(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (1.3)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances.

1.3 Thermodynamique de l'adsorption

Une molécule (ou un atome) d'une interface est soumise à un ensemble de forces dont la résultante n'est pas nulle, contrairement à une molécule d'une phase intérieure.

Il en résulte par conséquent une "énergie de surface" pour tous les types d'interface liquide-gaz, liquide-liquide, liquide-solide, solide-gaz.

Belot et Briant (1975)[11] ont étudié l'adsorption réversible d'ester sur alumine en milieu apolaire. Leur interprétation thermodynamique globale a abouti à une relation très pratique de la variation d'enthalpie libre ΔG^M du système lors de l'adsorption. En effet, pour un gramme de solide, où Γ serait le nombre de molécules fixées et c la concentration de la solution (en nombre de moles par unité de volume), nous pouvons écrire, dans le cas d'une solution idéale diluée, par mole adsorbée[1]:

$$\Delta G^M = RT - \frac{RT}{\Gamma_m} \int_0^c \frac{\Gamma}{c} dc \quad (1.4)$$

où T est la température, R est la constante des gaz parfaits et Γ_m est la quantité de molécules adsorbées à la monocouche.

Pour étudier le processus d'adsorption, il est utile de rappeler quelques notions de bases de thermodynamique pour interpréter les données expérimentales. L'étude rigoureusement thermodynamique des processus d'adsorption est délicate. Il faut définir des variables pertinentes pour la description physique du système, et appliquer les lois classiques de la thermodynamique à ce système. Pour rendre les équations facilement utilisables on décrit le système d'une manière statistique, la physique statistique appliquée à la thermodynamique représente un moyen efficace pour interpréter les caractéristiques des molécules adsorbées à la surface.

1.3.1 Equilibre entre la phase libre et la phase adsorbée

Si on suppose a priori qu'au cours de l'adsorption s'établit un équilibre en chaque phase interne et que les deux phases sont à la même température et sous la même pression. L'enthalpie libre du système G est définie par[12]:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (1.5)$$

avec P est la pression, S est l'entropie et V est le volume. Le terme μdn représente une autre forme d'énergie, c'est l'énergie chimique. Le potentiel chimique μ règle les échanges de molécules tout comme la pression règle les échanges de volume et la température les échanges d'entropie. Pour une température et une pression constantes le potentiel chimique est défini comme l'enthalpie libre molaire:

$$\mu = g = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (1.6)$$

La condition d'équilibre impose que le potentiel thermodynamique du système soit minimum, autrement dit que pour toute modification infinitésimale la variation du

potentiel thermodynamique soit nulle : $dG = 0$. Si G_1 et G_2 sont les enthalpies libres des deux phases du système à la même température T et sous la même pression P , on a : $G = G_1 + G_2$ et la condition d'équilibre s'écrit : $dG = dG_1 + dG_2 = 0$, avec $n = n_1 + n_2$. Or $dG_1 = \mu_1 \cdot dn_1$; $dG_2 = \mu_2 \cdot dn_2$; $dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 = 0$.

Le système étant fermé donc la condition de la conservation de la matière s'écrit : $dn = 0$ ou autrement $dn_1 + dn_2 = 0$ et $dn_1 = -dn_2$ donc on aura :

$$dG = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 = 0 = (\mu_1 - \mu_2) \cdot dn_1 \quad (1.7)$$

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\mu_1 - \mu_2 = 0 \quad (1.8)$$

On en déduit que le passage de matière de la phase libre (phase 1) à la phase adsorbée (phase 2), qui correspond à $dn_1 < 0$, n'est pas possible (puisque $dG < 0$ est la condition d'évolution du système) que si : $\mu_1 > \mu_2$. D'une façon générale quand μ est grand, le corps tend à s'échapper de la phase considérée et s'il en existe une autre dans laquelle ce potentiel chimique est plus petit, un échange de molécules aura lieu entre les deux phases.

1.3.2 Variables thermodynamiques de l'adsorption

Considérons le système composé de deux phases: la phase constituée de l'adsorbant et l'adsorbant et la phase gazeuse. Par analogie avec la thermodynamique des équilibres liquide-vapeur, nous cherchons à décrire les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent la phase adsorbée, afin d'établir une relation d'équilibre entre les deux phases. Les différents paramètres intensifs qui caractérisent l'équilibre d'adsorption sont la pression P , la température T et la concentration c de la matière.

L'énergie interne du système composé de n_s moles d'adsorbant (solide) et de n_a moles d'adsorbant s'écrit[13,14]:

$$dU_{(a+s)} = T \cdot dS_{(a+s)} - P \cdot dV_{(a+s)} + \mu_a \cdot dn_a + \mu_s \cdot dn_s \quad (1.9)$$

En absence de tout corps adsorbé ($n_a = 0$) cette relation pour le solide seul s'écrit alors[13,14]:

$$dU_{s(n_a=0)} = T \cdot dS_{s(n_a=0)} - P \cdot dV_{s(n_a=0)} + \mu_{s(n_a=0)} \cdot dn_s \quad (1.10)$$

On pose :

$$\begin{aligned} U_a &= U_{(a+s)} - U_{s(n_a=0)} \\ S_a &= S_{(a+s)} - S_{s(n_a=0)} \\ V_a &= V_{(a+s)} - V_{s(n_a=0)} \\ \Phi &= \mu_{(a+s)} - \mu_{s(n_a=0)} \end{aligned}$$

Par soustraction de (1.10) de (1.9), on obtient l'expression de l'énergie interne de la phase adsorbée en présence de l'adsorbant, ce qui revient à prendre comme état de référence l'adsorbant en absence d'adsorbat[13]:

$$dU_a(S_a, V_a, n_s, n_a) = T.dS_a - P.dV_a + \mu_a.dn_a - \Phi dn_s \quad (1.11)$$

De même il est possible d'exprimer de la même manière l'enthalpie et l'enthalpie libre de Gibbs en fonction des mêmes variables thermodynamiques[13]:

$$dH_a(S_a, P, n_s, n_a) = T.dS_a - V_a.dP - \Phi dn_s + \mu_a.dn_a \quad (1.12)$$

$$dG_a(T, P, n_s, n_a) = -S_a.dT - V_a.dP - \Phi dn_s + \mu_a.dn_a \quad (1.13)$$

ou encore les relations (1.11), (1.12) et (1.13) peuvent s'écrire sous forme intégrale, en tenant compte du fait que le volume de la phase adsorbée est négligeable par rapport au volume de la solution[13,14]:

$$U_a(S_a, V_a, n_s, n_a) = T.S_a + \mu_a.n_a - \Phi n_s \quad (1.14)$$

$$H_a(S_a, P, n_s, n_a) = T.S_a + \mu_a.n_a - \Phi n_s \quad (1.15)$$

$$G_a(T, P, n_s, n_a) = -\Phi n_s + \mu_a.n_a \quad (1.16)$$

Il est clairement remarquable que l'équilibre de la phase adsorbée dépend de quatre variables (par exemple T, P, n_a, n_s dans le cas de G_a). L'importance de la surface de l'adsorbant est établie par l'intervention de la variable n_s .

Le paramètre Φ apparaît comme étant la variation de l'énergie interne de la phase adsorbée lorsque l'adsorbat s'étale sur le solide. Ainsi Φ est défini par[13]:

$$\Phi = - \left(\frac{\partial U_a}{\partial n_s} \right)_{S_a, V_a, n_a} \quad (1.17)$$

Puisque la surface de l'adsorbant intervient par son rôle important dans l'adsorption des molécules, il est pertinent de définir une pression d'étalement Π qui rapporte l'énergie fournie au système W à la variation de la surface de l'adsorbant occupée a . La pression d'étalement Π est définie par[8,13,14]:

$$\Pi = \frac{\partial W}{\partial a} \quad (1.18)$$

L'adsorption étant surfacique par conséquent l'aire a occupée par l'adsorbat est proportionnelle au nombre de moles d'adsorbant n_s donc on peut écrire[13]:

$$\Phi.n_s = \Pi.a \quad (1.19)$$

Cette relation s'écrit encore sous forme différentielle:

$$\Phi.dn_s = \Pi.da \quad (1.20)$$

L'expression de l'énergie interne de la phase adsorbée donnée par la relation (1.11) peut s'écrire autrement en fonction de la pression d'étalement Π [14]:

$$dU_a = TdS_a - PdV_a - \Pi da + \mu_a dn_a \quad (1.21)$$

1.4 Théories de l'adsorption

Pour caractériser l'adsorption, nous avons besoin de connaître quelques grandeurs liées à ce phénomène. La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration peut donner une idée sur les paramètres intervenant dans le processus d'adsorption. En général pour un gaz la quantité retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression P de la vapeur, de la nature du gaz et les propriétés de la surface d'adsorption. La capacité d'adsorption est non seulement fonction de la concentration de l'adsorbat mais elle dépend aussi de la nature du produit à adsorber et du support adsorbant[5,6,14].

$$q = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

La loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en présence et de la température de l'adsorbant peut prendre plusieurs formes. À pression constante, il s'agit d'un réseau d'isobares indiquant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. De manière équivalente, à température constante la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est appelée isotherme d'adsorption. En général, cette dernière loi est plus utilisée que les formes isobares c'est à dire à pression constante ou les isostères qui représentent la variation de la température en fonction de la pression pour une concentration constante.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est représentée souvent par la quantité adsorbée en fonction de la pression du gaz.

$$q = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Alors que pour une adsorption en phase liquide l'isotherme est représentée généralement par la quantité adsorbée q en fonction de la concentration c en solution [14,15].

$$q = f(c)_{T, \text{liquide}, \text{solide}}$$

Plusieurs expressions ont été établies donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration pour des systèmes liquides ou gazeux. Nous citons dans ce qui suit quelques modèles de la littérature.

1.4.1 Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918[16]. C'est un modèle conceptuel qui est basé sur des hypothèses simplificatrices. Ce modèle suppose que la couche adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse, les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion de la surface totale. Le modèle repose principalement sur quatre hypothèses; L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une seule couche d'adsorbat, la surface d'adsorption est supposée uniforme ce qui entraîne que les sites d'adsorption sont équivalents, un site récepteur peut être occupé par une seule molécule sinon il reste vide et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées[4,16]. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface d'adsorption. L'établissement de l'expression de Langmuir peut se faire en se basant sur des approches cinétiques[4,16].

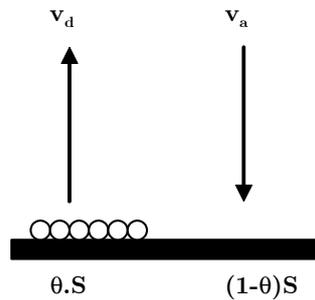


Figure 1.5: Schéma représentatif du modèle de Langmuir

Si on appelle θ le taux d'occupation de la surface d'adsorption (appelée aussi taux de recouvrement), les molécules adsorbées occupent une portion de surface θS alors que la portion de la surface restée libre vaut $(1 - \theta)S$.

La vitesse d'adsorption v_a sera proportionnelle à la concentration N_g du gaz, à la constante d'adsorption k_a et à la surface libre $(1 - \theta)S$. Ainsi on peut écrire:

$$v_a = (1 - \theta)S \times N_g \times k_a \quad (1.22)$$

D'autre part, la vitesse de désorption v_d sera proportionnelle à la surface occupée θS et la constante de désorption k_d ce qui permet d'écrire:

$$v_d = \theta \times S \times k_d \quad (1.23)$$

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption donc à partir des relations (1.22) et (1.23) on peut écrire:

$$(1 - \theta)S \times N_g \times k_a = \theta \times S \times k_d \quad (1.24)$$

Le taux d'occupation θ s'écrit alors[8]:

$$\theta = \frac{k_a N_g}{k_d + k_a N_g} \quad (1.25)$$

Si on appelle q le nombre de moles d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant et q_m la quantité maximale adsorbée lorsque tous les sites sont occupés, à l'équilibre le taux de d'occupation θ est proportionnel à $\frac{q}{q_m}$ et donc on peut écrire[8]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b N_g}{1 + b N_g} \quad (1.26)$$

avec $b = K \exp(E/RT)$ où E est l'énergie d'adsorption et $K = \frac{k_a}{k_d}$.

En utilisant la relation entre la concentration et la pression pour un gaz parfait, $P = N_g RT$, on peut trouver une expression similaire à celle donnée dans l'équation (1.26) donnant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression pour un gaz[8,14].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b' P}{1 + b' P} \quad (1.27)$$

L'isotherme de Langmuir est mise en défaut par manque d'adéquation entre le modèle et les données expérimentales lorsque l'énergie de liaison sur les sites est variable, autrement dit la surface n'est pas uniforme. Au fur et à mesure de l'occupation des sites, les plus favorables sont occupés en premier puis progressivement les sites de moins en moins favorables. Un modèle plus générale que Langmuir dans le cas d'une surface hétérogène a été utilisé en considérant que celle-ci peut être composée de différentes parties homogènes. Un tel modèle est donné par la relation suivante[14]:

$$q = \frac{(q_m)_1 b_1 P}{1 + b_1 P} + \frac{(q_m)_2 b_2 P}{1 + b_2 P} + \dots = \sum_i \frac{P (q_m)_i}{b'_i + P} \quad (1.28)$$

avec $q_m = \sum_i (q_m)_i$ et $b'_i = \frac{1}{b_i}$

Si maintenant la surface est continue la relation (1.28) peut être exprimée en introduisant une distribution d'énergies d'adsorption, et en supposant que la quantité globale adsorbée est une somme pondérée des adsorptions sur chacun des sites[14]:

$$q = \int \frac{P}{b' + P} a(b') db' \quad (1.29)$$

avec $a(b')$ est une fonction donnant la densité de probabilité de distribution des sites et $a(b') db'$ est la fraction d'adsorption entre b' et $b' + db'$.

En se basant sur les mêmes hypothèses le modèle de Langmuir reste valable pour l'adsorption d'un liquide sur un substrat solide. Si on utilise les mêmes notations pour la quantité adsorbée (q) et la quantité maximale adsorbée (q_m), l'expression du modèle de Langmuir en phase liquide s'écrit[14,16]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (1.30)$$

Ce modèle est compatible avec la saturation, son point faible est de supposer une adsorption monocouche ce qui n'est pas toujours vrai. Dans la figure 1.6 nous donnons l'allure de l'isotherme d'adsorption convenablement au modèle de Langmuir.

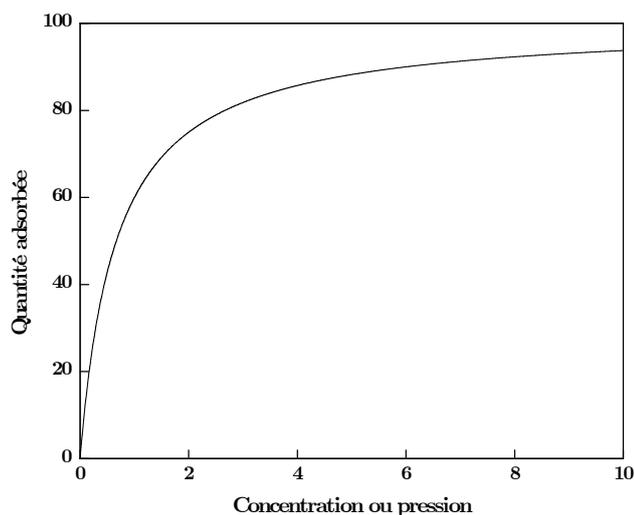


Figure 1.6: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir; $b = 1.5$ et $q_m = 100$.

1.4.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent utilisé pour sa simplicité. Il est généralement valable pour des concentrations faibles d'adsorbat. C'est un modèle empirique dont les constantes n'ont aucune correspondance physique. La quantité adsorbée q pour un gaz en fonction de la concentration N_g est donné par la relation suivante[14,16]:

$$\frac{q}{q_m} = AN_g^{1/n} \quad (1.31)$$

Les paramètres A et n sont des coefficients empiriques et peuvent être déterminés par ajustement des données expérimentales.

Le modèle de Freundlich est très souvent utilisé en phase liquide et il est en bon accord avec les isothermes d'adsorption des molécules organiques en solutions aqueuses sur du charbon actif[16].

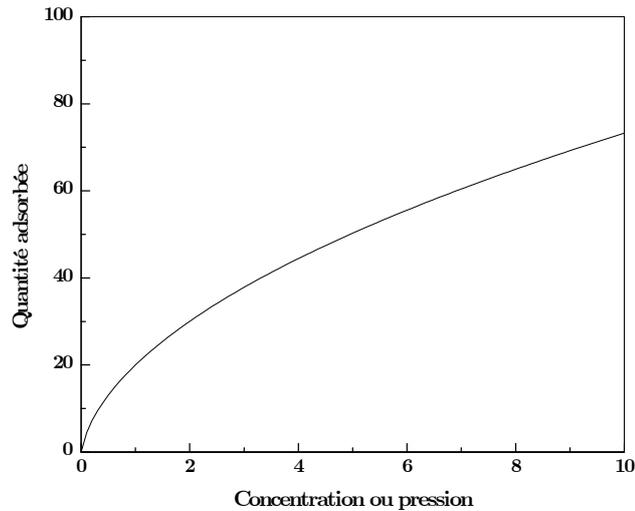


Figure 1.7: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich; $A = 30$ et $n = 0.5$.

Pour établir son modèle Freundlich passe par un raisonnement thermodynamique, en partant du fait que σ est l'énergie accumulée en surface et conditionne la force d'adsorption. Un liquide tend toujours à réduire son énergie libre de surface en développant la tension superficielle σ . Ceci est traduit par la relation de Gibbs suivante[16]:

$$\Gamma = -K \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (1.32)$$

Γ est l'excès de substance dissoute fixée par unité de surface et K est une constante expérimentale.

Freundlich avait remarqué que souvent la tension superficielle pouvait s'exprimer en fonction de la concentration c d'un corps dissous par[16]:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha c^{\frac{1}{n}} \quad (1.33)$$

σ_0 , α et n sont des constantes expérimentales. En dérivant l'équation (1.33), on obtient:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{\alpha}{n} c^{\frac{1}{n}-1} \quad (1.34)$$

En portant l'équation (1.34) dans l'équation de Gibbs (1.32) il vient:

$$\Gamma = K' \frac{c}{RT} \alpha c^{\frac{1}{n}-1} \quad (1.35)$$

La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ($\frac{q}{q_m}$) est proportionnelle à Γ et donc on peut écrire[14,16]:

$$\frac{q}{q_m} = A c^{\frac{1}{n}} \quad (1.36)$$

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation car la masse adsorbée q croît sans limite si la concentration c augmente[16].

1.4.3 Equation de Langmuir-Freundlich

L'expression de Langmuir donnée par la relation (1.26) peut être modifiée en introduisant un paramètre supplémentaire n donnant lieu à une expression plus générale qui est plus conforme à l'expérience. Une telle expression appelée équation de Langmuir-Freundlich est donnée par la relation suivante[14,16]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b N_g^{\frac{1}{n}}}{1 + b N_g^{\frac{1}{n}}} \quad (1.37)$$

Cette expression du modèle contient trois paramètres qui ont été définis précédemment et pour une valeur de n égale à l'unité, l'expression de Langmuir modifiée devient identique à celle de Langmuir. Pour des faibles concentrations du gaz le terme ($b N_g^{\frac{1}{n}} \ll 1$) on retrouve le modèle de Freundlich avec $A = b$. La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration conformément au modèle de Langmuir-Freundlich est donnée par la figure 1.8.

1.4.4 Modèle de Toth

Ce modèle fait intervenir un paramètre supplémentaire par rapport à l'isotherme de Langmuir. L'expression du modèle de Toth représente un modèle de Langmuir modifié et qui est donné par la relation suivante[13]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{P}{(b' + P^m)^{\frac{1}{m}}} \quad (1.38)$$

avec b' et m sont des constantes empiriques. La figure 1.9 représente une isotherme d'adsorption suivant le modèle de Toth.

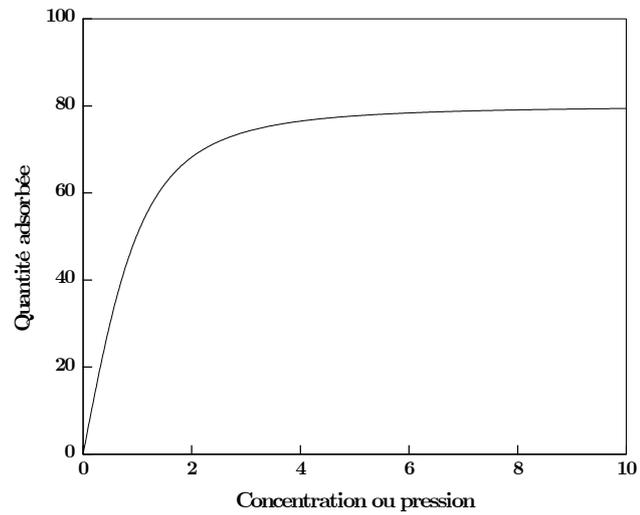


Figure 1.8: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir-Freundlich;
 $q_m = 100$, $n = 2$ et $b = 1$.

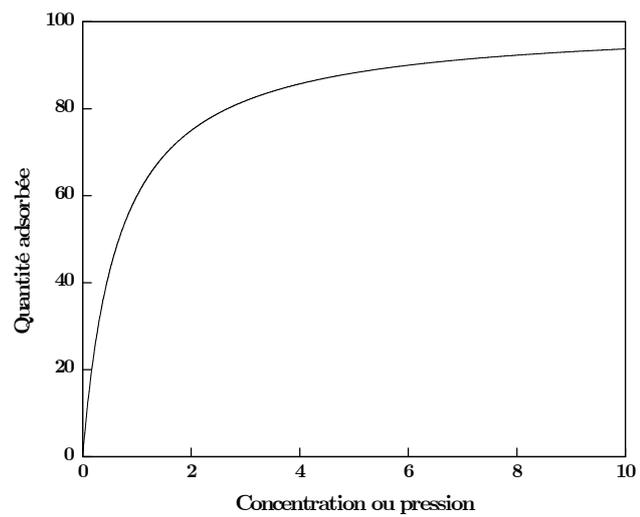


Figure 1.9: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Toth; $q_m = 80$, $b' = 1.5$ et
 $m = 2$.

1.4.5 Modèle de Jossens

Le modèle de Jossens a pour expression[17,18]:

$$q = \frac{ic}{1 + jc^m} \quad (1.39)$$

avec i , j et m sont des constantes empiriques.

D'ailleurs nous pouvons retrouver le modèle de Langmuir et de Freundlich à partir de l'expression (1.39). En effet, pour $m = 1$, $i = bq_m$ et $j = b$ le modèle de Jossens sera identique à celui de Langmuir. Pour $jc^m \gg 1$, l'équation de Jossens s'écrit sous la forme $q = (\frac{i}{j})c^{1-m}$ et donc nous retrouvons l'équation de Freundlich pour $i/j = A$ et $1 - m = 1/n$.

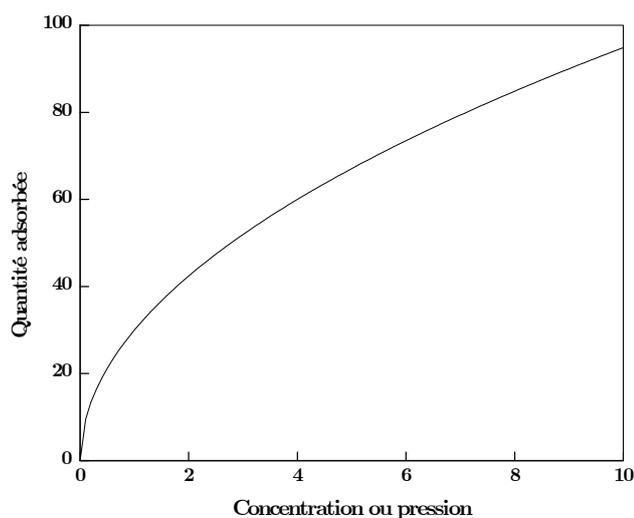


Figure 1.10: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Jossens; $i = 100$, $j = 4$ et $m = 0.5$.

1.4.6 Modèle de Henry

Ce modèle est le plus simple décrivant une isotherme d'adsorption. La variation de la quantité adsorbée est linéaire en fonction de la pression d'un gaz[13]. Cette loi est valable uniquement pour des faibles pressions partielles de gaz.

$$q = h.P \quad (1.40)$$

où h est la constante de Henry

Nous pouvons retrouver l'expression de Henry à partir du modèle de Langmuir pour de pressions faibles. La figure 1.11 représente une isotherme de Henry.

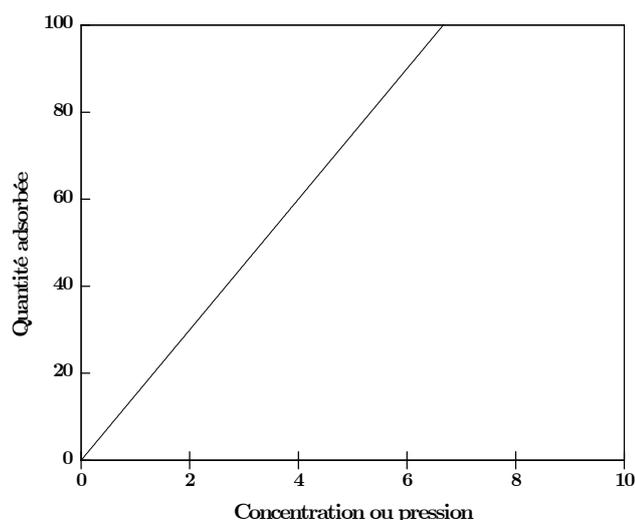


Figure 1.11: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Henry; $h = 15$.

La simplicité du modèle de Henry ne peut pas exprimer la majorité des isothermes d'adsorption rencontrés puisqu'elles n'ont pas toujours une forme linéaire.

1.4.7 Modèle de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle caractérisant une adsorption multicouche, l'équation est connue ultérieurement sous le nom de BET. Le modèle de BET est basé principalement sur trois hypothèses simplificatrices[4,8,19]:

- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente des suivantes,
- Les chaleurs d'adsorption de la deuxième couche et des couches suivantes sont égales à la chaleur de liquéfaction,
- Un site reçoit une seule molécule.

Selon ce modèle, pour qu'un site puisse contenir plusieurs molécules, on suppose que la première molécule adsorbée sert comme un site récepteur pour la deuxième molécule qui vient s'adsorber sur le même site. La première couche adsorbée est différente des autres puisqu'elle est liée directement à la surface et il lui correspond donc une énergie d'interaction avec la surface plus importante que celle relative aux couches suivantes. On représente par $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ les fractions de surface couvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées (figure 1.12). On suppose qu'il s'établit un équilibre entre la couche $(i - 1)$ et la couche i , cet équilibre se traduit par la relation[4,8,19]:

$$a_{i-1} P s_{i-1} = b_i s_i e^{-E_i/RT} \quad (1.41)$$

où a_{i-1} et b_i représentent des coefficients de proportionnalité, P est la pression et E_i est l'énergie d'adsorption d'une mole de molécules de la couche i .

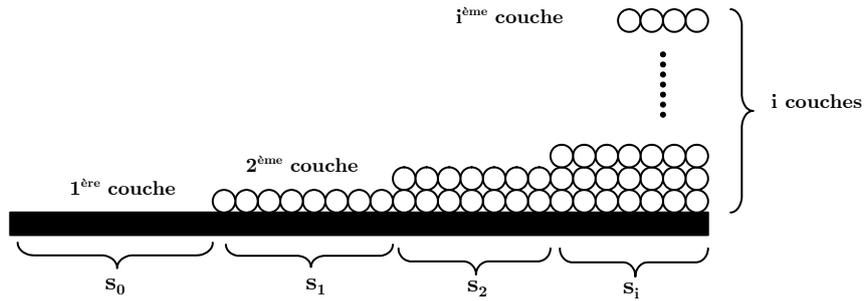


Figure 1.12: Schéma représentatif du modèle de BET[19].

En écrivant la relation (1.41) pour les différentes fractions de la surface, on obtient[19]:

$$s_1 = \frac{a_0}{b_1} P s_0 e^{E_1/RT}, s_2 = \frac{a_1}{b_2} P s_1 e^{E_2/RT}, \dots, s_i = \frac{a_{i-1}}{b_i} P s_{i-1} e^{E_i/RT}$$

E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche E_2 est l'énergie d'adsorption des couches d'ordre 2, ..., i . L'hypothèse déjà citée que l'énergie d'adsorption de la première couche est différente des autres est basée sur le fait que la première couche est directement liée à la surface d'adsorption.

En posant $g = \frac{b_2}{a_1} = \frac{b_3}{a_2} = \dots = \frac{b_i}{a_{i-1}}$ rapport des coefficients de proportionnalité qui est constant, on peut donc écrire[19]:

$$s_i = \frac{1}{g} P s_{i-1} e^{E_2/RT} \quad (1.42)$$

On pose $x = \frac{1}{g} P e^{E_2/RT}$ et $y = \frac{a_0}{b_1} P e^{E_1/RT}$ donc on obtient : $s_i = x^{(i-1)} y s_0$, le rapport $\frac{y}{x} = \frac{a_0}{b_1} g e^{(E_1-E_2)/RT}$ est constant appelons λ ce rapport. Il vient que:

$$s_i = \lambda x^i s_0 \quad (1.43)$$

La surface totale d'adsorption S est la somme des surfaces partielles telle que:

$$S = \sum_{i=0}^i s_i = s_0 \left(1 + \lambda \sum_{i=1}^i x^i \right) \quad (1.44)$$

On désigne par v_0 le volume nécessaire pour couvrir une unité de la surface adsorbante d'une couche monomoléculaire. Le volume total adsorbé V s'écrit alors:

$$V = v_0 \sum_{i=0}^i i s_i = v_0 s_0 \lambda \sum_{i=1}^i i x^i \quad (1.45)$$

Si on appelle V_m le volume nécessaire pour saturer une couche monomoléculaire sur toute la surface d'adsorption, on aura:

$$V_m = S v_0 = v_0 s_0 \left(1 + \lambda \sum_{i=1}^i x^i \right) \quad (1.46)$$

Le taux d'adsorption θ qui représente le rapport du volume total d'adsorption V et au volume V_m s'écrit à partir de des relations (1.45) et (1.46):

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\lambda \sum_{i=1}^i i x^i}{\left(1 + \lambda \sum_{i=1}^i x^i \right)} \quad (1.47)$$

On remarque que $i x^i = x \frac{d x^i}{d x}$, ce qui donne $\sum_{i=1}^i i x^i = x \frac{d \sum_{i=1}^i x^i}{d x} = \frac{x}{(1-x)^2}$ donc la relation (1.47) s'écrit encore[4,8,19]:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\lambda x}{(1-x)(\lambda x + 1 - x)} \quad (1.48)$$

que l'on peut mettre sous la forme suivante[19]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{\left(\frac{P}{P_{vs}} \right)}{\left[1 + (1 - \alpha) \left(\frac{P}{P_{vs}} \right) \right] \left[1 - \frac{P}{P_{vs}} \right]} \quad (1.49)$$

où P_{vs} est la pression de vapeur saturante qui représente la pression de liquéfaction du gaz à partir de laquelle une condensation capillaire peut avoir lieu, le paramètre q_m représente la quantité adsorbée correspondant à une couche d'adsorbant et le coefficient α est un paramètre empirique.

Le modèle de BET peut s'appliquer aussi pour un système liquide, son expression est analogue à celle d'un gaz, elle est obtenue en remplaçant le terme de la pression de vapeur saturante (P_{vs}) pour un gaz par la concentration c_s de saturation de l'adsorbé dans le solvant utilisé[14]. Ainsi l'expression de l'isotherme de BET pour une phase liquide est donnée par[14,15,18]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{\left(\frac{c}{c_s}\right)}{\left[1 + (1 - \alpha) \left(\frac{c}{c_s}\right)\right] \left[1 - \left(\frac{c}{c_s}\right)\right]} \quad (1.50)$$

Malgré le fait que les hypothèses citées au début ne soient pas toujours vérifiées, le modèle de BET donne en moyenne de bons résultats comparativement à d'autres modèles.

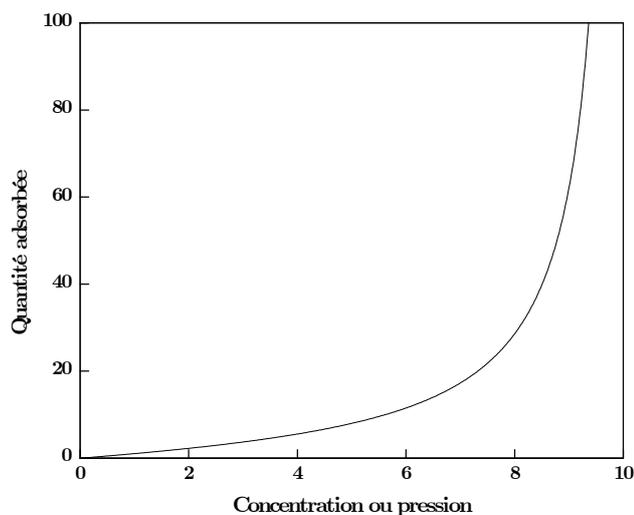


Figure 1.13: Isotherme d'adsorption selon le modèle de BET; $q_m = 10$, $P_{vs} = 10$ et $\alpha = 0.5$.

1.4.8 Modèle de Dubinin

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi[5,8]. Ce potentiel représente

le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_{vs}) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P) selon l'expression suivante:

$$A = RTLn\left(\frac{P_{vs}}{P}\right) = -\Delta G \quad (1.51)$$

Par la suite Dubinin et Raduchkevich ont développé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs[5]. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_{vs} ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit[5,8]:

$$q = q_m \exp\left[-\left(\frac{A}{\phi E_0}\right)^2\right] \quad (1.52)$$

q_m est la quantité limite que le charbon peut adsorber, ϕ est le coefficient d'affinité et E_0 l'énergie caractéristique du solide.

Un autre modèle plus général est développé par Dubinin et Astakhov donnant l'expression de la variation de la quantité d'adsorbat. Un tel modèle appelé équation de Dubinin-Astakhov est donné par la relation suivante[5]:

$$q = q_m \exp\left[-\left(\frac{A}{\phi E_0}\right)^n\right] \quad (1.53)$$

Dans cette expression l'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide. Plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Même si l'équation de Dubinin-Astakhov a été souvent appliquée à l'adsorption sur des solides microporeux, il a été démontré que cette approche est également valable pour décrire l'adsorption sur des surfaces non poreuses.

1.5 Classification des isothermes d'adsorption

La majorité des problèmes posés par les isothermes d'adsorption provient de leur analyse et leur interprétation afin d'avoir une idée satisfaisante sur les paramètres qui agissent sur l'adsorption des molécules sur le support solide. Le changement des formes d'une isotherme à une autre dépend des conditions de manipulation tel que la nature de l'adsorbat, l'adsorbant et les paramètres thermodynamiques. Cela a poussé les chercheurs à essayer de classer les isothermes d'adsorption en plusieurs catégories. Ce classement est basé sur les différentes isothermes obtenues par les expériences et a pour but d'interpréter le processus physique ayant lieu dans chaque catégorie.

1.5.1 Isothermes d'adsorption d'un gaz

L'allure de la courbe isotherme peut varier suivant le couple adsorbat-adsorbant étudié. Pour un gaz six types d'isothermes sont reportées par IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry), cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature[6,8,14]. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de chaque type[5,6]. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

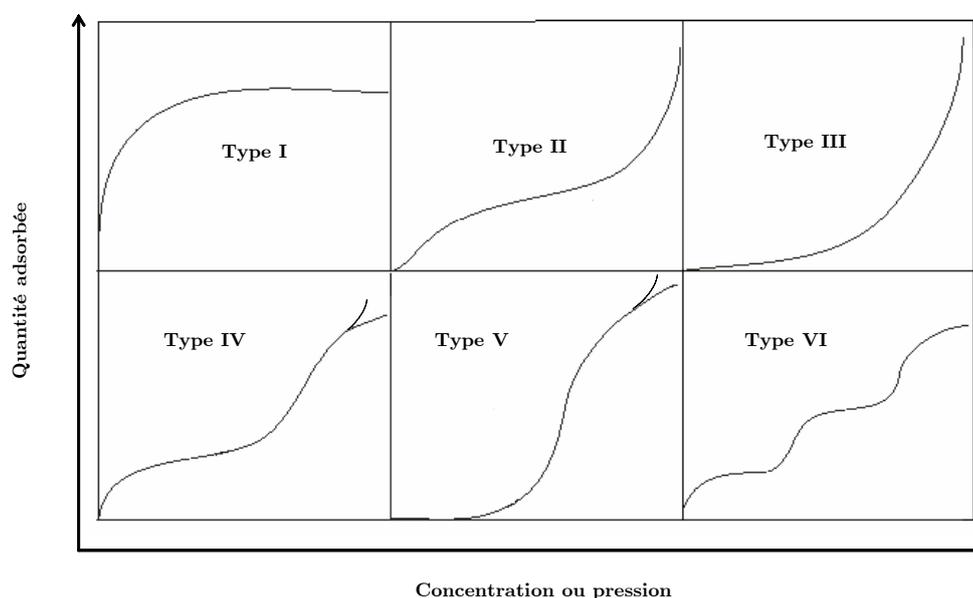


Figure 1.14: Différents types d'adsorption selon IUPAC[6,14]

- Les isothermes de type I (figure 1.14) sont typiques d'une adsorption en monocouche. Ce type d'isotherme est à concavité négative[8,15], elle représente une adsorption monomoléculaire et elle est rencontrée dans le cas des adsorbants microporeux. L'augmentation de la quantité adsorbée pour des faibles pressions est assez rapide correspondant au remplissage de micropores jusqu'à la saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme caractérise une adsorption monocouche d'après Brunauer, mais des études récentes ont montré qu'une adsorption multicouche peut avoir la même forme[13]. L'adsorption d'éthane sur du charbon actif ajax donne lieu à une isotherme de type I[15,18].
- Les isothermes de type II, correspondent en général à une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes[5]. L'adsorption peut s'étendre d'une monocouche à

une multicouche et par suite à une condensation capillaire lorsque la pression d'équilibre égale la pression de vapeur saturante. L'isotherme présente une saturation partielle qui s'explique par l'occupation de tous les pores du substrat et l'adsorption devient infinie lorsque la première couche est formée. Un tel type d'isotherme d'adsorption peut être rencontré dans le cas de l'adsorption de l'azote sur un gel de silice[14].

- Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène[5].
- Les isothermes de type IV présentent une concavité négative. L'adsorption peut se faire sur deux couches, l'isotherme d'adsorption présente une saturation partielle lorsque tous les sites récepteurs sont occupés. Ce type d'isotherme reflète une adsorption forte mais limitée[5]. Nous pouvons citer comme exemple l'adsorption du chlorure d'éthyle sur du graphite noir[14,15,18]. L'adsorption peut s'étendre d'une adsorption bicouche à une adsorption multicouche comme indiqué dans la figure 1.14.
- Les isothermes de type V présentent une concavité positive et reflètent une forte interaction entre les adsorbats au cours de l'adsorption. Ce type d'isotherme est observé dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur du charbon oxygéné à 1000°C [15]. Ce type d'isotherme peut présenter un palier de saturation indiquant une adsorption finie comme on peut avoir une adsorption multicouche donnant lieu à une condensation du gaz pour les fortes pressions (figure 1.14).
- Les isothermes de type VI sont rares et présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

1.5.2 Isothermes d'adsorption d'un liquide

Pour un système liquide, au cours de l'adsorption il y a toujours une compétition entre le soluté et le solvant[8]. Néanmoins l'étude des isothermes d'adsorption se fait en exploitant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre en considérant que l'activité du solvant est constante c'est à dire la présence du solvant est ignorée[14]. L'adsorption en phase liquide inclut une variété d'adsorbat tels que les composés organiques, les composés inorganique, les protéines et les polymères[14].

Selon Giles et al. (1960,1962) les isothermes en phase liquide sont classées en quatre catégories : S (Sigmoidal-shaped), L (Langmuir), H (High affinity) et C (constant

partition)[20,21]. Leur classification est basée sur le comportement de ces courbes à l'origine et qui ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation des molécules sur le support solide[20,21]. Chaque type d'isotherme correspond à des conditions expérimentales d'adsorption particulières.

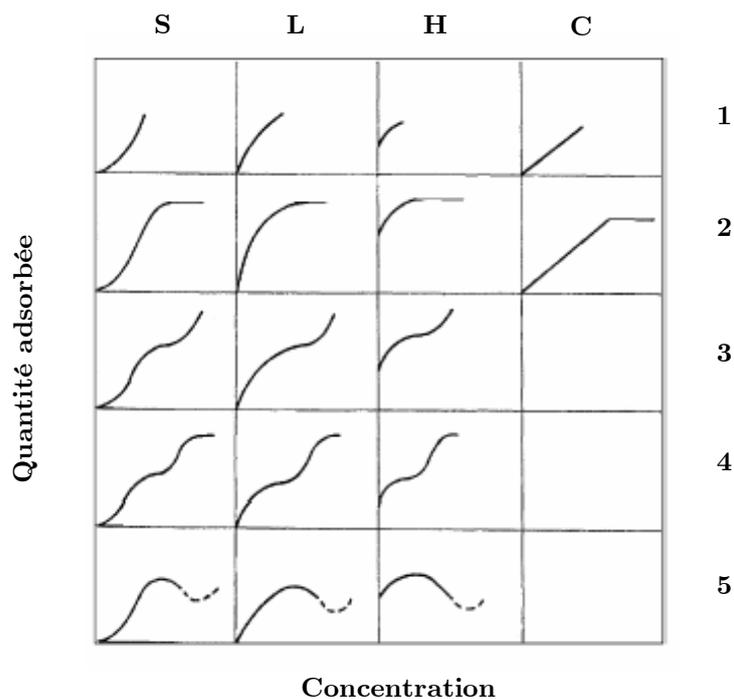


Figure 1.15: Isothermes d'adsorption physique d'un liquide[20,21]

- Les isothermes de type S sont généralement obtenues lorsque le solvant est fortement adsorbé, et lorsqu'il y a une forte interaction à l'intérieur de la couche adsorbante. On considère par ailleurs que le type S traduit une forte compétition entre les molécules du solvant et la molécule étudiée pour les sites d'adsorption. L'adsorption devient plus aisée au fur et à mesure que la concentration en solution augmente et la saturation est atteinte lorsque tous les sites récepteurs de l'adsorbant sont occupés formant une seule couche d'adsorbat. On peut noter que des travaux récents[15] montre que ce type d'isotherme possédant une concavité positive indique que l'adsorption se fait avec un nombre de molécules par site supérieur à 1; les molécules s'adsorbent perpendiculairement à la surface adsorbante[15]. On peut citer comme exemple d'isotherme de type S l'adsorption du phénol sur l'alumine[16].
- Les isothermes de type L appelées aussi "type Langmuir", sont observées pour de nombreuses molécules. Ce type d'isothermes correspond à une diminution

de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration en solution augmente. La forme de type L indique une plus grande affinité pour les surfaces adsorbantes de la molécule que pour les molécules du solvant. Le nombre des molécules adsorbées est fini et on aura une saturation lorsque tous les sites sont occupés, l'adsorption est alors monocouche[1,16,22,23].

- Les isothermes de type H sont un cas particulier des isothermes de type L. Ce type d'isotherme ne commence pas à zéro mais à une valeur positive. Elles sont observées quand la surface adsorbante possède une grande affinité pour la molécule adsorbée et quand une saturation des sites d'adsorption est observée pour les faibles concentrations en solution[1,16]. Souvent le soluté est adsorbé sous la forme de micelles par exemple dans le cas de l'adsorption de phénol sur du charbon actif[1].
- Les isothermes de type C sont rencontrées dans le cas des solide microporeux. Ce type d'isothermes présentent un profile linéaire à faibles concentrations indiquant une proportionnalité de répartition de la molécule entre les phases solide et liquide. Les isothermes de type C concernent des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores et elles sont généralement observées dans le cas de l'adsorption des composés organiques hydrophobes sur des matières organiques[1,22].

Comme on peut l'observer dans la figure 1.15 la classification des isothermes d'adsorption en phase liquide présente cinq sous-groupes: Le premier sous-groupe inclut les isothermes pour lesquelles la saturation ne peut pas être atteinte pour des raisons expérimentales[1,23,24]. Le sous-groupe 2 regroupe les isothermes présentant un palier de saturation. Ce palier est assimilable à une adsorption monocouche complète du soluté. Pour les sous-groupes 3 et 4, on peut considérer qu'il y a formation de plus d'une monocouche. Certains auteurs[25,26] expliquent la forme des isothermes L_3 ou L_4 comme un phénomène d'agrégation ou héli-micellisation à l'interface solide/liquide. Les isothermes du sous-groupe 5 ont été rencontrées pour des solutions de détergent ou de colorant. Il apparaît une concentration pour laquelle l'interaction soluté-solide diminue, le soluté est ainsi désorbé. On peut expliquer ceci par la formation de micelles dans la phase liquide à partir d'une concentration au-delà de laquelle le soluté commence à se désorber[1].

L'allure des différentes isothermes d'adsorption montre une similarité entre les isothermes d'adsorption d'un gaz et celles d'un liquide. Cette similarité est basée sur les comportements de ces courbes aux faibles et fortes concentrations. Le type I (figure 1.14) est caractérisé par un plateau de saturation et une forme convexe pour les faibles

concentrations. C'est donc équivalent aux isothermes L_2 et H_2 de la classification de Giles et al[23]. Le type II montre un point d'inflexion pour lequel la forme change de convexe en concave semblable aux isothermes L_3 et H_3 . L'isotherme de type III est concave son équivalent est l'isotherme S_1 . Le type IV présente deux plateaux de saturation ce qui est équivalent à l'isotherme L_4 et H_4 . L'isotherme de type V est concave pour les concentrations relativement faibles et lorsque l'isotherme présente un palier de saturation elle sera identique à l'isotherme S_2 . L'isotherme du type VI appartient à la classe de L et H avec des plateaux de saturation multiples.

1.5.3 Interprétation théorique des isothermes d'adsorption

A la différence des isothermes d'adsorption d'un gaz, d'une façon générale pour une adsorption en phase liquide plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu, des interactions de types: substrat-solvant, solvant-soluté, substrat-soluté, solvant-solvant, par conséquent la situation est plus difficile et donc une description théorique complète est très complexe. Giles et al.[20,21] ont effectué un traitement théorique des différentes isothermes en admettant que l'adsorption suit une loi de même type que celle de Langmuir mais en tenant compte des interactions entre les molécules adsorbées. Cette étude théorique est basée sur les comportements de différents courbes à l'origine qui peuvent être concaves si $\frac{d^2q}{dc^2}$ est négatif ou convexes si $\frac{d^2q}{dc^2}$ est positif. Au cours de l'étude effectuée des approximations raisonnables sont employées pour simplifier le traitement afin d'obtenir des modèles ayant une expression simple. Cette étude n'est pas tout à fait rigoureuse, mais son intérêt réside dans son expression compatible avec la preuve expérimentale[21].

Giles et al[20] ont constaté au cours du développement théorique des modèles d'adsorption que certaines isothermes peuvent être expliquées par la présence des interactions entre les molécules d'adsorbat qui peuvent se produire dans des conditions assez particulières. Pour résumer ces interactions deux cas de figures peuvent se produire et qui sont schématisées dans les figures 1.16 et 1.17.

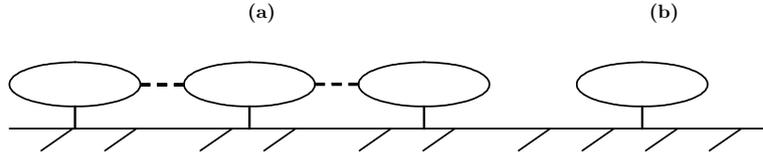


Figure 1.16: Adsorption avec interaction faible de la molécule adsorbée avec les molécules voisines; L'interaction entre les molécules est très faible devant l'interaction adsorbat-adsorbant, la molécule adsorbée sera plus stable dans le cas (b) que dans le cas (a)[20].

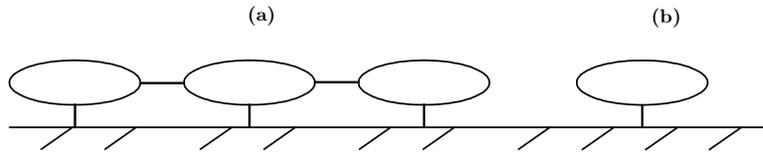


Figure 1.17: Adsorption avec interaction forte de la molécule adsorbée avec les molécules voisines; L'interaction entre les molécules est forte relativement à l'interaction adsorbat-adsorbant, la molécule adsorbée sera plus stable dans le cas (a) que dans le cas (b)[20].

Si nous considérons qu'un adsorbat A interagit avec la surface d'adsorption on peut envisager les situations montrées dans la figure 1.16, où une molécule d'adsorbat est piégée sur la surface et son interaction avec les molécules voisines est négligeable. Dans ce cas l'énergie d'adsorption est indépendante de la présence des molécules voisines et par conséquent la molécule a une tendance à l'adsorption indépendamment des molécules voisines (figure 1.16b). Dans le cas où l'interaction de la molécule avec ses voisins est relativement importante par rapport à l'interaction adsorbat-adsorbant (cas de la figure 1.17), la molécule a tendance à une adsorption avec au minimum deux molécules voisines (figure 1.17a). Ainsi l'énergie d'adsorption sera influencée par la présence des molécules voisines à la surface d'adsorption. Dans ce cas l'énergie d'adsorption E_A varie en fonction de la concentration (c_A) de la molécule d'adsorbat (A) en solution avec une puissance $p > 0$ et on peut écrire[20]:

$$E_A = \Delta E_A \times c_A^p + E_A^0 \quad (1.54)$$

où ΔE_A est l'écart de l'énergie d'adsorption dû à la présence des molécules voisines, p est la puissance avec laquelle l'énergie varie en fonction de la concentration et E_A^0

est une constante qui donne la valeur de l'énergie d'interaction de la molécule avec le support.

Si l'on suppose maintenant la présence de plusieurs facteurs influençant l'énergie d'adsorption tel qu'un solvant B et que le système général comporte, en plus de A et B , un soluté C qui peut être un corps dissous additionnel ou des impuretés. Chacune des espèces A , B et C a une énergie d'adsorption E_A , E_B et E_C . Comme B est le solvant, la concentration de B par définition reste constante dans toute la gamme des expériences qui donnent le tracé de l'isotherme et nous supposons également pour la simplicité que la concentration de C est constante.

Ainsi l'énergie d'adsorption E , l'énergie acquise par les molécules A après être libérées de la solution pour s'adsorber à la surface, sera influencée par la présence de B et C . Cette énergie peut s'écrire[20]:

$$E = E_A - E_B - E_C = \Delta E_A \times c_A^p + E_A^0 - E_B - E_C \quad (1.55)$$

En introduisant l'énergie E_A dans l'expression du modèle de Langmuir donné par la relation (1.30) on obtient la variation de la quantité adsorbée q en fonction de la concentration c qui s'écrit:

$$q = \frac{K q_m c \exp \left[\frac{1}{RT} (\Delta E_A \times c_A^p + E_A^0 - E_B - E_C) \right]}{1 + K c \exp \left[\frac{1}{RT} (\Delta E_A \times c_A^p + E_A^0 - E_B - E_C) \right]} \quad (1.56)$$

En posant $\mu = E_B + E_C - E_A^0$ et $\alpha = (K/q_m) e^{-(\mu/RT)}$, la relation (1.56) devient:

$$q = \frac{q_m \alpha \exp \left[\frac{\Delta E_A \times c_A^p}{RT} \right] c_A}{1 + \alpha c_A \exp \left[\frac{\Delta E_A \times c_A^p}{RT} \right]} \quad (1.57)$$

Les isothermes de type L possèdent une concavité négative donc pour obtenir une isotherme de type L il faut que la dérivée seconde de la relation (1.57) par rapport à la concentration c_A soit négative et pour de faibles concentrations nous pouvons écrire l'inégalité suivante[20]:

$$2\alpha > p(p+1) \frac{\Delta E_A c_A^{p-1}}{RT} \quad (1.58)$$

ou aussi

$$\frac{K}{q_m} e^{(E_A^0 - E_B - E_C)/RT} > p(p+1) \frac{\Delta E_A c_A^{p-1}}{2RT} \quad (1.59)$$

Pour obtenir une isotherme de type S il faut que cette inégalité soit inversé. Nous remarquons qu'un déplacement du type L vers le type S ou le contraire nécessite une augmentation de la quantité ΔE_A ou l'augmentation de E_B ou E_C .

Si nous considérons maintenant le cas particulier de cette inégalité ou l'énergie E_A est indépendante de la concentration nous obtenons l'inégalité suivante[20]:

$$\frac{K}{q_m} e^{(E_A^0 - E_B - E_C)/RT} > 0 \quad (1.60)$$

Cette relation est toujours vérifiée et par conséquent il s'agit d'une isotherme L lorsque l'énergie d'adsorption ne dépend pas de la concentration du soluté A .

Pour résumer on peut dire que si l'interaction de la molécule adsorbée avec ses voisines est relativement grande on peut aboutir à une isotherme soit de type S soit de type L suivant la valeur de l'énergie d'adsorption du soluté comparée à celle du solvant alors que si cette interaction est négligeable on aboutit uniquement à une isotherme de type L.

Les isothermes de type H sont remarquées dans le cas où l'affinité de l'adsorbant envers l'adsorbat est forte et donc $E_A \gg (E_B + E_C)$. Le terme $\frac{dq}{dc_A}$ prend une très grande valeur. Ce type d'isotherme est peut être rencontré dans le cas de l'adsorption des entités ioniques sous forme de micelles s'adsorbant sur une surface chargée[21]. L'isotherme présente un long palier de saturation qui indique la difficulté de la formation d'une seconde couche d'adsorbat à cause des forces répulsives existant entre les micelles adsorbées et les molécules non adsorbées[21].

À la différence des isothermes de type S ou L, l'isotherme C présente une variation linéaire de la quantité adsorbée en fonction de la concentration. Si nous considérons la tangente à la courbe en un point quelconque donné par $\frac{dq}{dc_A}$, elle représente l'incrément de la quantité adsorbée par variation de la concentration. Ce paramètre traduit le degré de facilité de l'adsorption pour une concentration à l'équilibre. Pour l'isotherme de type L, il y a diminution de la pente de la courbe indiquant une diminution des sites accessibles aux molécules dissoutes au fur et à mesure que la concentration augmente. Alors que pour l'isotherme de type S au début la pente augmente avec la concentration, les sites capables de retenir une molécule adsorbat augmente par la suite l'adsorption devient difficile et la pente diminue pour devenir zéro lorsque la saturation est atteinte.

Une isotherme linéaire indique une pente constante donc le nombre de sites reste constant dans toute la gamme de concentrations jusqu'à la saturation. Cela signifie que la surface disponible pour l'adsorption augmente proportionnellement avec la quantité adsorbée q .

Plusieurs auteurs ont relié ce type d'isotherme à l'adsorption d'un corps dissous dans un mélange du solvant non miscible P et Q[27] avec Q considéré comme substrat il présente un nombre infini de sites disponibles pour le corps dissous. Mais ce type d'isotherme linéaire a été rencontré aussi dans le cas d'adsorption dans un unique solvant. On peut citer à titre d'exemple l'adsorption des colorants non ioniques qui

sont fortement polaires dissout dans l'eau, sur du téréphthalate de polyéthylène qui présente une très faible affinité pour l'eau[21].

La partie linéaire de l'isotherme de type C dans le cas d'un seul solvant a intéressé plusieurs auteurs[20,21,27] qui ont essayé d'expliquer cette allure afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption. Une interprétation proposée par Giles et Smith[20] relie ce comportement essentiellement à deux phénomènes possibles; le premier est associé à la surface d'adsorption qui présente une expansion au cours de l'adsorption. La dilatation de la surface permet une accessibilité continue aux molécules d'adsorbat. La saturation est obtenue brusquement lorsque toute la surface est occupée. Le deuxième phénomène est associé aux molécules adsorbées qui constituent elles même des sites vacants pour les molécules en phase liquide[20,21].

Considérons la première hypothèse où la surface d'adsorption subit une expansion au cours de l'adsorption. Par conséquent les sites récepteurs subissent une dilatation selon la relation suivante[20]:

$$q_m = q_0(1 + \lambda c_A) \quad (1.61)$$

où q_0 est une constante donnant la surface avant adsorption et λ est un coefficient exprimant l'expansion de la surface au moment de l'adsorption, l'équation générale donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration s'écrit[20]:

$$q = \frac{bq_m c_A}{1 + bc_A} = s c_A \quad (1.62)$$

Avec s une constante qui représente la pente de la partie linéaire. Ainsi le coefficient b s'écrit[20]:

$$b = \frac{s}{(q_0 + q_0 \lambda c_A - s c_A)} \quad (1.63)$$

Cette équation est valable pour des concentrations inférieures à une concentration c^* avec[20]:

$$c^* = \frac{q_0}{(s - q_0 \lambda)}$$

La concentration c_A doit être inférieur à c^* sinon pour des valeurs de c_A plus grand le signe de b passe du positif à négatif ce qui est impossible car b est toujours positif. Dans le cas ou $c_A = c^*$, b devient infini et donc l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase dissoute reste inchangé c-à-d le taux d'échappement des molécules adsorbées de la surface est nul. Lorsque c^* est atteinte la valeur de q reste constante indiquant la non formation de surface accessible pour l'adsorption et la quantité adsorbée reste constante, par la suite la courbe d'isotherme subit un changement brusque et devient horizontale.

La deuxième proposition pour expliquer la linéarité des isothermes de type C suppose que le taux d'adsorption est indépendant de la surface accessible. En effet, la

molécule adsorbée à la surface constitue un site vacant pour les molécules dans la phase libre. Cependant le taux de désorption reste proportionnel à la surface couverte de molécules adsorbées.

Le taux d'adsorption= $k'c_A$

Le taux de désorption= $k''q$

Avec k' et k'' deux constantes. L'équilibre entre la phase adsorbée et la phase dissoute se traduit par $k'c_A = k''q$. Donc le rapport q/c_A reste constant pour différentes concentrations et l'isotherme possède une pente constante. L'expansion de la surface d'adsorption ne peut pas continuer indéfiniment, la situation peut être envisagée où la formation d'une expansion primaire mène à une expansion secondaire et même tertiaire se produisant avec une vitesse plus lente ou peut être à une vitesse plus rapide. Un changement de la pente va se produire indiquant la saturation totale du système formé.

Dans le sous-groupe 5 un maximum de la quantité adsorbée en fonction de la concentration se produit. Ce type d'isotherme est rencontré pour les détergents et pour certains colorants probablement en raison de la présence de trace d'impureté fortement tensioactive. Le maximum apparaît en augmentant la concentration, à ce point les interactions soluté-soluté de type van der Waals seront plus grandes que les interactions adsorbant-adsorbat de telle sorte que les molécules se désorbent et s'incorporent dans la phase libre sous forme de micelles qui contiennent des impuretés fortement tensioactives, à ce point un nouveau équilibre est atteint. Cette situation est envisagée par une dépendance de l'énergie en fonction de la concentration et la relation (1.54) devient[20]:

$$E_A = E_A^0 + \Delta E_A c_A - \phi \Delta E_A c_A^q \quad (1.64)$$

Avec ϕ et q sont des constantes. Lorsque le maximum est atteint le nombre d'agrégation augmente rapidement avec la concentration et dans cette expression le terme négatif devient important et dominant donc la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration devient négative. La quantité adsorbée diminue en conséquence.

1.6 Description Statistique de l'adsorption

La plupart des modèles présentés jusqu'à maintenant contiennent des paramètres qui sont purement empiriques et n'ont pas en général un lien explicite avec les paramètres physico-chimiques intervenant dans le processus d'adsorption. Il est donc utile de chercher d'autres méthodes de modélisation des isothermes d'adsorption afin de surmonter les difficultés rencontrées avec les modèles cités et de donner une signification

physique aux différents paramètres intervenant dans les modèles. Pour cela nous allons essayer de décrire le phénomène d'adsorption par la physique statistique et d'établir les expressions de quelques modèles statistiques pour faciliter la compréhension du processus d'adsorption au niveau moléculaire. L'application de la physique statistique comme nous allons voir est un moyen puissant avec lequel nous pouvons caractériser le système considéré en déterminant les différents paramètres physico-chimiques qui interviennent dans le processus physique d'adsorption. L'avantage d'un modèle de physique statistique est qu'il contient dans son expression des paramètres significatifs du point de vue physique à l'inverse des modèles empiriques dont les paramètres n'ont pas en général une signification physique.

1.6.1 Ensembles statistiques

De manière générale un système est caractérisé par un ensemble de grandeurs telles que la température, la pression, le nombre de particules,...lorsque ce système est constitué d'un très grand nombre de particules on parle d'un système situé dans un certain état macroscopique. Suivant une formulation proposée par Gibbs on peut étudier un système en se référant non pas à un système unique, mais à une collection d'un nombre extrêmement grand de systèmes identiques. Cette collection de systèmes, dans des états microscopiques différents donnant le même état macroscopique, constitue un ensemble statistique, appelé également ensemble de Gibbs. Suivant Gibbs il existe principalement trois ensembles statistiques[3]:

- Ensemble microcanonique: Cette situation est envisagée par un système isolé ainsi son énergie interne U est théoriquement bien déterminée et le nombre de particules est constant. En fait, un système n'est jamais parfaitement isolé et son énergie est déterminée avec une incertitude δU .
- Ensemble canonique: Si le système, au lieu d'être isolé, est en contact avec un thermostat dont la température est T , on peut considérer que sa température est bien déterminée mais que son énergie fluctue autour d'une valeur moyenne U du fait de l'échange constant entre le système et le thermostat. Ce système est fermé et n'échange pas de particules avec l'extérieur, ainsi les différents paramètres décrivant ce système tels que la température, le nombre de particules et le volume sont constants.
- Ensemble grand-canonique: Il s'agit d'un système en équilibre avec un réservoir de particules et un thermostat de chaleur. Le nombre de particules et l'énergie interne du système sont variables. Le potentiel chimique et la température sont fixés.

Pour caractériser le phénomène de l'adsorption on peut appliquer le formalisme de l'ensemble grand canonique en supposant que notre système, maintenu à une température T , est constitué par l'ensemble des molécules adsorbées et la phase libre constitue le réservoir de particules.

Nous supposons que notre système est constitué d'un nombre N de molécules d'adsorbat et la surface d'adsorption contient N_M sites récepteurs par unité de surface que nous appelons densité des sites récepteurs. L'adsorption de molécules d'adsorbat (A) sur un site récepteur (S) peut être schématisée par la réaction suivante:



avec n un coefficient stoechiométrique et qui représente le nombre de molécules par site.

1.6.2 Fonction de partition grand canonique

La fonction de partition grand canonique notée Z_{gc} décrit par son expression le système constitué par l'ensemble adsorbat-adsorbant. Elle dépend des paramètres imposés au système tels que la température T et le potentiel chimique μ qui gouverne l'échange de particules. Elle contient donc dans son expression les caractéristiques du site récepteur et de la molécule adsorbée. La fonction de partition grand canonique s'écrit[15]:

$$Z_{gc} = \sum_{N_i} e^{-\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_i - \mu)N_i} \quad (1.66)$$

avec ε_i est l'énergie du site récepteur, μ son potentiel chimique, T est la température, k_B est la constante de Boltzmann ($= 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$) et N_i est le nombre d'occupation dans l'état ε_i .

1.6.3 Nombre de molécules adsorbées

Le nombre moyen d'occupation est par définition[18]:

$$N_o = \sum N_{pi} P_i \quad (1.67)$$

où N_{pi} est le nombre de particules dans l'état i et P_i est la probabilité de présence dans le même état tel que $P_i = \frac{1}{Z_{gc}} e^{-(\varepsilon_i - \mu)N_i/k_B T}$ [18]. Ainsi le nombre moyen d'occupation s'écrit:

$$N_o = k_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \quad (1.68)$$

En tenant compte de la relation (1.65) le nombre de molécules adsorbées est alors:

$$N_a = nN_o \quad (1.69)$$

1.6.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous nous intéressons aux différents types d'isothermes d'adsorption que nous pouvons rencontrer expérimentalement. Un développement théorique des expressions analytiques des isothermes d'adsorption en utilisant une approche de physique statistique a été établi par Khalifaoui et al[15]. Le traitement des modèles en se basant sur le formalisme de l'ensemble grand canonique de la physique statistique permet de développer des expressions correspondant à chaque type d'isotherme d'adsorption.

Pour traiter des problèmes d'adsorption en utilisant la méthode de physique statistique, quelques hypothèses simplificatrices ont été adoptées. Ces hypothèses concernent les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-solvant, l'utilisation de l'ensemble grand canonique avec une interprétation canonique, la négligence des degrés de liberté outre la translation.

Pour décrire les isothermes d'adsorption à l'aide d'un modèle statistique, il faut à chaque fois écrire la fonction de partition grand canonique correspondant à l'isotherme choisie. Nous attribuons dans ce qui suit à chaque isotherme un modèle analytique de physique statistique. Les développements de ces modèles seront explicités en détail ultérieurement.

Nous allons nous intéresser à la classification des isothermes d'adsorption des gaz tout en gardant l'idée que ces isothermes peuvent être rencontrées en phase liquide.

- Les isothermes de type I présentent une concavité négative ce qui donne un nombre de molécules par site $n < 1$ [15] et un palier de saturation indiquant une adsorption monocouche. Nous supposons que l'état d'occupation d'un site récepteur peut prendre la valeur 0 si le site est vide et la valeur 1 si le site est occupé. Dans ce cas la fonction de partition grand canonique d'un site récepteur s'écrit[3,15,28]

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (1.70)$$

où $(-\varepsilon)$ est le niveau d'énergie d'adsorption du site récepteur, μ est le potentiel chimique à l'état adsorbé et $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

La fonction de partition totale des N_M sites récepteurs s'écrit:

$$Z_{gc} = (z_{gc})^{N_M}$$

Le nombre moyen d'occupation donné par la relation (1.68) s'écrit:

$$N_o = k_B T N_M \frac{\partial \ln z_{gc}}{\partial \mu} = \frac{N_M}{1 + e^{-\beta(\varepsilon+\mu)}} \quad (1.71)$$

Au cours de l'adsorption il y a égalité des énergies et des potentiels chimiques entre l'état libre et l'état adsorbé. Ainsi le nombre de molécules adsorbées se met sous la forme suivante[15]:

$$N_a = nN_o = \frac{nN_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)^n} \quad (1.72)$$

avec $c_{1/2} = z_g e^{-\beta\varepsilon_m}$ est la concentration à demi-saturation où z_g est la fonction de partition de translation et ε_m est l'énergie d'adsorption d'une molécule. Le coefficient $c_{1/2}$ peut s'écrire aussi en fonction de l'énergie d'adsorption molaire tel que[15,18,28]:

$$c_{1/2} = \beta P_{vs} e^{-\Delta E^a/RT} \quad (1.73)$$

où P_{vs} est la pression de vapeur saturante, pression au-dessus de laquelle le gaz se liquéfie, R la constante des gaz parfaits, T est la température et ΔE^a est l'énergie d'adsorption molaire de l'état liquide.

Le paramètre n représente le nombre de molécules par site qui doit être inférieure à 1 pour avoir une isotherme de type I. Ceci veut dire qu'un site récepteur est occupé par une partie de la molécule ou autrement dit une molécule est ancrée sur plus qu'un site récepteur. On peut définir $n' = 1/n$ appelé nombre d'ancrage[15,18] qui représente le nombre de sites qu'occupe une molécule. Dans ce cas la réaction donnée par la relation (1.65) peut être écrite autrement:



Pour $n < 1$ la molécule s'adsorbe parallèlement à la surface d'asorption alors que pour $n > 1$ la molécule s'adsorbe perpendiculairement[15,17,30]

- Les isothermes de type II présentent une concavité négative et pour des concentrations assez grandes la quantité adsorbée ne présente pas une saturation par la suite il y'a une condensation du gaz ce qui donne la formation de plusieurs couches d'adsorbat. Pour écrire la fonction de partition grand canonique nous supposons que les molécules de la première couche s'adsorbent avec une énergie $(-\varepsilon_1)$ et les autres molécules s'adsorbent avec une énergie $(-\varepsilon_2)$ tels que $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > 0$ [15,18]. Nous prenons le nombre d'occupation N_i variant de 0 à l'infini suite à une adsorption multicouche. Ainsi la fonction de partition pour N_M sites récepteurs s'écrit:

$$Z_{gc} = \left(\sum_{N_i=0}^{\infty} e^{-\beta(-\varepsilon_{N_i} - N_i\mu)} \right)^{N_M} \quad (1.75)$$

où ε_{N_i} est l'énergie de N_i molécules avec $\varepsilon_{N_i} = \varepsilon_1 + (N_i - 1)\varepsilon_2$.

En suivant le même traitement que pour l'isotherme I, le nombre de molécules adsorbées s'écrit[15]:

$$N_a = \frac{nN_M}{\left[\left(\frac{c_1}{c}\right)^n - \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n + 1\right] \left[1 - \left(\frac{c}{c_2}\right)^n\right]} \quad (1.76)$$

Dans cette expression c_1 et c_2 sont deux coefficients énergétiques tel que $c_1 = z_g e^{-\beta\varepsilon_{1m}}$ et $c_2 = z_g e^{-\beta\varepsilon_{2m}}$ où ε_{1m} et ε_{2m} sont respectivement les énergies d'adsorption d'une molécule d'adsorbat dans la première couche et les couches suivantes avec z_g est la fonction de partition de translation des molécules d'adsorbat avant l'adsorption.

- Les isothermes de type III présente une concavité positive et la quantité adsorbée augmente sans atteindre la saturation. Nous supposons que les molécules sont adsorbées avec la même énergie ($-\varepsilon$) et qu'un site récepteur peut être occupé par un nombre infini de molécules. Donc le nombre d'occupation N_i peut varier de 0 à l'infini et par la suite la fonction de partition d'un site récepteur s'écrit[15]:

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} \quad (1.77)$$

et pour N_M sites:

$$Z_{gc} = (z_{gc})^{N_M} \quad (1.78)$$

La quantité adsorbée s'écrit alors[15]:

$$N_a = \frac{nN_M}{\left(\frac{c_0}{c}\right)^n - 1} \quad (1.79)$$

avec $c_0 = z_g e^{-\beta\varepsilon_m}$ où ε_m est l'énergie d'adsorption d'une molécule. Bien que c_0 a la même expression que la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ définie pour l'isotherme de type I elle est tout à fait différente parce qu'elle représente la concentration du gaz pour laquelle l'adsorption du gaz devient infinie.

- Les isothermes de type IV présentent un palier de saturation indiquant une adsorption finie. Pour écrire la fonction de partition grand canonique il a été démontré pour ce type d'isotherme que le nombre de molécules par site est fini[15]. Les molécules s'adsorbent avec la même énergie ($-\varepsilon$) et nous supposons pour simplifier qu'un site récepteur peut être vide, occupé par une molécule ou deux molécules. La fonction de partition grand canonique s'écrit alors[15,18]:

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0}^2 e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} + e^{2\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (1.80)$$

Après dérivation, la quantité adsorbée s'écrit[15]:

$$N_a = nN_M \frac{\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}} \quad (1.81)$$

où n est le nombre de molécules par site et $c_{1/2}$ la concentration à demi-saturation.

- Les isothermes d'adsorption de type V présentent une concavité positive. Une similarité est observée avec les isothermes de type II sauf que le comportement pour les faibles concentrations exige une valeur du nombre de molécules par site n supérieure à 1. Ainsi l'expression du modèle donné par la relation (1.76) reste valable pour l'ajustement de l'isotherme de type V avec $n > 1$.

Les différents modèles statistiques peuvent s'appliquer dans le cas d'une adsorption en phase liquide dans le cadre des mêmes hypothèses en introduisant la solubilité (c_s) de l'adsorbat en solution au lieu de la pression de vapeur saturante pour un système gazeux[14,15,18,29]. Si on note par (ΔE^a) l'énergie molaire d'adsorption de l'état dissout, la concentration à demi-saturation s'écrit[15,18,29]:

$$c_{1/2} = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (1.82)$$

Il a été montré par Khalfaoui et al[15] que les différents modèles statistiques proposés pour chaque type d'isotherme sont en bonne corrélation avec les isothermes expérimentales pour des systèmes gazeux et liquides. Il a été aussi mis en évidence, en ajustant par simulation numérique des isothermes d'adsorption des colorants sur du coton modifié[17,31], l'utilité de la physique statistique dans le traitement de l'expression des modèles et l'apport de la méthode sur le plan interprétation des différents paramètres physico-chimiques qui gouvernent le processus d'adsorption.

1.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un rappel sur le phénomène d'adsorption en présentant ses caractéristiques et la classification des courbes d'adsorption utilisées pour un liquide. Nous avons donné aussi quelques théories proposées par différents auteurs et les hypothèses mises pour l'établissement des expressions de leurs modèles. Nous avons remarqué principalement que la majorité des modèles présentent des inconvénients puisqu'ils n'arrivent pas à interpréter convenablement les isothermes d'adsorption et les paramètres intervenant dans les expressions des modèles sont en général empiriques et déduits à partir de l'ajustement des isothermes expérimentales.

Nous avons proposé également une autre méthode plus efficace pour la modélisation des isothermes d'adsorption. Les modèles théoriques proposés, moyennant un traitement de physique statistique, présentent des expressions plus générales et mettent en relief l'apport de la physique statistique pour l'étude du mécanisme d'adsorption. Les modèles proposés sont capables de prévoir la topographie et la géométrie par laquelle les molécules sont adsorbées sur la surface.

Les résultats obtenus par application de la physique statistique à la modélisation de l'adsorption nous a incité à entreprendre l'étude d'un phénomène naturel peu abordé par les physiciens: La gustation au niveau périphérique et particulièrement la gustation des molécules sucrées. Ce phénomène est complexe mais peut être approximativement réduit à un phénomène d'adsorption.

Chapitre 2

La gustation des molécules sucrées

2.1 Introduction

Un grand nombre d'auteurs interprètent le mécanisme de la gustation par un processus d'adsorption[32-38]. Ceci est approuvé par la forme des courbes de réponse gustative qui ont une ressemblance aux isothermes d'adsorption[29,32,39]. La sensation du goût est aperçue lors de l'interaction de la molécule sapide avec des récepteurs contenus dans les cellules gustatives. Cette interaction dépend à la fois de la nature chimique de la molécule et du site récepteur spécifique ce qui donne un aspect chimioréceptif à la gustation.

La gustation est en général un mécanisme multiréactionnel qui peut inclure des étapes physico-chimiques à savoir la diffusion des molécules vers les sites récepteurs gustatifs, biochimiques telles que la libération de neurotransmetteurs, ioniques par transfert transmembranaire d'ions et neurophysiologiques tel que la propagation de l'influx nerveux et décodage neuronal[33,34]. A la différence de la saveur acide ou salée où il y a un échange ionique entre la molécule et la cellule gustative, le phénomène d'adsorption se manifeste dans le cas de la gustation des molécules sucrées. En fait, la perception de la saveur sucrée est contrôlée par un ensemble d'interactions chimiques, physiques et neurophysiologique entre la molécule sucrée et le site récepteur[35]. Le stimulus chimique se lie à la membrane réceptrice ou site chimiorécepteur. Sa transformation en un message nerveux déclenche dans la cellule sensorielle une cascade de réactions chimiques électriques et biochimiques. Les différentes recherches ont montré que le mécanisme chimioréceptif du goût est gouverné par un processus électrochimique. L'interaction entre le stimulus et la membrane réceptrice produit un changement de la perméabilité ionique de cette membrane comparable à celui observé

lors de l'étude des membranes chargées[36,37]. Les produits chimiques responsables des phénomènes bioélectriques ne pénètrent pas dans les cellules gustatives mais ils sont seulement adsorbés de façon à équiper la conformation active des sites récepteurs. La transmission des influx est assurée par des impulsions électriques dans le nerf sensoriel relié aux cellules gustatives. Pour Beidler[38] la perception de la saveur sucrée n'implique ni des liaisons moléculaires fortes, ni un mécanisme de réaction enzymatique. Il a suggéré que la molécule sucrée est simplement adsorbée sur le site récepteur par l'intermédiaire des liaisons hydrogène réversibles avec les protéines de la membrane cellulaire. L'amplitude de la réponse nerveuse est supposée être proportionnelle au nombre des sites occupés à l'état d'équilibre.

En particulier la saveur sucrée est liée à la stimulation par des molécules organiques d'origine naturelle telles que les glucides dont on peut citer quelques molécules : le saccharose, le fructose et le glucose, des édulcorants de synthèse tels que la saccharine, l'aspartame et l'acésulfame-K. On notera aussi que certaines substances inorganiques possèdent une saveur sucrée comme les sels de plomb et de béryllium.

Des études macroscopiques et microscopiques ont été établies dont le but est de trouver des propriétés caractérisant les molécules déclenchant la saveur sucrée. Notre contribution à l'étude du mécanisme de la gustation vise à fournir des éléments de compréhension de l'interaction stimulus-site récepteur au niveau périphérique. Mais avant d'aborder notre étude nous proposons une généralité sur la gustation des molécules sucrées ainsi que les différentes approches associées à ce phénomène.

2.2 Chimioréception de la saveur sucrée

L'adsorption du stimulus chimique sur la membrane réceptrice ou site chimiorécepteur déclenche le processus d'excitation des cellules gustatives. Le site récepteur de la saveur sucrée est supposé de nature protéique[33,34]. D'ailleurs, le site récepteur de molécule sucrée est le seul pour lequel il existe actuellement une hypothèse de structure comparée aux autres saveurs. Le contact entre le stimulus et les protéines se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogène réversibles. Le stimulus comporte une fraction hydrophile et une fraction hydrophobe pouvant se lier avec une partie complémentaire des protéines qui possèdent des groupements polaires[35].

2.2.1 Mécanisme de transduction

Le mécanisme de transduction semble complexe et certaines étapes sont jusqu'à maintenant inconnues[33,34]. La première étape du mécanisme de transduction est l'adsorption du stimulus sur le chimiorécepteur à l'apex de la cellule sensorielle. La

membrane de la cellule gustative est initialement chargée négativement sur sa face interne et positivement sur sa face externe, le contact avec la molécule adsorbée modifie les caractéristiques physiques de la membrane de la cellule gustative. La résistance membranaire est abaissée et la perméabilité ionique de la membrane change. Il se produit une réorientation de la membrane, les cellules réceptrices sont dépolarisées et il se crée un passage des ions Ca^{++} par un canal spécifique de calcium dans la cellule et une sortie des ions K^+ [33,34]. La dépolarisation ainsi créée se propage vers la région synaptique de la cellule. Les vésicules synaptiques migrent vers les terminaisons nerveuses et un neurotransmetteur est libéré [35]. La dilution progressive de la substance par la salive supprime peu à peu le stimulus gustatif, ce qui entraîne de nouveau la polarisation de la cellule par libération des ions K^+ par le canal de potassium. On peut noter que l'adsorption des édulcorants de synthèse sur les sites récepteurs déclenche en plus un second message et une libération de Ca^{++} intracellulaire [33,34] comme ci-indiqué dans la figure 2.1.

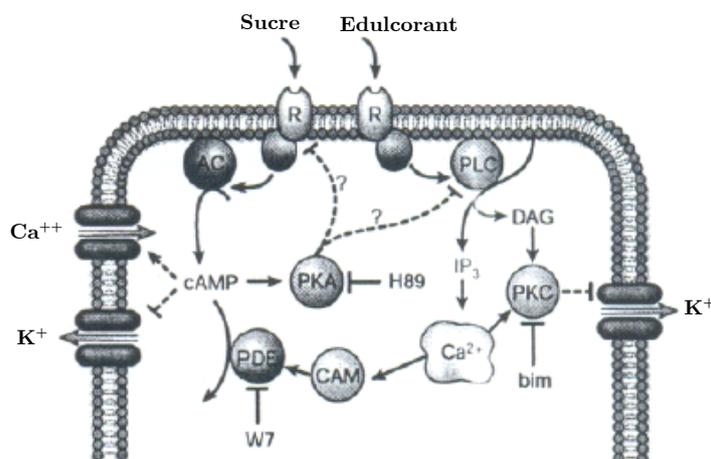


Figure 2.1: Mécanisme de transduction de la saveur sucrée [34]

2.2.2 Codage du goût sucré

Dès que le stimulus se lie au site récepteur un signal neurophysiologique est émis par la cellule. La transmission du signal est assurée par un ensemble de fibres nerveuses spécifiques jusqu'à la zone de décodage dans la région corticale du goût. Il a été montré qu'une cellule gustative est sensible à plusieurs catégories de stimulus ainsi les chimiorécepteurs sont plus ou moins distribués au hasard sur la membrane des cellules sensorielles. Toutefois, certaines fibres sont spécifiques de certains stimuli alors que d'autres ne le sont pas. L'utilisation du message nerveux par le système

central repose essentiellement sur deux théories; la première suggère que pour un stimulus un certain groupe de fibres nerveuses est réquisitionné, qui change lorsque le stimulus varie et le système nerveux central prend à chaque fois une perception différente. La deuxième proposition préconise que certaines fibres sont spécifiques d'un stimulus jusqu'au système nerveux. Cette théorie a été mise en échec par plusieurs chercheurs[40] qui ont effectué des enregistrements sur des fibres et ils ont montré qu'une seule fibre était sensible à plusieurs qualités de stimulus. Cependant il existe des fibres répondant mieux à un stimulus que d'autres. Ce concept est dit "des fibres à meilleure réponse" et lorsque la concentration du stimulus varie l'amplitude de la réponse change[35].

2.3 Théorie de la saveur sucrée

Les premières recherches concernant le goût des molécules sucrées et leur structure datent du début du 20^{ème} siècle. L'idée est basée sur la recherche des parties appelées "sapophores" responsables de la saveur sucrée à partir de la formule moléculaire.

2.3.1 Système AH-B

A partir de la formule moléculaire Shallenberger et Acree[41] proposent comme partie sapophore un système noté AH-B. Le site récepteur porterait un système complémentaire et ainsi il s'établit lors de l'adsorption de la molécule sucrée sur le site récepteur une paire de liaison hydrogène. Les interactions ne sont pas des transferts de proton ni des interactions électrostatiques mais mettent en jeu des dispersions de London, éléments principaux des liaisons hydrogène.

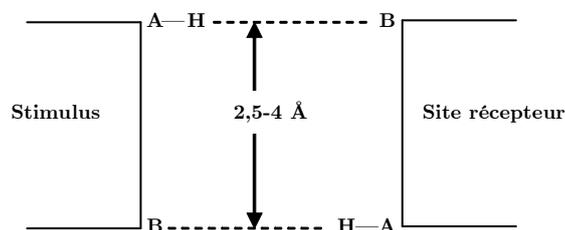


Figure 2.2: Modèle de stimulus sucré système AH-B[41]

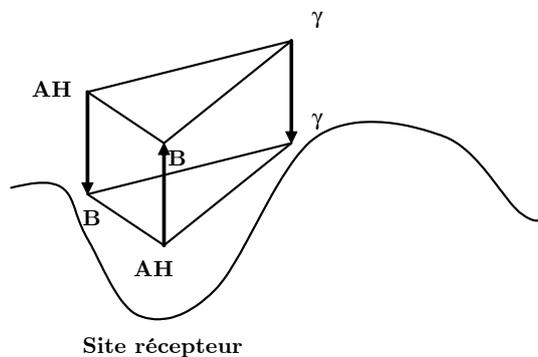
Le système AH-B contient deux atomes électronégatifs A et B qui peuvent être de l'oxygène, azote, carbone, chlore ou un centre insaturé. La partie AH comporte un atome d'hydrogène qui agit en tant que fonction acide donneur de proton et H est lié

à l'atome électronégatif A par une liaison covalente. Alors que B agit en tant que base accepteur de proton. La distance entre A et B dans ce système varie entre 2.5 et 4 Å comme ci-indiqué dans la figure 2.2.

2.3.2 Système (AH-B, γ)

En se basant sur le modèle proposé par Shallenberger et Acree[41] des études complémentaires ont été réalisées montrant l'existence des phénomènes d'hydrophobicité qui peuvent intervenir. Certains auteurs[36] ont montré qu'une molécule sucrée possède une partie à fort caractère hydrophobe et une autre partie hydrophile capable de former des liaisons hydrogène avec l'eau. La liaison hydrophobe est une conséquence de la liaison hydrogène (cette liaison est en réalité une non liaison). En effet, dans un liquide polaire, les molécules vont tenter d'établir le maximum de liaisons entre elles. La stabilité maximale est obtenue quand toutes les charges partielles sont impliquées dans une liaison polaire. A la stabilité maximale, les molécules apolaires se regroupent de façon à minimiser le nombre de liaisons perdues par les molécules polaires. Tout se passe donc comme si les molécules apolaires s'attiraient, en fait ce sont les molécules polaires qui les repoussent.

Lorsque la molécule en phase aqueuse se trouve sur la langue l'intensité de sa saveur dépend des interactions entre ses différents groupes d'atomes et le site récepteur. Les interactions dépendent donc de la formation des liaisons hydrophobes, de la répartition des charges, la densité électronique à un point précis de la molécule et l'encombrement stérique. Ainsi l'existence de la saveur sucrée serait liée à la présence sur la molécule sapide d'une zone spécifique des liaisons électroniques. La molécule sucrée s'oriente par les groupements réactifs suivant une disposition spatiale adéquate et il ne doit y exister aucun groupement qui puisse générer un encombrement stérique. Pour améliorer le système AH-B, Kier[42] a noté la présence d'un troisième centre permettant une interaction entre les deux zones hydrophobes de la molécule et du site récepteur. Ce centre noté γ (ou noté aussi X) de la molécule forme avec la partie AH-B un triangle nommé (AH-B, γ).

Figure 2.3: Modèle de stimulus sucré système (AH-B, γ)[36]

Les études des structures chimiques des molécules sucrées ont permis de localiser le triangle (AH-B, γ). Nous donnons dans les figures ci-dessous quelques propositions de la partie sapophore à partir de la formule moléculaire du saccharose (figure 2.4), du fructose (figure 2.5) et du glucose (figure 2.6).

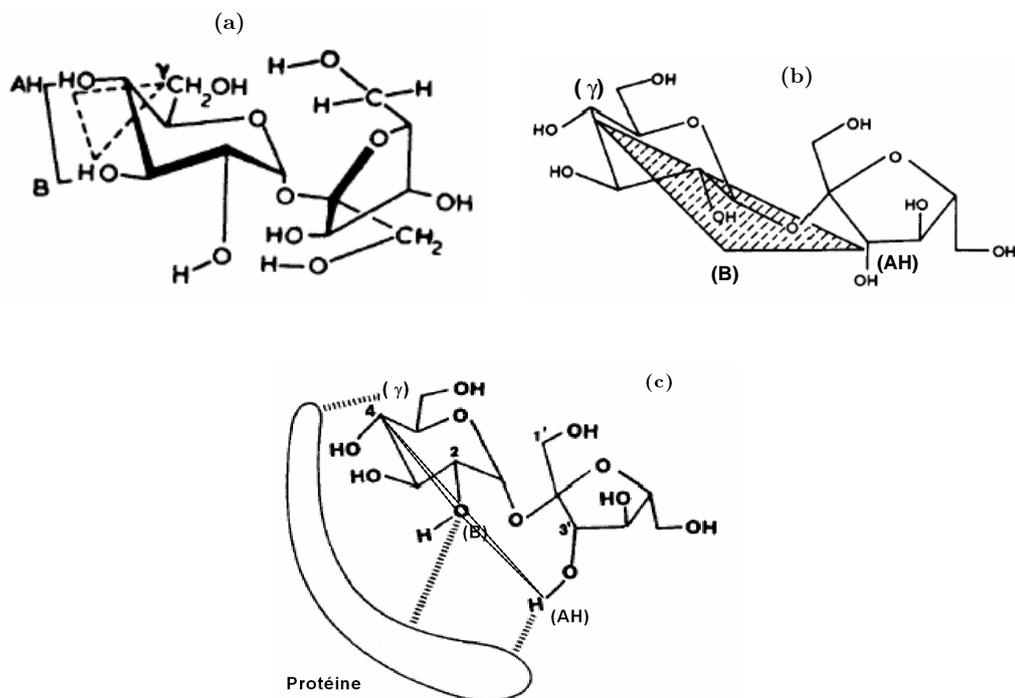


Figure 2.4: Différents concepts de système (AH-B, γ) proposés pour la molécule de saccharose[46]: (a) proposé par Mathlouthi et Portmann[43] en 1990, (b) et (c) Hough et al[44,45] en 1989.

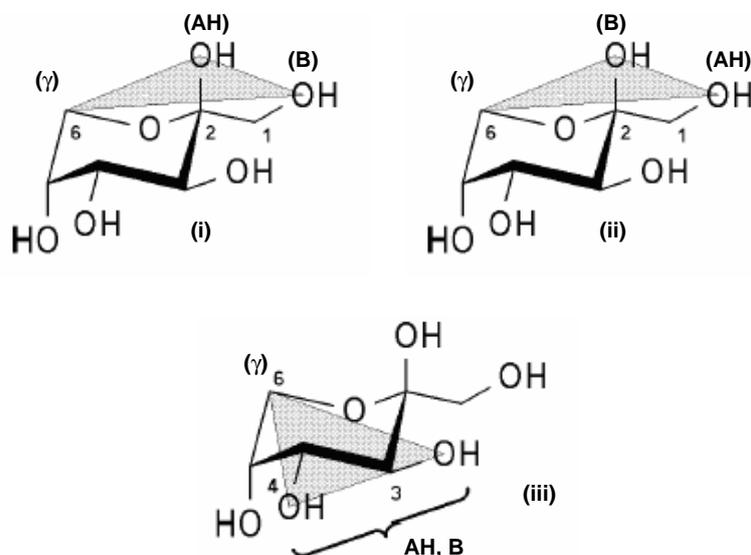


Figure 2.5: Différents concepts de système (AH-B, γ) proposés pour la molécule de fructose (β -D-fructopyranose)[46]: (i) proposé par Shallenberger[47] et par Lindley et Birch[48], (ii) proposé par Woods et al.[49] et par Mathlouthi et Portmann[43] et (iii) par Birch et al[50]

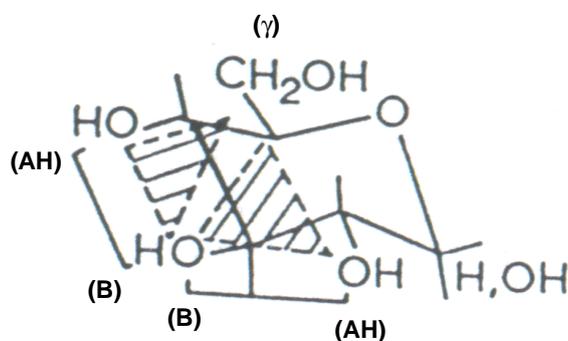


Figure 2.6: Systèmes (AH-B, γ) proposés pour la molécule du glucose proposé par Mathlouthi et Seuvre[51].

Van der Heijden et al.[52] ont remarqué que l'intensité du goût dépend de la distance entre le site hydrophobe γ et la partie hydrophile AH-B de la molécule. Ils ont introduit alors trois paramètres supplémentaires notés α , δ et ω indiquant respectivement la distance minimale, optimale et maximale entre la partie AH-B et le troisième site hydrophobe influant sur l'intensité de la saveur sucrée (figure 2.7). L'allongement de la distance entre les deux parties est corrélé avec l'apparition de la saveur amère[52].

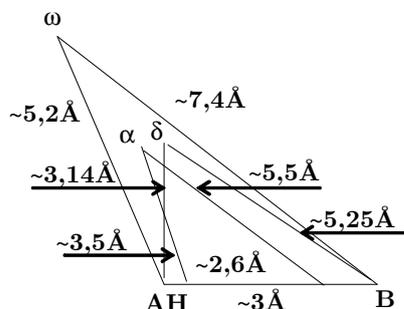


Figure 2.7: Modèle de Van der Heijden[36,51]

2.4 Facteurs influençant la saveur sucrée

Avant d'atteindre le site récepteur les molécules sucrées réagissent avec la salive qui est considéré comme un milieu aqueux du goût[36]. Plusieurs facteurs peuvent modifier la perception de la molécule sucrée. Nous donnons dans ce cadre quelques facteurs qui sont étudiés dans la littérature tels que la concentration, la température, la viscosité et le PH.

2.4.1 Influence de la concentration

La saveur sucrée d'une molécule peut être caractérisée par son intensité et sa persistance. En fait l'intensité de la saveur sucrée n'est pas constante dans le temps comme c'était montré par plusieurs auteurs[32,35,53,54]. L'élimination du stimulus par la salive entraîne une diminution de la perception sucrée jusqu'à l'extinction. La persistance est d'autant plus grande que la sensation sucrée est ressentie sur un temps élevé. Des enregistrements des courbes intensité/temps pour des nombreux sucres et édulcorants de synthèse montrent la variation de la saveur sucrée par changement de la concentration. En général les données expérimentales montrent que l'intensité et la persistance deviennent élevées lorsque la concentration augmente.

Ainsi l'intensité et la persistance de la saveur d'un stimulus dépendent de sa concentration autrement dit de son volume spécifique occupé. La réponse sensorielle induite passe par deux étapes: la première étape est relative à l'accumulation de molécules sur le site récepteur. L'intensité de la saveur est alors contrôlée par la capacité des molécules à accéder à ces sites. Par conséquent l'augmentation de la concentration entraîne l'augmentation du nombre des molécules aux alentours des sites récepteurs et l'adsorption sur les sites chimioréceptifs. Alors que la persistance nous donne une idée

sur l'aptitude des molécules envers les sites récepteurs et elle est d'autant plus grande que l'interaction stimulus-récepteur est plus grande. Ainsi, une intensité maximale correspondrait à l'accession de la totalité des stimuli et la persistance maximale au remplissage total du volume du site récepteur[35]. La deuxième étape du mécanisme correspond au déclenchement de la réponse au niveau des fibres nerveuses.

2.4.2 Influence de la température

Plusieurs études ont été menées pour étudier l'effet de la température sur la saveur sucrée. Pour Moskowitz[55] la saveur du saccharose varie avec la température. En particulier, si la concentration n'est pas trop élevée l'intensité augmente avec la température. La saveur sucrée du saccharose croît rapidement en fonction de la température si la concentration se situe dans une gamme de valeurs relativement basses, mais cette évolution se ralentit lorsque la concentration devient supérieure à 0.5 M ; la perception devenant alors indépendante de la température. Pour d'autres sucres tels que le fructose et le glucose la perception est légèrement affectée par la température par exemple entre 22°C et 30°C la saveur du fructose et du glucose subit une légère augmentation. Alors que dans le cas du sorbose la saveur sucrée diminue si la température augmente[35].

Les études réalisées montrent que l'effet de la température peut se manifester sur la saveur sucrée par action sur la liaison entre la molécule et le site récepteur, sur la molécule adsorbée, sur les sites récepteurs et sur le mécanisme de transduction lui-même.

- Liaison stimulus-site récepteur: En se basant sur l'adsorption la température peut se manifester par la variation de l'énergie libre G associée aux interactions entre le site récepteur et la molécule sucrée. L'enthalpie libre molaire peut s'écrire $G = -2.3RT \log k$, où R est la constante des gaz parfaits, T est la température et k est une constante d'équilibre de la formation de liaison entre le stimulus et le site récepteur. Pour les molécules sucrées la valeur de G est comprise entre 0 et 4 kcal, valeurs des énergies observées pour des liaisons hydrogène. L'adsorption est physique donc l'augmentation de la température défavorise l'adsorption au niveau des sites récepteurs. Par conséquent l'élévation de la température a un effet réducteur de la saveur sucrée[35].
- Molécule adsorbée: L'élévation de la température provoque une rupture des liaisons hydrogène intramoléculaire ce qui induit un changement de la conformation de la molécule sucrée entraînant ainsi un réarrangement qui peut être une apparition ou suppression de l'unité sapophore (AH-B, γ).

- Le changement de température peut affecter les sites récepteurs de la langue, cet effet se produit plus rapidement que l'apparition des modifications dans l'intensité de la saveur qui en découle. Probablement la température agit sur la sensibilité au niveau des sites récepteurs plutôt qu'à la modification des propriétés moléculaire de solutions. Des analyses ont montré que d'une manière générale les solutions sont moins sucrées à basse température. L'étude très précisément de l'effet des basses températures sur la perception de la saveur sucrée, en mettant en parallèle la température de la langue et celle des solutions de sucres afin de déterminer laquelle des deux semble avoir le plus d'importance a donné que l'abaissement de la température réduit la saveur du glucose et du fructose et cette diminution est encore plus significative si la langue est froide[35].
- Le changement de la température des sites récepteurs semble avoir plus de conséquence sur le processus d'adsorption de la molécule que sur le transfert d'ions $\text{Ca}^{++}/\text{K}^+$. La température affecte la transformation du stimulus chimique en un influx nerveux. Ce mécanisme nécessite plusieurs étapes, la température pouvant interférer au niveau de n'importe laquelle des réactions chimiques impliquées. Les interactions entre les effets dus à la température et ceux consécutifs à une excitation par un stimulus gustatif se produisent au niveau du système nerveux central. Les fibres nerveuses gustatives n'ont pas une sensibilité identique, leur degré d'excitation dépend de la nature du stimulus gustatif. Ce comportement est difficilement explicable mais si les neurones transmettaient uniquement l'influx nerveux déclenché par le stimulus, la modification de la température de la solution doit changer sa saveur[35].

2.4.3 Influence du PH

Le pH modifie la saveur sucrée d'une molécule. L'influence du pH sur la saveur sucrée peut s'interpréter comme conséquence d'interactions entre les saveurs acide et sucrée. L'acide ajouté au sucre vient en contact avec le site récepteur de la saveur sucrée et influe sur la chimioréception. Les effets du pH sur la saveur sont liés à la nature de l'acide utilisé et de la molécule sucrée. La saveur du fructose est diminuée en présence des acides lactique et acétique alors que les acides chlorhydrique et citrique n'ont aucun effet. Cependant la saveur du saccharose est amplifiée par les acides lactique et tartrique alors que les acides chlorhydrique et acétique sont sans effet. Il n'existe pas une règle générale pour la variation de la saveur sucrée mais l'abaissement du pH conduit pour la majorité des sucres à une diminution de la saveur: Par exemple lorsque le pH est abaissé de 5.8 à 2.7, la saveur sucrée du glucose et du fructose est réduite de moitié[35].

Une solution acide de fructose paraîtra plus sucrée à $5^{\circ}C$ alors que la saveur de cette solution semblera réduite à $22^{\circ}C$ et $50^{\circ}C$ quand on la compare à une solution de référence non acide. Pour ces trois températures, toujours par rapport à une solution de référence non acide, une solution acide de glucose paraîtra moins sucrée[35].

2.4.4 Influence de la viscosité

Tout changement dans le comportement rhéologique de l'environnement aqueux du stimulus gustatif se répercute sur ses possibilités d'accession aux sites récepteurs. Les molécules sapides sont empêchées de diffuser correctement vers les sites lorsque la viscosité augmente. L'accroissement de la viscosité peut entraîner une diminution de la saveur. En effet, il a été remarqué que l'intensité d'une saveur est plus forte en solution aqueuse que dans l'huile. La saveur du fructose est supérieure à celle du saccharose en solution aqueuse fluide mais lorsque le milieu devient visqueux cet ordre est inversé. La présence du saccharose est bien détectée en solution aqueuse, moins bien dans une structure mousseuse et très peu dans les gels. Excepté pour ce sucre dont la perception est la plus affectée, les effets des hydrocolloïdes artificiels ou naturels sur la perception de la saveur sucrée dépendent surtout de leurs propriétés physico-chimiques et de la nature de la molécule sucrée, plutôt que de la viscosité même si celle-ci possède une influence non négligeable[35].

2.5 Méthodes expérimentales de l'enregistrement de la réponse gustative

Des expériences qualitatives et quantitatives sont réalisées qui relient l'intensité de la molécule dissoute dans la salive à sa concentration. Ces expériences s'intéressent d'une part à l'animal par des mesures de l'activité du nerf gustatif lors de l'application d'un stimulus sur sa langue dites méthodes électrophysiologiques, d'autre part à l'être humain par des mesures de l'intensité et de la perception de la saveur sucrée des solutions par analyse sensorielle: C'est la méthode psychophysique.

2.5.1 Méthode électrophysiologique

La méthode électrophysiologique est basée sur des excitations des cellules gustatives avec des solutions à différentes concentrations de stimuli puis des mesures sont effectuées sur le nerf gustatif par des enregistrements de son activité ou des mesures des fréquences de décharges de la cellule gustative au cours de son exposition au stimulus. Des enregistrements ont été établis au niveau du nerf gustatif, en mesurant

son activité lorsqu'on applique un stimulus sur la langue. Hellekant et al[56] ont effectué des mesures sur le nerf gustatif (corde du tympan) en plaçant des pointes en argent prises comme électrodes connectées au nerf avec une deuxième électrode de référence placée sur la langue. Le signal acquis est amplifié puis transmis vers un oscilloscope. La stimulation se fait par écoulement de la solution de stimulus sur la langue. Entre deux stimulations la langue est rincée par une salive artificielle[56]. Le signal électrophysiologique obtenu permet de déterminer les différentes amplitudes propres aux concentrations du stimulus. Nous donnons dans la figure 2.8 un exemple d'enregistrement obtenu par excitation des cellules gustatives avec une solution sucrée.

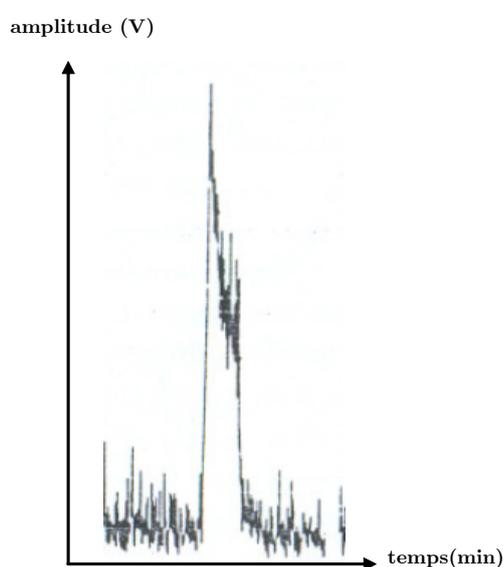


Figure 2.8: Réponse en amplitude mesurée au niveau du nerf corde de tympan d'un rat[56].

En changeant la concentration on peut obtenir une courbe donnant la réponse en amplitude en fonction de la concentration, la figure 2.9 illustre la réponse gustative de la gerbille pour le saccharose[39].

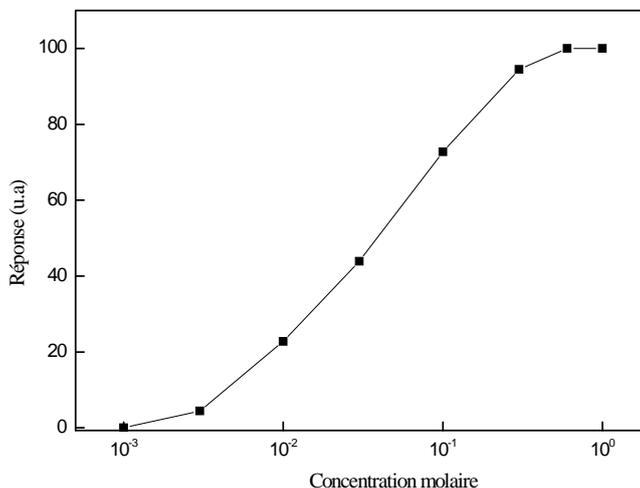


Figure 2.9: Réponse gustative du nerf de la gerbille (en unité arbitraire) en fonction de la concentration du saccharose (en mol/l)[39].

2.5.2 Méthode psychophysique

Il est difficile de porter l'intensité du goût de la molécule chimique sur une échelle de concentration pour un individu d'une manière expérimentale en mesurant l'activité de son nerf gustatif, celle-ci peut être évaluée d'une manière qualitative par des estimations verbales de la perception du goût d'un stimulus à une concentration donnée[29]. La question peut être posée à partir de quelle concentration le stimulus devient détectable, cette concentration représente le seuil gustatif au-dessous de laquelle il n'y a pas de perception gustative. D'une manière quantitative des courbes intensité/temps représentatives de l'évolution de l'intensité en fonction du temps ont été enregistrées pour de nombreux sucres et édulcorants de synthèse du fait que la perception de la saveur sucrée n'est pas constante au cours du temps. Il existe plusieurs méthodes pratiques pour enregistrer les courbes intensité/temps. Parmi les méthodes d'enregistrement effectuées, le dégustateur inscrivait sur le papier d'un enregistreur, suivant une échelle prédéfinie, l'amplitude de la saveur sucrée ressentie et maintenait le crayon en contact avec le papier jusqu'à la disparition de la saveur[35]. Birch et al[57] ont mis au point un appareil d'enregistrement, nommé SMURF (Unité de Mesure Sensorielle pour l'Enregistrement de Flux) avec lequel le dégustateur reproduit sur le papier gradué d'un enregistreur l'intensité ressentie en déplaçant le long d'une échelle

graduée, le curseur d'un potentiomètre directement connecté avec l'enregistreur.

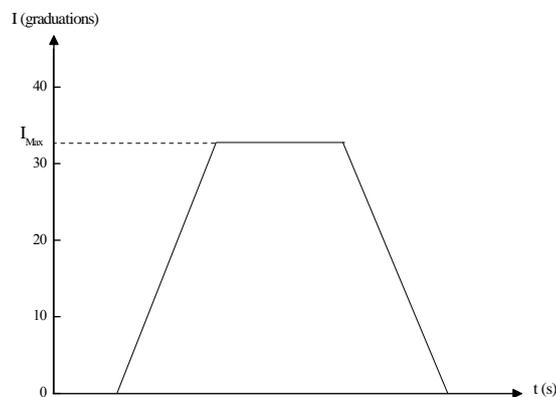


Figure 2.10: Exemple illustrant l'enregistrement d'une courbe intensité/temps[32,35]

Les différents tracés obtenus permettent de déduire l'intensité de réponse relative à différentes concentrations du stimulus sucré par rapport à une solution de référence. Nous donnons en détail dans le troisième chapitre les différentes étapes suivies pour obtenir des courbes de réponses gustatives à partir de cette méthode. La figure 2.11 est un exemple de la variation de la réponse gustative en fonction de la concentration du saccharose.

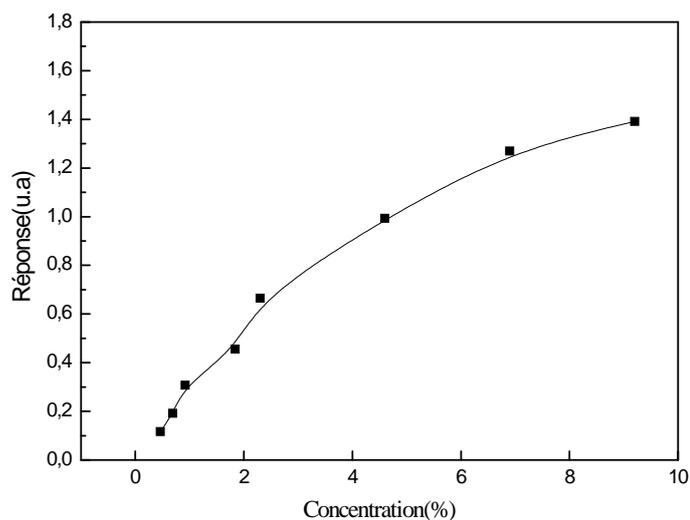


Figure 2.11: Réponse gustative psychophysique (en unité arbitraire) en fonction de la concentration du saccharose (en % w/v)[32].

2.6 Modèles de réponse gustative

Pour modéliser les courbes de réponses psychophysique ou électrophysiologique plusieurs modèles ont été proposés. Ces modèles ont été pris généralement pour expliquer la variation de la courbe de réponse gustative sans tirer des conclusions sur l'interaction stimulus-récepteur ou fournir des paramètres physicochimiques capables d'expliquer l'adsorption des molécules sucrées sur les sites chimiorécepteurs. Nous donnons dans ce qui suit quelques modèles de réponses gustatives trouvés dans la littérature.

2.6.1 Modèle de Fechner

Fechner[58] postule que la concentration minimale dc produisant un changement de réponse gustative détectée pouvait être considérée comme une unité sur l'échelle physique. L'unité de concentration adoptée correspond à une unité au niveau de la sensation de la saveur sucrée qu'on notera \mathfrak{R} et pour une variation de sensation $d\mathfrak{R}$ on peut écrire:

$$d\mathfrak{R} = \frac{d\mathfrak{R}}{dc} dc \quad (2.1)$$

Si $d\mathfrak{R}$ varie d'une unité, la relation (2.1) devient:

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dc} dc = 1 \quad (2.2)$$

Cette dernière relation peut aussi s'écrire:

$$dc = \frac{dc}{d\mathfrak{R}} = kc \quad (2.3)$$

en supposant que la variation de la concentration dc est proportionnelle à la concentration c où k est un coefficient de proportionnalité. Ce qui donne:

$$kd\mathfrak{R} = \frac{dc}{c} \quad (2.4)$$

En intégrant la relation (2.4) et en posant $k' = \frac{1}{k}$, la réponse gustative s'écrit:

$$\mathfrak{R} = k' \text{Log}(c) \quad (2.5)$$

Suivant Fechner[58] la réponse gustative varie linéairement en fonction du logarithme de la concentration. Cette dernière expression peut se mettre sous une autre forme conformément aux données expérimentales:

$$\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0 = k'(\log c - \log c_0) \quad (2.6)$$

où \mathfrak{R}_0, c_0 et k' sont des constantes expérimentales. Cette loi logarithmique n'est pas toujours vérifiée expérimentalement. La variation de la réponse en fonction de la concentration selon la loi de Fechner est donnée par la figure 2.12.

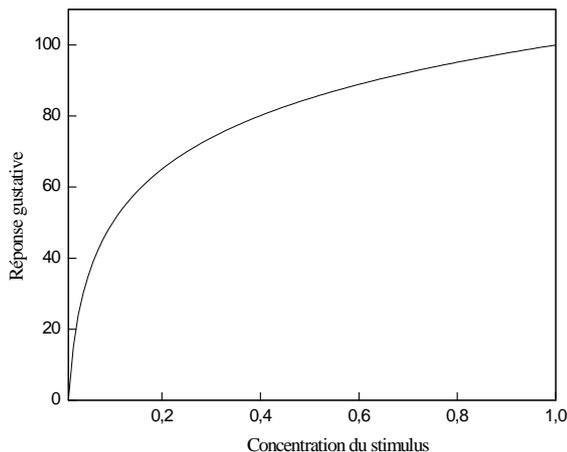


Figure 2.12: Variation de la réponse gustative en fonction de la concentration suivant le modèle de Fechner, $\mathfrak{R}_0 = 50$, $c_0 = 0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ et $k' = 1$.

2.6.2 Modèle de Stevens

Une deuxième loi[58] qui donne des résultats meilleurs conformément à l'expérience a été postulée par Stevens. Le modèle proposé relie le logarithme de la réponse gustative au logarithme de la concentration et qui est donné par l'expression suivante:

$$\log \mathfrak{R} - \log \mathfrak{R}_0 = n(\log c - \log c_0) \quad (2.7)$$

Il sera donc nécessaire de porter en ordonnée le logarithme de la réponse pour obtenir une droite. La loi de Stevens est dite aussi loi de puissance, car on peut aussi l'écrire:

$$\frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{R}_0} = \left(\frac{c}{c_0} \right)^n \quad (2.8)$$

où \mathfrak{R}_0, c_0 et n sont des constantes expérimentales. La réponse gustative en fonction de la concentration du stimulus suivant le modèle de Stevens est donnée par la figure 2.13.

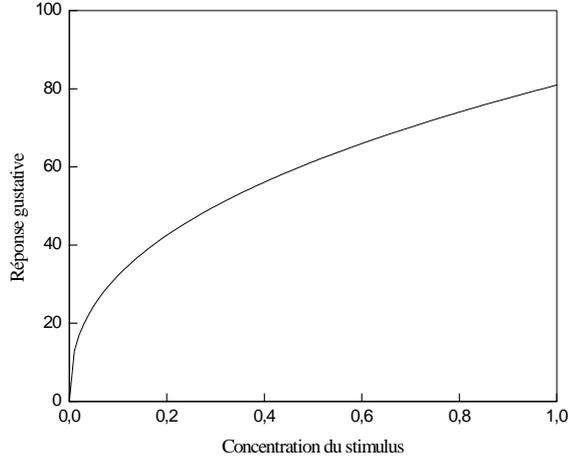


Figure 2.13: Variation de la réponse gustative en fonction de la concentration suivant le modèle de Stevens, $\mathfrak{R}_0 = 50$, $c_0 = 0.3 \text{ mol.l}^{-1}$ et $n = 0.4$.

2.6.3 Modèle de Beidler

Beidler[59] a proposé un modèle de la réponse gustative basé sur la loi d'action de masse de la réaction de formation du complexe stimulus-récepteur. Pour établir son modèle Beidler symbolise la réaction entre le stimulus S et le récepteur R par l'équilibre suivant:



avec k est la constante de formation du complexe stimulus-récepteur. Si on note par c la concentration du stimulus, N_M le nombre de sites récepteurs de la molécule stimulus par unité de surface et $[SR]$ la concentration du complexe, au cours de l'adsorption il y a occupation des sites récepteurs accessibles aux stimuli et la constante d'équilibre de formation du complexe s'écrit:

$$k = \frac{[SR]}{[S][R]} = \frac{[SR]}{(c - [SR])(N_M - [SR])} \quad (2.10)$$

La réponse gustative \mathfrak{R} , suivant Beidler, est proportionnelle à la concentration du complexe formé c-à-d $\mathfrak{R} = \alpha[SR]$, donc on peut écrire:

$$k = \frac{\mathfrak{R}}{(\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R})(c - \alpha\mathfrak{R})} \quad (2.11)$$

\mathfrak{R}_M représente la réponse maximale lorsque tous les sites récepteurs sont occupés. Si on suppose une disponibilité infinie du stimulus c-à-d $\alpha\mathfrak{R} \ll c$, la relation 2.11 devient:

$$k = \frac{\mathfrak{R}}{(\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R})c} \quad (2.12)$$

Finalement la réponse gustative \mathfrak{R} suivant le modèle de Beidler s'écrit:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_M kc}{1 + kc} \quad (2.13)$$

Dans l'expression interviennent deux paramètres ajustables (\mathfrak{R}_M et k) à partir de la courbe expérimentale. Ce modèle est identique à celui établi par Langmuir donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration.

Pour des concentrations faibles, le produit kc devient négligeable par rapport à 1, l'équation (2.13) peut s'écrire en coordonnées log-log:

$$\log \mathfrak{R} = \log c - \log\left(\frac{1}{k\mathfrak{R}_M}\right) \quad (2.14)$$

Le coefficient de régression de $\log \mathfrak{R}$ en fonction de $\log c$ devra être égal à 1. Pour des concentrations faibles ce modèle devient équivalent à celui de Stevens pour des valeurs de $n = 1$ et en prenant $c_0 = \frac{1}{k\mathfrak{R}_M}$. La figure 2.14 représente la variation de la réponse suivant le modèle de Beidler.

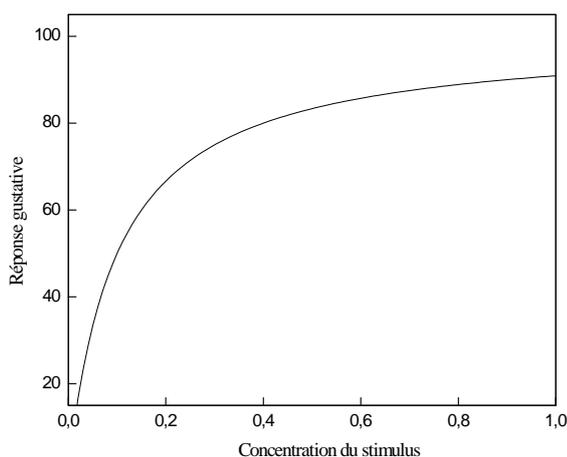


Figure 2.14: Variation de la réponse gustative en fonction de la concentration suivant le modèle de Beidler, $\mathfrak{R}_M = 100$ et $k = 10$.

2.6.4 Modèle de Hill

L'équilibre de formation du complexe stimulus-récepteur a été modifié par Hill[60] en introduisant un nombre de molécules n (tel que $n > 1$) pouvant se combiner avec un site récepteur. La relation (2.9) s'écrit de nouveau:



dans ce cas la constante de formation du complexe stimulus-récepteur s'écrit:

$$k = \frac{[S_nR]}{[S]^n [R]} = \frac{[S_nR]}{(c - [S_nR])^n (N_M - [S_nR])} \quad (2.16)$$

En utilisant la même approximation que celle utilisé pour le modèle de Beidler, la réponse gustative peut s'écrire:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_M k c^n}{1 + k c^n} \quad (2.17)$$

En posant $c_x = \frac{1}{k^n}$, la relation (2.17) devient:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_M}{1 + \left(\frac{c_x}{c}\right)^n} \quad (2.18)$$

La relation (2.18) appelée modèle de Hill présente trois paramètres d'ajustement qui sont \mathfrak{R}_M , c_x et n . D'ailleurs le modèle de Hill est une forme plus générale du modèle de Beidler et les deux modèles seront équivalents lorsque $n = 1$.

En se référant au développement des modèles d'adsorption isotherme en utilisant la physique statistique établi dans le paragraphe 1.6.3 du premier chapitre, le paramètre c_x peut s'identifier à la concentration de demi saturation $c_{1/2}$ pour un modèle d'adsorption monocouche (relation 1.82). En effet, pour une concentration $c = c_x$ la réponse gustative correspondante est à moitié.

Dans la figure 2.15 nous donnons la variation de la réponse en fonction de la concentration suivant le modèle de Hill.

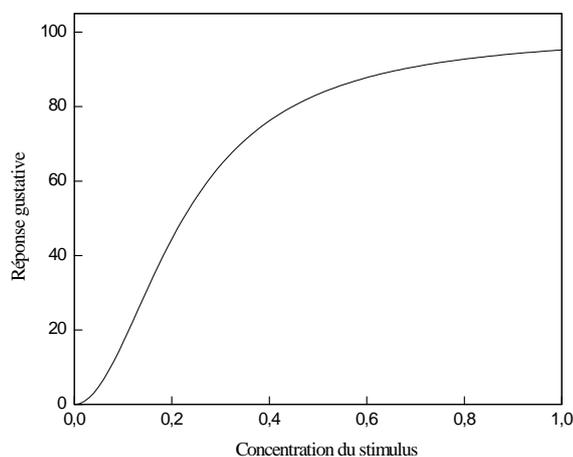


Figure 2.15: Variation de la réponse gustative en fonction de la concentration suivant le modèle de Hill, $\mathfrak{R}_M = 100$, $k = 10$ et $n = 2$.

Des études basées sur l'ajustement des courbes de réponse gustative pour des molécules sucrées ont montré que le modèle Hill présente une bonne corrélation avec les données expérimentales[29].

2.7 Conclusion

Plusieurs théories ont été développées pour expliquer les propriétés des molécules pouvant déclencher la perception de la saveur sucrée, mais elles se trouvent parfois face à des incompatibilités inexplicables. Les différentes investigations s'intéressant à la gustation nécessitent d'être améliorées. Pour mieux expliquer le phénomène gustatif et caractériser la nature de l'interaction stimulus-récepteur il est intéressant d'étudier ce système à l'état microscopique. A cette échelle on pourrait comprendre l'action des molécules stimulantes sur les cellules gustatives responsables du goût ainsi que les paramètres responsables de la perception de la saveur sucrée. Nous avons eu alors l'idée de proposer une modélisation des courbes de réponse gustative, par analogie avec les isothermes d'adsorption, afin de caractériser l'adsorption des molécules sucrées sur les sites chimiorécepteurs. Pour modéliser ces courbes nous proposerons des modèles traités par la physique statistique. Ce moyen présente un avantage majeur dans la description du système à l'aide des paramètres qui ont une signification physique.

Chapitre 3

Modélisation des courbes de réponse psychophysique en utilisant la physique statistique

3.1 Introduction

Nous proposons de décrire dans cette partie la réponse gustative à l'aide des modèles plus complets traités à l'aide de la physique statistique. L'interaction stimulus-site récepteur est assimilée à un phénomène d'adsorption isotherme et la description statistique du phénomène constitue un moyen efficace pour la compréhension de l'interaction stimulus-site récepteur au niveau périphérique du mécanisme de la gustation.

Notre proposition pour l'étude du phénomène de la gustation dans ce chapitre passe par deux étapes; la première est une partie expérimentale qui a pour but de réaliser des courbes de réponse gustative en fonction de la concentration pour quatre stimuli sucrés; le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol. Ceci est assuré par un enregistrement de la sensation perçue de la saveur sucrée à l'aide du dispositif "SMURF" (Sensory Measurement Unit for Recording Flux). La deuxième partie est une modélisation des courbes expérimentales à l'aide d'un traitement de physique statistique. Dans l'expression analytique de la réponse gustative nous introduisons principalement trois paramètres affectant le processus d'adsorption notamment le nombre de molécules par site récepteur (n), la densité des sites récepteurs (N_M) et la concentration à demi saturation ($c_{1/2}$). Les deux premiers paramètres sont stériques alors que le dernier est un paramètre énergétique caractérisant l'interaction stimulus-site récepteur.

3.2 Matériel et méthode

Nous avons choisi pour notre étude quatre molécules sucrées qui sont le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol. Les propriétés de chaque molécule ainsi que les formules moléculaires sont résumées comme suit:

- Le saccharose ou plus simplement le sucre commercial est un extrait de la betterave sucrière ou de la canne à sucre. Ce sucre est le constituant du sucre blanc courant. Le saccharose est une molécule organique composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dont la formule chimique brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sa masse molaire est 342.30 g/mol . Plus précisément, le saccharose est constitué de deux molécules; une de fructose et une de glucose. Son nom officiel, selon la nomenclature internationale est le α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside. Le saccharose est très soluble dans l'eau sa solubilité est de 66.67% (en $g/100g$ d'eau) à la température $25^\circ C$. Le pouvoir sucrant du saccharose est pris par convention comme unité. La formule développée du saccharose est donnée sur la figure 3.1.

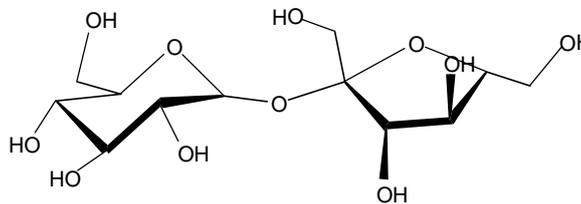


Figure 3.1: Formule développée du saccharose.

- Le fructose est un monosaccharide que l'on trouve en abondance dans les fruits et le miel. C'est un hexose (sucre à 6 carbones) de formule brute $C_6H_{12}O_6$ et de masse molaire 180.15 g/mol . La molécule de fructose est très soluble dans l'eau. Sa solubilité est de 79.8% ($g/100g$ d'eau) à la température ambiante ($25^\circ C$). Son pouvoir sucrant est supérieur au saccharose pris comme référence et est égal à 1.14. Le fructose a tendance à se cycliser sous forme de furanose (cycle à 4 carbones) ou sous forme de pyranose (cycle à 5 carbones). Une solution aqueuse à la température $25^\circ C$ est composée de quatre forme tautomère du D-fructose; 73% β -pyranose, 20% β -furanose, 5% α -furanose et 2% α -pyranose. La forme acyclique est négligeable[46].

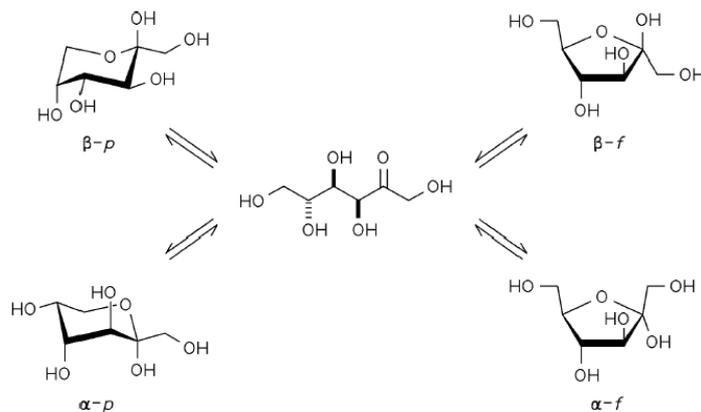


Figure 3.2: Formes tautomères du D-fructose[46].

- Le glucose est un isomère du fructose sa masse molaire est 180.15 g/mol . Il se présente sous forme d'une poudre blanche et moins soluble dans l'eau que le saccharose, sa solubilité est 54% à 25°C . Il a un pouvoir sucrant plus faible que le saccharose qui est de l'ordre de 0.7. Le glucose peut se présenter sous trois formules l'une est linéaire et deux autres cycliques : un hexagone, le pyranoglucose ou un pentagone, le furanoglucose. Les différentes configurations peuvent exister conjointement et passer de l'une à l'autre. Leurs proportions relatives dépendent, entre autres, du solvant. La forme du glucose la plus fréquente est le glucopyranose. Ces molécules ne sont pas planes, mais ont une structure spatiale le plus souvent en forme de chaise représentée dans la figure 3.3.

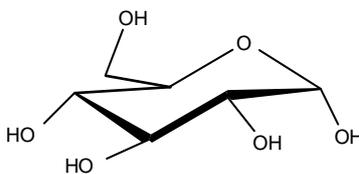


Figure 3.3: Formule développée du glucose.

- Le maltitol est dérivé du maltose issu d'amidon appelé aussi maltose hydrogéné. Sa structure comporte un cycle de glucose et une chaîne linéaire du glucitol (glucose hydrogéné) dont la formule brute est $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ et de masse molaire 344 g/mol . Il appartient à la famille des polyols et non aux sucres. C'est une poudre blanche cristalline inodore, il apporte une sensation de frais en bouche lorsqu'il s'hydrate (produits secs). Le maltitol a des propriétés très similaires au

saccharose: c'est une molécule de même taille et assez sucrée son pouvoir sucrant est proche de celui du saccharose (0.9) mais moins soluble dans l'eau à 25°C que le saccharose (60%). La formule développée du maltitol est donnée sur la figure 3.4.

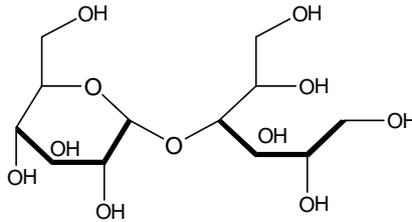


Figure 3.4: Formule développée du maltitol.

3.2.1 Méthode d'enregistrement de la réponse gustative

Nous accédons à la réponse gustative propre à une concentration à partir des tracés donnant la variation de la perception sucrée en fonction du temps. En effet, l'intensité de la saveur d'une solution correspond à la hauteur du pic enregistré (expliqué dans le deuxième chapitre). Ce pic comparé à celui d'une solution prise de référence de concentration connue constitue la réponse gustative propre à la concentration en question. Nous donnons dans la figure 3.5 un exemple illustrant la variation de la saveur sucrée en fonction du temps pour une solution sucrée de concentration C_1 et la solution de référence de concentration C_{ref} . Les intensités de saveurs correspondants sont respectivement I_1 et I_{ref} , la réponse propre à la concentration C_1 est alors:

$$\mathfrak{R} = \frac{I_1}{I_{ref}} \quad (3.1)$$

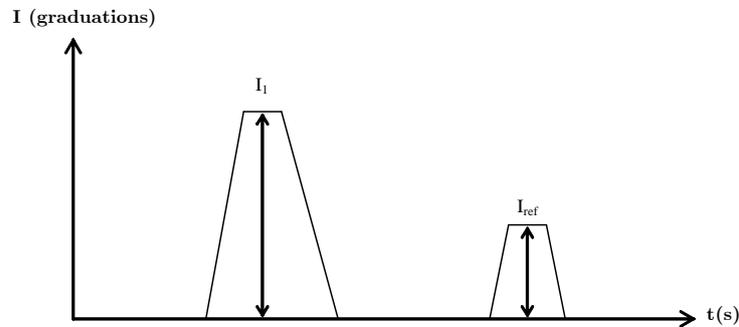


Figure 3.5: Exemples d'enregistrements de pics intensité temps.

L'enregistrement des courbes intensité/temps est réalisé par un potentiomètre relié à un enregistreur (figure 3.6). Cet appareil nommé SMURF, a été conçu par Birch et Munton[57]. Le potentiomètre comporte une échelle verticale graduée de 0 à 100, le calibrage du potentiomètre et de l'enregistreur permet d'avoir une correspondance des échelles. En effet, lorsque le curseur du potentiomètre est déplacé sur la graduation 100 de l'échelle, le crayon marqueur de l'enregistreur se positionne simultanément sur la graduation 50 du papier par commodité expérimentale.



Figure 3.6: Dispositif "SMURF" utilisé pour la dégustation.

Au cours de l'enregistrement de la courbe intensité/temps, il est demandé au dégustateur de déplacer le curseur en fonction de l'intensité ressentie. Il donne au curseur un mouvement vers le haut en même temps que de déguster, ainsi la position du curseur augmente jusqu'au moment où la saveur sucrée est aperçue avec une intensité maximale puis le dégustateur redescend le curseur vers sa position initiale proportionnellement à celui de la saveur. Cette méthode d'enregistrement a l'avantage de réduire le temps de réaction puisque le dégustateur inscrit l'amplitude de l'intensité au moment où il la ressent[32]. L'agencement du potentiomètre et de l'enregistreur l'un par rapport à l'autre évite au dégustateur d'être distrait par le crayon, le papier ou même par les résultats qu'il imprime donc le dégustateur sera concentré sur l'échantillon à tester.

3.2.2 Enregistrement des courbes intensité/temps

Pour établir les enregistrements des courbes intensité/temps, neuf candidats sont sélectionnés et sont invités pour la dégustation des solutions sucrées. La sélection est basée sur leur aptitude à la perception de la saveur sucrée. En effet nous avons testé

la sensibilité de chaque candidat à la perception de la saveur sucrée par une méthode de comparaison par paires. Cette méthode consiste à présenter à chaque individu cinq solutions de saccharose de différentes concentrations ($1.5g/l$; $1.9g/l$; $2.3g/l$; $2.7g/l$; $3.1g/l$), chacune est présentée avec un verre d'eau et il est demandé aux candidats de dire pour chaque paire est-ce qu'il y a une différence entre les deux solutions et en quoi consiste cette différence?

Durant une semaine, les dégustateurs effectuent des séances d'entraînement en moyenne deux séances de 15 minutes par jours sur la technique d'enregistrement de l'intensité de la saveur sucrée. Pour aider le dégustateur dans son évaluation, on lui donne une solution de référence (solution de saccharose de concentration $C_{ref} = 50g.l^{-1}$) et il s'entraîne à faire correspondre à 50 graduations sur l'échelle du potentiomètre, l'intensité de cette solution[32,35].

Pendant les séances de dégustation un plateau est présenté sur lequel sont disposés un verre d'eau, la solution de référence et les échantillons avec différentes concentrations donnés en pourcentage; masse du sucre par 100 ml de solution (0.46%; 0.69%; 0.92%; 1.84%; 2.30%; 4.60%; 6.90%; 9.20%). Les solutions sucrées sont préparés à l'avance et sont conservées à la température ambiante. Les verres sont codés avec un numéro de trois chiffres au hasard. La référence est placée à gauche des échantillons (figure 3.7). Le dégustateur commence par se rincer la bouche avec de l'eau puis il teste la référence et mémorise son intensité tout en traçant le pic de l'évolution de l'intensité de la saveur en fonction du temps. Ensuite, il teste le premier échantillon et évalue l'intensité de la saveur de ce dernier par rapport à celle de la solution de référence simultanément il trace la courbe intensité-temps correspondante. Le curseur ne revient à la position 0 sur l'échelle du potentiomètre que lorsqu'aucune saveur sucrée ne persiste sur la langue. Le dégustateur se rince la bouche avec de l'eau puis teste de la même manière le deuxième échantillon. Il trace autant de pic qu'il y'a d'échantillon sur le plateau. Cependant, le nombre d'échantillon ne doit pas être trop élevé car le dégustateur risque de se fatiguer et d'être moins attentif, un maximum de cinq échantillons est disposé sur le plateau y compris la référence[32,35,53,54].



Figure 3.7: Disposition des échantillons lors de l'enregistrement de la réponse gustative.

3.3 Réponse gustative en fonction de la concentration

L'observation des différents enregistrements des courbes intensité/temps pour plusieurs molécules sucrées ont permis de classer les substances sucrées en deux catégories; la première catégorie regroupe les molécules possédant un temps d'apparition rapide et un temps de persistance faible alors que la seconde catégorie concerne les molécules pour lesquelles le temps d'apparition est long et celui de la persistance est élevé[61-63]. Ces courbes ont été décrites par des modèles mathématiques en faisant intervenir des paramètres tels que l'intensité de la perception et la persistance[62,63]. Le temps de la réponse sensorielle est décomposé en six phases (figure 3.8)[32,35]:

- T_r : temps de réaction, durée entre le moment où le stimulus est administré et le moment où la sensation sucrée apparaît.
- T_o : temps d'apparition de la saveur sucrée avec une intensité maximale.
- T_m : temps de maintien de l'intensité maximale.
- T_i : temps. de décroissance progressive depuis le début de la baisse de perception de l'intensité maximale jusqu'à la disparition totale de la sensation sucrée.
- T_p : temps total de la persistance de la saveur sucrée.
- T_d : durée de l'expérience entre l'instant où le stimulus est administré et celui où la sensation qu'il a provoquée disparaît.

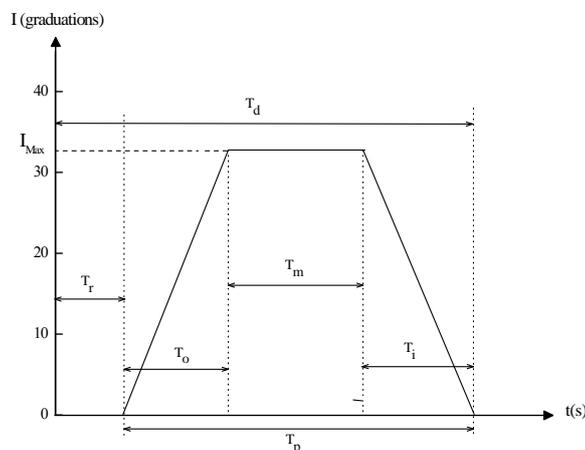


Figure 3.8: Décomposition de la perception de la saveur sucrée[32]

Notre intérêt porte sur l'intensité de la perception pour les différentes concentrations. Nous obtenons 324 courbes intensité/temps suite à des enregistrements des intensités de la perception sucrée pour neuf concentrations différentes de quatre stimuli par neuf sujets. Ces enregistrements nous ont permis de tracer les courbes de réponses gustatives pour les quatre molécules sucrées données dans la figure 3.9. Pour la comparaison nous avons ajouté sur les mêmes graphes des courbes réalisées par le même dispositif établis par Hoopman et al[53] pour les molécules de saccharose, fructose et glucose et par Portmann et Kilcast pour le maltitol[54].

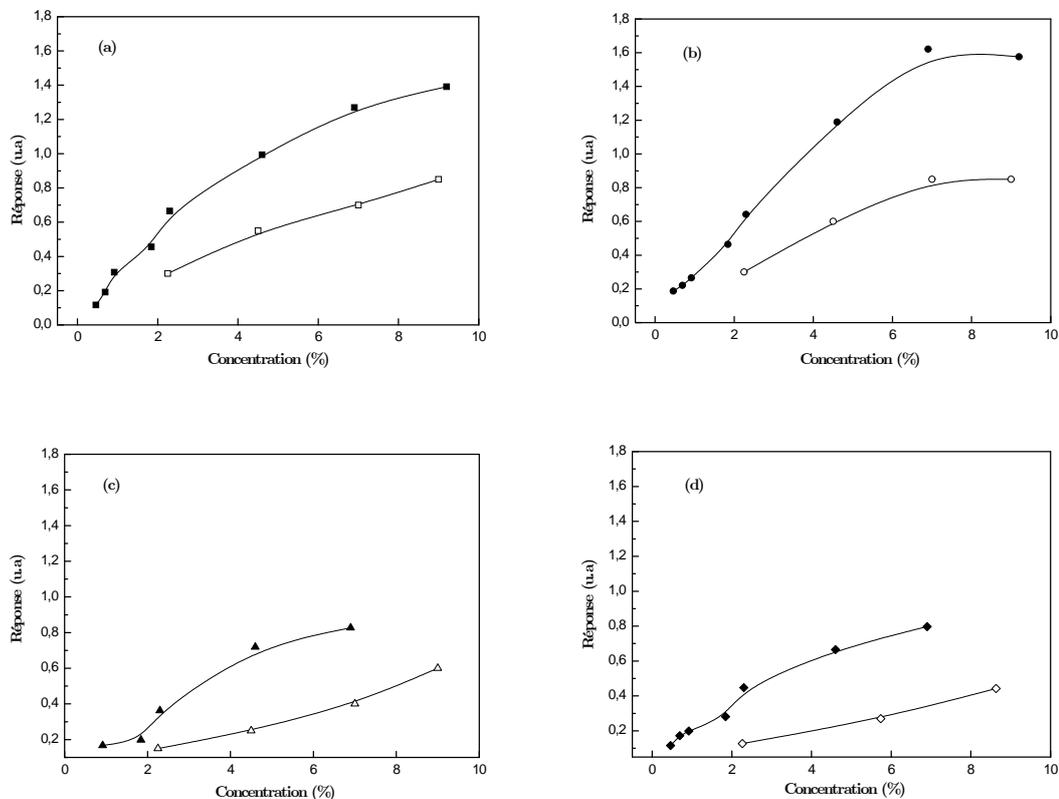


Figure 3.9: Courbes de réponse psychophysique (en unité arbitraire) en fonction de la concentration (en % masse/volume): (a) saccharose, (b) fructose, (c) glucose et (d) maltitol.

■ ● ▲ ◆ données expérimentales.

□ ○ △ ◇ données de la littérature: (a), (b) et (c) à partir de la référence 53, (d) à partir de la référence 54.

Nous pouvons noter à priori que les courbes expérimentales obtenues et celles de la littérature présentent la même allure. D'ailleurs nous avons essayé d'augmenter le nombre des points expérimentaux afin d'obtenir une meilleure précision et sensibilité que celles de la littérature.

En se basant sur les différentes investigations, nous allons proposer une modélisation des courbes psychophysiques obtenues en utilisant un traitement de physique statistique.

3.4 Modèles Analytiques

Au cours de la modélisation des courbes de réponse gustative on ne cherche pas à identifier le type des sites récepteurs responsables du goût. On s'intéresse uniquement à caractériser à l'aide d'un modèle d'adsorption l'interaction molécule-site récepteur. On introduit des paramètres physico-chimiques qui seront étudiés par la suite pour mettre en évidence leur rôle dans le processus d'adsorption.

Pour traiter statistiquement le modèle, nous tenons compte de deux idées essentielles; la première hypothèse suppose que les molécules sucrées s'adsorbent sur des sites récepteurs identiques contenus dans les cellules alors que la seconde implique l'existence d'un nombre de sites récepteurs de types différents[36,64].

En se basant sur ces deux théories, nous envisageons dans ce qui suit un traitement de plusieurs modèles d'adsorption en utilisant la physique statistique comme un moyen d'étude. Nous partons d'un modèle d'adsorption monocouche qui va nous servir de modèle de base pour le traitement en physique statistique, son expression est assez simple et facile à interpréter. Nous passons ensuite à des modèles plus complets en changeant les hypothèses de départ. Notre étude proprement dite consiste à chercher les modèles qui s'ajustent le plus avec les courbes expérimentales de réponse psychophysique. Le modèle le plus convenable permet d'exprimer avec son expression la réponse en fonction de la concentration tout en présentant une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ainsi le tri à partir des modèles proposés sera basé sur le coefficient de l'ajustement par simulation numérique des courbes expérimentales.

Nous nous référons aux hypothèses prises dans les modèles d'adsorption d'un stimulus en phase liquide sur un substrat. Nous négligeons l'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites récepteurs des cellules gustatives.

Ainsi la sensation sucrée est aperçue lors de l'adsorption de la molécule sur les sites récepteurs localisés sur la langue. Si nous considérons un équilibre entre la phase adsorbée et la phase non adsorbée, l'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs peut être schématisée par l'équation suivante:



Dans cette équation S est la molécule du stimulus sucré, R est le site récepteur, n est le nombre de molécules adsorbées S_nR est le complexe stimulus-récepteur.

Le nombre n est un nombre moyen qui peut être supérieur ou inférieur à 1. Si n est supérieure à 1, il représente le nombre de molécules stimuli ancrées sur un seul site. Dans le cas où n est inférieur à 1, il représente "la fraction de molécule par site"[17,32]. En plus de son aspect stœchiométrique, $1/n$ traduit le nombre d'ancrage d'une seule molécule sur un certain nombre moyen de sites récepteurs.

Nous prenons le système constitué des molécules sucrées qui jouent le rôle de l'adsorbat et les sites récepteurs jouent le rôle de l'adsorbant. Nous adoptons alors des hypothèses simplificatrices:

- i) Le phénomène d'adsorption est un processus d'échange de particules de l'état libre à l'état adsorbé. Son étude ne peut se faire que par l'ensemble grand-canonique pour tenir compte de la variation du nombre de molécules en introduisant le potentiel chimique au cours du processus. Notre système est en réalité canonique. Mais, vu qu'il est macroscopique, nous sommes à la limite thermodynamique et les fluctuations sont négligeables. Les deux ensembles canonique et grand-canonique sont alors équivalents, ce qui nous permet d'étudier le système à l'aide de la technique grand-canonique et d'interpréter canoniquement les résultats[15,17,28,32].
- ii) Comme première approche nous négligeons les interactions propres entre les molécules adsorbées et avec le solvant. Donc les molécules adsorbées sont traitées comme un gaz parfait[17,28,32]. Cette approximation est vérifiée tant que les concentrations prises sont loin de la saturation.
- iii) Nous considérons que le milieu est aqueux ceci veut dire que la salive se comporte comme de l'eau vis à vis des molécules dissoutes[36,53,65].
- iv) On néglige les degrés de liberté interne de la molécule et nous tenons compte seulement des degrés de liberté de translation[17]. La fonction de partition de translation s'écrit[3,15]:

$$z_{gtr} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.3)$$

où m est la masse d'une molécule adsorbée, V le volume occupé par une molécule et h la constante de Planck.

L'étude des divers degrés de liberté microscopiques peut inclure en plus de la translation des mouvements qui peuvent être analysés en termes de vibrations des distances intermoléculaires et de rotations des édifices moléculaires. Si on analyse par ailleurs l'énergie des molécules en remontant au niveau des noyaux et des électrons, on doit penser aussi au terme d'énergie électronique. Une idée essentielle est que dans une gamme de températures données, les degrés de liberté interne peuvent être soit thermiquement non activés, soit partiellement ou totalement excités. On associe à chaque degré de liberté, une énergie: chaque énergie a une échelle caractéristique dans une gamme de température donnée et il n'y a pas lieu de considérer tous les degrés de liberté interne d'un système.

Trouver la molécule dans des états très excités de ces divers degrés de liberté va dépendre crucialement de leur échelle caractéristique d'énergie mesurée par rapport à $k_B T$. Les échelles d'énergie des molécules (ε/k_B) évaluées en Kelvin et pertinentes pour la thermodynamique sont résumées dans le tableau 3.1.

Translation	Rotation	Vibration	Electronique
$10^{-15}K$	0.5 à 85K	500 à 6000K	$\geq 15000K$

Tableau 3.1: Ordre de grandeurs des échelles microscopiques caractéristiques de l'excitation des divers degrés de liberté internes des atomes et molécules polyatomiques[30].

Nous avons en première approche tenu compte que du degré de liberté de translation ceci veut dire (à partir des ordres de grandeurs des énergies données dans le tableau) que nous avons négligé l'effet des degrés de liberté internes de vibration et rotation. Le degré de liberté électronique et à fortiori nucléaire des molécules sont gelés[30].

Nous allons passer en revue dans la suite un certain nombre de modèles qui sont susceptibles d'ajuster nos courbes expérimentales. Nous allons proposer leurs expressions après un traitement par l'ensemble grand canonique de la physique statistique.

3.4.1 Adsorption monocouche

Pour une adsorption monocouche, on suppose la formation d'une seule couche de molécules adsorbées sur des sites récepteurs qui peuvent être soit identiques soit de types différents. Ainsi pour distinguer entre les types des sites récepteurs nous regardons un site comme un puits de potentiel. La différenciation des sites se fait par l'énergie d'adsorption sur les sites. L'adsorption des molécules se fait avec la même énergie ou avec des énergies différentes.

a) Sites récepteurs identiques

Nous supposons qu'un nombre de molécules N s'adsorbent sur des sites récepteurs de densité N_M . Pour la formation au plus d'une couche d'adsorbat, un site récepteur peut être au cours de l'adsorption occupé ou vide. L'état d'occupation est désigné par un nombre d'occupation N_i qui est égal à 1 lorsque le site est occupé et 0 lorsqu'il est vide. La fonction de partition grand canonique relative à un site récepteur s'écrit:

$$z_{gc_i}(T, \mu) = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (3.4)$$

où $-\varepsilon$ est l'énergie d'adsorption sur le site récepteur, μ est le potentiel chimique et β est le facteur de Boltzmann qui est relié à la température T par $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B est la constante de Boltzmann.

La fonction de partition grand-canonique pour les N_M sites récepteurs s'écrit alors:

$$Z_{gc} = \prod_{i=1}^{N_M} z_{gc_i}(T, \mu) = (z_{gc_i}(T, \mu))^{N_M} \quad (3.5)$$

Le nombre moyen des sites occupés s'écrit[15,17,28,32]:

$$N_o = k_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} = N_M k_B T \frac{\partial \ln(z_{gc_i})}{\partial \mu} \quad (3.6)$$

En utilisant l'expression de la fonction de partition grand canonique donnée par la relation (3.4), le nombre des sites occupés devient:

$$N_o = \frac{N_M}{1 + e^{-\beta(\varepsilon + \mu)}} \quad (3.7)$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint au cours de la réaction (3.2), il y a égalité des potentiels chimiques entre la phase dissoute et la phase adsorbée et on peut écrire: $\mu_d = \mu/n$, avec μ le potentiel chimique de la molécule adsorbée, n le nombre de molécules ou la fraction de molécule par site et μ_d est le potentiel chimique de la molécule dissoute qui peut être calculé en utilisant la deuxième hypothèse par[12,32]:

$$\mu_d = k_B T L n \left(\frac{N}{z_{gtr}} \right) \quad (3.8)$$

Nous notons par ε_m l'énergie d'une molécule adsorbée. A l'équilibre on peut écrire $\varepsilon_m = \varepsilon/n$. En tenant compte de la relation (3.8), le nombre de sites occupés donnée par l'équation (3.7) devient:

$$N_o = \frac{N_M}{1 + \left(e^{-\beta \varepsilon_m} \frac{z}{N} \right)^n} \quad (3.9)$$

Nous notons par $z_v = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ la fonction de partition de translation par unité de volume, z_v traduisant le nombre des états accessibles par unité de volume aura la même dimension que la concentration c du stimulus dans l'eau et nous pouvons donc écrire:

$$N_o = \frac{N_M}{1 + \left(e^{-\beta \varepsilon_m} \frac{z_v}{c} \right)^n} \quad (3.10)$$

A la concentration $c = z_v e^{-\beta \varepsilon_m}$ le nombre des sites occupés est la moitié du nombre total des sites récepteurs ($N_o = \frac{N_M}{2}$). On posera donc $c_{1/2} = z_v e^{-\beta \varepsilon_m} = z_v e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = z_v e^{-\frac{N_A \varepsilon_m}{N_A k_B T}} = z_v e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$, où N_A le nombre d'Avogadro et ΔE_a est l'énergie d'adsorption molaire de l'état hypothétique libre ou gazeux (voir figure 3.10).

Dans le cas d'une adsorption en phase liquide la concentration à demi-saturation fait intervenir la solubilité (c_s) à la température T de l'adsorbat en solution au lieu de la pression de vapeur saturante pour un système gazeux[14,15,18,29]. Si nous notons par (ΔE^a) l'énergie molaire d'adsorption de l'état dissous, la concentration à demi-saturation s'écrit[15,18,32]:

$$c_{1/2} = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (3.11)$$

Nous résumons dans la figure 3.10 les énergies des différents états pour une molécule adsorbée:

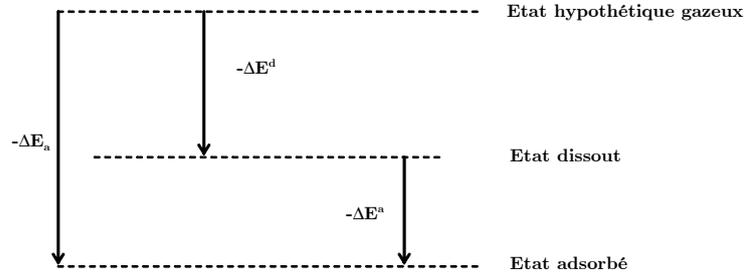


Figure 3.10: Energies des différents états des molécules adsorbées

L'énergie (ΔE^d) est l'énergie molaire de dissolution de l'adsorbat et nous écrivons[15,18,32]:

$$\Delta E_a = RT \ln \left(\frac{z_v}{c_{1/2}} \right) \quad (3.12)$$

$$\Delta E^a = RT \ln \left(\frac{c_s}{c_{1/2}} \right) \quad (3.13)$$

$$\Delta E^d = \Delta E_a - \Delta E^a \quad (3.14)$$

Le nombre de sites occupés pour une adsorption monocouche sur des sites récepteurs identiques s'écrit:

$$N_o = \frac{N_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c} \right)^n} \quad (3.15)$$

Si nous supposons que la réponse gustative est proportionnelle au nombre de sites occupés, la réponse gustative notée \mathfrak{R} s'écrit:

$$\mathfrak{R} = \alpha N_o = \frac{\mathfrak{R}_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c} \right)^n} \quad (\text{Modèle 1})$$

où \mathfrak{R}_M est la réponse maximale à la saturation et α est un coefficient de transduction[29,32]. Cette expression présente trois paramètres ajustables: \mathfrak{R}_M , $c_{1/2}$ et n . Ce

modèle identique à celui de Hill a été établi par un traitement de physique statistique par Ben Lamine et Bouazra[28] et appliqué pour l'olfaction.

Si nous supposons qu'une seule molécule s'adsorbe sur un site récepteur c-à-d $n = 1$ la réponse gustative devient:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)} \quad (\text{Modèle 2})$$

Ce modèle est analogue à celui établi par Beidler donnant la réponse en fonction de la concentration du stimulus. Ce modèle présente uniquement deux paramètres d'ajustement; la réponse maximale \mathfrak{R}_M et la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$.

b) Adsorption sur deux types de sites récepteurs

Plusieurs recherches ont montré la présence de deux types de sites récepteurs ou plus de nature protéique capable d'interagir avec les molécules sucrée nous pouvons citer à titre d'exemple des protéines notées T1r₂, T1r₃[33,34,66]. Nous limiterons notre étude à l'existence de deux types de sites récepteurs indépendants et nous développons l'expression d'un modèle de réponse gustative relative à cette hypothèse.

Nous supposons qu'un nombre de molécules N s'adsorbent sur un nombre de sites récepteurs de type 1 tel que la densité des sites récepteurs est N_{M_1} et sur des sites récepteurs de type 2 dont le nombre par unité de surface est N_{M_2} . Nous supposons également que l'adsorption sur les sites de type 1 se fait avec une énergie ε_1 et sur les sites récepteurs de type 2 avec une énergie ε_2 , la fonction de partition grand canonique totale s'écrit alors[29,32]:

$$Z_{gc} = (z_1)^{N_{M_1}} (z_2)^{N_{M_2}} \quad (3.16)$$

où z_1 et z_2 représentent les fonctions de partition grand canoniques relatives aux deux types de site que nous pouvons les écrire:

$$z_1 = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\varepsilon_1-\mu_1)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1+\mu_1)} \quad (3.17)$$

$$z_2 = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\varepsilon_2-\mu_2)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_2+\mu_2)} \quad (3.18)$$

μ_1 et μ_2 représentent les potentiels chimiques des molécules adsorbées respectivement sur un site de type 1 et un site de type 2 et N_i est l'état d'occupation d'un site récepteur. Si nous supposons que l'adsorption se fait avec le même nombre de molécules par site n , le nombre total des sites occupés s'écrit[32]:

$$N_o = \frac{N_{M_1}}{1 + \left(\frac{c_1}{c}\right)^n} + \frac{N_{M_2}}{1 + \left(\frac{c_2}{c}\right)^n} \quad (3.19)$$

c_1 et c_2 représentent les concentrations à demi saturation de deux types de sites. Nous désignons par ΔE_1 et ΔE_2 les énergies d'adsorption molaire sur chaque type de site. Les concentrations à demi-saturation s'écrivent en tenant compte de la relation (3.11):

$$c_1 = c_s e^{-\frac{\Delta E_1}{RT}} \text{ et } c_2 = c_s e^{-\frac{\Delta E_2}{RT}} \quad (3.20)$$

Finalement la réponse gustative s'écrit[32]:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_1}{1 + \left(\frac{c_1}{c}\right)^n} + \frac{\mathfrak{R}_2}{1 + \left(\frac{c_2}{c}\right)^n} \quad (\text{Modèle 3})$$

Dans cette expression \mathfrak{R}_1 est la réponse gustative lorsque la totalité des sites de type 1 sont occupés, \mathfrak{R}_2 est la réponse gustative lorsque le nombre total des sites de type 2 sont occupés et n est le nombre de molécules par site récepteur. Ainsi il y a cinq paramètres à ajuster qui sont \mathfrak{R}_1 , \mathfrak{R}_2 , c_1 , c_2 et n .

Si le nombre de molécules par site n'est pas le même au cours de l'adsorption sur les sites récepteurs de deux types, nous attribuons alors un nombre de molécules par site n_1 pour le premier type et n_2 le nombre de molécules par site pour le deuxième type. Ainsi la réponse gustative s'écrira[32]:

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_1}{1 + \left(\frac{c_1}{c}\right)^{n_1}} + \frac{\mathfrak{R}_2}{1 + \left(\frac{c_2}{c}\right)^{n_2}} \quad (\text{Modèle 4})$$

Ce modèle de la réponse en fonction de la concentration dépend de six paramètres ajustables.

Les modèles précédents sont tous à une seule couche. Voyons dans la suite ce qui se passe si le nombre de couches est supérieur à 1.

3.4.2 Adsorption multicouche

Nous pouvons noter que dans le cas général l'adsorption peut s'étendre d'une adsorption monocouche à la formation de plusieurs couches d'adsorbat. D'une façon comparable à la partie précédente nous supposons tout d'abord que les sites sont tous identiques ensuite nous supposons qu'il existe deux types de sites différents.

a) Adsorption sur des sites identiques

Nous supposons tout d'abord la formation de deux couches d'adsorbat, par la suite nous donnons une expression générale dans le cas d'une adsorption multicouche.

Nous considérons N molécules s'adsorbant sur un nombre de sites récepteurs par unité de surface N_M avec la même énergie $-\varepsilon$. La fonction de partition pour un site récepteur s'écrit:

$$z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N_i=0,1,2} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} + e^{2\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (3.21)$$

L'état d'occupation N_i vaut 0 si le site récepteur est vide, 1 si le site récepteur est occupé par n molécules et 2 s'il est occupé par $2n$ molécules[32]. Il s'agit alors de deux couches.

En appliquant les conditions d'équilibre et en utilisant les mêmes hypothèses mises au départ pour le développement statistique, le nombre de sites occupés s'écrit:

$$N_o = N_M \frac{\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}} \quad (3.22)$$

et la réponse gustative s'écrit[32]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 \frac{\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}} \quad (\text{Modèle 5})$$

\mathfrak{R}_1 est la réponse gustative qui correspond à la formation de la première couche moléculaire. Si on note par \mathfrak{R}_M la réponse à la saturation pour des concentrations relativement grandes la réponse $\mathfrak{R}_M = 2\mathfrak{R}_1$ et $c_{1/2} = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}}$ est la concentration à demi-saturation où ΔE^a est l'énergie d'adsorption molaire de la molécule sucrée à partir de l'état dissous. Dans le modèle 5 il existe trois paramètres d'ajustement qui sont \mathfrak{R}_1 , $c_{1/2}$ et n .

D'ailleurs l'expression de la réponse gustative peut être établi par une méthode classique en se basant sur la loi d'action de masse. Ainsi nous supposons que la réponse au niveau du nerf gustatif se déclenche quand un équilibre entre la molécule sucrée S et le site récepteur R , suivant une adsorption double couche, s'établit. L'équilibre donne lieu à une réaction globale[18]:



$S_{2n}R$ est le complexe stimulus-site récepteur et k est la constante d'équilibre de la réaction.

La réaction (3.23) traduit la formation de deux couches de molécules adsorbées. Cette réaction est déduite à partir de la somme des deux réactions élémentaires; la première réaction (3.24) reflète une adsorption monocouche des molécules adsorbées. Ces molécules vont servir comme des sites récepteurs pour la formation d'une deuxième couche de molécules ce qui est donné par l'équation (3.25).



k_1 et k_2 sont respectivement les constantes des équilibres (3.24) et (3.25). En considérant que toutes les molécules s'adsorbent avec la même énergie, la constante d'équilibre globale K de la réaction (3.23) s'écrit $K = k_1.k_2$. En utilisant les expressions des constantes des équilibres k_1 et k_2 en fonction des concentrations nous pouvons écrire[18]:

$$k_1 = \frac{[S_n R]}{[R] [S]^n} = \frac{\mathfrak{R}'_1}{(\mathfrak{R}_{M1} - \mathfrak{R})c^n} \quad (3.26)$$

$$k_2 = \frac{[S_{2n} R]}{[S_n R] [S]^n} = \frac{[S_{2n} R]}{k_1 [R] [S]^{2n}} = \frac{\mathfrak{R}'_2}{k_1(\mathfrak{R}_{M2} - \mathfrak{R})c^{2n}} \quad (3.27)$$

\mathfrak{R}_{M1} et \mathfrak{R}_{M2} sont les réponses maximales correspondant respectivement à la formation de la première et la deuxième couche d'adsorbat. La réponse gustative totale s'écrit $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}'_1 + \mathfrak{R}'_2$, tels que $\mathfrak{R}'_1 = k_1(\mathfrak{R}_{M1} - \mathfrak{R})c^n$ et $\mathfrak{R}'_2 = k_1 k_2(\mathfrak{R}_{M2} - \mathfrak{R})c^{2n}$.

La réponse \mathfrak{R} s'écrit donc: $\mathfrak{R} = k_1 \mathfrak{R}_{M1} c^n - k_1 c^n \mathfrak{R} + k_1 k_2 \mathfrak{R}_{M2} c^{2n} - k_1 k_2 c^{2n} \mathfrak{R}$.

d'où:

$$\mathfrak{R} = \frac{k_1 \mathfrak{R}_{M1} c^n + k_1 k_2 \mathfrak{R}_{M2} c^{2n}}{1 + k_1 c^n + k_1 k_2 c^{2n}} \quad (3.28)$$

On voit qu'en posant $k_1 = k_2 = \left(\frac{1}{c_{1/2}}\right)^n$ et $\mathfrak{R}_{M2} = 2\mathfrak{R}_{M1}$ nous obtenons une expression de la réponse gustative identique à celle présentée dans le modèle 5.

Maintenant si nous considérons la formation de ℓ couches de molécules adsorbées, la fonction de partition s'écrit:

$$z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N_i=0}^{\ell} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} + \dots + e^{\ell\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (3.29)$$

La réponse gustative prend une forme plus générale. Une telle réponse est alors donnée par l'expression suivante[32]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 \frac{\sum_{i=0}^{\ell} i \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{in}}{\sum_{i=0}^{\ell} \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{in}} \quad (3.30)$$

où \mathfrak{R}_1 est toujours la réponse correspondante à la première couche, $c_{1/2}$ la concentration à demi-saturation et $\mathfrak{R}_{M=\ell}.\mathfrak{R}_1$ réponse à la saturation. ℓ peut être pris comme un paramètre supplémentaire.

b) Adsorption bicouche avec deux énergies

Si maintenant nous supposons la formation de ℓ couches de molécules adsorbées. Nous supposons que les molécules de la première couche s'adsorbent avec une énergie $-\varepsilon_1$ alors que les autres molécules des couches suivantes seront adsorbées avec la même

énergie $-\varepsilon_2$ en prenant la condition $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > 0$. Cette hypothèse est tout à fait raisonnable du fait que la première couche est en contact avec la surface d'adsorption pour les autres couches le substrat s'adsorbe sur lui-même. En prenant μ le potentiel chimique de la molécule adsorbée à la première couche, la fonction de partition grand canonique s'écrit:

$$z_{gc} = \sum_{N_i} e^{\beta(\varepsilon_1 + (N_i - 1)\varepsilon_2 + N_i\mu)} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)} + \dots + e^{\beta(\varepsilon_1 + (\ell - 1)\varepsilon_2 + \ell\mu)} \quad (3.31)$$

A titre de simplification nous prenons l'exemple de la formation de deux couches d'adsorbats. Dans ce cas la fonction de partition grand canonique s'écrit:

$$z_{gc} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)} \quad (3.32)$$

Le nombre de sites occupés a pour expression:

$$N_o = N_M \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}} \quad (3.33)$$

et la réponse gustative \mathfrak{R} s'écrit[32]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}} \quad (\text{Modèle 6})$$

avec

$$\begin{aligned} c_1 &= z_v e^{-\beta\varepsilon_{m1}} \\ c_2 &= z_v e^{-\beta\left(\frac{\varepsilon_{m1} + \varepsilon_{m2}}{2}\right)} \end{aligned}$$

et ε_{mi} ($i = 1, 2$) représentent les énergies d'adsorptions des molécules.

Dans le modèle 6 il y aura quatre paramètres à ajuster qui sont la réponse \mathfrak{R}_1 , les concentrations c_1 et c_2 et le nombre de molécules par site n .

c) Adsorption sur deux types de sites sur la même couche

Nous supposons l'existence d'un nombre de sites par unité de surface N_{M_1} de type 1 et N_{M_2} de type 2 accessibles aux molécules sucrées. Nous considérons que l'adsorption se fait avec une énergie $-\varepsilon_1$ sur le premier type de site récepteur et $-\varepsilon_2$ sur le deuxième type. Nous supposons que les sites récepteurs sont indépendants, ainsi la fonction de partition prend la forme suivante:

$$Z_{gc} = \left(1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu_1)} + e^{2\beta(\varepsilon_1 + \mu_1)}\right)^{N_{M_1}} \left(1 + e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu_2)} + e^{2\beta(\varepsilon_2 + \mu_2)}\right)^{N_{M_2}} \quad (3.34)$$

et le nombre de sites occupés est donné par:

$$N_o = N_{M_1} \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n}} + N_{M_2} \frac{\left(\frac{c}{c_2}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_2}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}} \quad (3.35)$$

La réponse gustative s'écrit alors[32]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{M_1} \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n}} + \mathfrak{R}_{M_2} \frac{\left(\frac{c}{c_2}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_2}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}} \quad (\text{Modèle 7})$$

$2\mathfrak{R}_{M_1}$ et $2\mathfrak{R}_{M_2}$ sont les réponses maximales, c_1 et c_2 sont les concentrations à demi-saturation et n est le nombre de molécules par site qui est pris le même pour les deux types de site récepteur. Ces cinq coefficients sont les paramètres à ajuster du modèle.

Nous considérons enfin que le nombre de molécules par site est différent pour les deux types de site récepteur. Nous notons par n_1 le nombre de molécules par site s'adsorbant sur le premier type de sites récepteurs et par n_2 le nombre de molécules par site récepteur de type 2, la réponse gustative devient[29,32]:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{M_1} \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^{n_1} + 2\left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n_1}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{n_1} + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n_1}} + \mathfrak{R}_{M_2} \frac{\left(\frac{c}{c_2}\right)^{n_2} + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n_2}}{1 + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{n_2} + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n_2}} \quad (\text{Modèle 8})$$

dans ce modèle il y a six paramètres ajustables.

Dans l'ajustement de nos courbes expérimentales nous allons nous limiter à ces huit modèles. Il est évident qu'il existe plusieurs autres modèles que nous n'allons pas utiliser dans l'ajustement pour deux raisons: la première et la plus importante c'est que ces modèles ne présentent pas une saturation tels que le modèle de BET, de Fechner, de Stevens. Cette saturation est évidente dans nos courbes de réponse. La deuxième est que le modèle ne peut pas être traité par la physique statistique c-à-d qu'on ne peut pas trouver une fonction de partition pour décrire le système, auquel cas les paramètres d'ajustement n'ont pas une signification physique évidente ce qui ne facilite pas les interprétations.

3.5 Ajustements et discussion

Nous avons ajusté les données expérimentales avec les différents modèles proposés par simulation numérique. Moyennant les expressions de ces modèles nous avons pu déterminer les différents paramètres caractéristiques ainsi que les coefficients d'ajustement pour chaque courbe expérimentale.

3.5.1 Ajustements

Le choix d'un modèle qui présente une bonne corrélation avec les courbes de réponses gustative est basé sur la valeur du coefficient d'ajustement R^2 correspondant appelé aussi coefficient de détermination. Ce coefficient par sa valeur mesure la qualité de l'ajustement, il prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Le critère de préférence d'un modèle à un autre est basé sur la valeur du coefficient d'ajustement qui en tendant vers 1 signifie que le modèle théorique traduit bien les points expérimentaux. En effet, le chemin standard pour définir le meilleur ajustement est de choisir les paramètres avec la condition que la somme des carrés des écarts de la courbe théorique par rapport à la courbe expérimentale soit minimale. On définit le coefficient d'ajustement R^2 pour un ensemble de points expérimentaux d'ordonnées y_i et d'abscisses x_i par la relation[18, 67]:

$$R^2 = 1 - \left[1 - \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \times \sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2 \right] \left[\frac{n_p - 1}{d_f} \right] \quad (3.36)$$

avec n_p est le nombre des points expérimentaux et d_f est le nombre des degrés de liberté caractérisant la dépendance des paramètres.

Nous présentons dans le tableau 3.2 les valeurs des coefficients d'ajustement avec chaque modèle.

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
Modèle 1	0.99939	0.99273	0.99095	0.99841
Modèle 2	0.98420	0.98022	0.93419	0.98270
Modèle 3	0.99941	0.99273	0.99095	0.99841
Modèle 4	0.99950	0.9958	0.99350	0.99830
Modèle 5	0.99929	0.99500	0.99212	0.99868
Modèle 6	0.99939	0.99415	0.99215	0.99869
Modèle 7	0.99938	0.99409	0.99212	0.99868
Modèle 8	0.99946	0.99901	0.99793	0.99934

Tableau 3.2: Valeurs des coefficients d'ajustement R^2 pour chaque modèle.

Les valeurs des coefficients d'ajustement données dans le tableau 1 montrent que le modèle 8 est en bonne corrélation avec les données expérimentales dans le cas du fructose, glucose et maltitol alors que le modèle 4 donne le meilleur ajustement dans le cas du saccharose. L'ajustement des courbes de réponse gustative par l'expression analytique des meilleurs modèles ainsi que les différents paramètres sont indiqués respectivement dans la figure 3.11 et le tableau 3.3 (voir annexe 1 pour les paramètres d'ajustement avec les différents modèles).

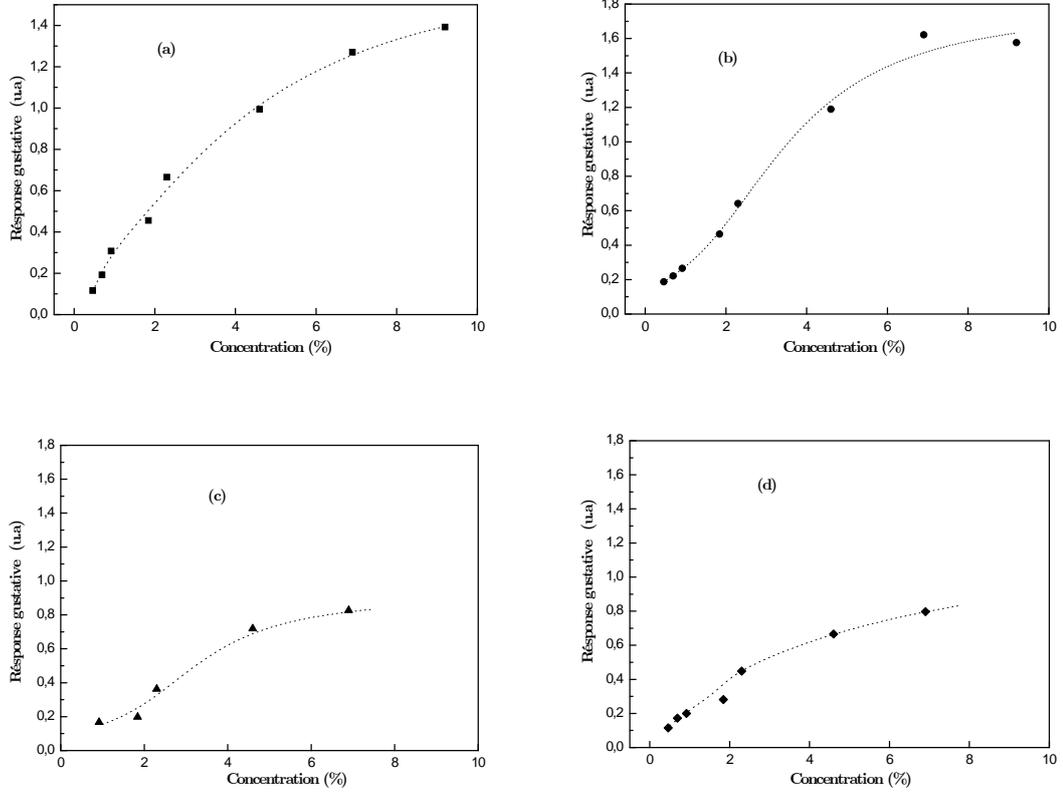


Figure 3.11: Courbes d'ajustement avec les meilleurs modèles: (a) réponse du saccharose ajusté avec le modèle 4, (b) réponse du fructose, (c) réponse du glucose et (d) réponse du maltitol ajustés avec le modèle 8.

Modèle 4		Modèle 8			
saccharose		fructose	glucose	maltitol	
$\mathfrak{R}_1(u.a)$	0.92	$\mathfrak{R}_{M_1}(u.a)$	0.20	0.31	0.02
c_1	1.40	c_1	0.84	3.32	1.83
n_1	1.78	n_1	0.51	2.46	4.23
$\mathfrak{R}_2(u.a)$	0.55	$\mathfrak{R}_{M_2}(u.a)$	0.76	0.25	0.66
c_2	5.58	c_2	4.10	5.35	5.38
n_2	2.36	n_2	1.71	0.35	0.74

Tableau 3.3: Paramètres d'ajustement.

Dans le cas du modèle d'adsorption multicouche donné par l'équation (3.30) nous avons ajusté les courbes expérimentales avec des expressions de la réponse gustative en faisant varier le nombre de couches de 1 à 6. Nous avons constaté alors que les valeurs de R^2 subissent une légère variation. Nous indiquons dans le tableau 3.4 les différentes valeurs de R^2 obtenues.

nombre de couches	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\ell = 2$	0,99929	0,99500	0,99212	0,99868
$\ell = 3$	0,99911	0,99513	0,99302	0,99882
$\ell = 4$	0,99889	0,99587	0,99369	0,99887
$\ell = 5$	0,99867	0,99640	0,99419	0,99886
$\ell = 6$	0,99846	0,99680	0,99457	0,99883

Tableau 3.4: Valeurs des coefficients d'ajustement R^2 avec le modèle d'adsorption multicouche.

Nous pouvons noter que les coefficients d'ajustement s'améliorent lorsque le nombre de couches augmente dans le cas du fructose, du glucose et du maltitol tandis que ces coefficients se détruisent pour le cas du saccharose si nous dépassons une adsorption monocouche. En outre, l'ajustement des courbes de réponse avec le modèle à six couches donne des valeurs des coefficients R^2 légèrement plus grande que ceux obtenus pour le modèle en double couche. Par conséquent, nous pouvons maintenir le modèle en double couche (modèle 5) comme modèle multicouche d'adsorption.

3.5.2 Discussion

En se basant sur les valeurs des coefficients d'ajustement donnés pour chaque modèle nous pouvons noter quelques remarques et tirer des conclusions concernant la variation des valeurs de R^2 d'un modèle à un autre.

Tout d'abord le modèle de Beidler (le modèle 2) présente le plus faible coefficient d'ajustement relativement aux autres modèles alors qu'en comparant les quatre modèles d'une adsorption monocouche (le modèle 1, 2, 3, et 4) nous pouvons noter que R^2 augmente lorsque nous supposons la présence de deux types de site récepteurs. Ces coefficients s'améliorent plus si les nombres de molécules par site sont différents. Nous remarquons évidemment que le modèle de Beidler a toujours sans exception les valeurs des coefficients d'ajustement R^2 détériorés relativement aux autres modèles ce qui amène à affirmer que l'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs ne peut pas être décrite par ce modèle.

De même, en comparant les modèle 5 et 6 nous notons une amélioration des valeurs R^2 quand nous supposons que l'adsorption a eu lieu avec deux énergies différentes d'adsorption (modèle 6). L'ajustement s'améliore plus pour une adsorption double couche sur deux types de site traduit par les coefficients d'ajustement obtenus pour le modèle 7 et 8. Néanmoins les valeurs de R^2 du modèle 8 sont meilleures que ceux obtenues par le modèle 7. Ceci est tout à fait logique puisque dans le premier modèle

nous avons supposé l'existence de deux types de sites récepteurs et un même nombre n de molécules par site alors que dans le deuxième modèle l'adsorption se fait avec deux nombres différents de molécules par site ce qui se rapproche plus de la réalité.

L'ajustement avec le modèle 8 donne les meilleurs coefficients d'ajustement pour le fructose, le glucose et le maltitol alors que pour le saccharose le modèle 4 présente un coefficient d'ajustement plus grand. Ceci traduit une adsorption monocouche sur deux types de sites récepteurs. Bien que le nombre de paramètre des deux modèles soit le même et ne diffère que par le nombre de couches, une légère différence est observée. La raison physique la plus plausible de cette différence est que la structure du saccharose est complètement différente des trois autres molécules ce qui impose un processus d'adsorption légèrement différent du modèle 8. En effet, d'après sa formule, le saccharose a deux cycles, ce qui rend difficile son adsorption sur deux couches en comparaison avec les trois autres molécules qui renferment un seul cycle. De plus, il est connu que le saccharose établit des liaisons hydrogène intramoléculaires en se repliant autour de sa liaison glycosidique, ce qui n'est pas le cas des autres sucres. Les deux modèles ainsi proposés tiennent compte de l'existence de deux types de sites récepteurs, ce qui est en accord avec les différentes investigations de la chimioréception des molécules sucrées qui proposent la présence des sites récepteurs multiples coopérant à la gustation d'un stimulus ou plusieurs; chaque site récepteur accepte les ligands avec différentes affinités.

Nous pouvons donc noter que l'ajustement s'améliore lorsqu'on suppose la présence de deux types de sites récepteurs. La variation des coefficients de corrélation est relativement faible entre les modèles successifs les valeurs changent de 0.98022 à 0.99950 pour différents modèles (tableau 2). Ceci signifie que le choix d'un modèle unique fixe n'est pas spontané et les valeurs des paramètres ne peuvent pas différer de manière significative entre les différents modèles. Il est évident qu'une grande valeur de R^2 n'indique pas forcément que le modèle possède une réalité physique. Il reflète tout simplement la capacité de bien suivre les données expérimentales. Cependant si cette capacité a lieu dans une multitude de cas et qu'une interprétation possible est donnée, il sera alors difficile d'écarter son existence physique.

Nous pouvons remarquer qu'en général, le coefficient d'ajustement R^2 est amélioré quand le nombre de paramètres augmente, ce qui est le cas de notre ajustement. En effet, les paramètres reflètent des grandeurs physiques. Ceci signifie que le phénomène d'adsorption est mieux décrit lorsqu'un maximum de grandeurs physiques intervient ainsi l'espace de la description du phénomène sera un espace plus complet. D'ailleurs nous pouvons noter également qu'à un nombre égal de paramètres, deux modèles (par exemple 4 et 8) peuvent être distingués par différents coefficients R^2 . Ceci signifie que non seulement le nombre de paramètres qui impose la qualité de l'ajustement mais aussi

également la proportionnalité de ces paramètres et leurs expressions mathématiques utilisées.

Dans le cas d'une adsorption double couche il y a amélioration des coefficients d'ajustement lorsque nous passons à l'ajustement avec le modèle double couche avec une seule énergie (modèle 5) au modèle double couche avec deux types de site récepteur (modèle 8) qui peut être considéré comme le meilleur modèle d'ajustement, mais cette amélioration est cependant infime. Nous pouvons donc considérer que les valeurs des coefficients d'ajustement correspondantes ne présentent pas une amélioration significative et ces deux modèles ne sont pas très loin l'un de l'autre. Nous pouvons donc utiliser le modèle double couche pour interpréter nos résultats pour deux raisons: premièrement, les interprétations que nous pouvons proposer seront proches pour les deux modèles puisque leurs courbes d'ajustement ont le même comportement et deuxièmement les interprétations sont plus faciles qu'avec un modèle plus compliqué à très grand nombre de paramètres.

3.6 Conclusion

Les courbes de réponse gustative ont été obtenues pour différentes concentrations de stimulus en utilisant la technique du SMURF. Moyennant cette méthode, il est devenu facile de manipuler de courbes de réponse intensité/temps en comparaison avec d'autres méthodes. Pour modéliser les courbes de réponses psychophysiques nous avons suivi un traitement de physique statistique. La description du système adsorbat-adsorbant par l'ensemble grand canonique et en se basant sur des approches de simplification nous avons établi huit modèles donnant des expressions analytique de la réponse gustative en fonction de la concentration du stimulus en solution à l'équilibre. Chaque modèle traduit par ses paramètres les caractéristiques de l'adsorption des molécules sucrées ainsi que l'interaction stimulus-site récepteur. Ces paramètres tels que le nombre de molécules par site, la densité des sites et les énergies d'adsorption sur les sites récepteurs fournissent des éléments de compréhension du processus d'adsorption à l'échelle microscopique.

L'ajustement des courbes expérimentales avec les modèles proposés a montré la validité de la méthode statistique grâce aux coefficients de détermination qui sont relativement élevés. D'autre part, nous avons noté qu'il y a une amélioration du coefficient d'ajustement R^2 à chaque fois que nous avons considéré la présence de sites récepteurs multiples pour une adsorption monocouche ou bicouche. Cette proposition est compatible avec les recherches établies dans le domaine de la chimioréception de la gustation qui élucide l'existence des récepteurs multiples dans les cellules gustatives.

Chapitre 4

Interprétation des courbes de réponse gustative

4.1 Introduction

La transduction de la perception de la saveur sucrée fait appel à plusieurs réactions depuis l'adsorption des molécules sur les sites récepteurs gustatifs, en passant par le transfert des influx au niveau des nerfs gustatifs jusqu'au codage du goût au niveau central. L'adsorption des molécules au niveau périphérique a un effet majeur sur la perception de la saveur sucrée. Son étude peut donc fournir des éléments de compréhension de la gustation des molécules sucrées par la détermination des paramètres physicochimiques gouvernant ce processus ainsi que leurs rôles au cours de l'adsorption.

Dans le chapitre précédent nous avons présenté des expressions analytiques de la réponse gustative de la perception de la saveur sucrée en utilisant un traitement de physique statistique. Nous considérons ainsi que le système à étudier est composé de trois parties en équilibre: l'adsorbat qui est formé par les molécules sucrées dissoutes dans l'eau, l'adsorbant formé par les cellules gustatives et le complexe stimulus-récepteur formé. L'échange des particules entre la phase libre et la phase adsorbée nécessite l'introduction du potentiel chimique μ et par suite l'étude du système se fait par l'ensemble grand canonique de la physique statistique.

Par analogie à l'isotherme d'adsorption qui peut caractériser le système adsorbat-adsorbant, nous avons réalisé des courbes de réponses gustatives en fonction de la concentration de quatre molécules sucrées telles que le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol (figure 4.1). A la différence des autres modèles, le développement d'une expression analytique de la réponse gustative en utilisant la physique statistique a permis de donner un aspect physique à chaque paramètre figurant dans le modèle. Nous avons présenté dans le modèle réponse/concentration au moins trois

paramètres physico-chimiques intervenant dans le processus d'adsorption tel que le nombre de molécules par site (n), la densité des sites récepteurs (N_M) et la concentration à demi-saturation ($c_{1/2}$). La compréhension du rôle de chaque paramètre rapporte un outil commode pour l'interprétation du processus d'adsorption au niveau microscopique et par conséquent la caractérisation de l'interaction stimulus-récepteur au niveau périphérique.

Dans le présent chapitre nous proposons une interprétation des paramètres obtenus par ajustement des courbes des réponses gustatives à l'aide d'un modèle d'adsorption simple à savoir le modèle double couche. Nous discuterons le choix du modèle ainsi que les résultats obtenus.

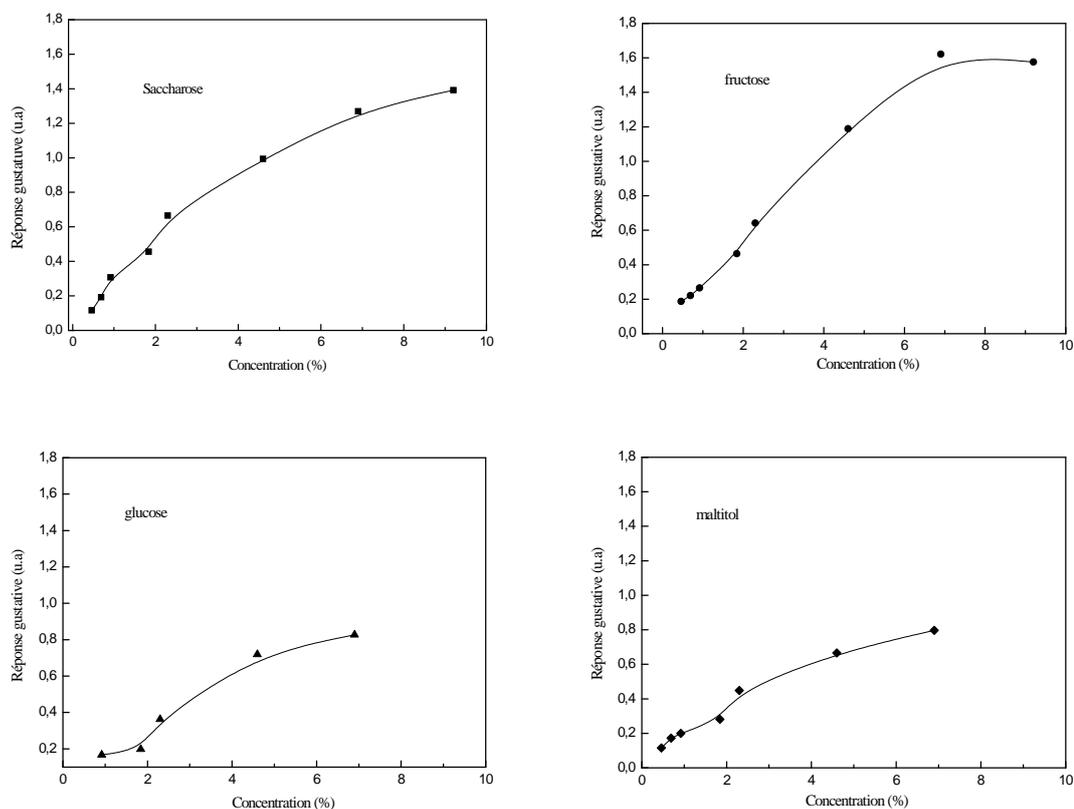


Figure 4.1: Courbes de réponse gustative pour le saccharose, fructose, glucose et le maltitol.

4.2 Sélection du modèle de réponse gustative

Nous avons montré dans le troisième chapitre à l'aide de l'ajustement des courbes de réponses gustative que la plupart des modèles établis présentent une assez bonne

corrélation avec les données expérimentales particulièrement lorsque le nombre de paramètres d'ajustement est notable. Un tel cas peut être rencontré pour le modèle 4 et le modèle 8 où nous avons obtenu le meilleur ajustement des courbes expérimentales avec ces deux modèles. Cependant lorsque le nombre de paramètres devient grand (six paramètres pour les deux modèles cités), il devient difficile de trouver une explication simultanée de la variation d'un très grand nombre de paramètres d'une molécule à une autre. De ce fait et pour simplifier l'interprétation, nous pouvons adopter un modèle plus simple ayant un nombre de paramètres réduit pour interpréter facilement le processus d'adsorption. Ce choix peut être accepté du fait que la valeur de son coefficient d'ajustement reste toujours acceptable.

Dans notre cas nous fixons notre choix sur le modèle d'adsorption double couche à une énergie d'adsorption (modèle 5) comme support de notre étude pour caractériser l'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs gustatives. Ce choix est dû à la simplicité de l'interprétation avec ce modèle puisqu'il présente seulement trois paramètres comparé au modèle 8 où interviennent deux énergies d'adsorption, deux coefficients n et deux coefficients \mathfrak{R}_M . Le modèle double couche (modèle 5) nous renseigne sur le nombre de molécules par site récepteur, la densité des sites récepteur et la concentration à demi-saturation qui ne peuvent être que des valeurs moyennes des paramètres obtenues par le modèle 8. La réponse gustative selon le modèle double couche à une seule énergie d'adsorption s'écrit:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 \frac{\left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + 2 \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^{2n}} \quad (\text{Modèle 5})$$

Nous pouvons classer les paramètres intervenant dans le modèle en deux catégories; la première est de type stérique tels que le nombre de molécules par site n et la densité des sites récepteurs N_M qui reflètent les propriétés de l'ancrage de la molécule ainsi que sa géométrie. La deuxième catégorie est de type énergétique tel que la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ qui est fonction de l'énergie d'adsorption de la molécule. Cette énergie caractérise la nature de la liaison de la molécule avec le site récepteur. L'étude de l'effet de ces paramètres sur l'adsorption apporte des informations supplémentaires sur le mécanisme périphérique de la gustation.

4.3 Effet des différents paramètres sur l'adsorption

Dans l'expression de la réponse gustative \mathfrak{R} en fonction de la concentration c du stimulus sucré figurent trois paramètres physicochimiques. Le paramètre nombre de molécules par site n se manifeste par l'état d'occupation d'un site récepteur. En

exploitant l'expression de l'ensemble grand canonique, un site récepteur peut être vide ou occupé par n molécules ou $2n$ molécules. Chaque molécule s'adsorbe sur un site récepteur avec une énergie $-\varepsilon$. L'énergie d'adsorption molaire se déduit de la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ par la relation[15,32]:

$$c_{1/2} = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (4.1)$$

Le paramètre \mathfrak{R}_1 est proportionnel à la densité des sites récepteurs, la réponse prend la valeur \mathfrak{R}_1 à la demi saturation alors que pour des concentrations relativement élevées, la réponse sera maximale que nous pouvons noter $\mathfrak{R}_M = 2\mathfrak{R}_1$. Nous présentons dans ce qui suit l'effet de chaque paramètre sur la réponse gustative, afin de faciliter la compréhension des courbes de réponse expérimentales.

4.3.1 Nombre de molécules par site n

En plus de son aspect stoechiométrique comme dans la réaction d'adsorption, le paramètre n est aussi un coefficient stérique. Il nous renseigne sur la topographie de l'adsorption des molécules sur les sites récepteurs. En effet, la molécule a deux façons d'ancrage sur les sites récepteurs selon sa géométrie et son angle d'incidence à la surface d'adsorption[15,31,32]. Suivant les valeurs de n nous distinguons deux cas possibles d'ancrage des molécules adsorbées. Le premier cas est un ancrage perpendiculaire lorsque le nombre de molécules par site récepteur est supérieur ou égal à 1. Un site récepteur est occupé par plus qu'une molécule, ainsi les molécules adoptent une position perpendiculaire à la surface d'adsorption. Le deuxième cas est un ancrage parallèle correspondant à des valeurs de n inférieures à 1, ainsi les molécules adsorbées s'orientent suivant une position parallèlement à la surface d'adsorption. Un nombre d'ancrage ainsi défini par $n' = 1/n$ représente le nombre de sites occupés par une seule molécule[15,32].

L'effet du paramètre stérique n sur la réponse gustative est illustré par la figure 4.2 où nous représentons la réponse gustative exprimée en unité arbitraire en fonction du logarithme de la concentration pour trois valeurs différentes de n .

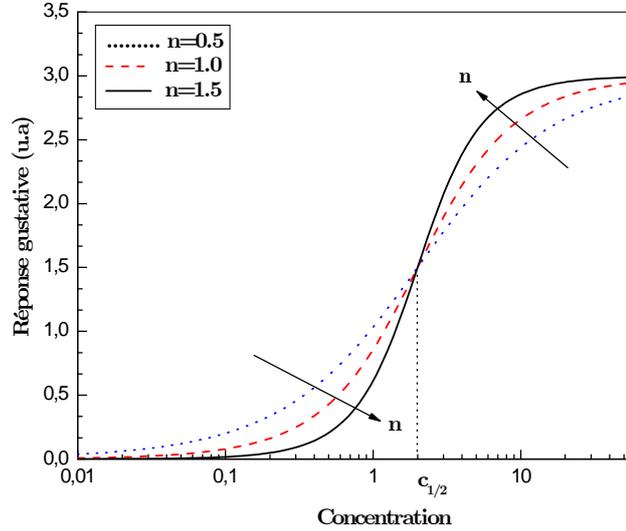


Figure 4.2: Réponse gustative en fonction de la concentration pour trois valeurs de n avec $c_{1/2} = 2\%(w/v)$ et $\mathfrak{R}_M = 3$ (u.a).

Nous pouvons noter d'après la figure 4.2 que pour des faibles concentrations lorsque $c < c_{1/2}$ plus la valeur de n est grande plus la réponse est faible et par conséquent la quantité de molécules adsorbées est moins importante. Cependant, pour des concentrations plus fortes que la concentration à demi-saturation le phénomène inverse se produit. La saturation est atteinte plus rapidement pour n la plus élevée. L'interprétation physique la plus plausible est qu'à faible concentration il est plus difficile de rassembler les n molécules de sucre sur un site: Si la valeur de n augmente, donc la réponse gustative devient plus faible alors qu'à forte concentration c'est le phénomène inverse qui se produit: les molécules de sucres sont disponibles et donc il est plus facile de rassembler ces n molécules, l'adsorption et donc la réponse gustative est renforcée.

4.3.2 Réponse maximale \mathfrak{R}_M

La réponse à la saturation \mathfrak{R}_M nous renseigne sur l'intensité du goût d'un stimulus. Ce paramètre est proportionnelle au nombre maximal des sites récepteurs occupés par les molécules sucrées: $\mathfrak{R}_M = \alpha N_M$ où α est un paramètre biologique appelé coefficient de transduction[34]. L'effet de la réponse maximale sur l'évolution de la réponse gustative est reporté sur la figure 4.3 où nous donnons trois courbes de réponses gustatives correspondant à différentes valeurs de \mathfrak{R}_M en prenant $c_{1/2}$ et n fixes. Nous avons

ainsi remarqué que pour une concentration donnée l'augmentation de \mathfrak{R}_M entraîne toujours une amélioration de la réponse \mathfrak{R} quelque soit la concentration.

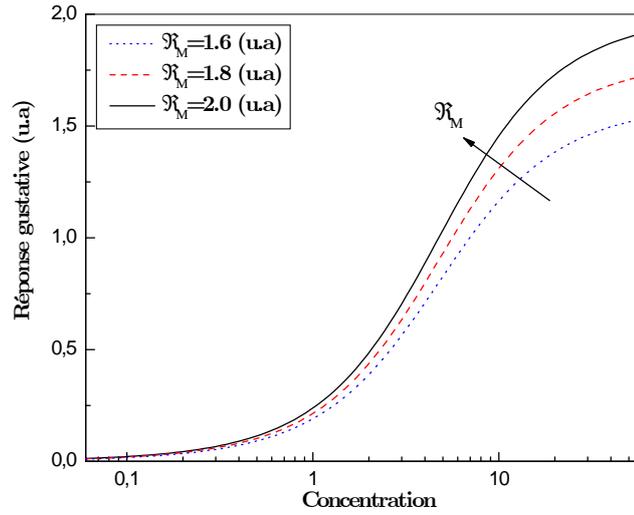


Figure 4.3: Réponse gustative en fonction de la concentration pour trois valeurs de \mathfrak{R}_M avec $c_{1/2} = 4.74\%$ (w/v) et $n = 1$.

4.3.3 Concentration à demi-saturation $c_{1/2}$

Selon son expression analytique donnée par la relation (4.1), le paramètre $c_{1/2}$ apparaît comme un coefficient énergétique qui gouverne la dynamique du processus d'adsorption. Pour voir l'effet du paramètre énergétique $c_{1/2}$ sur la réponse gustative nous avons porté sur la figure 4.4 la réponse gustative en fonction de la concentration pour trois valeurs de $c_{1/2}$.

Nous notons à partir de la figure 4.4 qu'à une valeur fixée de concentration c , plus $c_{1/2}$ est faible plus la réponse gustative est grande et ceci pour toute concentration loin de la saturation. Ce fait est facilement explicable puisque la concentration à demi-saturation est fonction de l'énergie d'adsorption (ΔE^a) sur les sites récepteur et la solubilité de la molécule dans l'eau. En effet pour des valeurs comparables de la solubilité c_s , si la valeur de la concentration $c_{1/2}$ diminue l'énergie augmente en module (diminue algébriquement). Donc des valeurs faibles de $c_{1/2}$ correspondent à des valeurs grandes des énergies d'adsorption ce qui fait que l'interaction stimulus-récepteur est

forte et par la suite l'adsorption des molécules sur les sites récepteurs augmente. Une amélioration de la réponse gustative est alors remarquée. Ainsi nous pouvons dire que les sites récepteurs ayant une énergie d'adsorption plus forte sont plus facilement et rapidement occupés que des sites ayant des énergies plus faibles.

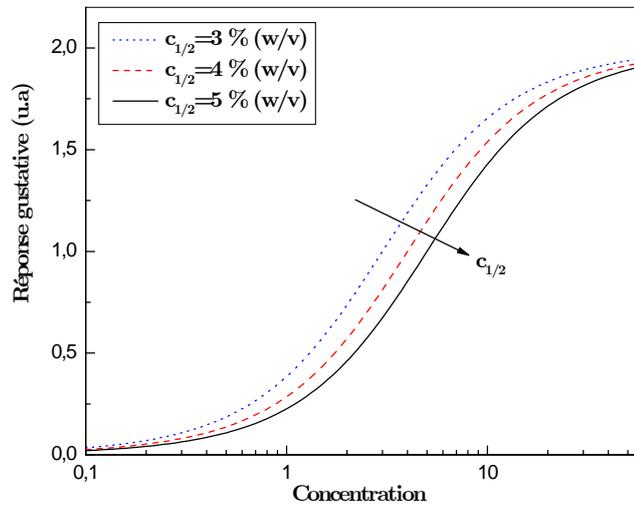


Figure 4.4: Réponse gustative en fonction de la concentration pour trois valeurs de $c_{1/2}$ avec $\mathfrak{R}_M = 2 \text{ u.a}$ et $n = 1$.

Le même effet est remarqué pour la solubilité, l'adsorption est d'autant plus facile que la solubilité est plus faible. En effet si la solubilité est faible correspondant à une faible valeur de $c_{1/2}$ l'interaction entre la molécule et le solvant devient moins importante. La molécule a alors tendance d'être attiré par les sites récepteurs que de rester en phase libre et par conséquent l'adsorption devient plus importante comparée à des valeur de c_s plus grande.

Nous pouvons aussi noter que le paramètre $c_{1/2}$ est le seul coefficient parmi les autres qui fait intervenir l'effet de la température qui provient de la fonction de partition de translation z_{tr} .

Une question simple peut se poser: pourquoi et comment ce paramètre régit la dynamique de l'adsorption? Nous pouvons remarquer à partir de la figure 4.4 que la courbe de réponse gustative présente un point d'inflexion en coordonnées logarithmique à la concentration $c_{1/2}$ qui sépare deux cinétiques différentes avant et après cette

concentration: une zone à faible adsorption aux faibles concentrations et une zone à forte adsorption pour les fortes concentrations. La forme de la courbe peut être expliquée par la variation du potentiel chimique au cours du processus d'adsorption. En effet, le potentiel chimique μ d'une molécule dissoute à la concentration c est[12]:

$$\mu = k_B T L n \left(\frac{c}{z_v} \right) \quad (4.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du corps humain et z_v est la fonction de partition de translation par unité de volume.

À la demi saturation le potentiel chimique prend la valeur $\mu_{1/2} = k_B T L n(c_{1/2}/z_v) = -\varepsilon$, donc pour des concentrations faibles ($c < c_{1/2}$) le potentiel chimique de la molécule est plus faible que l'énergie d'adsorption sur le site récepteur ($\mu \ll -\varepsilon$) donc la molécule franchit difficilement la barrière de potentiel et par conséquent l'adsorption est faible. Lorsque la concentration est assez forte ($c > c_{1/2}$) la valeur du potentiel chimique dépasse nécessairement l'énergie d'adsorption $-\varepsilon$, les sites récepteurs sont facilement occupés. La réponse est alors notable. Ainsi, la diminution de la valeur $c_{1/2}$ entraîne un abaissement de la barrière de potentiel ce qui facilite l'adsorption sur les sites récepteurs.

4.3.4 Sensibilité

La pente de la courbe définie par la variation de la réponse gustative par unité de concentration, notée $s = \frac{d\mathfrak{R}}{dc}$ représente la sensibilité dynamique ou différentielle de la membrane gustative[28]. En utilisant l'expression analytique de la réponse gustative du modèle 5 la sensibilité dynamique s'écrit:

$$s = \left(\frac{n \times \mathfrak{R}_M}{2} \right) \frac{c^{n-1} \left(1 + 4 \left(\frac{c}{c_{1/2}} \right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}} \right)^{2n} \right)}{c_{1/2}^n \left(1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}} \right)^n + \left(\frac{c}{c_{1/2}} \right)^{2n} \right)^2} \quad (4.3)$$

La sensibilité dépend des trois paramètres n , \mathfrak{R}_M et $c_{1/2}$. Nous donnons sur les figures 4.5a, 4.5b et 4.5c respectivement la variation de la sensibilité dynamique pour trois valeurs de n , trois valeurs de \mathfrak{R}_M et trois valeurs de $c_{1/2}$ en fonction de la concentration du stimulus.

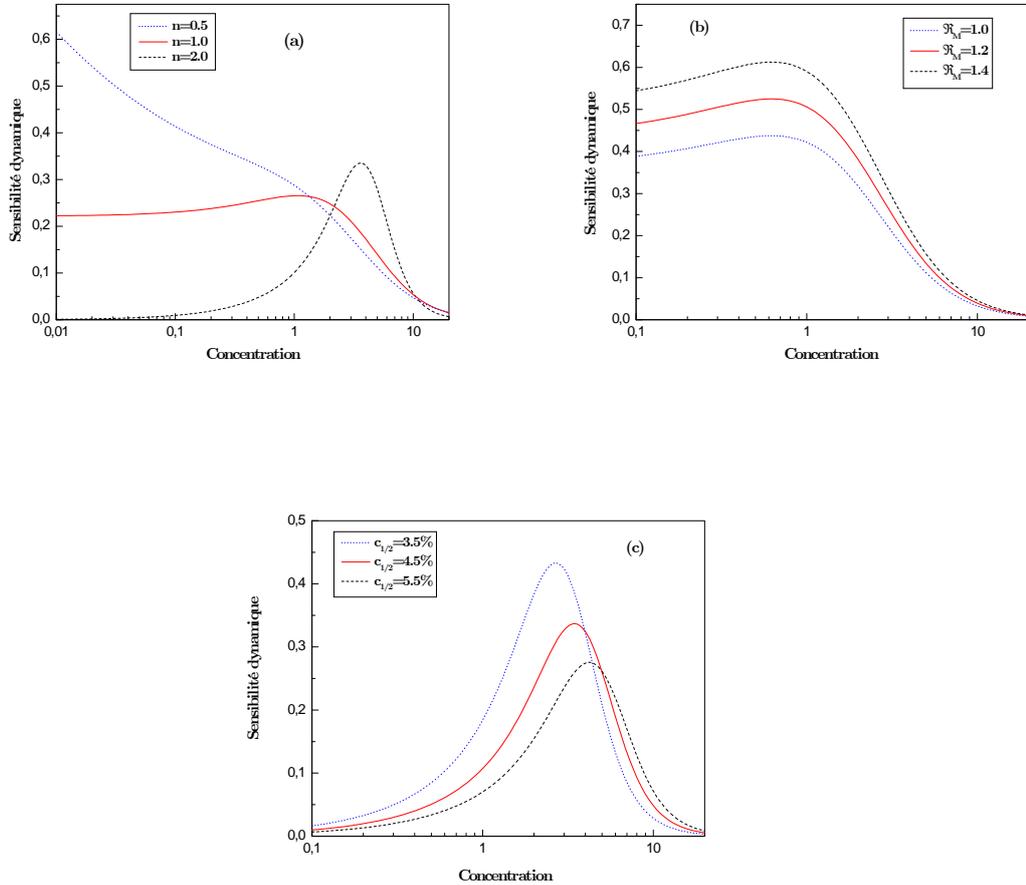


Figure 4.5: Variation de la sensibilité dynamique s en fonction de la concentration: (a) pour trois valeurs de n avec $c_{1/2} = 4.76\%$ et $\mathfrak{R}_M = 2.1$ u.a, (b) pour trois valeurs de \mathfrak{R}_M avec $c_{1/2} = 4.76\%$ et $n = 1$, (c) pour trois valeurs de $c_{1/2}$ avec $\mathfrak{R}_M = 2.1$ u.a et $n = 2$.

Nous remarquons d'après la figure 4.5a que pour $n > 1$ la sensibilité est maximale pour des concentrations élevées. Autrement dit pour pouvoir détecter cette saveur sucrée il faut de fortes concentrations et le seuil gustatif est prévu assez fort. Pour $n < 1$ c'est le phénomène inverse, la saveur est détectée à faible concentration et on n'a pas besoin de pousser aux fortes concentrations pour détecter la saveur sucrée. Le seuil gustatif est prévu très faible. Enfin pour n aux environs de 1, la sensibilité est presque constante sur une très large gamme de concentrations. La saveur est moyennement détectable et on aura un seuil gustatif intermédiaire. La sensibilité différentielle est quasiment nulle le long des concentrations de saturation.

Pour des concentrations relativement faibles ($c \ll c_{1/2}$) la sensibilité s'écrit:

$$s = \frac{n \times \mathfrak{R}_M \times c^{n-1}}{2c_{1/2}^n} \quad (4.4)$$

alors que pour des concentrations assez fortes ($c \gg c_{1/2}$) cette sensibilité tend vers zéro.

Nous pouvons noter d'après la figure 4.5b que la sensibilité dynamique augmente lorsque la réponse maximale devient grande. Le maximum de sensibilité reste à la même concentration. Alors que la figure 4.5c montre que le maximum de sensibilité se déplace vers les hautes concentrations si la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ augmente.

La sensibilité dynamique est différente de la sensibilité statique donnée par la relation $s' = \frac{\mathfrak{R}}{c}$ rapportée sur la figure 4.6 pour des valeurs de \mathfrak{R}_M , n et $c_{1/2}$ fixés. Cette sensibilité s' tend vers zéro moins vite que la sensibilité différentielle s .

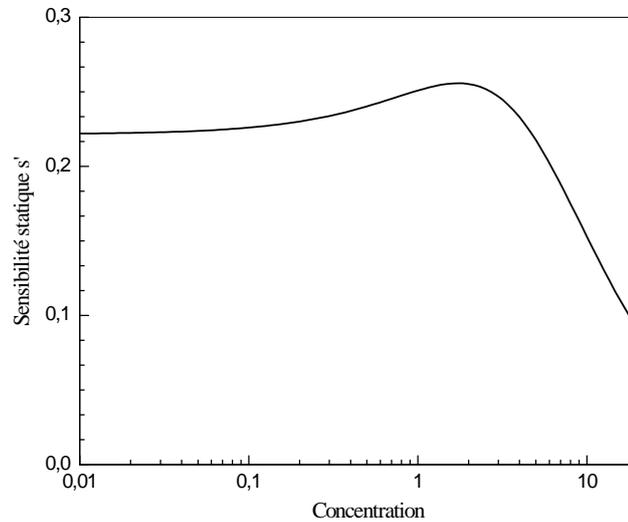


Figure 4.6: Variation de la sensibilité statique s' en fonction de la concentration, pour $\mathfrak{R}_M = 2.1$ u.a., $c_{1/2} = 4,74\%$ et $n = 1$.

L'étude déjà réalisée de l'effet de chaque paramètre sur le processus d'adsorption et la réponse gustative nous permettra d'interpréter les différents résultats obtenus par ajustement des courbes expérimentales avec le modèle choisi.

4.4 Interprétation des courbes expérimentales

L'ajustement des courbes de réponse psychophysique avec le modèle d'adsorption double couche nous a permis de déduire les différents paramètres pour les quatre molécules sucrées. Nous donnons dans le tableau 1 les valeurs de \mathfrak{R}_M , $c_{1/2}$ et n . Nous présentons également les valeurs des coefficients de transduction α et la densité des sites récepteurs N_M pour chaque molécule.

	\mathfrak{R}_M (u.a)	$c_{1/2}$ (%)	n
saccharose	2.10	4.74	0.90
fructose	2.50	5.60	0.99
glucose	1.20	4.04	1.23
maltitol	1.30	4.40	0.81

Tableau 4.1: Paramètres de l'ajustement avec le modèle d'adsorption double couche.

4.4.1 Variation du nombre de molécules par sites n

L'ancrage de la molécule dépend de sa taille aussi bien que de sa structure spatiale. La molécule peut s'ancrer sur un site ou deux ou davantage. Le nombre n est donc en principe un entier. Or la valeur ajustée de n n'est pas forcément entière car elle nous donne une valeur moyenne des n des toutes les molécules s'adsorbant sur les sites récepteurs. n peut être donc un nombre décimal. Les valeurs de n trouvées varient entre 0.81 pour le maltitol et 1.23 pour le glucose.

Pour $n < 1$ dans le cas du saccharose, du fructose et du maltitol une fraction de la molécule est ancrée sur un site récepteur. Les autres fractions vont occuper d'autres sites. La molécule va s'étendre sur un certain nombre de sites. Tout d'abord sa position moyenne va être parallèle à la surface adsorbante. Ensuite le nombre de sites occupés par une molécule est $n' = 1/n$. Si nous prenons le cas du saccharose le nombre de molécules par site est $n = 0.90$, ce nombre est inférieur à 1 donc le saccharose s'adsorbe parallèlement à la surface des sites récepteurs. Cette valeur est comprise entre $\frac{1}{2}$ et 1 ce qui donne un nombre d'ancrage n' compris entre 1 et 2. La valeur de n peut être écrite comme une moyenne entre deux pourcentages de molécules ayant respectivement un ancrage ($n' = 1$) et deux ancrages ($n' = 2$). Si nous notons par x le pourcentage de molécules ayant un seul ancrage, le pourcentage de molécules ayant deux ancrages est alors $(1 - x)$. Ainsi nous pouvons écrire: $0.9 = x \times 1 + (1 - x) \times 1/2$, ce qui donne 80% de molécules de saccharose sont ancrées par un seul ancrage (ancrage non parallèle qu'on peut appeler ancrage perpendiculaire) et 20% des molécules sont ancrées avec

deux ancrages (ancrage parallèle). Pour le cas du fructose 98% des molécules sont ancrées perpendiculairement alors que 2% des molécules sont orientées parallèlement à la surface. En ce qui concerne le maltitol 62% des molécules s'adsorbent avec un seul ancrage et 38% avec deux ancrages.

Nous donnons sur la figure 4.7 une proposition des ancrages possibles du saccharose, du fructose et du maltitol sur les sites récepteurs. Parmi les représentations, nous donnons celle proposée par Hough et Khan (1989)[44] dans le cas (a) pour désigner l'unité sapophore du saccharose agissant sur les sites récepteurs. Cette proposition est compatible avec la valeur de n obtenue par ajustement avec notre modèle.

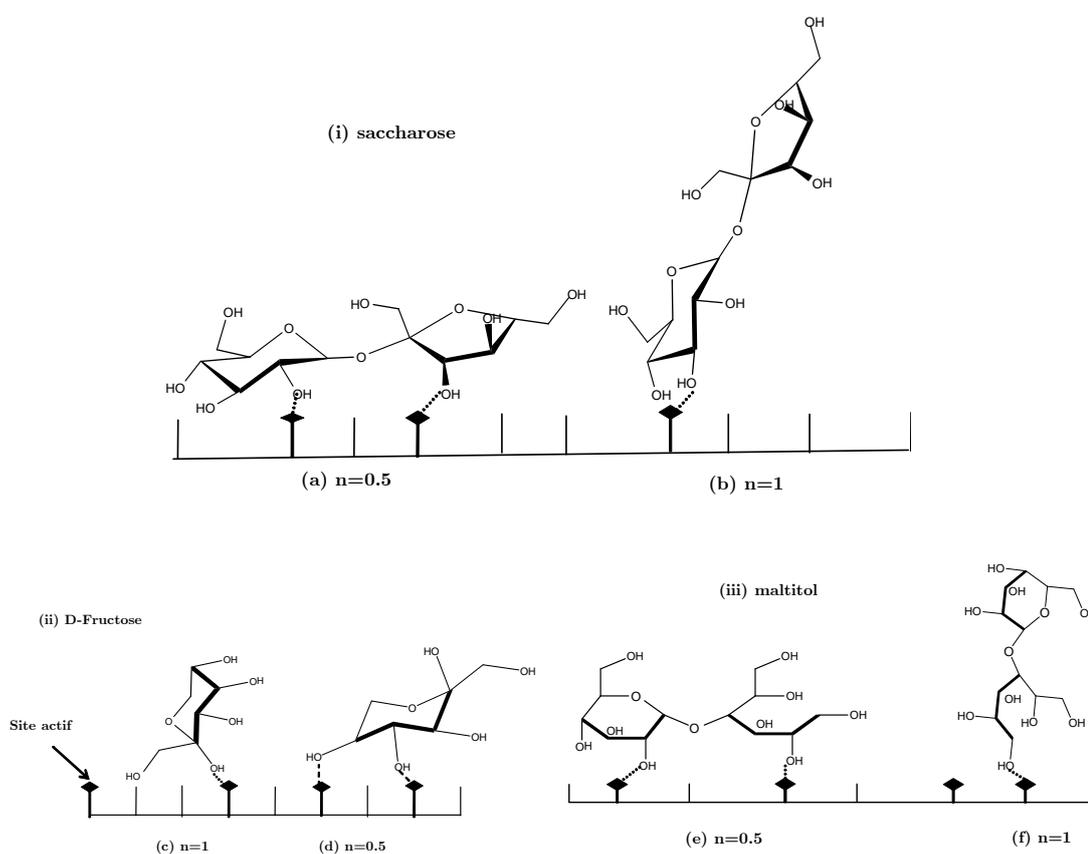


Figure 4.7: Possibilité d'ancrage parallèle ($n < 1$) ou ancrage perpendiculaire ($n > 1$).

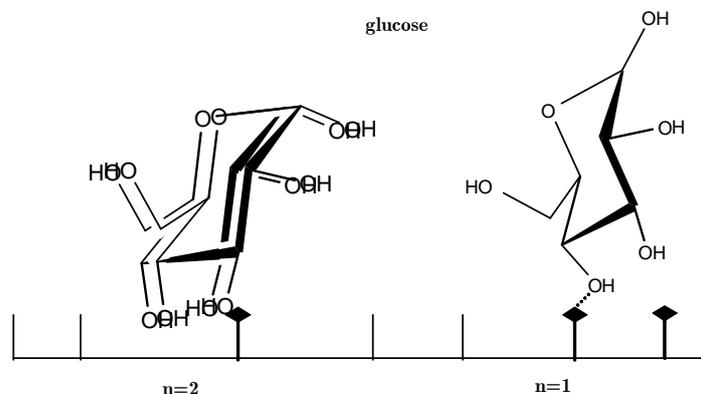


Figure 4.8: Ancrage perpendiculaire pour le glucose ($n \geq 1$).

Si le nombre de molécules par site est supérieur ou égal à 1, qui est le cas du glucose ($n = 1.23$), un site récepteur peut être occupé par un ou plusieurs molécules. Nous pouvons considérer que les molécules adsorbées s'orientent suivant une position perpendiculaire à la surface d'adsorption. Le nombre de molécules par site $n = 1.23$ est compris entre 1 et 2. Ce nombre peut être vu comme une moyenne de deux pourcentages différents des sites récepteurs occupés par une ou deux molécules. Un taux de 77 % des sites récepteurs sont occupés par une molécule et 23% des sites sont occupés par deux molécules. Du fait de la taille réduite du glucose deux molécules peuvent se rassembler en solution pour former une sorte de dimère capable de s'ancrer sur un seul site. Les deux possibilités des nombres de molécules par site pour le glucose sont illustrées sur la figure 4.8.

Les figures 4.7 et 4.8 montrent comment avec un modèle simple de physique statistique nous arrivons à décrire au niveau microscopique l'interaction et le positionnement des molécules de stimuli sucrés vis à vis des sites récepteurs gustatifs.

Les différentes valeurs moyennes de n envisagées sont proches de 1 ce qui est un fait bien usuel en gustation ensuite ceci indique que les quatre molécules étudiées présentent un ou deux groupes actifs au cours du processus d'adsorption. Ces groupes peuvent se lier aux sites récepteurs par des liaisons hydrogène ou des liaisons de type van der Waals comme nous allons le montrer par un calcul de l'énergie d'adsorption.

Une étude de la taille des molécules peut produire une information supplémentaire sur les valeurs de n pour chaque molécule au cours de l'adsorption. Pour trouver la longueur de la molécule nous avons fait un calcul approximatif de la distance maximale entre deux atomes situés sur le même plan à l'aide de la représentation compacte des molécules comme le montre la figure 4.9.

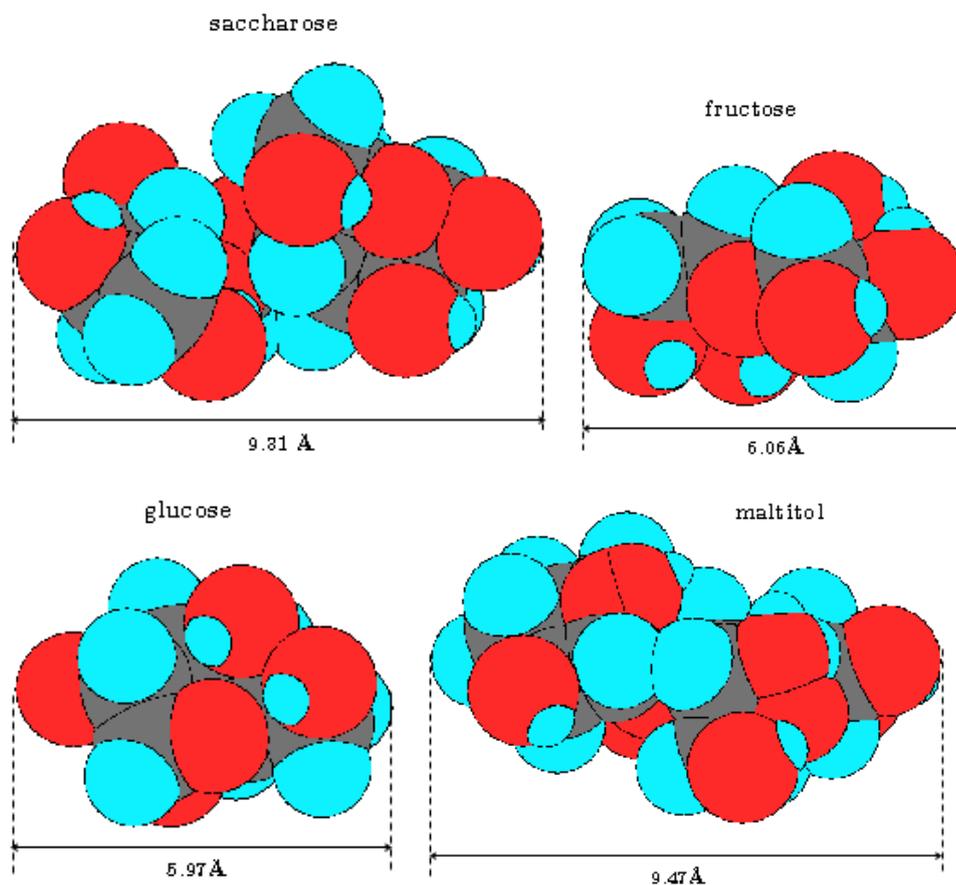


Figure 4.9: Calcul des longueurs des différentes molécules.

Nous indiquons dans le tableau 4.2 le nombre de molécules par site, la masse molaire, la longueur de chaque molécule et les volumes spécifiques apparents des molécules saccharose, fructose et du glucose donné par Shamil et al.[68].

	maltitol	saccharose	fructose	glucose
n	0.81	0.90	0.99	1.23
masse molaire ($g.mol^{-1}$)	344.3	342.3	180.16	180.16
longueur (Å)	9.47	9.31	6.06	5.97
volume spécifique apparent ($cm^3.g$)	–	0.6085	0.5956	0.6150

Tableau 4.2: valeurs des nombres de molécules par site, masse molaire, longueur et volume spécifique apparent des molécules.

Bien que le volume spécifique apparent ne suit pas une loi de variation bien déterminée en fonction du nombre de molécules par site, nous remarquons d'après le tableau 4.2 que si la masse molaire de la molécule augmente sa longueur devient grande. Pour

voir l'effet de la taille de la molécule sur le nombre de molécules par site n nous donnons sur la figure 4.10 la variation de n en fonction de la longueur de la molécule.

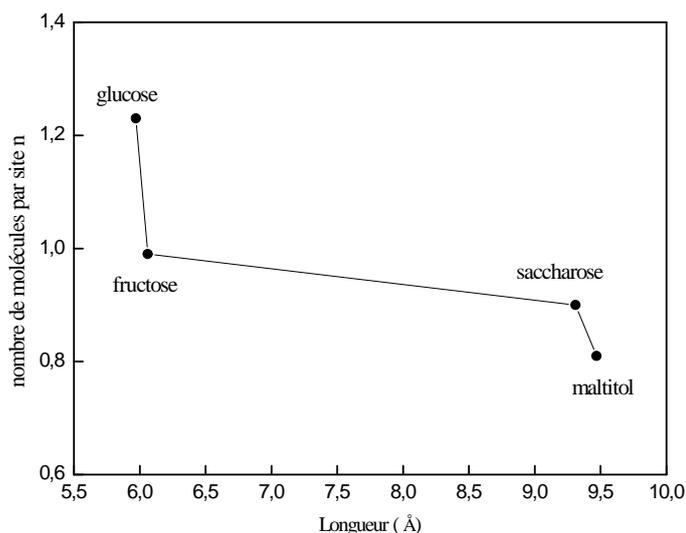


Figure 4.10: Variation de nombre de molécules par site en fonction de la longueur de chaque molécule.

Nous notons selon la figure 4.10 que le nombre de molécules par site diminue si la taille de la molécule augmente. Ce qui veut dire que le nombre d'ancrage ($n' = 1/n$) augmente si la taille augmente ceci est tout à fait plausible du fait que l'augmentation de la taille entraîne un encombrement stérique au niveau de la surface d'adsorption donc les molécules de grande taille s'ancrent sur plus d'un site récepteur. Ceci est bien évident, mais on est sûre que le modèle donne des affirmations logiques et non contradictoires.

Les molécules de saccharose et de maltitol ont une tendance à un ancrage parallèle à la surface d'adsorption. Pour les molécules ayant presque la même taille tel que le fructose et le glucose la différence entre les nombres de molécules par site est attribuée à la structure de ces molécules telles que la géométrie et la flexibilité des molécules qui jouent un rôle important dans l'ancrage sur les sites récepteurs. En effet, le glucose présente une conformation réduite puisqu'il présente seulement deux formes tautomères en solution (α et β). Cette répartition donne lieu à un nombre moyen de molécules par site égale à 1.23, ce nombre diminue dans le cas du fructose dû à sa répartition spatiale plus large que le glucose puisqu'il présente quatre formes

en solution. A la température $25^{\circ}C$ un équilibre de quatre tautomères de fructose en solution, la solution est composée de 73% de β -pyranose, 2% de α -pyranose, 20% de β -furanose et 5% α -furanose alors que la forme acyclique est négligeable[46]. Le nombre de molécules par site diminue dans le cas du saccharose et du maltitol à cause de la flexibilité de ces deux molécules.

4.4.2 Réponse maximale \mathfrak{R}_M

Ce paramètre qui est lié à la densité surfacique des sites récepteurs devrait avoir une relation avec l'intensité du goût des molécules. Pour trouver un lien entre l'intensité du goût et la réponse maximale nous prenons comme référence la molécule du saccharose et le pouvoir sucrant du saccharose est pris comme unité. Le fructose est plus sucré que le saccharose alors que le glucose et le maltitol sont moins sucrés. Nous donnons dans le tableau 4.3 les valeurs des réponses maximales ainsi que le pouvoir sucrant relatif des quatre molécules.

	fructose	saccharose	maltitol	glucose
$\mathfrak{R}_M(u.a)$	2.50	2.10	1.30	1.20
Pouvoir sucrant	1.14	1	0.90	0.70

Tableau 4.3: Valeurs des pouvoirs sucrant relative et réponses maximales.

Nous remarquons une corrélation entre le pouvoir sucrant et la réponse maximale de chaque molécule. En effet, la réponse maximale augmente avec le pouvoir sucrant, en plus si nous prenons la réponse maximale du saccharose 100% la réponse maximale relative du fructose est 119%, celle du glucose est 57% alors que celle du maltitol est 62%. Ces valeurs sont proche du pouvoir sucrant attribué à chaque molécule. La figure 4.11 illustre la variation de la réponse maximale en fonction du pouvoir sucrant.

Nous donnons aussi la variation du pouvoir sucrant en fonction du nombre de molécules par site. Nous remarquons qu'à part le glucose ce pouvoir sucrant augmente avec le nombre de molécules par site. Ceci signifie que le paramètre n contribue à la valeur du pouvoir sucrant mais il n'est pas le seul affectant la perception de la saveur sucrée. La présence de la molécule sur le site récepteur déclenche un potentiel d'action, le glucose présente la plus faible réponse maximale correspondant à ce pouvoir sucrant faible malgré le fait qu'il possède un nombre de molécules par site le plus grand. Une explication physique possible est que la grande valeur de n par site récepteur empêche le remplissage total des sites récepteurs ce qui limite le pouvoir sucrant. Nous verrons que d'autres paramètres tels que la concentration à demi-saturation et l'énergie d'adsorption peuvent être aussi à l'origine de ce fait.

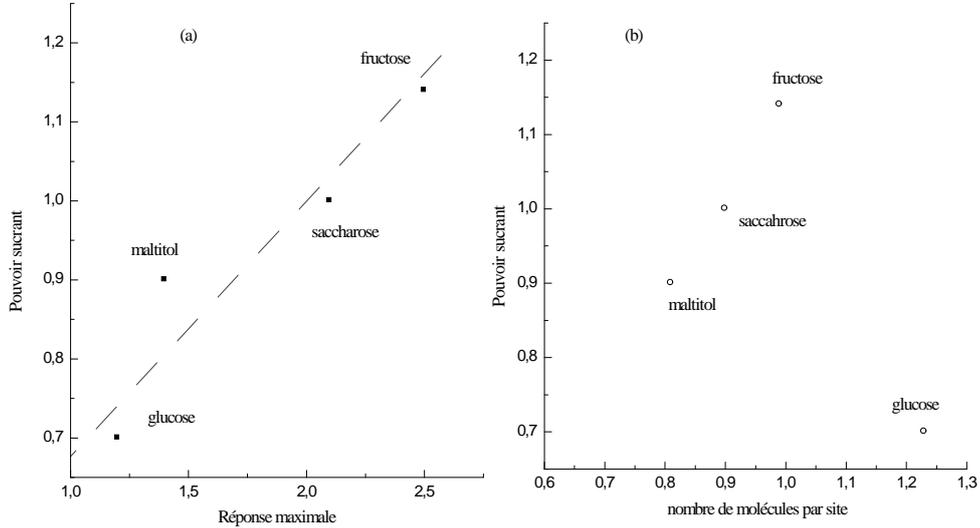


Figure 4.11: Variation du pouvoir sucrant des molécules en fonction: (a) de la réponse maximale, (b) nombre de molécules par site.

4.4.3 Variation de la concentration $c_{1/2}$ et de l'énergie d'adsorption

En plus de l'aspect stérique, l'interaction stimulus-site récepteur est caractérisée par une énergie d'adsorption. En effet les molécules adsorbées sont piégées par les sites récepteurs et le problème de l'évaluation de l'énergie d'adsorption revient à calculer la profondeur des puits de potentiel existant en certains endroits de la surface adsorbante. Pour caractériser la liaison stimulus-récepteur nous avons calculé les énergies molaires d'adsorption de chaque molécule. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.4.

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$c_{1/2}$ (%)	4.74	5.60	4.04	4.40
c_s (%)	66.67	79.80	54.00	60.00
$ \Delta E^a $ ($kJ.mol^{-1}$)	6.55	6.58	6.43	6.47

Tableau 4.4: Valeurs des énergies d'adsorption molaire des molécules sucrées.

Les valeurs des énergies calculées montrent qu'il s'agit bien d'une adsorption physique puisque les énergies d'adsorption ne dépassent pas $40kJ.mol^{-1}$ [15,17] donc les molécules gardent leurs structures chimiques lors de l'adsorption sur les sites récepteurs. Les ordres de grandeurs des énergies sont des interactions de type van der Waals ou liaison

hydrogène[15,69]. C'est une méthode directe pour montrer que les molécules gardent leurs structures chimiques au cours du processus d'adsorption et ne subissent pas de réaction de transformation.

Nous remarquons que le fructose présente la plus grande valeur d'énergie d'adsorption donc l'affinité des sites récepteurs est la plus grande pour cette molécule. Cette énergie est moins importante dans le cas du saccharose et du maltitol alors que le glucose présente l'interaction la plus faible. Le profil de la variation de l'énergie d'adsorption pour les quatre molécules sucrées est identique à celui du pouvoir sucrant qui passe de la valeur la plus grande pour le fructose vers la valeur la plus faible pour le glucose. Pour observer l'effet du paramètre énergétique $c_{1/2}$ nous donnons dans la figure 4.12 les variations du pouvoir sucrant en fonction de la solubilité c_s , de la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ et de l'énergie molaire d'adsorption ΔE^a .

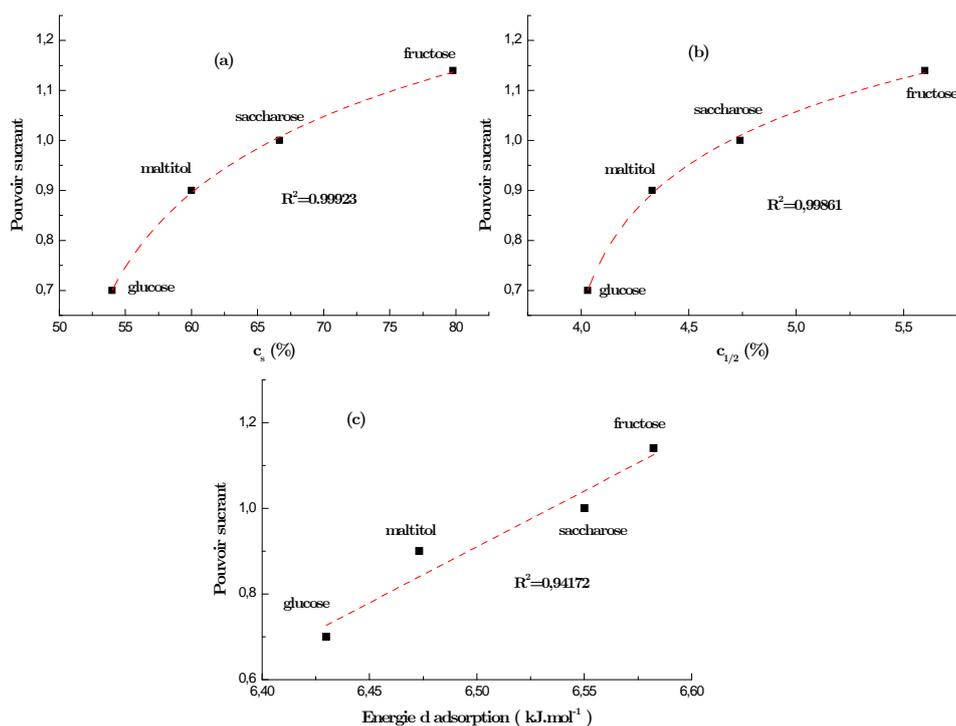


Figure 4.12: Variation du pouvoir sucrant en fonction: (a) solubilité c_s , (b) concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ et (c) énergie d'adsorption ΔE^a .

La variation du pouvoir sucrant en fonction de la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ peut être empiriquement exprimée par une loi logarithmique. L'ajustement de

cette courbe avec une fonction logarithmique se fait avec un coefficient d'ajustement $R^2 = 0,99861$. Selon l'expression analytique de $c_{1/2}$ nous pouvons écrire:

$$\log c_{1/2} = \log c_s - \frac{\Delta E^a}{RT} = \log c_s + \frac{|\Delta E^a|}{RT} \quad (4.5)$$

Comme c'est prévu et à partir de cette équation, nous pouvons noter que la variation du pouvoir sucrant en fonction de la solubilité suit une loi logarithmique alors qu'une variation linéaire en fonction de l'énergie d'adsorption est observée. Ceci peut être confirmé à partir de la figure 4.12 (b) et (c). Les coefficients de détermination indiqués sur la figure montrent la bonne corrélation avec les fonctions d'ajustement. Une telle loi logarithmique est souvent utilisée en biologie et particulièrement pour exprimer la réponse sensorielle[39,70].

A partir de la figure 4.12 (c) nous notons que la pente de la courbe est $1/RT$. Malheureusement nous nous ne pouvons pas quantifier cette pente puisque l'unité relative du pouvoir sucrant est arbitraire.

La relation énergie-pouvoir sucrant a suscité l'intérêt de Hutteau et Mathlouthi[71,72] ensuite de Mahawanich et Schmidt[73] par étude de l'hydrophobicité de quelques molécules sucrées (tels que le saccharose, le fructose et le glucose). La valeur de la force d'adhésion w_{1s} des solutions sucrées sur des surfaces hydrophobes calculées à partir de l'angle de contact et de la tension superficielle à l'interface liquide/solide peut exprimer l'affinité de la solution à la surface hydrophobe. Les propriétés de l'interface liquide/solide peuvent expliquer la diffusion des molécules sucrées vers les sites récepteurs. Il a été montré qu'il existe une relation entre w_{1s} et le pouvoir sucrant des molécules sucrées. Plus une molécule possède un fort pouvoir sucrant, plus elle possède une énergie d'adhésion élevée. Cette méthode est l'une des méthodes permettant de caractériser la perception de la saveur sucrée par l'énergie d'adsorption.

4.4.4 Seuil gustatif

Comme application de notre modèle de physique statistique, nous proposons de déterminer le seuil gustatif à l'échelle microscopique. Le seuil gustatif est défini comme étant la concentration minimale qui déclenche une réponse notable au niveau du nerf gustatif. Nous nous intéressons donc à une gamme de concentrations faibles. A partir des Figures 4.2, 4.3 et 4.6 nous notons a priori que le paramètre n est le plus influent sur la réponse dans la basse région de concentration. \mathfrak{R}_M est le moins influent. Nous pouvons aussi noter que si l'énergie d'adsorption est grande la molécule adsorbée déclenche une réponse gustative pour des faibles concentrations. Il est intéressant donc de savoir à partir de quelle concentration minimale nous aurons une réponse au niveau du nerf gustatif. En utilisant l'expression du modèle 5, nous supposons que la réponse

est décelée dès que le nombre de sites occupés N_o dépasse un nombre limite seuil noté N_{th} ; Par conséquent la concentration du stimulus doit dépasser le seuil gustatif noté c_{th} . En faisant l'approximation que $c_{th} \ll c_{1/2}$ nous pouvons remarquer que le modèle 5 se réduit à l'expression suivante:

$$\mathfrak{R}_{th} = \frac{\mathfrak{R}_1}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c_{th}}\right)^n} \quad (4.6)$$

avec \mathfrak{R}_{th} est la réponse minimale obtenue pour la concentration c_{th} .

La réponse étant proportionnelle au nombre de sites occupés donc l'expression 4.6 devient :

$$N_{th} = \frac{N_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c_{th}}\right)^n} \implies c_{th} = \frac{c_{1/2}}{\left(\frac{N_M}{N_{th}} - 1\right)^{1/n}} \quad (4.7)$$

Au moment où l'intensité devient détectable le nombre de sites occupés est faible devant le nombre total des sites récepteurs ($N_{th} \ll N_M$) donc le terme N_M/N_{th} sera grand par rapport à 1 et par suite:

$$c_{th} = c_{1/2} \left(\frac{N_{th}}{N_M}\right)^{1/n} \quad (4.8)$$

que nous pouvons aussi écrire:

$$\frac{N_{th}}{N_M} = \left(\frac{c_{th}}{c_{1/2}}\right)^n = \tau_{th} \quad (4.9)$$

où τ_{th} est le taux d'occupation des sites récepteurs à la concentration seuil. Ce nouveau paramètre est une nouvelle caractérisation de la réponse gustative pour les faibles concentrations. C'est une caractérisation au niveau microscopique concernant le nombre de molécules sucrées par unité de surface donnant un signal minimum détectable, valeur déterminée à partir de notre modèle. Alors que le seuil c_{th} n'est qu'une caractérisation macroscopique. En plus de la concentration seuil c_{th} , le paramètre macroscopique $c_{1/2}$ est pertinent pour la détermination du taux d'occupation seuil τ_{th} . Ainsi à partir de la relation 4.9 nous pouvons calculer la valeur du taux d'occupation seuil des sites récepteur pour avoir une réponse au niveau du nerf gustatif. Si nous prenons à titre d'exemple le cas du saccharose la concentration seuil donnée par l'expérience est 0.36% alors que la concentration $c_{1/2}$ fournie par ajustement est 4.74%. Donc la réponse gustative n'est décelée que lorsque 9.8% des sites sont occupés. Nous indiquons dans le tableau 4.5 les différentes valeurs des taux d'occupation seuil τ_{th} pour les quatre molécules:

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$c_{1/2}$ (%)	4.74	5.60	4.04	4.40
c_{th} (%)	0.36	0.24	1.17	0.40
$\tau_{th} = \frac{N_{th}}{N_M}$ (%)	9.80	4.40	21.80	14.30

Tableau 4.5: Valeurs des taux d'occupation pour la concentration seuil.

Nous remarquons que le fructose présente le plus faible taux d'occupation τ_{th} correspondant à la plus faible concentration seuil c_{th} alors que le glucose présente le plus grand taux d'occupation seuil. Ceci est dû probablement, comme indiqué par l'équation 4.9, aux deux effets stériques et énergétique. En effet, dans l'expression du taux d'occupation seuil intervient le paramètre énergétique $c_{1/2}$ et le paramètre stérique n . La grande valeur de l'énergie d'adsorption entraîne une grande affinité des sites récepteurs pour le fructose, donc peu de molécules de fructose peuvent facilement donner un signal gustatif donc un faible τ_{th} . En plus la faible valeur de n indique qu'une seule molécule peut stimuler deux sites récepteurs en même temps ce qui rend davantage τ_{th} plus faible. Cependant pour le glucose il présente une faible affinité et une grande valeur de n qui signifie qu'il faut plusieurs molécules de glucose pour stimuler un site récepteur.

Les figures 4.13a et 4.13b montrent que le taux d'occupation présente une relation avec l'énergie d'adsorption et le pouvoir sucrant ou plus simplement le pouvoir sucrant est proportionnel à l'inverse du taux d'occupation seuil. $1/\tau_{th}$ est alors un coefficient d'efficacité de la molécule sucrée; Plus le pouvoir sucrant est grand plus ce coefficient est important (figure 4.13c). Le même comportement est observé pour la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de l'inverse du taux d'occupation seuil (figure 4.13d).

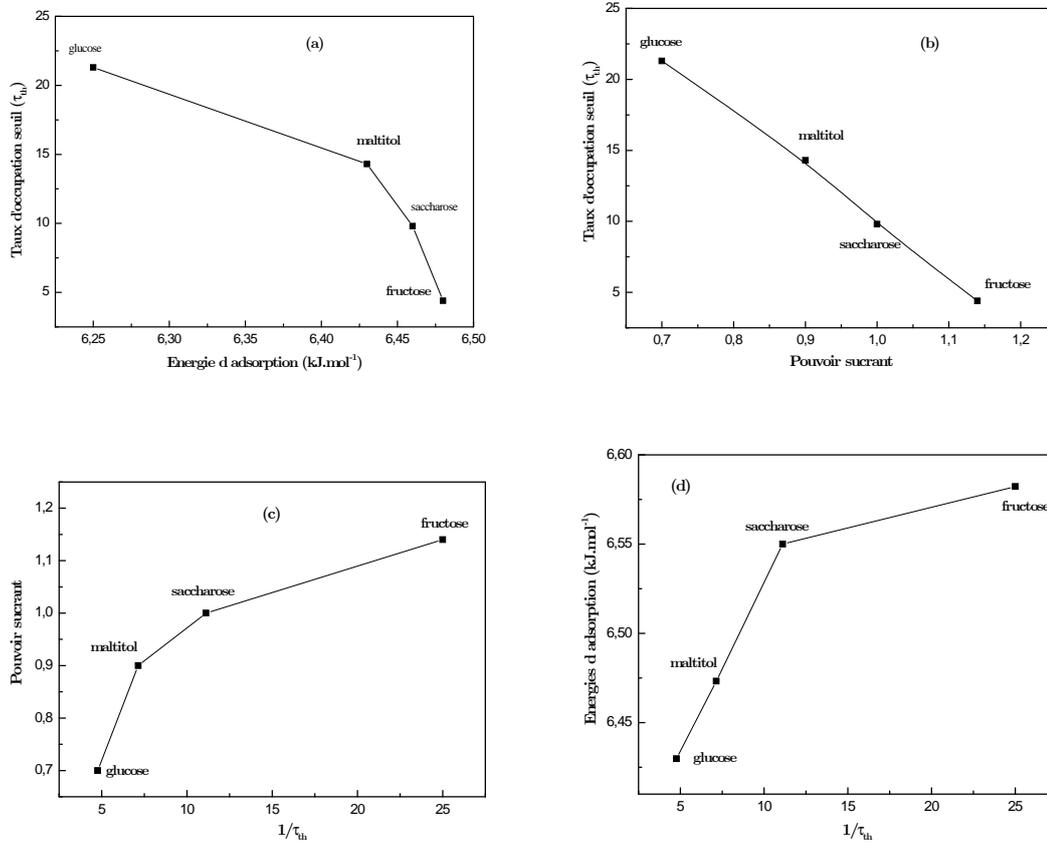


Figure 4.13: (a) Variation du taux d'occupation seuil en fonction de l'énergie d'adsorption, (b) τ_{th} en fonction du pouvoir sucrant, (c) pouvoir sucrant en fonction de $1/\tau_{th}$ et (d) énergie d'adsorption en fonction $1/\tau_{th}$.

Nous pouvons remarquer que certains paramètres tels que la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$, le taux d'occupation seuil ont une influence sur la variation de la concentration seuil c_{th} d'une molécule sucrée. Un autre paramètre pertinent qui peut contribuer à la concentration seuil est la sensibilité de la membrane gustative. Nous avons calculé la sensibilité à la concentration seuil c_{th} pour chaque molécule à partir de l'expression de la sensibilité dynamique donnée par l'équation 4.3. Nous donnons dans le tableau 4.6 les valeurs des sensibilités dynamiques à la concentration c_{th} .

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
c_{th} (%)	0.36	0.24	1.17	0.40
$s(c_{th})$	0.25	0.26	0.13	0.18

Tableau 4.6: Valeurs des sensibilités pour les concentrations seuils

Nous constatons que la grande sensibilité est obtenue pour le fructose tandis que la plus faible est obtenue pour le glucose. Le même comportement est observé pour l'énergie d'adsorption ou le pouvoir sucrant avec l'inverse du taux d'occupation seuil. D'ailleurs nous remarquons que la sensibilité augmente avec la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ qui est fonction de l'énergie d'adsorption. Nous pouvons aussi noter une certaine corrélation entre la sensibilité et l'inverse de la concentration seuil (figure 4.14). Nous avons ainsi donné un ajustement linéaire de la variation de la sensibilité en fonction de l'inverse de la concentration seuil ($1/c_{th}$), l'ajustement donne un coefficient d'ajustement $R^2 = 0.827$.

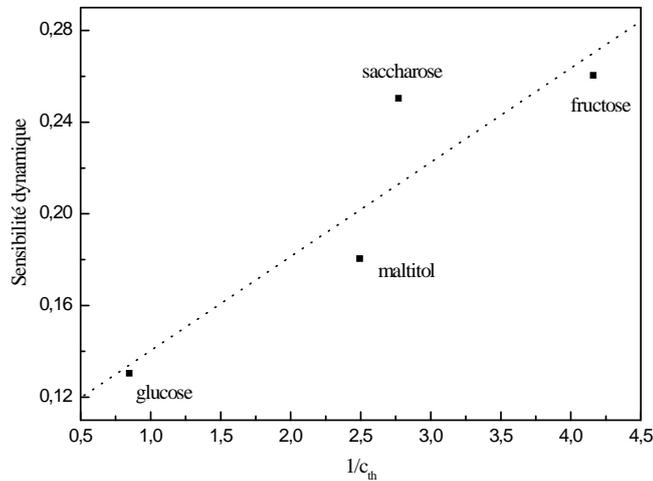


Figure 4.14: variation de la sensibilité s en fonction de l'inverse de c_{th} .

4.5 Entropie d'adsorption

Pour un système isolé, le second principe de la thermodynamique indique qu'une variable extensive supplémentaire est maximale à l'équilibre. C'est l'entropie S qui est une fonction des variables de l'équilibre. Elle donne une information sur l'état d'homogénéité du système. L'étude de l'évolution de l'entropie au cours de l'adsorption nous renseigne sur l'ordre et le désordre au moment de l'arrangement des molécules à la surface d'adsorption. En utilisant la formule de l'entropie statistique postulée par Boltzmann, l'entropie est donnée par[74,75]:

$$S = k_B L n \Omega \quad (4.10)$$

avec Ω est le nombre des états microscopiques ou le nombre de possibilités d'arranger les molécules adsorbées sur le nombre total des sites récepteurs N_M . Si nous notons

par N_a le nombre total des molécules adsorbées et N_{asat} le nombre total de molécules adsorbées à la saturation, le nombre Ω s'écrit[74]:

$$\Omega = \frac{N_{asat}!}{N_a!(N_{asat} - N_a)!} \quad (4.11)$$

En utilisant l'approximation de Stirling, l'entropie de configuration s'écrit:

$$S = k_B L n(\Omega) = k_B \left[N_{asat} L n \left(\frac{N_{asat}}{N_{asat} - N_a} \right) - N_a L n \left(\frac{N_a}{N_{asat} - N_a} \right) \right] \quad (4.12)$$

La réponse gustative étant proportionnelle au nombre de sites occupés, elle s'écrit: $\mathfrak{R} = \alpha N_o = \alpha \frac{N_a}{n}$. En posant $\alpha' = n\alpha$, nous pouvons écrire l'entropie de configuration à partir de la formule 4.12 en fonction de la réponse gustative par:

$$S = k_B / \alpha' [\mathfrak{R}_M L n \mathfrak{R}_M - \mathfrak{R} L n \mathfrak{R} - (\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R}) L n (\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R})] \quad (4.13)$$

A partir de cette relation nous avons calculé l'entropie pour chaque stimulus. Nous donnons dans la figure 4.15 l'évolution de l'entropie en fonction de la concentration.

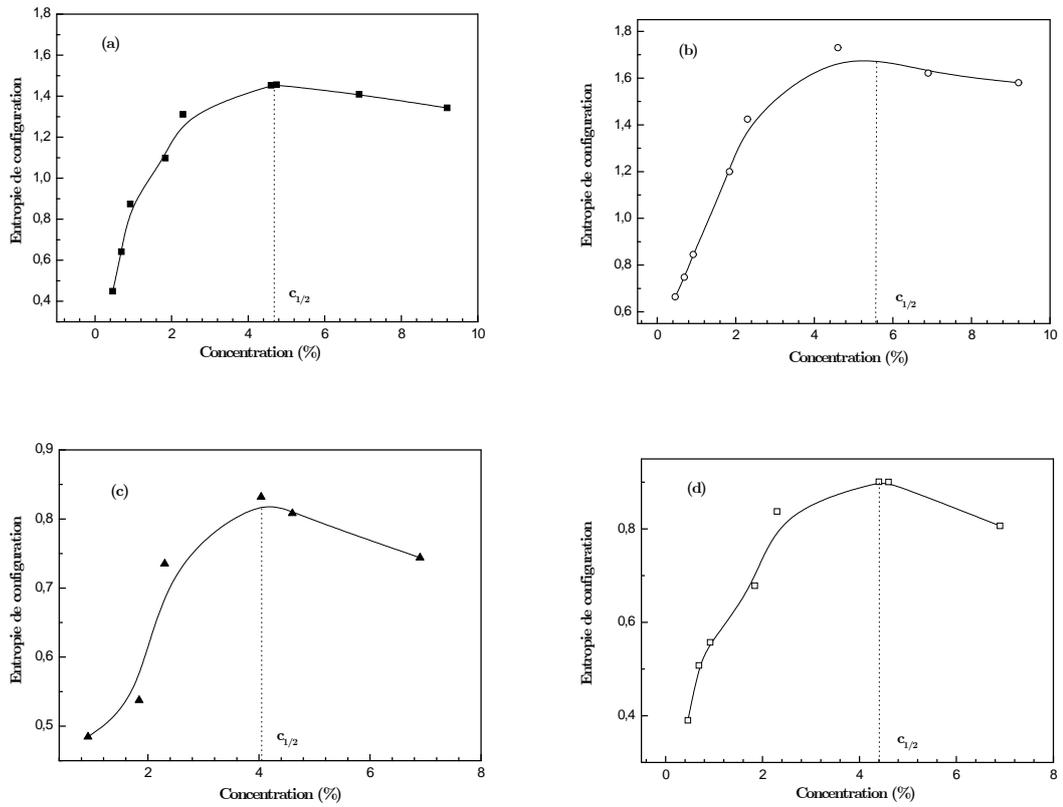


Figure 4.15: Variation de l'entropie en fonction de la concentration: (a) saccharose, (b) fructose, (c) glucose et (d) maltitol.

Nous remarquons d'après la figure 4.15 que l'entropie (ou le désordre) ne varie pas linéairement lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente. L'évolution de l'entropie en fonction de la concentration suit deux comportements avant et après la concentration à demi-saturation. Le désordre est maximal lorsque la moitié des sites récepteurs sont occupés et l'entropie prend sa valeur maximale. En effet, à partir de la formule 4.13 et à demi saturation la réponse $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_M/2$, la dérivée de S sera:

$$\left[\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{R}} \right]_{\mathfrak{R}=\frac{\mathfrak{R}_M}{2}} = -L n \mathfrak{R} + L n (\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R}) = 0$$

Avant la demi-saturation l'entropie croît jusqu'à devenir maximale à la concentration $c = c_{1/2}$. Pour des concentrations supérieures à $c_{1/2}$ l'entropie diminue de sa valeur maximale. L'allure de l'entropie reflète la probabilité d'occupation des sites récepteurs offerts aux molécules adsorbées. Initialement aux faibles concentrations les sites récepteurs sont quasiment vides, la molécule a plusieurs possibilités de choisir un site récepteur à occuper. Ce nombre de possibilités augmente lorsque le nombre de molécules augmente et par suite le désordre augmente avec la quantité adsorbée. après la demi saturation le phénomène inverse se produit et le nombre des états accessibles diminue et devient restreint. Les molécules ont alors une probabilité faible d'occuper un site récepteur lorsqu'on se rapproche de plus en plus de la saturation ce qui fait que le désordre diminue.

Une autre méthode pour calculer l'entropie du système consiste à utiliser l'expression de la distribution des probabilités P_i des états accessibles i au niveau microscopique et on peut écrire [74-76] (démonstration faite dans l'annxe 2):

$$S = -k_B \sum_i P_i L n P_i \quad (4.14)$$

Cette définition d'entropie est valable même pour un système qui n'est pas en équilibre.

Cette notation d'entropie est utilisée en théorie de l'information est aussi appelée entropie de Shannon [76]. Pour calculer l'entropie "d'information" par cette méthode, nous supposons que les sites récepteurs sont sensibles à la variation de la concentration. Nous décrivons l'interaction stimulus-récepteur à l'aide du modèle d'adsorption double couche. Chaque concentration produit une information de l'interaction molécule-site récepteur qui sera transmise après un temps suffisamment long pour que le système soit en équilibre. Nous donnons sur la figue 4.16 la réponse gustative normalisée suivant le modèle d'adsorption double couche. Cette fonction décrit par sa valeur l'interaction entre la molécule et le site récepteur. Nous notons par x_i les différentes valeurs discrétisées du logarithme de la concentration c du stimulus, avec i variant de 1 à m , le nombre total des concentrations discrètes [77].

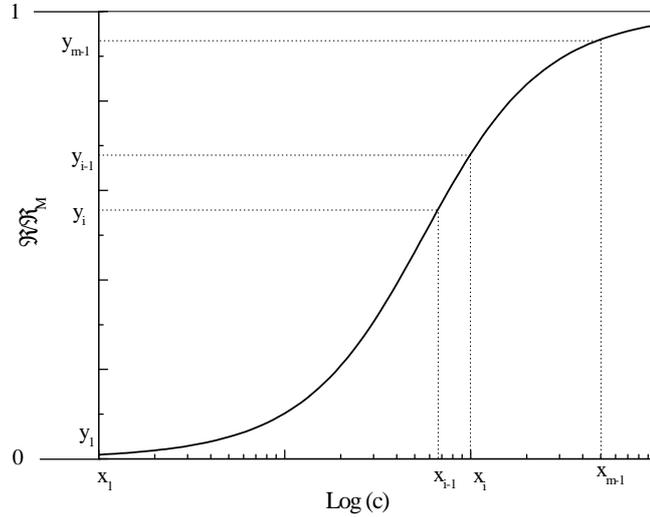


Figure 4.16: Réponse gustative normalisée suivant le modèle d'adsorption double couche en fonction du logarithme de la concentration.

La réponse gustative correspondant à la concentration x_i est noté y_i . D'après la figure 4.16 la concentration x_i peut être écrite[77]:

$$x_i = x_1 + (i - 1) \frac{(x_{m-1} - x_1)}{m - 2}, \quad i = 1, \dots, m - 1 \quad (4.15)$$

La réponse correspondante à la concentration x_i est $y_i = y(x_i)$ [77] alors que la probabilité P_i s'écrit $P_i = y_i - y_{i-1}$ [77]. On introduit un coefficient I_m pour calculer l'entropie d'information tel que[75,77]:

$$I_m = - \sum_i P_i \text{Log}_2 P_i \quad (4.16)$$

I_m est une mesure du "flou" inhérent à toute description probabiliste[74]. Dans le cas limite où la variable aléatoire est certaine, ne prenant qu'une seule valeur avec une probabilité égale à 1, I_m prend sa valeur minimum ($I = 0$). A l'inverse, dans le cas le plus incertain où tous les états possibles ont la même probabilité $1/\Omega$, I_m prend la valeur maximum $\text{Log}_2(\Omega)$. D'une façon générale, la valeur de I_m est d'autant plus petite que la variable aléatoire est peu dispersée, et elle est d'autant plus grande que la distribution de probabilité est plate. En Changeant d'unité d'information (en considérant le logarithme naturel) et en adoptant une dimension physique par l'introduction

de la constante de Boltzmann, cette même fonction devient, par définition, l'entropie d'information. Nous donnons dans la figure 4.17 l'évolution de l'entropie d'information en fonction de la concentration pour les quatre molécules sucrées.

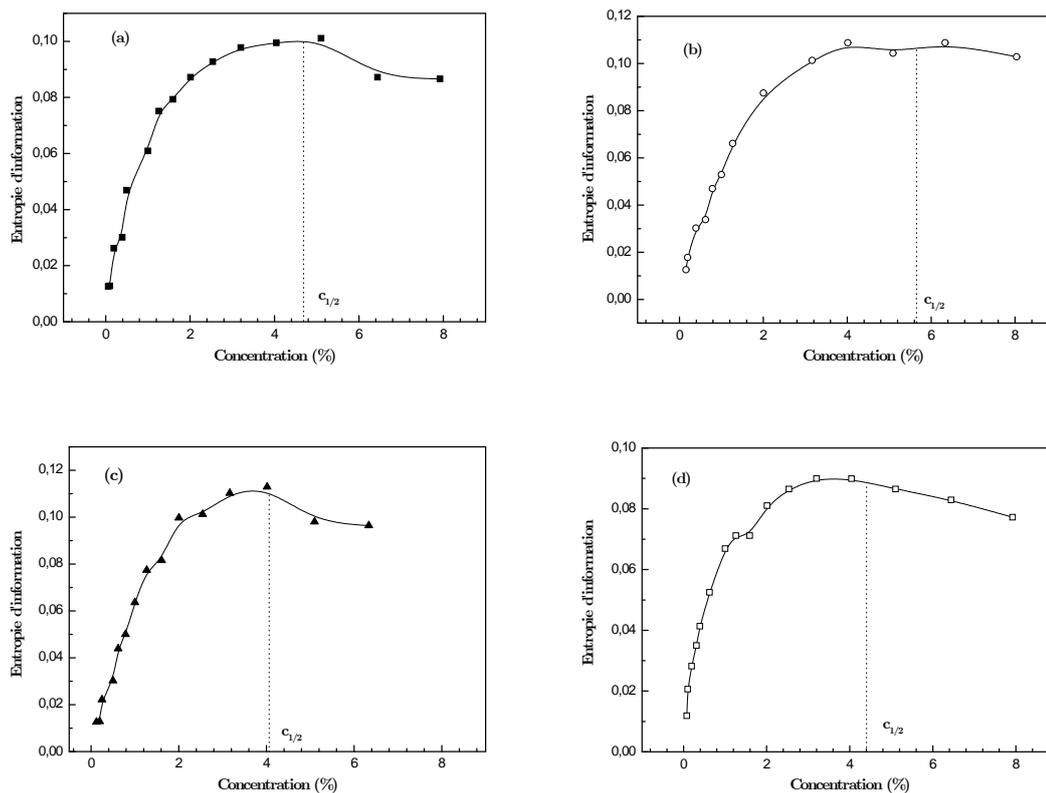


Figure 4.17: Variation de l'entropie d'information en fonction de la concentration; (a) saccharose, (b)fructose, (c)glucose et (d) maltitol.

Bien que le point de départ de l'entropie de configuration et l'entropie d'information n'est pas le même, la figure 4.17 nous montre que l'entropie d'information suit la même variation que l'entropie de configuration autour de la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$. En effet, l'évolution de l'entropie d'information peut être expliquée par la variation de la probabilité d'occupation au cours du processus d'adsorption. Pour des concentrations faibles, la molécule a plusieurs possibilités d'occuper un site récepteur et par suite la probabilité est grande. Lorsque la concentration augmente la possibilité de trouver un site récepteur vide diminue donc la probabilité d'occuper un site récepteur devient plus faible ce qui fait que l'entropie diminue.

4.5.1 Température grand canonique d'adsorption

A la différence des systèmes usuels, notre système passe par deux états différents au cours de l'adsorption des molécules; le premier état l'évolution de l'entropie passe par un maximum à la concentration de demi saturation indiquant au début que le désordre augmente alors qu'au cours de la deuxième étape le système tend vers un état ordonné. Pendant les deux états le système reçoit de l'énergie et les sites récepteurs subissent un changement de température d'occupation appelée aussi température grand canonique.

En utilisant la définition du grand potentiel et la fonction de partition grand canonique nous pouvons écrire[3,74]:

$$J = -k_B T L n Z_{gc} = E_a - \mu_a N_a - T S \quad (4.17)$$

L'entropie peut être alors écrite[74]:

$$S = \frac{E_a - \mu_a N_a}{T} + k_B L n Z_{gc} \quad (4.18)$$

E_a est l'énergie totale d'adsorption telle que $E_a = N_a \varepsilon_a$, où ε_a est l'énergie d'une molécule adsorbée.

A partir de l'entropie de configuration, nous pouvons définir la température grand canonique d'adsorption par[3,74]:

$$\frac{1}{T^*} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_a} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial N_a} \right) \left(\frac{\partial N_a}{\partial E_a} \right) = \frac{k_B}{\varepsilon_a} L n \left(\frac{N_{asat} - N_a}{N_a} \right) \quad (4.19)$$

Ainsi la température grand canonique peut s'écrire en fonction de la réponse gustative telle que:

$$T^* = \frac{\varepsilon_a}{k_B L n \left(\frac{\mathfrak{R}_M - \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}} \right)} \quad (4.20)$$

En utilisant la relation 4.20, l'évolution de la température grand canonique T^* en fonction de la réponse \mathfrak{R} est donnée par la figure 4.18.

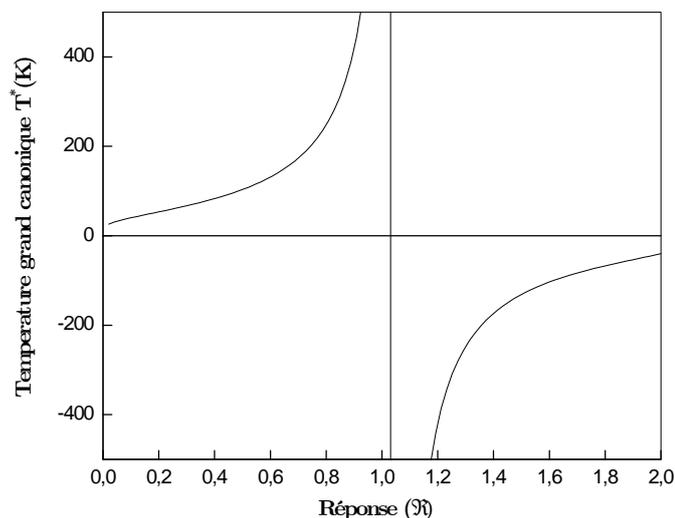


Figure 4.18: Variation de la température grand canonique T^* en fonction de la réponse gustative.

Nous notons l'apparition d'une température négative qui signifie que le système s'ordonne tout en recevant de l'énergie. La température T^* est la température d'occupation des sites récepteurs et non la température thermodynamique du système adsorbant-adsorbant. Avant la demi saturation le système se désordonne en recevant de l'énergie et sa température augmente; C'est le domaine des températures positives. Après la demi saturation le système s'ordonne en recevant de l'énergie; Sa température augmente aussi mais dans le domaine de températures négatives. La notion de température grand canonique négative est analogue au spin dans un cristal parfait paramagnétique[75] où la température négative correspond à l'inversion de population.

4.6 Conclusion

L'utilisation du modèle d'adsorption double couche s'avère utile à cause de sa simplicité. Les paramètres de ce modèle ont été utilisés pour fournir des informations concernant la gustation et le processus d'adsorption au niveau microscopique:

- D'après les valeurs de n obtenues deux types d'ancrage ont été distingués. Le premier est un ancrage perpendiculaire dans le cas du glucose avec un nombre

de molécules par site $n = 1.23$. Le second est un ancrage parallèle pour le saccharose, le fructose et le maltitol, l'ancrage se fait avec un ou deux groupements actifs.

- La réponse maximale qui est fonction de la densité des sites récepteurs présente une corrélation linéaire avec le pouvoir sucrant relative des molécules. Ainsi la densité des sites récepteurs N_M est un facteur déterminant pour la perception de la saveur sucrée.
- Une étude énergétique basée sur les valeurs des concentrations à la demi saturation $c_{1/2}$ obtenues par ajustement des courbes expérimentales avec le modèle, montre que l'adsorption des molécules au niveau périphérique est du type physique. La solubilité ainsi que l'énergie d'adsorption contribuent au pouvoir sucrant des molécules: Une énergie d'adsorption grande implique un pouvoir sucrant fort. L'implication de l'énergie d'adsorption dans le mécanisme de la gustation est un fait nouveau qui n'était pas évident. Notre modèle a mis en évidence le rôle de cette énergie dans le pouvoir sucrant.
- Le calcul du taux d'occupation à la concentration seuil donne des valeurs variant entre 4% et 22%. Le fructose ayant la valeur de l'énergie d'adsorption la plus grande présente le plus faible taux d'occupation alors que le cas inverse est observé pour le glucose. Le calcul de la sensibilité dynamique de la membrane gustative à la concentration seuil montre une corrélation linéaire avec ce taux d'occupation.
- Deux méthodes ont été utilisées pour le calcul de l'évolution de l'entropie au cours de l'adsorption: une entropie de configuration et une entropie d'information de Shannon. Les deux méthodes utilisées présentent une similarité et montrent que le désordre est maximal à la demi saturation. L'introduction de la température grand canonique a mis en évidence une température négative qui correspond à la diminution du désordre malgré le fait que le système reçoit de l'énergie.

Chapitre 5

Réalisation et modélisation des isothermes d'adsorption du saccharose sur des supports solides inertes

5.1 Introduction

Nous proposons dans cette partie une étude de l'adsorption du saccharose à l'interface solide-liquide réalisée à l'aide d'une microbalance à quartz (QCM). Nous allons voir l'effet du support d'adsorption sur la variation des paramètres physico-chimiques intervenant dans la réponse gustative et dans le processus d'adsorption à savoir le nombre de molécules par site, la densité des sites récepteurs et l'énergie d'adsorption. Nous proposons aussi une étude de l'influence de la température sur la variation de ces paramètres.

Nous commençons par la description du montage expérimental avec lequel nous avons mesuré la variation de la fréquence de vibration du quartz en milieu liquide pour déduire les isothermes d'adsorption du saccharose pour des températures allant de 15° à $40^{\circ}C$ sur trois supports différents, l'électrode en or du cristal piézoélectrique, puis sur une couche mince de porphyrine et enfin sur une couche mince de calixarène, les deux couches étant déposées sur le cristal de quartz. Nous proposons ensuite une modélisation de ces isothermes en se basant sur un traitement par la physique statistique et nous allons interpréter les différents résultats obtenus.

5.2 Méthode expérimentale

L'utilisation de la microbalance à quartz comme un détecteur de masse, en se basant sur les propriétés piézoélectrique du quartz devient de plus en plus répandue. La forte sensibilité aux effets de masse et la simplicité conceptuelle ont poussé son utilisation dans plusieurs domaines de recherches surtout dans l'étude des processus d'adsorption et dans le contrôle du dépôt des films minces. Sauerbrey[78] a été le premier qui a utilisé cette technique dont les travaux s'intéressent essentiellement à la mesure de l'épaisseur des films minces déposées dans le vide. Il a introduit une relation donnant la variation de la fréquence de résonance du quartz en fonction de la masse déposée.

Depuis que Nomura et Okuhara[79] ont montré que la QCM peut osciller dans un liquide, une grande attention est attribuée à son application pour l'étude de l'interface solide-liquide. Kanazawa[80] a montré que le contact de la QCM avec un liquide entraîne une variation de la fréquence de quartz dû à l'accumulation de la masse et au changement des propriétés physiques du liquide (densité et viscosité). La précision de cette méthode a facilité les recherches dans plusieurs domaines, particulièrement il est relativement aisé d'étudier l'adsorption d'un gaz sur une couche mince d'adsorbant déposée sur un cristal de quartz. Cependant l'utilisation de la microbalance à quartz (QCM) en phase liquide reste limitée et peu abordée en raison des difficultés rencontrées par l'influence de la viscosité des solutions ce qui laisse penser que son application se réduit à l'étude en phase gazeuse. Récemment l'application de la microbalance a été prolongée depuis qu'on s'est rendu compte qu'elle peut fonctionner en contact avec des liquides et des dépôts viscoélastiques[81]. L'avantage de l'utilisation de la QCM pour la réalisation des isothermes d'adsorption réside dans l'usage simple et la grande sensibilité de la détection de la masse. Les types commercialisés sont capables de détecter une masse minimale de l'ordre du $ng.cm^{-2}$ et une masse maximale de l'ordre de $100 \mu g.cm^{-2}$ [81-85].

5.2.1 Dispositif expérimental

La figure 5.1 représente le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption du saccharose.

Le dispositif est constitué d'un cristal de quartz contenu dans une sonde en téflon, une bague étanche assure que l'électrode en avant du cristal reste en contact avec la solution et évite la pénétration du liquide à l'intérieur de la sonde. La sonde est relié à un circuit électronique contenu dans un moniteur par l'intermédiaire d'un câble coaxial. La mesure de la fréquence de résonance du quartz est assurée par un fréquencemètre PM 700 (plating Monitor) de Maxtek. Le moniteur peut mesurer des valeurs des

fréquences de résonance du quartz au cours de l'expérience, des taux d'adsorption et l'épaisseur ou la masse de la quantité adsorbée par unité de surface. L'équilibre thermique est assuré par une circulation d'eau dans les parois de la cellule à travers un bain-marie maintenu à une température constante.

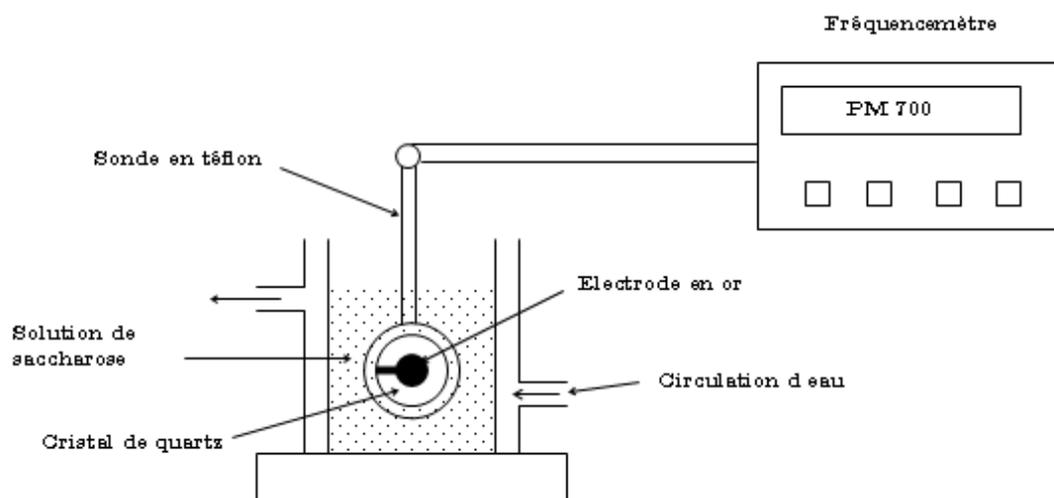


Figure 5.1: Dispositif expérimental

Les cristaux de quartz utilisés sont de type poli, de coupe AT et de fréquence de résonance fondamentale 6 MHz. La surface du quartz en contact avec le liquide est de l'ordre de 1.37 cm^2 tandis que la surface de l'électrode en or est de l'ordre de 0.40 cm^2 . Nous pouvons noter qu'une mauvaise orientation du cristal du quartz dans la sonde entraîne un dysfonctionnement de la QCM. Pour cela, on procède à la mise du cristal dans un repère d'alignement de la sonde, ensuite une rotation du cristal d'un angle de 90° dans le sens positif (figure 5.2). Lors de l'alimentation de la QCM le moniteur affiche une valeur de la fréquence légèrement inférieure à 6 MHz (fréquence dans le vide du cristal), on note la valeur de cette fréquence F_0 dans l'air qui sera utile pour le calcul des variations de la fréquence. On introduit avant de commencer l'expérience les différentes conditions de manipulation tels que la fréquence du cristal du travail, le type d'expérience à réaliser c'est-à-dire en mode simple ou par voie électrochimique et les unités à afficher.

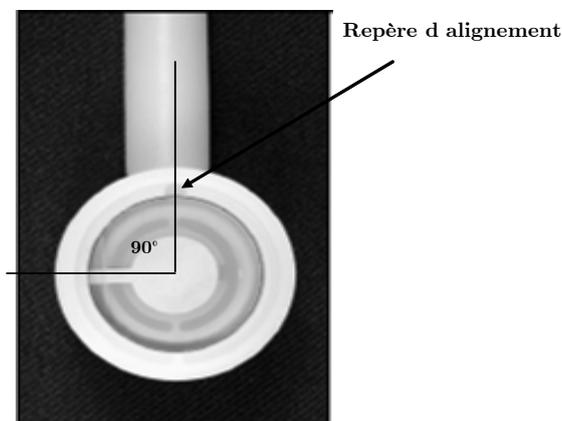


Figure 5.2: Montage du cristal de quartz dans la sonde.

5.2.2 Principe de fonctionnement

Le dépôt de masse à la surface du quartz entraîne une diminution de la fréquence de quartz proportionnellement à la masse. Le quartz oscille à une fréquence fondamentale lorsqu'il est introduit dans un circuit oscillatoire. Cette fréquence dépend de l'épaisseur du quartz, de sa forme et aussi de sa masse.

Pour la mesure de la fréquence de résonance le cristal de quartz est inséré dans un circuit électronique qui délivre un signal très stable dans le temps, l'ensemble formant un oscillateur. Toute perturbation à la surface du cristal se répercute immédiatement sur la fréquence d'oscillation. Comme le cristal de quartz est piézoélectrique, la tension alternative imposée entre les deux électrodes provoque un déplacement de cisaillement du disque (figure 5.3). Cette oscillation est extrêmement sensible à tout changement se produisant à la surface du cristal. A titre d'information avec une microbalance opérant à 6 MHz , une variation de 1 Hz correspond à une variation de masse de 4 ng pour 0.4 cm^2 de surface active.

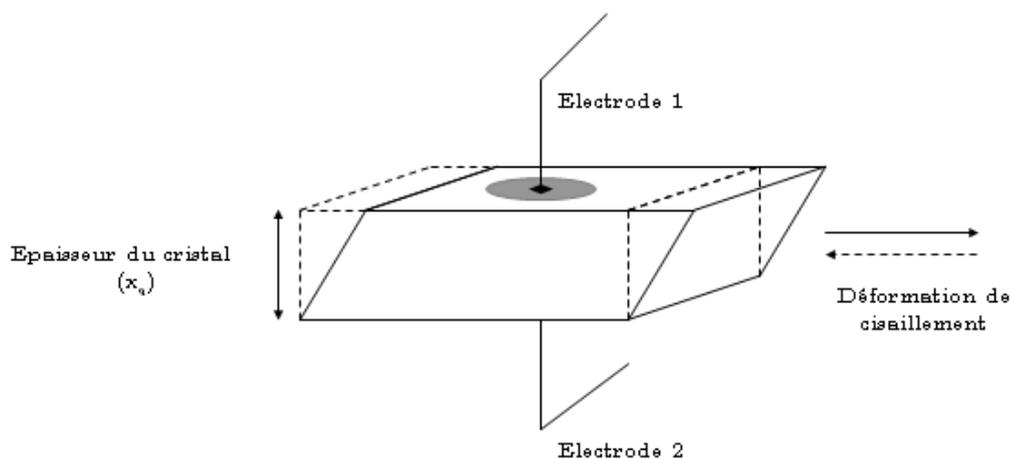


Figure 5.3: Illustration de la déformation du cristal de quartz

Les cristaux de quartz utilisés au cours de l'expérience sont des fins disques de quartz de coupe AT, d'épaisseur environ $331 \mu m$ dont on enduit les deux faces par un métal d'épaisseur variant de 100 à $1000 nm$ qui peut être de l'or (métal le plus utilisé). L'adhésion sur le quartz est faite par une couche mince de titane ou de chrome d'épaisseur maximum $20 nm$ [81]. Le métal forme une paire d'électrode qui relie les deux faces du cristal, assurant la connexion au circuit oscillateur et le contact avec l'environnement expérimental (figure 5.4). L'établissement d'une tension alternative permet l'oscillation du cristal à la fréquence de résonance. Cette fréquence est très sensible au changement de masse à la surface de l'électrode.



Figure 5.4: Schéma du disque de quartz utilisé au cours de l'expérience[81].

Il est utile de noter que le cristal de quartz sous la forme de disque fin est taillé à partir d'un cristal de quartz naturel ou synthétique. Le cristal est coupé suivant une orientation spécifique autour de l'axe OY donnant lieu principalement à deux types de coupe; AT et BT (figure 5.5).

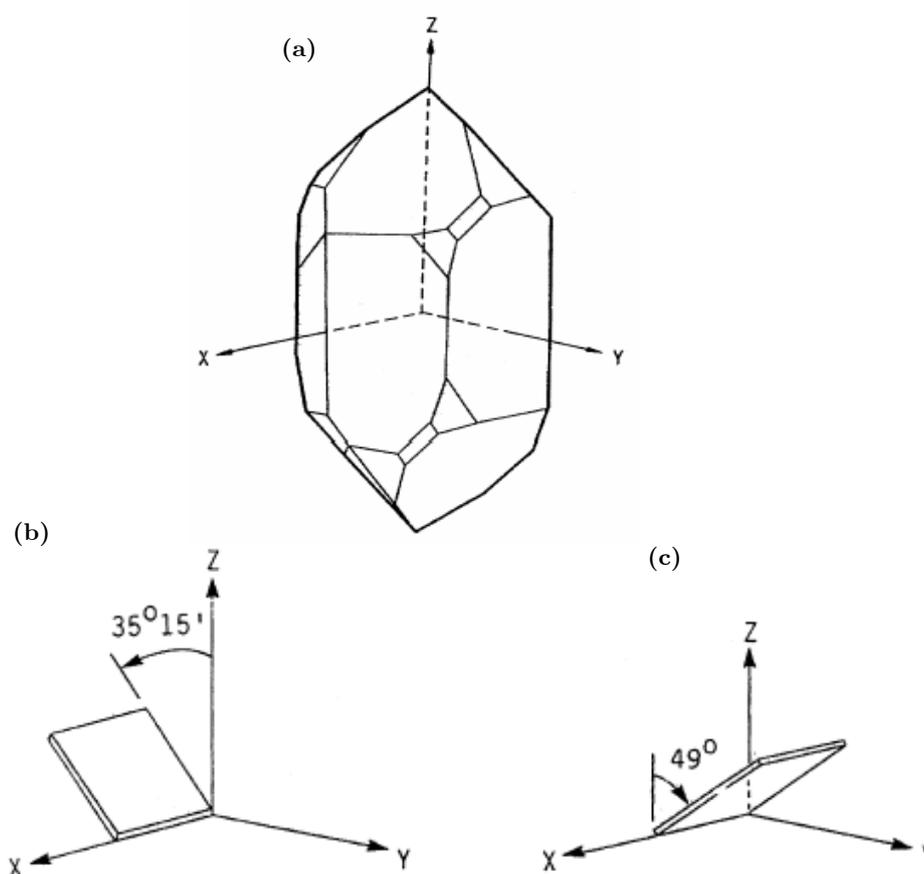


Figure 5.5: Les deux types de coupe de quartz ;(b) coupe AT, (c) coupe BT à partir du quartz naturel (a)[85].

5.2.3 Echantillons utilisés

L'étude du phénomène d'adsorption au niveau de l'interface solide-liquide comporte la réalisation des isothermes d'adsorption du saccharose sur l'électrode en or pour différentes températures (15°C , 20°C , 25°C , 30°C , 35°C et 40°C) en premier lieu, ensuite sur des couches minces de porphyrine et de calixarène déposées par spin coating pour les mêmes températures.

adsorbat

Nous utilisons comme adsorbat le saccharose. La pureté du sucre cristallisé commercialisé s'élève généralement à plus de 99,8%, ce qui en fait l'ingrédient de base le plus pur qui soit. La fraction de "non-sucre" (moins de 0,2 %) est constituée essentiellement d'eau, de minéraux en très faibles quantités (calcium, potassium, magnésium) et de traces de glucose et fructose[86].

Adsorbants

Nous utilisons comme un premier support d'adsorption l'électrode en or déjà déposé sur le cristal de quartz. Nous donnons dans la figure 5.6 deux images AFM de deux types d'électrode la première pour une électrode en or rugueuse (non poli) et la deuxième pour une électrode en or poli.

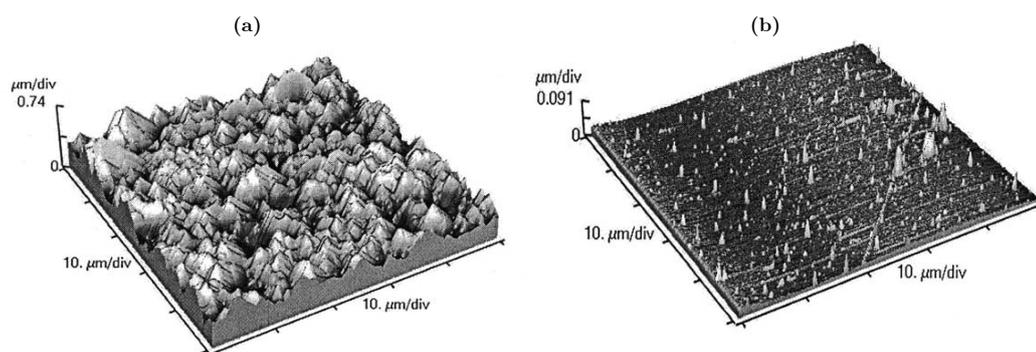


Figure 5.6: Images AFM des électrodes en or: (a) surface rugueuse (rugosité 165.9 nm), (b) surface poli (rugosité 9.1nm)[87]

Le deuxième adsorbant est une couche mince de porphyrine déposée sur l'électrode en or poli par spin coating. Nous donnons dans la figure 5.7 une image AFM d'un film de porphyrine et dans la figure 5.8 sa structure chimique.

Le troisième adsorbant est une couche mince de p-tert-butylcalix(4)arène déposée sur l'électrode en or poli. Nous donnons de même dans les figures 5.9 et 5.10 une image AFM de calixarène ainsi que sa structure chimique.



Figure 5.7: Image AFM d'une couche mince de porphyrine obtenue par deep-coating.

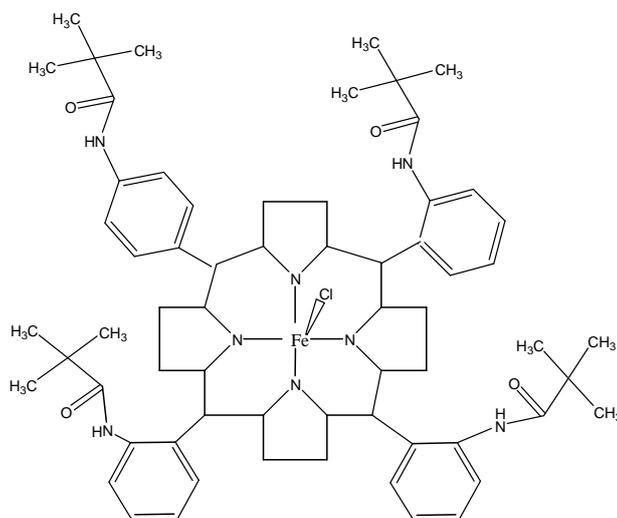


Figure 5.8: Structure chimique de la porphyrine[88].

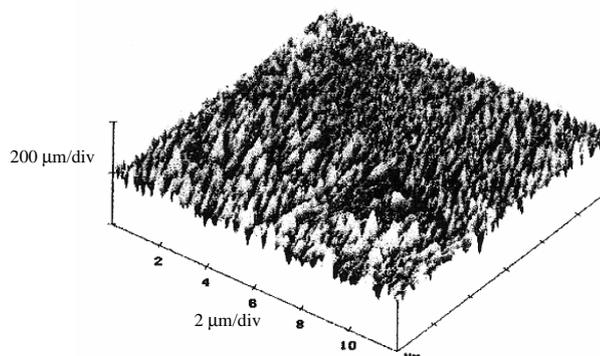


Figure 5.9: Image AFM de couche de calix(4)arène (épaisseur 200nm) déposée par évaporation sur un substrat de silicium[89].

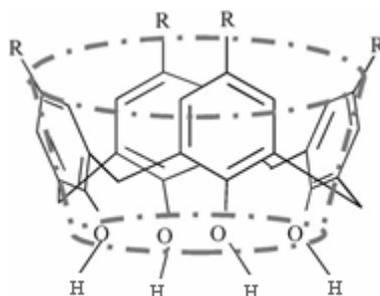


Figure 5.10: Conformation spatiale de la molécule de p-tert-butylcalix(4)arène[90].

5.2.4 Principe de mesure

Pour le travail en solution liquide le volume d'eau minimum pour que le cristal soit totalement plongé dans l'eau est $V_s = 150\text{cm}^3$. Initialement la valeur de la fréquence de résonance du cristal dans l'air est mesurée avec une stabilité $< 1\text{Hz}$. Une fois le cristal immergé dans l'eau, un changement de la fréquence est observé en raison de la pression hydrostatique, cette fréquence notée F_u sera prise comme référence. Etant connu que la température de la solution et le niveau du cristal de quartz sont maintenus constants le long de l'expérience nous verrons ultérieurement que nous pouvons donc négliger les effets de la température et de la pression sur la variation de la fréquence.

Pour garder le même niveau au cours de l'expérience tout en changeant la concentration, on procède de la façon suivante : on retranche un volume V_0 d'eau et on ajoute le même volume d'une solution de saccharose concentrée déjà préparée. Si on

note c_0 la concentration de la solution de saccharose, la concentration de la nouvelle solution c_1 en contact avec le cristal de quartz est:

$$c_1 = \frac{c_0 \times V_0}{V_s} \quad (5.1)$$

Nous procédons de la même manière pour obtenir des solutions de concentration croissante; un volume V_0 de la solution est remplacé par le même volume de la concentration c_0 . Pour déterminer la concentration des solutions obtenues, nous utilisons:

$$c_{i(i \geq 2)} = \frac{c_{i-1}(V_s - V_0) + c_0 V_0}{V_s} \quad (5.2)$$

Nous opérons par un ajout d'un volume $V_0 = 20\text{cm}^3$ de saccharose; La cinétique de l'évolution de la fréquence du cristal de quartz est suivie jusqu'à ce que la fréquence devienne constante, ce qui correspond à un état d'équilibre entre les deux phases : la solution du saccharose et le substrat solide. Nous donnons ci-dessous un exemple qui illustre la variation de la fréquence du cristal de quartz poli de fréquence de résonance fondamentale 6MHz en fonction du temps pour chaque concentration de saccharose à la température 20°C .

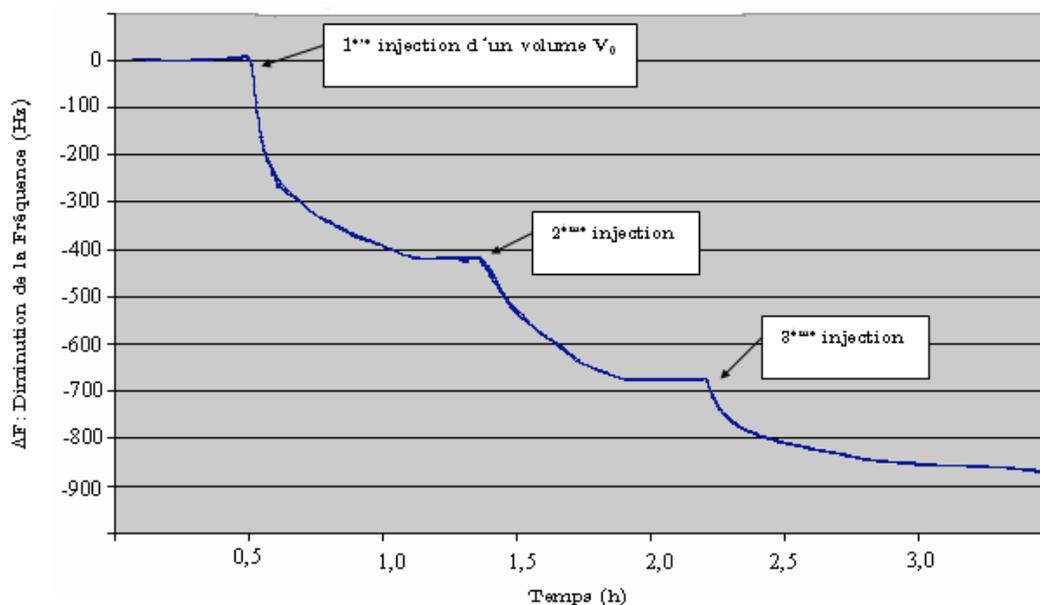


Figure 5.11: Variation de la fréquence de résonance en fonction du temps.

5.2.5 Variation de la fréquence en fonction de la concentration

Nous donnons dans les figures 5.12, 5.13 et 5.14 des courbes donnant la variation de la fréquence mesurée en fonction des concentrations de saccharose à l'équilibre pour différentes températures sur les trois supports différents; la première sur l'électrode en or, la deuxième sur une couche mince de porphyrine et la troisième sur une couche mince de calixarène.

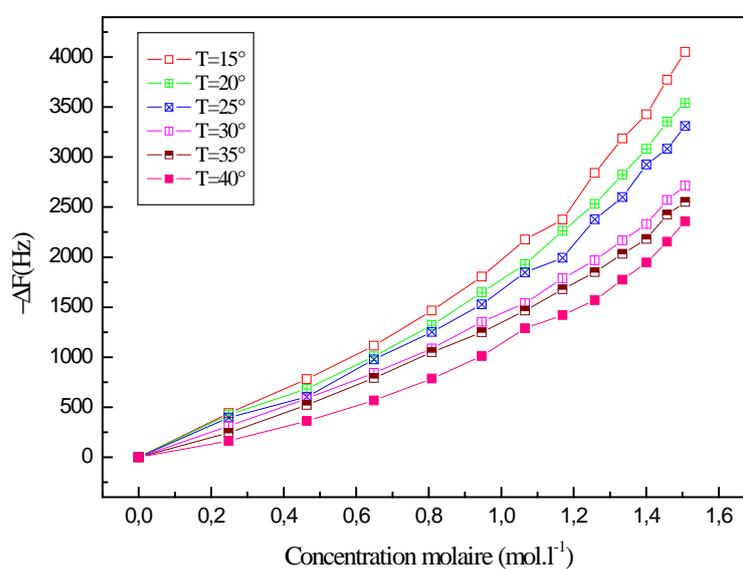


Figure 5.12: Variation de la fréquence en fonction de la concentration sur l'électrode d'or pour différentes températures.

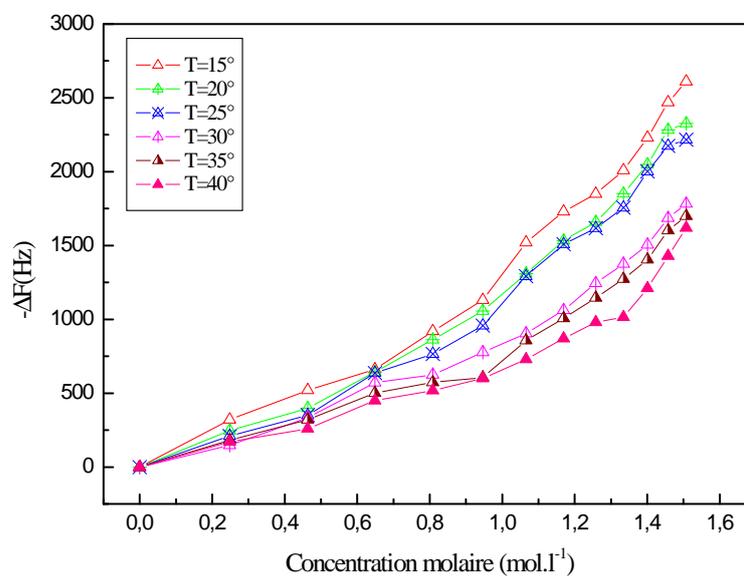


Figure 5.13: Variation de la fréquence en fonction de la concentration sur une couche mince de porphyrine pour différentes températures.

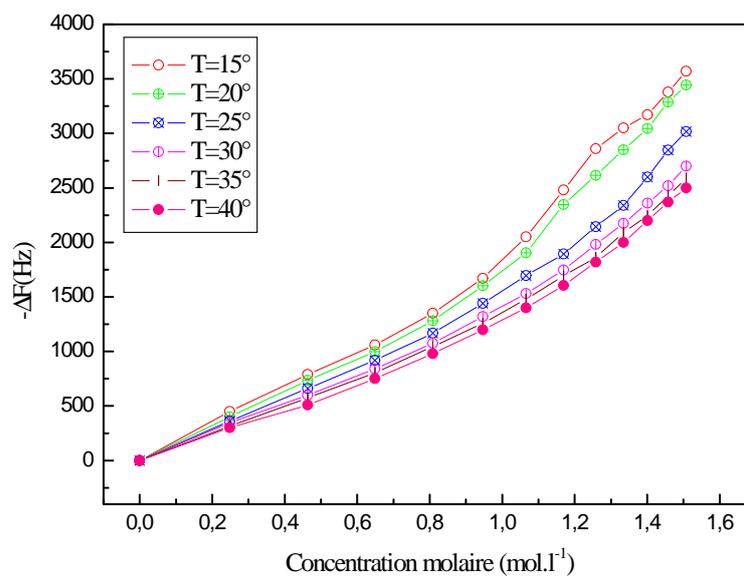


Figure 5.14: Variation de la fréquence en fonction de la concentration sur une couche mince de calixarène pour différentes températures.

Le changement de la fréquence est affecté par les propriétés du liquide avec lequel le cristal est en contact (la densité et la viscosité de la solution), par la température[82-84], par la pression hydrostatique de la solution[82-84] et la rugosité de la surface de l'électrode[91-93]. Nous utilisons ces courbes expérimentales pour la déduction des isothermes d'adsorption de saccharose sur chaque support à différentes températures. Ceci n'est possible que lorsqu'on connaît les facteurs qui ont un rôle majeur dans la variation de la fréquence d'oscillation du quartz dans un liquide. Il est donc nécessaire de quantifier la fréquence de résonance du quartz en attribuant aux différents paramètres la fréquence correspondante afin d'exploiter correctement les résultats expérimentaux. Les cristaux de quartz que nous avons utilisés sont ceux de coupe AT et optiquement poli ce qui signifie que la variation de la fréquence causée par la rugosité peut être négligée[81,82,85] comme on va le montrer ultérieurement. La variation de la pression (pression hydrostatique) peut être aussi négligée du fait que le cristal immergé dans la solution peut être maintenu dans le même niveau durant toute l'expérience. Nous allons justifier ce choix ultérieurement par un calcul de la variation de la fréquence due à la pression.

5.3 Isotherme d'adsorption du saccharose

Quand le cristal de quartz est immergé dans un fluide la fréquence d'oscillation varie suivant les propriétés de la solution. En se basant sur les recherches effectuées avec la QCM, nous attribuons à la variation de la fréquence six paramètres à savoir la température, la pression, la rugosité, la viscosité, la densité de la solution et la masse adsorbée. Ainsi la variation de la fréquence peut se mettre sous la forme[93,94]:

$$\Delta F = F - F_0 = \Delta F_T + \Delta F_p + \Delta F_r + \Delta F_{\eta,\rho} + \Delta F_m \quad (5.3)$$

où F_0 et F représentent respectivement la fréquence dans le vide et la fréquence de quartz mesurée, ΔF_T est la variation de la fréquence due au changement de la température du milieu expérimental, ΔF_p est le terme dépendant de la pression, ΔF_r est une fonction de la rugosité de la surface de quartz, $\Delta F_{\eta,\rho}$ est le changement de la fréquence liée à la variation de la viscosité et la densité de la solution et ΔF_m est la variation de la fréquence reliée à la masse adsorbée.

L'identification des différents paramètres agissant sur la variation de fréquence de résonance de quartz en phase liquide nous a permis d'une part de caractériser la fréquence mesurée, d'autre part d'attribuer à chaque paramètre sa fréquence propre. Le choix des conditions expérimentales particulières permet de négliger l'effet de la température et de la pression sur la variation de la fréquence de résonance mesurée. L'utilisation des cristaux de quartz de type poli entraîne une faible variation de la

fréquence due à la rugosité de l'électrode en or à la différence de ceux de type non poli où la variation de la fréquence est considérable[81,82,85]. Ainsi la variation de la fréquence est due essentiellement à la variation des propriétés de la solution, tels que la viscosité et la densité, et la masse adsorbée (pour plus de détail voir annexe 3). Cette variation s'écrit alors[91-99]:

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{\eta,\rho} \quad (5.4)$$

La quantité adsorbée par unité de surface du saccharose exprimée en $\mu g.cm^{-2}$ se déduit à partir de la fréquence mesurée et nous pouvons écrire:

$$\Delta m = -\frac{\Delta F_m}{C_m} = \frac{\Delta F_{\eta,\rho} - \Delta F}{C_m} \quad (5.5)$$

La constante de proportionnalité C_m (constante de Sauerbrey) dépend des propriétés du cristal de quartz utilisé et essentiellement de la fréquence de résonance fondamentale. Ce coefficient varie peu dans la gamme de températures utilisées, ceci est une conséquence du fait que la densité du quartz et le coefficient de cisaillement d'un cristal de coupe AT reste constante pour des températures inférieures à $100^\circ C$ [82,84,95]. La constante de Sauerbrey déterminée expérimentalement à l'aide de la QCM prend une valeur de $81.2 Hz.\mu g^{-1}.cm^2$ à $20^\circ C$ pour un cristal de quartz dont la fréquence de résonance $F_0 = 6 MHz$.

Nous donnons dans les figures 5.15, 5.16 et 5.17 la masse adsorbée par unité de surface exprimée en $\mu g.cm^{-2}$ en fonction de la concentration du saccharose sur les trois types de support.

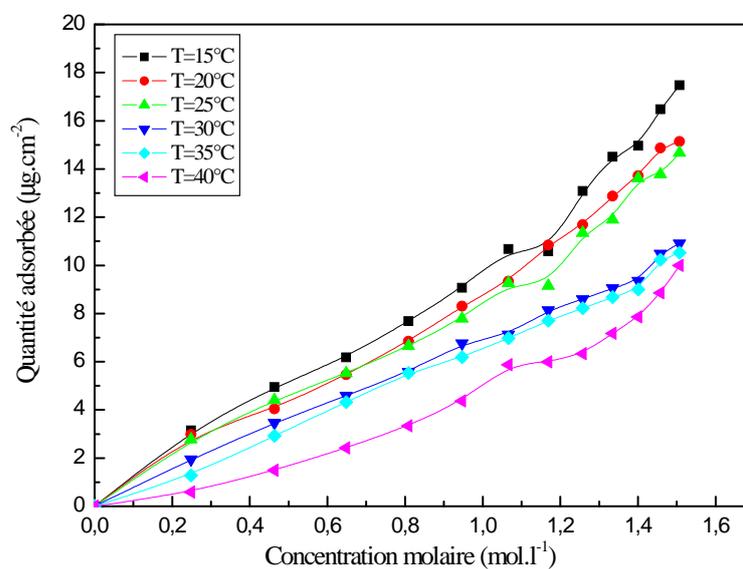


Figure 5.15: Variation de la masse du saccharose adsorbée sur l'or en fonction de la concentration à l'équilibre.

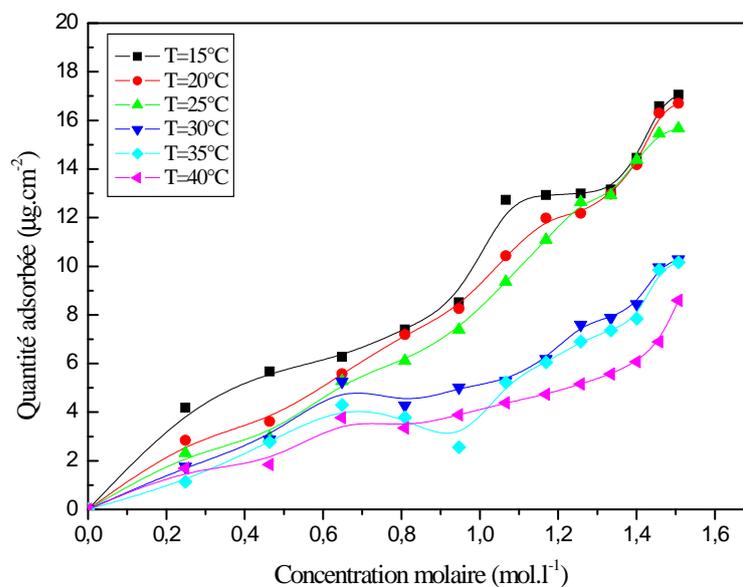


Figure 5.16: Variation de la masse du saccharose adsorbée sur une couche mince de porphyrine en fonction de la concentration à l'équilibre.

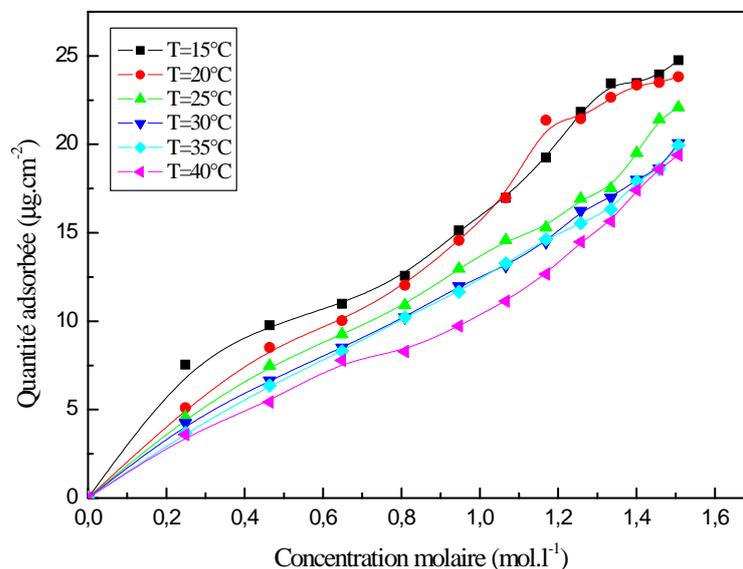


Figure 5.17: Variation de la masse du saccharose adsorbée sur une couche mince de calixarène en fonction de la concentration à l'équilibre.

Nous pouvons noter d'après les figures précédentes que la quantité adsorbée diminue en fonction de la température. La modélisation de ces isothermes d'adsorption nous permettra de tirer des informations sur les paramètres physicochimiques intervenant ainsi que leur rôle au cours de l'adsorption. L'allure des isothermes montre que l'adsorption ne présente pas à priori une saturation, par conséquent nous supposons la formation d'un très grand nombre de couches de molécules adsorbées. Nous allons passer en revue un certain nombre de modèles qui vont nous servir à ajuster nos courbes expérimentales. Nous utilisons au cours de développement des expressions un traitement de physique statistique.

5.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Au cours de l'adsorption un équilibre s'établit entre la phase libre et la phase adsorbée selon la réaction suivante:



où S est la molécule d'adsorbat, R représente le site récepteur, n est le nombre de molécules adsorbées par site récepteur et S_nR représente le complexe adsorbat-

récepteur. Comme nous l'avons défini pour la réponse gustative le nombre de molécules par site peut être supérieur ou inférieur à 1. Si n est inférieur à 1, ce nombre représente la fraction de molécule par site et dans ce cas l'équilibre s'écrit:



$n' = 1/n$ est le nombre d'ancrage qui représente le nombre de sites occupés par une molécule.

Nous utilisons les mêmes hypothèses adoptées dans le chapitre trois pour le développement des modèles statistique qui sont au nombre de trois:

- i) Nous utilisons l'ensemble grand canonique pour la description du système et nous interprétons canoniquement les résultats obtenus
- ii) Nous négligeons les interactions entre les molécules adsorbées, et entre les molécules et le solvant.
- iii) Nous ne tenons compte que du degré de liberté de translation.

Nous considérons un nombre variable N de molécules de saccharose (de concentration c), s'adsorbe sur N_M sites récepteurs par unité de surface d'adsorbant. Le point de départ est la fonction de partition grand canonique du système considéré suivant la situation physique dans laquelle est placé ce système:

$$z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N_i} e^{-\beta(-\varepsilon - \mu)N_i} \quad (5.8)$$

où $-\varepsilon$ est l'énergie d'adsorption du site récepteur, μ est le potentiel chimique d'un site récepteur, N_i est un nombre entier qui représente le nombre d'occupation du site récepteur et $\beta = 1/k_B T$ est le coefficient de Boltzmann, où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Nous supposons que les sites récepteurs sont identiques, le nombre moyen des sites occupés s'écrit:

$$N_o = k_B T \frac{\partial \ln(z_{gc})^{N_M}}{\partial \mu} \quad (5.9)$$

et le nombre de molécules adsorbées sera alors proportionnel au nombre de sites occupés:

$$N_a = n N_o \quad (5.10)$$

Nous proposons de développer l'expression de trois modèles correspondant à une adsorption multicouche. En premier lieu nous supposons la formation d'un nombre de couches ℓ de molécules s'adsorbant avec la même énergie. Pour le deuxième modèle

nous supposons la formation d'un nombre infini de couches d'adsorbat ayant la même énergie d'adsorption et dans le troisième nous supposons une adsorption multicouche infinie avec deux énergies d'adsorption.

5.4.1 Adsorption sur un nombre de couches limité

Nous supposons la formation de ℓ couches de molécules adsorbées. Les molécules s'adsorbent avec la même énergie et les sites récepteurs sont énergétiquement identiques caractérisés par une énergie $-\varepsilon$ et un potentiel chimique μ . La fonction de partition grand canonique pour un seul site récepteur s'écrit[32]:

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0}^{\ell} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} + \dots + e^{\ell\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (5.11)$$

et pour les N_M sites récepteurs:

$$Z_{gc} = (z_{gc})^{N_M} \quad (5.12)$$

L'expression du nombre moyen des sites correspondant à la fonction de partition grand canonique peut se mettre sous la forme:

$$N_o = N_M \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n} + \dots + \ell\left(\frac{c}{c_1}\right)^{\ell n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n} + \dots + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{\ell n}} \quad (5.13)$$

cette expression a été établie dans le chapitre 3 dans le cas de la réponse gustative pour une adsorption multicouche.

La quantité adsorbée s'écrit:

$$N_a = nN_o = N_{asat} \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n} + \dots + \ell\left(\frac{c}{c_1}\right)^{\ell n}}{1 + \left(\frac{c}{c_{1/2}}\right)^n + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{2n} + \dots + \left(\frac{c}{c_1}\right)^{\ell n}} \quad (\text{Modèle } 1')$$

Dans le modèle 1' il y a trois paramètres ajustables n , N_{asat} et c_1 qui représentent respectivement le nombre de molécules par site, la quantité de molécules adsorbées à la première couche et la concentration correspondant à la saturation monocouche qui peut s'écrire:

$$c_1 = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (5.14)$$

5.4.2 Adsorption multicouche infinie avec la même énergie

Si nous supposons que toutes les molécules s'adsorbent avec la même énergie $-\varepsilon$, la fonction de partition grand canonique pour une adsorption multicouche infinie

s'écrit[15]:

$$z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)N_i} \quad (5.15)$$

qui peut s'écrire aussi:

$$z_{gc} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)}} \quad (5.16)$$

A partir de la relation (5.9) nous pouvons donc écrire le nombre moyen d'occupation de sites récepteurs:

$$N_o = \frac{N_M}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} - 1} \quad (5.17)$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint dans la réaction d'adsorption (5.6) il y a égalité des potentiels chimiques de l'état adsorbé et l'état dissous et on peut écrire donc: $\mu_d = \mu_a = \mu/n$ où μ_a , μ_d sont les potentiels chimiques de l'état dissous et de l'état adsorbé de la molécule considérée et μ est le potentiel chimique du site récepteur. Si on note ε_m l'énergie d'adsorption d'une molécule on aura alors : $\varepsilon_m = \varepsilon/n$ d'où $\varepsilon = n\varepsilon_m$.

En négligeant les interactions mutuelles des molécules de l'adsorbat ainsi qu'avec le solvant, nous pouvons écrire:

$$e^{\beta\mu_a} = \frac{c}{z_v} \quad (5.18)$$

avec z_v est la fonction de partition de translation par unité de volume d'une molécule dont l'expression est donnée par:

$$z_v = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.19)$$

où m est la masse moléculaire du saccharose.

Le nombre d'occupation des sites récepteurs peut se mettre sous la forme suivante:

$$N_o = \frac{N_M}{\left(\frac{z_v}{c} e^{-\beta\varepsilon_m} \right)^n - 1} \quad (5.20)$$

En posant $c_0 = z_v e^{-\beta\varepsilon_m} = z_v e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$ avec $\Delta E_a = N_A \varepsilon_m$ (N_A est le nombre d'Avogadro) est l'énergie molaire d'adsorption des molécules de saccharose à partir de l'état hypothétique libre, c_0 peut s'écrire aussi en fonction de la solubilité c_s et l'énergie d'adsorption molaire de l'état dissous ΔE^a tel que $c_0 = c_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}}$.

Ainsi le nombre des molécules adsorbées se met sous la forme suivante:

$$N_a = nN_o = \frac{nN_M}{\left(\frac{c_0}{c} \right)^n - 1} = \frac{Q}{\left(\frac{c_0}{c} \right)^n - 1} \quad (\text{Modèle 2'})$$

où Q la quantité adsorbée sur la première couche, n le nombre de molécules par site et c_0 un coefficient énergétique, sont trois paramètres ajustables.

5.4.3 Adsorption multicouche infinie avec deux énergies

Si nous supposons maintenant que la première molécule s'adsorbe sur la surface avec l'énergie $-\varepsilon_1$ et les autres molécules avec l'énergie $-\varepsilon_2$ avec $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > 0$. En effet, ce choix d'énergies repose sur l'existence de deux types d'interactions la première est une interaction adsorbat-adsorbant et la deuxième interaction adsorbat-adsorbat à l'état adsorbé. Dans ce cas la fonction de partition grand canonique pour une adsorption multicouche infinie s'écrit:

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{-\beta(-\varepsilon_{N_i} - N_i\mu)} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 3\mu)} + \dots \quad (5.21)$$

Le nombre d'occupation de sites récepteurs s'écrit[15]:

$$N_o = \frac{N_M e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)}}{[1 + e^{\beta\mu}(e^{\beta\varepsilon_1} - e^{\beta\varepsilon_2})] [1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)}]}$$

A l'équilibre thermodynamique il y a égalité des potentiels chimiques de l'état adsorbé et l'état dissous et on peut écrire: $\mu_m = \mu_a = \mu/n$ et, l'énergie d'adsorption ε_{m1} d'une molécule sur la première couche s'écrit : $\varepsilon_{m1} = \varepsilon_1/n$ et sur les couches suivantes: $\varepsilon_{m2} = \varepsilon_2/n$. Le nombre d'occupation devient en tenant compte de l'expression du potentiel chimique donné dans la relation (5.18):

$$N_o = \frac{N_M \left(\frac{c}{z_v} e^{\beta\varepsilon_{m1}} \right)^n}{\left[1 + \left(\frac{c}{z_v} \right)^n (e^{n\beta\varepsilon_{m1}} - e^{n\beta\varepsilon_{m2}}) \right] \left[1 - \left(\frac{c}{z_v} e^{\beta\varepsilon_2} \right)^n \right]} \quad (5.22)$$

ou aussi:

$$N_o = \frac{N_M}{\left[\left(\frac{z_v}{c} e^{-\beta\varepsilon_{m1}} \right)^n + 1 - \frac{e^{n\beta\varepsilon_{m2}}}{e^{n\beta\varepsilon_{m1}}} \right] \left[1 - \left(\frac{c}{z_v} e^{\beta\varepsilon_{m2}} \right)^n \right]} \quad (5.23)$$

En posant $c_1 = z_v e^{-\frac{\beta\varepsilon_{m1}}{k_B T}}$ et $c_2 = z_v e^{-\frac{\beta\varepsilon_{m2}}{k_B T}}$, la quantité adsorbée en fonction de la concentration s'écrira:

$$N_a = \frac{Q_0}{\left[\left(\frac{c_1}{c} \right)^n - \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^n + 1 \right] \left[1 - \left(\frac{c}{c_2} \right)^n \right]} \quad (\text{Modèle 3'})$$

C'est le modèle de BET généralisé. Dans cette équation Q_0 représente la quantité adsorbée à la première couche, n est le nombre de molécules par site et c_1 et c_2 sont deux paramètres énergétiques, sont quatre paramètres à ajuster. Les concentrations c_1 et c_2 peuvent aussi s'écrire en fonction des énergies d'adsorption de l'état dissout ΔE_1 et ΔE_2 et de la solubilité c_s du saccharose telles que:

$$c_1 = c_s e^{-\frac{\Delta E_1}{RT}} \quad (5.24)$$

$$c_2 = c_s e^{-\frac{\Delta E_2}{RT}} \quad (5.25)$$

5.5 Ajustement des isothermes d'adsorption

Nous avons ajusté les isothermes d'adsorption du saccharose sur chaque support par simulation numérique avec les différents modèles obtenus par un traitement de physique statistique. L'ajustement par un modèle choisi fournit en plus des différents paramètres physicochimiques définis précédemment le coefficient d'ajustement R^2 qui constitue un critère de choix du meilleur modèle en corrélation avec les isothermes expérimentales. Pour le premier modèle, cas d'adsorption sur un nombre de couches limité, nous avons passé le nombre de couches de molécules adsorbées de 1 à 10. Nous résumons dans les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 suivants les résultats de l'ajustement où nous donnons les coefficients d'ajustement R^2 pour chaque isotherme.

adsorbant or			
T ($^{\circ}C$)	Model 1'($\ell = 1 \rightarrow 10$)	Modèle 2'	Modèle 3'
15	0.97511 \rightarrow 0,99076	0.99588	0.99577
20	0.98262 \rightarrow 0,99624	0.99807	0.99837
25	0.97579 \rightarrow 0,99045	0.99482	0.99507
30	0.99586 \rightarrow 0,99721	0.99722	0.99787
35	0.99620 \rightarrow 0,99274	0.99576	0.99832
40	0.99291 \rightarrow 0,99380	0.99665	0.99842

Tableau 5.1: Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur de l'or.

adsorbant porphyrine			
T ($^{\circ}C$)	Model 1'($\ell = 1 \rightarrow 10$)	Modèle 2'	Modèle 3'
15	0.94358 \rightarrow 0,96289	0.97204	0.96859
20	0.98100 \rightarrow 0,99162	0.99195	0.99240
25	0.98311 \rightarrow 0,99323	0.99172	0.99257
30	0.93491 \rightarrow 0,98084	0.99360	0.99528
35	0.95917 \rightarrow 0,96984	0.97135	0.98956
40	0.93248 \rightarrow 0,96090	0.98056	0.96013

Tableau 5.2: Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur une couche de porphyrine.

adsorbant calix(4)arène			
T ($^{\circ}C$)	Model 1' ($\ell = 1 \rightarrow 10$)	Modèle 2'	Modèle 3'
15	0.97025 \rightarrow 0.97872	0.97744	0.97341
20	0.98295 \rightarrow 0.98813	0.98635	0.98420
25	0.98596 \rightarrow 0.99490	0.99612	0.99783
30	0.99238 \rightarrow 0.99891	0.99250	0.99930
35	0.99591 \rightarrow 0.99875	0.99878	0.99933
40	0.97135 \rightarrow 0.98923	0.99643	0.99711

Tableau 5.3: Valeurs des coefficients d'ajustement pour différents modèles des isothermes d'adsorption du saccharose sur une couche de calix(4)arène.

Nous pouvons noter d'après le tableau 5.1 que les isothermes d'adsorption du saccharose sur l'électrode en or peuvent être approchés par le modèle d'adsorption multicouche avec deux types d'énergies (modèles 3'). En effet les coefficients d'ajustement avec ce modèle sont les meilleurs à l'exception dans le cas de l'isotherme à $15^{\circ}C$ où le modèle d'adsorption multicouche avec une seule énergie (modèle 2') convient mieux.

En se référant au tableau 5.2, les coefficients d'ajustement montrent que dans le cas de l'adsorption du saccharose sur une couche mince de porphyrine les isothermes aux températures $15^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$ et $35^{\circ}C$ présentent une bonne corrélation avec le modèle d'adsorption multicouche à deux énergies (modèle 3') alors que pour la température $25^{\circ}C$ nous constatons un meilleur ajustement avec le modèle d'adsorption à un nombre de couches limité (modèle 1'). Ceci étant l'ajustement avec le modèle 3' donne aussi un coefficient d'ajustement R^2 relativement acceptable. En ce qui concerne l'isotherme à $40^{\circ}C$ nous obtenons un meilleur ajustement avec le modèle d'adsorption multicouche à une seule énergie (modèle 2'). Nous pouvons donc a priori adopter le modèle 3' pour approcher les isothermes d'adsorption du saccharose sur la couche de porphyrine pour les températures allant de $15^{\circ}C$ jusqu'à $35^{\circ}C$ et le modèle d'adsorption multicouche à une seule énergie pour la température $40^{\circ}C$.

D'après le tableau 5.3 nous pouvons noter que les isothermes d'adsorption du saccharose sur une couche mince de calixarène présentent une bonne corrélation avec le modèle d'adsorption limité pour les deux températures $15^{\circ}C$ et $20^{\circ}C$ et avec le modèle d'adsorption multicouche avec deux types d'énergies pour les températures allant de $25^{\circ}C$ jusqu'à $40^{\circ}C$.

5.5.1 Interprétation des différents paramètres

En se basant sur les résultats de l'ajustement des isothermes expérimentales nous avons choisi le modèle 3' comme un modèle de base de notre étude. D'après son expression ce modèle présente quatre paramètres physicochimiques qui contrôlent le processus d'adsorption: Q_0 , n , c_1 et c_2 .

a) Quantité adsorbée à la première couche

La quantité adsorbée $Q_0 = nN_M$ est un paramètre caractérisant à la fois le support d'adsorption par la densité de sites récepteurs (N_M) disponible au niveau de la surface d'adsorption et l'adsorbat par le nombre de molécules par site en interaction avec les sites récepteurs. Nous reportons sur la figure 5.18 la variation de la quantité adsorbée donnée par le modèle 3' pour trois valeurs de Q_0 en prenant n , c_1 et c_2 fixes.

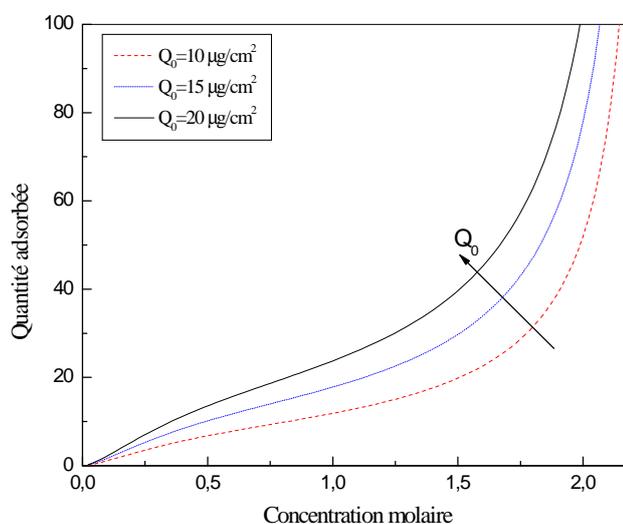


Figure 5.18: Quantité adsorbée en fonction de la concentration molaire pour trois valeurs de Q_0 (pour $n = 1.5$, $c_1 = 0.4 \text{ mol.l}^{-1}$ et $c_2 = 2.3 \text{ mol.l}^{-1}$).

Nous remarquons que pour une concentration donnée la quantité adsorbée augmente lorsque la quantité adsorbée Q_0 augmente suite à l'augmentation de la densité des sites récepteurs N_M puisque le nombre de molécules par site n est fixe. Donc

pour augmenter la quantité adsorbée dans le cas d'une adsorption multicouche il suffit éventuellement d'augmenter soit la densité des sites récepteurs soit le nombre de molécules par site.

b) Nombre de molécules par site

Le nombre de molécules n est un coefficient stoechiométrique qui décrit la réaction d'adsorption donnée par la relation (5.6). Il est aussi un coefficient stérique qui décrit la manière dont la molécule s'adsorbe sur la surface d'adsorption. Ce nombre reflète les propriétés géométriques de la molécule étudiée telle que la flexibilité, sa taille, l'angle d'incidence, etc. Suivant les différentes valeurs de n nous avons distinguées deux possibilités d'ancrage de la molécule à la surface adsorbante; un ancrage "parallèle"[15,17,32] dans le cas où le nombre de molécules par site est < 1 et un ancrage "perpendiculaire" dans le cas où ce nombre est ≥ 1 [15,17,32]. Nous reportons sur la figure 5.19 la quantité adsorbée N_a en fonction de la concentration pour trois valeurs de n différentes.

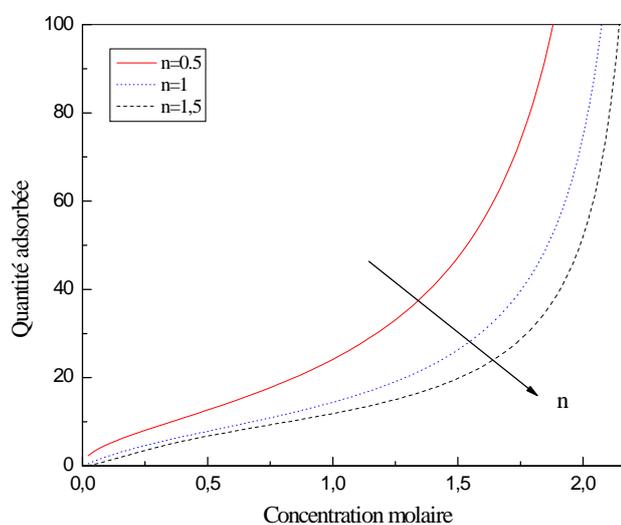


Figure 5.19: Quantité adsorbée en fonction de la concentration molaire pour trois valeurs de n (en fixant $Q_0 = 10\mu g.cm^{-2}$, $c_1 = 0.4mol.l^{-1}$ et $c_2 = 2.3mol.l^{-1}$).

Nous pouvons noter qu'une augmentation du nombre de molécules par sites entraîne une diminution de la quantité adsorbée. Ceci n'est pas surprenant puisque l'augmentation du nombre n tout en laissant la quantité Q_0 invariante entraîne une

diminution des sites récepteurs accessibles aux molécules d'adsorbat et par conséquent la quantité adsorbée diminue même si le nombre de molécules par sites augmente.

Prenons maintenant la densité des sites récepteurs N_M fixe pour les même valeurs de n . La quantité adsorbée en fonction de la concentration est donnée par la figure 5.20.

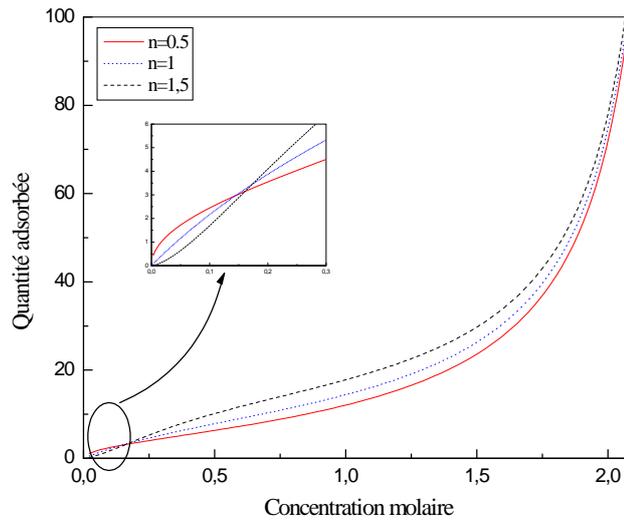


Figure 5.20: Quantité adsorbée en fonction de la concentration molaire pour trois valeurs de n (en fixant $N_M = 10\mu g.cm^{-2}$, $c_1 = 0.4mol.l^{-1}$ et $c_2 = 2.3mol.l^{-1}$).

L'augmentation de n entraîne une élévation de la quantité adsorbée Q_0 et par conséquent la quantité adsorbée devient importante pour les concentrations relativement forte. Cependant pour des concentrations faibles nous observons le cas inverse c-à-d la quantité adsorbée la plus grande est observée pour la plus petite valeur de n .

Nous pouvons expliquer ce fait par le nombre d'ancrage $n' = 1/n$ (donné dans l'équation (5.7)) qui augmente lorsque n diminue. En effet pour des concentrations assez fortes et lorsque n diminue le nombre d'ancrage n' augmente donc l'adsorption sur les sites récepteurs devient plus difficile. Le cas inverse est observé pour des concentrations faibles puisque la majorité des sites sont inoccupés.

c) concentration c_1

D'après son expression analytique $c_1 = c_s e^{-\frac{\Delta E_1}{RT}}$, le paramètre c_1 est un coefficient énergétique traduit la difficulté d'adsorption monocouche. En effet, c_1 est fonction de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. Nous remarquons d'après son expression

que plus l'énergie d'adsorption est grande plus c_1 est faible. Nous donnons sur la figure 5.21 la quantité adsorbée en fonction de la concentration pour trois valeurs de c_1 .

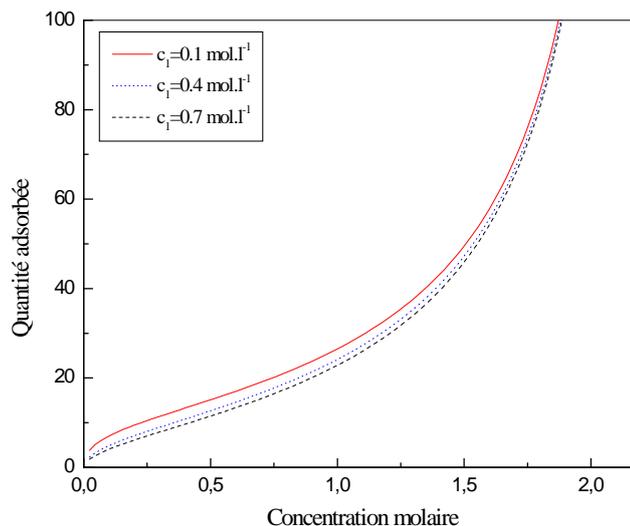


Figure 5.21: Quantité adsorbée en fonction de la concentration molaire pour trois valeurs de c_1 (pour $Q_0 = 10\mu g.cm^{-2}$, $n = 0.5$ et $c_2 = 2.3mol.l^{-1}$).

Nous pouvons noter que pour une concentration fixée, plus c_1 est faible plus la quantité adsorbée est grande.

d) Concentration c_2

Le paramètre c_2 est aussi un paramètre énergétique qui est fonction de l'énergie d'adsorption au delà de la première couche. Ce paramètre décrit l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat. Plus l'énergie d'adsorption multicouche est grande plus c_2 est faible. Nous donnons dans la figure 5.22 la quantité adsorbée en fonction de la concentration pour trois valeurs de c_2 .

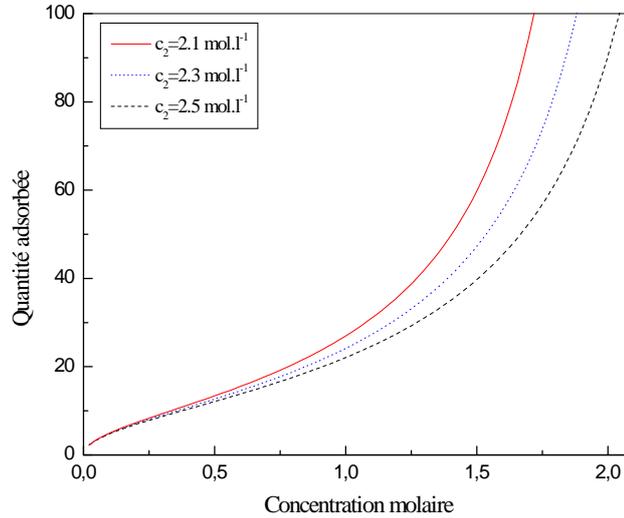


Figure 5.22: Quantité adsorbée en fonction de la concentration molaire pour trois valeurs de c_2 (pour $Q_0 = 10\mu g.cm^{-2}$, $n = 0.5$ et $c_1 = 0.4mol.l^{-1}$).

Nous pouvons remarquer que pour une concentration inférieure à c_1 la quantité adsorbée est presque la même pour les trois isothermes. L'effet de c_2 se manifeste au delà de la concentration c_1 et plus c_2 est grande plus la quantité adsorbée est faible. Ceci est tout à fait acceptable du fait qu'en se basant sur les hypothèses adoptées au départ (pour le traitement du modèle), pour des concentration inférieure à c_1 l'interaction adsorbat-adsorbat est supposée négligeable jusqu'à la formation complète de la première couche d'adsorbat pour une concentration égale à c_1 . A partir de cette concentration l'interaction entre la phase dissoute et la phase adsorbée par la formation d'une seconde couche avec une énergie d'adsorption ΔE_2 avec: $\Delta E_2 = RTLn\left(\frac{c_s}{c_2}\right)$, plus c_2 est grande plus l'énergie d'adsorption est faible et la quantité adsorbée est moins importante.

5.5.2 Résultats et discussion

L'ajustement des isothermes d'adsorption avec le modèle proposé nous a permis de déduire les différents paramètres tels que la quantité adsorbée Q_0 , le nombre de molécules par site n , les deux coefficients énergétiques c_1 et c_2 . Nous résumons dans le tableau ci-dessous les paramètres pour chaque support d'adsorption et pour les différentes températures allant de $15^\circ C$ à $40^\circ C$.

T ($^{\circ}C$)	15	20	25	30	35	40
$Q_0(\mu g.cm^{-2})$	6.81	6.45	5.30	4.76	4.45	3.01
$c_1(mol.l^{-1})$	0.40	0.47	0.52	0.55	0.57	0.76
$c_2(mol.l^{-1})$	2.44	2.47	2.50	2.05	1.95	1.90
n	0.78	0.88	0.86	1.21	1.86	1.84

Tableau 5.4: Valeurs des paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur de l'or à différentes température.

T ($^{\circ}C$)	15	20	25	30	35	40
$Q_0(\mu g.cm^{-2})$	9.14	8.53	8.50	5.46	4.81	3.54
$c_1(mol.l^{-1})$	0.31	0.39	0.45	0.48	0.56	0.60
$c_2(mol.l^{-1})$	2.37	2.40	2.42	2.45	2.43	2.06
n	0.72	1.02	1.10	1.42	1.65	2.35

Tableau 5.5: Valeurs des paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur porphyrine à différentes température.

T ($^{\circ}C$)	15	20	25	30	35	40
$Q_0(\mu g.cm^{-2})$	11.26	10.12	8.74	7.08	6.66	4.67
$c_1(mol.l^{-1})$	0.25	0.37	0.37	0.50	0.57	0.62
$c_2(mol.l^{-1})$	2.30	2.34	2.36	2.24	2.39	2.23
n	0.89	0.94	1.07	1.11	1.14	1.12

Tableau 5.6: Valeurs des paramètres d'ajustement pour l'adsorption du saccharose sur calixarène à différentes température.

En se basant sur les valeurs des paramètres obtenues par ajustement par le modèle 3 nous proposons une interprétation des différents résultats ainsi que l'évolution de ces paramètres en fonction de la température pour chaque support d'adsorption.

a) Quantité adsorbée monocouche Q_0

Comme présenté dans l'étude théorique des paramètres qui influencent l'adsorption, la quantité Q_0 nous donne une idée sur la densité des sites récepteurs accessibles aux molécules de saccharose ainsi que la quantité adsorbée à la première couche. Nous donnons dans la figure 5.23 la variation de la quantité adsorbée Q_0 en fonction de

la température. Nous pouvons ainsi remarquer que le calixarène présente la plus grande quantité adsorbée monocouche Q_0 alors que l'or présente la plus faible capacité d'adsorption monocouche. Nous pouvons attribuer ceci à priori à la nature de la surface d'adsorption où la couche de calixarène présente la plus forte densité des sites récepteurs interagissant avec les molécules de saccharose en raison de la structure amphiphile des cages alors que l'or présente la plus faible densité, vue sa structure cristalline uniforme. La quantité adsorbée monocouche Q_0 devient de plus en plus faible si la température augmente pour les trois adsorbants.

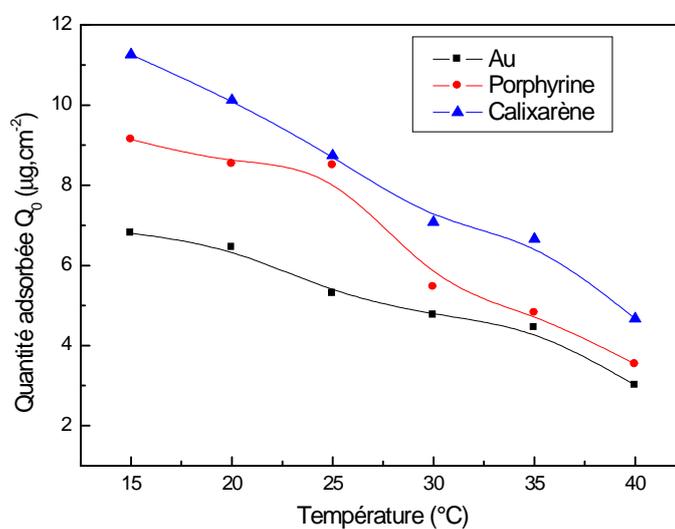


Figure 5.23: Variation de la quantité adsorbée monocouche Q_0 en fonction de la température.

En ce qui concerne le nombre des sites récepteurs accessibles aux molécules adsorbées nous présentons dans la figure 5.24 la variation de la densité des sites récepteurs en fonction de la température.

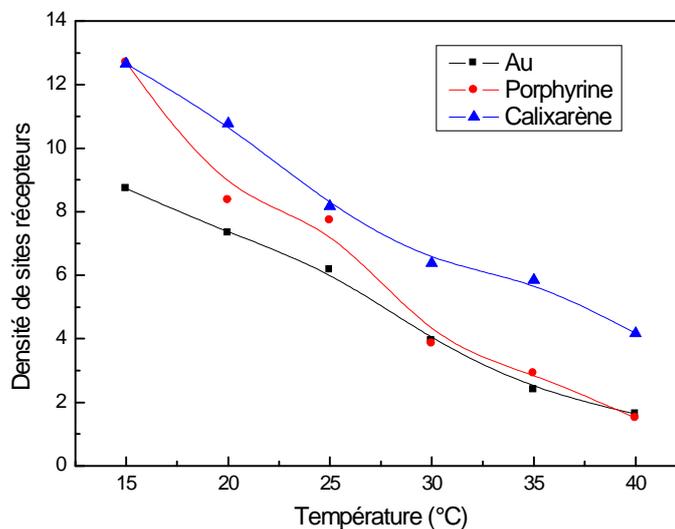


Figure 5.24: Variation de la densité des sites récepteurs en fonction de la température.

Nous remarquons que la densité des sites récepteurs diminue en fonction de la température. Ce qui entraîne une diminution de la quantité adsorbée Q_0 . Ceci est tout à fait explicable par la nature de l'adsorption (de type physique) qui sera prouvée ultérieurement par un calcul des énergies d'adsorption. Un tel type d'adsorption est généralement exothermique et par conséquent une augmentation de la température défavorise l'adsorption c-à-d que l'agitation thermique ne fixe pas facilement les molécules de saccharose.

b) Nombre de molécules par site

Bien que le nombre de molécules par site reflète les propriétés de la molécule d'adsorbat par exemple sa taille ou sa géométrie, ce nombre dépend aussi de la nature de l'adsorbant. En effet pour la même température nous constatons que le nombre de molécules par site diffère d'un adsorbant à un autre. Nous pouvons remarquer d'après les tableaux 5.4, 5.5 et 5.6 ou figure 5.25 que le nombre de molécules par site est compris entre 0.78 et 1.24 pour l'adsorption sur l'or, entre 0.72 et 2.35 pour la porphyrine et entre 0.89 et 1.14 pour le calixarène. Il est à noter aussi que n peut prendre des valeurs supérieures ou inférieures à l'unité. Dans le cas où n est inférieur à 1, nous prenons $n' = 1/n$ qui est supérieure à 1, qui représente le nombre de sites qu'occupe une molécule de saccharose. La molécule ainsi s'ancre parallèlement à la surface d'adsorption. Dans

le cas où n est supérieur à 1, il y a plusieurs molécules qui sont adsorbées sur le même site récepteur et les molécules sont adsorbées perpendiculairement à la surface. Il peut alors représenter un nombre de polymérisation de la molécule pour se fixer sur un site récepteur[17].

D'après les valeurs de n obtenues nous remarquons que la température présente un effet majeur sur la variation du nombre de molécules par site. Ceci est illustré par la figure 5.25 où nous présentons la variation de n en fonction de la température pour chaque adsorbant.

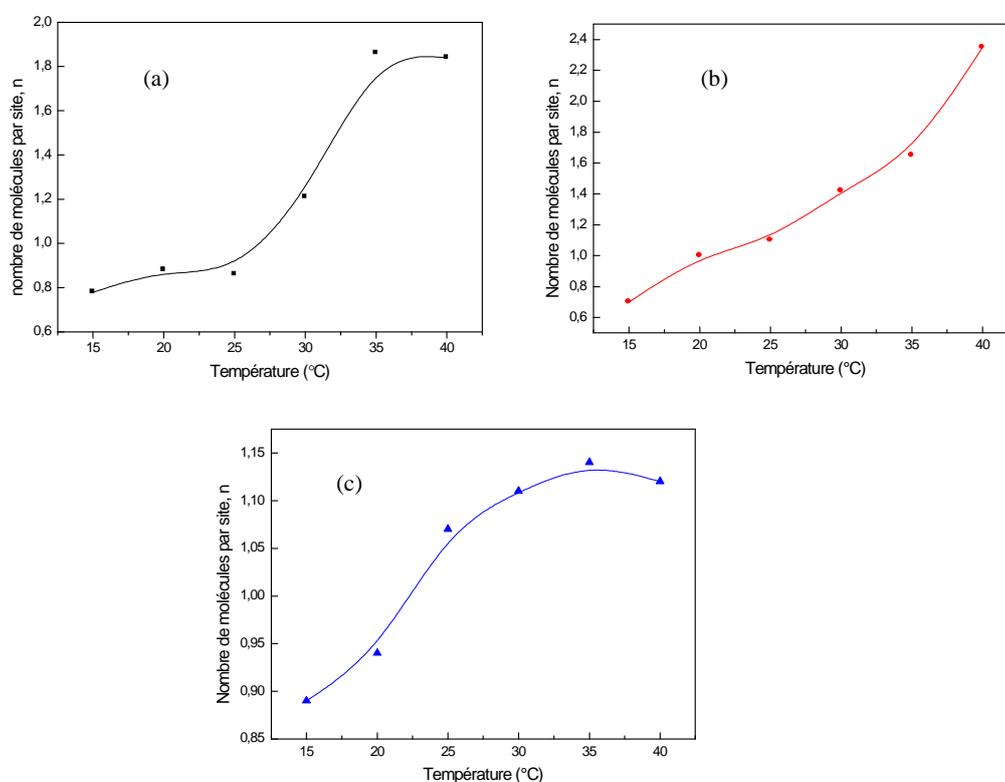


Figure 5.25: Variation de nombre de molécules par site; (a) or, (b) porphyrine, (c) calixarène.

Nous remarquons pour les trois cas que n augmente en fonction de la température, ce qui veut dire que l'agitation thermique renforce la polymérisation. Cette polymérisation se fait avec une énergie d'activation. Elle est donc endothermique et nécessite un apport d'énergie. n pour la porphyrine atteint la valeur la plus grande. La cavité de la molécule de porphyrine est assez grande pour arriver à recevoir en même temps deux molécules de sucres accolées. Ce qui n'est pas possible avec la calixarène dont la

cavité est très petite qui ne peut pas recevoir plus qu'une molécule de sucre: $n \neq 1$. La présence de l'or ne favorise pas aussi cette polymérisation.

A faible température nous remarquons que pour les trois surfaces l'agitation thermique est tellement faible que la molécule peut s'ancrer avec un ou plusieurs sites de la surface puisque $n \lesssim 1$, la molécule de sucre peut se permettre d'occuper une surface plus large de la surface adsorbante car l'ancrage est parallèle à la surface[32]

Plus particulièrement, nous pouvons remarquer que pour la température $15^\circ C$ le nombre de molécules par site est inférieur à 1, ce qui entraîne un ancrage "parallèle" au niveau de la surface d'adsorption. Ce nombre n peut être écrit comme une moyenne de deux pourcentages de molécule ayant deux nombres d'ancrage différents. Si nous prenons par exemple le cas de l'or le nombre de molécules par site est $n = 0.78$, ce nombre est compris entre 0.5 et 1, donc un nombre d'ancrage $n' = 1/n$ compris entre 1 et 2. Soit x la fraction correspondant à un ancrage égale à 1, $(1 - x)$ correspond à un ancrage 2. On aura: $x.1 + (1 - x)0.5 = 0.78$ ce qui donne 46% de molécules de saccharose qui s'adsorbent perpendiculairement à la surface avec un seul ancrage alors que 54% s'adsorbent en occupant chacune 2 sites récepteurs. De même pour le cas de la porphyrine ($n = 0.72$) on aura 44% de molécules qui s'adsorbent avec un seul ancrage et 56% qui s'adsorbent avec un ancrage égal à 2. Alors que pour le calixarène ($n = 0.89$) 78% des molécules de saccharose s'adsorbent sur du calixarène avec 1 seul ancrage et 22% des molécules s'adsorbent avec deux ancrages.

En ce qui concerne le type de liaison des ancrages nous pouvons dire que pour l'or les liaisons sont de type van der Waals alors que pour le calixarène et la porphyrine les liaisons peuvent être de van der Waals ou des liaisons hydrogène (comme on verra d'après l'ordre de grandeur des énergies).

c) Paramètres c_1 , c_2 et énergies d'adsorption

Nous remarquons d'après les tableaux 5.6, 5.7 et la figure 5.26a que les valeurs de la concentration c_1 augmentent en fonction de la température pour les trois types d'adsorbants. En effet, d'après son expression analytique donnée par la relation (5.24) la concentration c_1 est fonction de la solubilité du saccharose dans l'eau. Une élévation de la température entraîne une amélioration de la solubilité et par la suite une augmentation de c_1 .

Nous remarquons un comportement différent pour la concentration c_2 qui subit une augmentation pour des températures inférieures à $25^\circ C$ et une diminution au delà de cette température. Ce qui est observé par la figure 5.26b.

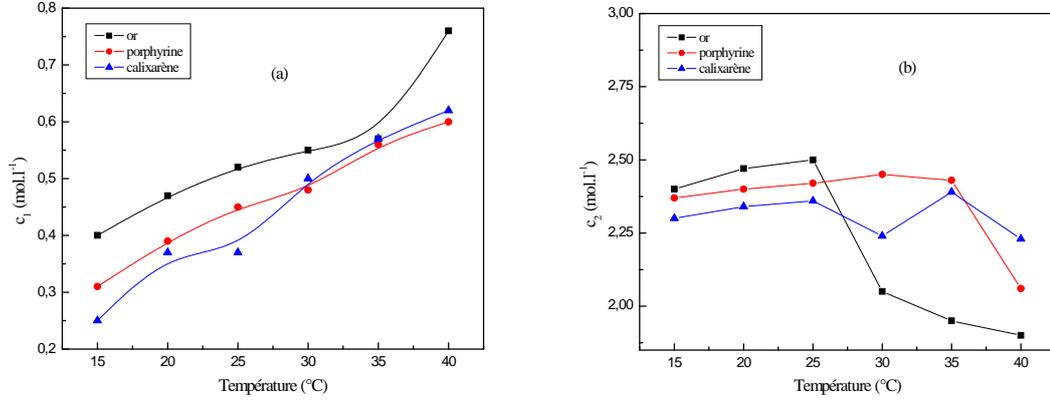


Figure 5.26: Variation des la concentrations c_1 et c_2 en fonction de la température.

Les concentrations c_1 et c_2 sont fonctions des énergies d'adsorption; la première est noté ΔE_1 qui caractérise l'interaction adsorbat-adsorbant au niveau de l'adsorption monocouche, la deuxième énergie est celle de l'interaction adsorbat-adsorbat au-delà de la première couche notée ΔE_2 . Ces énergies peuvent être calculées à partir des concentrations c_1 et c_2 par les relations (5.24) et (5.25) tel que: $\Delta E_1 = RT \ln \left(\frac{c_s}{c_1} \right)$ et $\Delta E_2 = RT \ln \left(\frac{c_s}{c_2} \right)$.

Pour calculer les énergies d'adsorption nous avons utilisé les valeurs de c_1 et c_2 obtenues par ajustement. La solubilité du saccharose est déduite à partir d'un modèle proposé par Bubnik et al[100] donnant la solubilité du saccharose dans l'eau exprimée en % de masse/volume (w_s) en fonction de la température. Ce modèle a été proposé en se basant sur des données expérimentales. Nous donnons w_s pour $-13^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$.

$$w_s = 65.447 + 0.08222T + 1.6169 \times 10^{-3}T^2 - 1.558 \times 10^{-6}T^3 - 4.63 \times 10^{-8}T^4 \quad (5.26)$$

pour trouver la solubilité en mol.l^{-1} pour la température choisie on peut utiliser la formule suivante:

$$c_s(T) = \frac{w_s(T) \times d(T) \times 0.01}{M}$$

où M est la masse molaire du saccharose et d est la densité de la solution de saccharose.

Nous donnons dans la figure 27 la variation des énergies d'adsorption en fonction de la température.

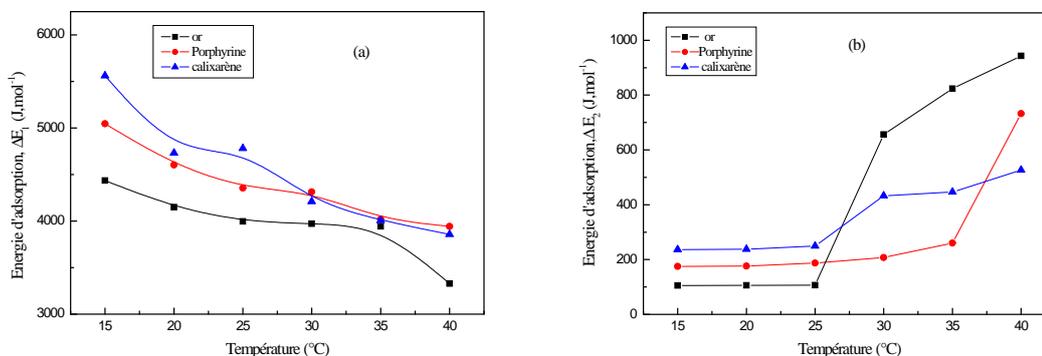


Figure 5.27: Variation des énergies d'adsorption ΔE_1 et ΔE_2 en fonction de la température.

Nous remarquons d'abord que les valeurs des énergies d'adsorption sur les trois adsorbants ne dépassent pas les $6 kJ.mol^{-1}$ donc il s'agit bien d'une adsorption physique comme nous avons prévu précédemment. Le type d'interaction du saccharose avec l'adsorbant est à faible énergie, désignée souvent sous le nom de forces de van der Waals ou liaison hydrogène.

Nous remarquons d'après la figure 5.27a que le calixarène présente l'énergie d'interaction avec le saccharose la plus grande (en valeur absolue), cette énergie est autour de $5.5 kJ$ pour la température $15^\circ C$ et $4 kJ$ à $40^\circ C$ alors que l'or présente la plus faible énergie entre $4.5 kJ$ et $3.5 kJ$. En ce qui concerne l'adsorption sur la porphyrine l'énergie d'adsorption varie entre $5 kJ$ et $4 kJ$ dans toute la gamme de température. Ces énergies diminuent en fonction de la température. Ceci peut être interprété par le changement de l'environnement atomique autour du site d'adsorption. En effet l'agitation thermique donne une vibration thermique assez notable des atomes des sites, ce qui fait augmenter les distances moyennes entre la molécule de sucre et son environnement. Ceci engendre une énergie plus faible selon le modèle d'interaction de Lennard- Jones[10].

A la différence de l'énergie d'adsorption ΔE_1 , l'énergie d'adsorption ΔE_2 augmente en fonction de la température tout en restant dans le cadre d'une adsorption physique. L'énergie d'adsorption ΔE_2 reste presque constante pour les températures allant de $15^\circ C$ jusqu'à $25^\circ C$ et sont ordonnées de la même manière que ΔE_1 , la variation de l'énergie devient remarquable pour des températures au delà de $25^\circ C$ où nous remarquons une inversion de l'ordre de l'énergie d'interaction par rapport à celles de ΔE_1 c-à-d l'énergie la plus grande pour l'or, ensuite la porphyrine et le calixarène. Donc l'équilibre de la réaction d'adsorption et pour une augmentation de la température entraîne une diminution de l'interaction adsorbat-adsorbant et une augmentation de l'interaction adsorbat-adsorbat.

5.6 Conclusion

L'utilisation de la microbalance à quartz (QCM) nous a permis de se doter d'une méthode simple et assez précise pour réaliser les isothermes d'adsorption du saccharose à différentes températures allant de 15°C à 40°C et sur trois types d'adsorbants à savoir l'or, la porphyrine et le calixarène. Le changement de la fréquence de résonance de quartz en solution a été attribué à certains paramètres physiques tels que la pression, la température, la rugosité de l'électrode, l'adsorption, la viscosité et la densité. L'utilisation des conditions expérimentales particulières tels que le travail avec des cristaux de type poli, conserver la même température et garder la même dénivellation de la sonde au cours de l'expérience nous a permis de négliger respectivement l'effet de la rugosité de l'électrode, l'effet de la température et de la pression sur la variation de la fréquence de résonance de quartz. Nous avons ainsi pu calculer la variation de la fréquence due au changement de la viscosité et la densité de la solution et déduire les isothermes d'adsorption du saccharose à l'interface solide/liquide.

Pour modéliser les isothermes nous avons choisi le modèle d'adsorption multicouche infinie à deux énergies. Un tel modèle est en bonne corrélation avec les données expérimentales. Le traitement du modèle avec la physique statistique fournit des éléments de compréhension de l'adsorption du saccharose sur chaque support à l'aide des paramètres physico-chimiques tels que le nombre de molécules par site n , la quantité adsorbée monocouche Q_0 et les deux coefficients énergétiques c_1 et c_2 . Nous avons déterminé le nombre de molécules par site et nous avons noté que le nombre de molécules par site n varie pour chaque adsorbant en fonction de la température de 0.72 à 2 molécules par site. L'agitation thermique défavorise l'ancrage sur les sites récepteurs et l'adsorption sur les trois supports.

En déterminant les valeurs de la quantité adsorbée monocouche Q_0 par ajustement des isothermes expérimentales, nous avons constaté que le calixarène présente la plus grande quantité adsorbée alors que l'or présente la plus faible capacité d'adsorption monocouche. Cette quantité Q_0 diminue lorsque la température augmente.

Un calcul énergétique à partir des concentrations c_1 et c_2 des énergies d'adsorption montre que le saccharose présente une faible interaction avec l'or et une plus forte interaction avec le calixarène. Les énergies d'interaction sont de type physique et reflète une adsorption par liaison hydrogène ou par liaisons de van der Waals.

A la lumière des études menées dans ce chapitre nous pouvons noter que le saccharose a un comportement physico-chimique vis-à-vis de l'adsorption qui ne s'écarte pas beaucoup de celui rencontré dans l'étude psychophysique. L'exposant n dans les deux cas est du même ordre de grandeur. L'énergie d'adsorption est aussi du même ordre de grandeur qui implique que l'adsorption est dans les deux cas une adsorption

physique. Ceci est tout a fait raisonnable puisqu'il s'agit des propriétés de la même molécule qui est le saccharose dans les deux cas. Néanmoins pour pouvoir tirer des conclusions plus significatives il faudrait essayer de se rapprocher des valeurs exactes rencontrées en psychophysique en utilisant des membranes biologiques à la place des substrats inertes.

Conclusion générale

L'application de la physique statistique à l'étude du phénomène d'adsorption nous a permis de modéliser ce phénomène et d'interpréter les paramètres physicochimiques intervenant dans le processus à l'échelle microscopique.

L'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs gustatifs est une étape déterminante dans le mécanisme de la gustation et se situe à la périphérie de ce mécanisme. La modélisation des courbes de réponse psychophysique a été considérée comme un moyen pour comprendre le phénomène gustatif au niveau périphérique. Nous avons ainsi utilisé comme support de notre étude des courbes de réponse psychophysique pour quatre molécules sucrées à savoir le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol réalisées par la technique de SMURF.

Par l'intermédiaire de l'ensemble grand canonique un traitement de physique statistique a été utilisé pour le développement des expressions analytiques de la réponse gustative en terme d'adsorption. Ceci nous a aidé à donner une signification physique aux paramètres intervenant dans les modèles obtenus. Ces paramètres sont reliés aux grandeurs physico-chimiques du processus d'adsorption tels que le nombre de molécules par site, la densité des sites, l'énergie d'adsorption, le potentiel chimique, le nombre de couches, etc. Nous avons ainsi cherché à l'aide de l'ajustement des courbes de réponse gustative le modèle adéquat qui peut traduire les courbes expérimentales.

L'ajustement des courbes expérimentales a montré la validité des modèles statistiques proposés grâce aux coefficients d'ajustement R^2 qui sont très proches de l'unité. Nous avons sélectionné le modèle d'adsorption double couche pour décrire l'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs. Dans ce modèle de la réponse gustative intervient trois paramètres physico-chimiques qui sont le nombre de molécules par site n qui est un facteur stérique décrivant la géométrie d'ancrage de la molécule sucrée sur la surface d'adsorption, la réponse maximale à la saturation \mathfrak{R}_M et la concentration à demi-saturation $c_{1/2}$ qui est reliée à l'énergie d'adsorption. L'étude de ces paramètres

en fonction des propriétés des molécules nous a donné des informations à propos du processus d'adsorption à l'échelle microscopique.

Les valeurs de n obtenues nous ont permis de distinguer deux types d'ancrage. Le premier est un ancrage perpendiculaire dans le cas où n est supérieure à 1 pour le glucose avec un nombre de molécules par site $n = 1.23$. Le second est un ancrage parallèle à la surface d'adsorption dans le cas où le nombre de molécules par site est inférieure à 1 pour le saccharose, le fructose et le maltitol, un tel type d'ancrage se fait avec un ou deux groupements actifs. Les valeurs de n obtenues par notre modèle sont proches de celles proposées par plusieurs auteurs et sont usuelles en gustation.

Les valeurs de la réponse maximale obtenues par le modèle choisi présente une corrélation linéaire avec le pouvoir sucrant relative des molécules. La réponse maximale qui est fonction de la densité des sites récepteurs N_M ceci apparaît comme un facteur déterminant pour la perception de la saveur sucrée.

Le paramètre $c_{1/2}$ nous a permis de déduire directement à partir des courbes expérimentales les énergies d'adsorption pour les quatre molécules sucrées. Une étude énergétique nous a permis de déduire qu'il s'agit bien d'une adsorption physique qui intervient dans le mécanisme de la gustation comme il a été proposé par plusieurs auteurs d'une manière intuitive et sans argument quantitatif. Nous avons aussi montré que la solubilité ainsi que le pouvoir sucrant des molécules contribue à l'énergie d'adsorption. Nous avons trouvé alors qu'une grande énergie d'adsorption implique un pouvoir sucrant fort.

Nous avons utilisé le modèle d'adsorption double couche pour déduire le taux d'occupation à la concentration seuil pour lequel s'amorce le potentiel d'action qui est une grandeur microscopique liée à la gustation. Nous avons montré que le fructose ayant la valeur de l'énergie d'adsorption la plus grande présente le plus faible taux d'occupation seuil alors que le cas inverse est observé pour le glucose.

Nous avons étudié l'évolution de l'entropie statistique au cours de l'adsorption et nous avons montré que le désordre est maximal à la demi saturation. Ce qui fait apparaître une température statistique négative qui traduit que ce système est analogue à un système à deux spins, ou autrement dit que le système s'ordonne malgré qu'il reçoit de l'énergie.

En parallèle à l'étude gustative et dans le but de vouloir comprendre le mécanisme de la gustation nous avons cherché à réaliser des isothermes d'adsorption mais cette fois-ci sur des substrats inertes tels que des couches minces de porphyrine, de calixarène et d'or en vue de voir le comportement de la molécule du saccharose dans un environnement plus simple à étudier. La porphyrine et le calixarène sont des composés organiques et peuvent simuler donc ce qui se passe dans un organisme vivant.

A l'aide de la QCM et en se basant sur les propriétés piézoélectriques du quartz nous

avons mesuré la variation de la fréquence en fonction la concentration à l'équilibre. Nous avons vu que six paramètres physique peuvent affecter la fréquence de résonance de quartz en phase liquide à savoir la température, la pression hydrostatique, la rugosité de l'électrode, l'adsorption, la viscosité et la densité de la solution. La décomposition de la variation de la fréquence mesurée nous a permis de déduire les isothermes d'adsorption du saccharose sur chaque support.

La modélisation de ces isothermes à l'aide du modèle d'adsorption multicouche infinie à deux énergies nous a permis d'interpréter l'adsorption du saccharose sur chaque support à l'aide de quelques paramètres physico-chimiques tels que le nombre de molécules par site n , la quantité monocouche adsorbée Q_0 et les deux coefficients énergétiques c_1 et c_2 .

Nous avons constaté que le nombre de molécules par site n diffère d'un adsorbant à un autre. Les valeurs de n trouvées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées pour l'adsorption sur les sites récepteurs gustatifs. En effet, le nombre n est compris entre 0.78 et 1.24 pour l'adsorption sur l'or, entre 0.89 et 1.14 pour le calixarène valeurs très caractéristiques dans les courbes de réponse gustative. Nous avons aussi montré que l'augmentation de la température favorise l'ancrage perpendiculaire.

En déterminant les valeurs de la quantité adsorbée monocouche Q_0 par ajustement des isothermes expérimentales, nous avons noté que cette quantité diminue en fonction de la température et que pour une température fixée le calixarène présente la plus grande quantité adsorbée monocouche alors que l'or présente la plus faible capacité d'adsorption monocouche et ceci pour des considérations énergétiques en tenant compte des énergies d'adsorption dans les différents cas. La comparaison entre Q_0 et la quantité monocouche adsorbée en psychophysique est malheureusement impossible vu tout d'abord que l'unité de la réponse gustative est arbitraire, ensuite que nous n'avons aucune idée sur l'ordre de grandeur du coefficient de transduction α . Le calcul d'énergie d'adsorption à partir des coefficients énergétiques c_1 et c_2 nous permet de proposer des liaisons du type van der Waals avec l'or alors que pour le calixarène et la porphyrine des liaisons du type van der Waals ou hydrogène.

La comparaison entre les valeurs des énergies d'adsorption tirées des courbes de réponse gustative et les valeurs des énergies d'adsorption tirées des isothermes d'adsorption du saccharose sur substrats inertes montre qu'elles sont du même ordre de grandeur et le saccharose présente dans les deux cas une adsorption physique.

Dans la même ligne directive et comme perspective nous proposons les points suivants :

- Notre étude a été basée sur des courbes de réponse psychophysique, nous projetons de faire cette étude sur des courbes de réponse électrophysiologique qui

devraient être plus précises afin d'éliminer une grande partie du subjectif introduit dans les courbes psychophysiques.

- Notre étude a été réalisée avec des molécules sucrées. Nous comptons étendre notre étude aux autres saveurs où intervient le phénomène d'adsorption sur les récepteurs gustatif telles que l'amère ou l'umami. Ce qui n'est pas évident pour la saveur salée ou acide où l'ouverture des canaux ioniques à un rôle plus important que l'adsorption.
- Nous avons réalisé les courbes d'isothermes d'adsorption du saccharose en solution aqueuse sur substrats inertes, nous projetons tout d'abord de continuer la série des courbes d'isothermes des autres molécules sucrées que nous avons déjà utilisées en psychophysique telle que le glucose, le fructose, le maltitol ou autre, que nous comparerons à celles du saccharose en se basant sur leurs courbes analogues en psychophysique. Ensuite nous pourrons changer les couches minces inertes utilisées comme adsorbant par des membranes biologiques pour mieux simuler le phénomène de la gustation. Enfin nous envisageons d'utiliser au lieu de l'eau pure comme solvant de la molécule de sucre, une solution qui se rapproche de la salive en agissant par exemple sur le pH de la solution et introduire d'autres ingrédients de la salive.

Références Bibliographiques

- [1] Marie-Claude Dubois Clochard, "Dispersants en Milieu Organique Synthèse et Etude Physicochimique de Dispersants pour Carburants et Lubrifiants", Thèse Doctorat de l'Université de Paris VI (1998).
- [2] http://boissiere.enstimac.fr/Poudres/STP/co/C2_Contentu_02-01.html.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, "Physique statistique", Hermann, Paris (1989).
- [4] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, "Chimie-Physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates", Masson and Cie, Paris (1971).
- [5] A. Slasli, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale", thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [6] G. Couderc, "Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux", thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [7] R. Gaboriaud, "Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique", Ellipses, Paris (1998).
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Application", Academic Press (1999).
- [9] F. London, Z. Phys. 63, p 245 (1930).
- [10] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, p 333 (1932).
- [11] J. Briant, D. Belot, C. R. Acad. Sc. Paris, p 1335-1338 (1975).
- [12] L. Couture, R. Zitoun, "Physique statistique. Statistique de Maxwell Boltzmann corrigé. Gaz molaires parfaits", Ellipses (1992).

- [13] S. Madrau "Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (1999).
- [14] C. Thien, "Adsorption calculations and modeling. Representation, correlation, and prediction of single-component adsorption equilibrium data", In: Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann, London (1994).
- [15] M. Khalfaoui, S. Knani, M.A. Hachicha, and A. Ben Lamine, "New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment", Journal of Colloid and Interface Science 263, p 350-356 (2003) .
- [16] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique des eaux", Cebedoc editor, Lavoisier Tec & Doc.(1992).
- [17] M. Khalfaoui, M. H. V. Baouab, R.Gauthier and A. Ben Lamine, "Statistical Physics Modeling of Dye Adsorption on Modified Cotton", Adsorption Science & Technology 20 (1), p 17-31 (2002) .
- [18] M. Khalfaoui, "Modélisation des isothermes d'adsorption par la physique statistique. Application à l'adsorption des colorants", thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Monastir (2003).
- [19] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University, p 309-319 (1938) .
- [20] C. H. Giles and D. Smith, "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. Theoretical", Journal of Colloid and Interface Science 47 (3), p 755-765 (1974).
- [21] C. H. Giles, A.P. D'Silva and I. A. Easton, "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: Part II. Experimental Interpretation", Journal of Colloid and Interface Science 47 (3), p 766-778 (1974).
- [22] Igor Dubus, "La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués", Centre ORSTOM de Nouméa (1997).
- [23] C. Hinz, "Description of sorption data with isotherm equations", Geoderma 99, p 225-243 (2001).

- [24] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Review "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", *Applied Geochemistry* 22, p 249–275 (2007).
- [25] B. Y. Zhu and T. Gu, "General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 1. Theoretical". *J Chem Soc, Faraday Trans.* 85 (11), p 3813-3817 (1989).
- [26] B. Y. Zhu, T. Gu and X Zhao, "General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 2. Applications ". *J Chem Soc, Faraday Trans.* 85 (11), p 3819-3824 (1989).
- [27] W. Nernst, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 6, p 16 (1890).
- [28] A. Ben Lamine and Y. Bouazra, "Application of statistical thermodynamics to the olfaction mechanism", *Chemical senses* 22, p 67-75 (1997).
- [29] S. Knani, mémoire de DEA, Faculté des Sciences de Monastir (2002).
- [30] [www.cpt.jussieu.fr/ users / lhuillier / coursCLhuillier.htm](http://www.cpt.jussieu.fr/users/lhuillier/coursCLhuillier.htm)
- [31] M. Khalfaoui, M. H. V. Baouab, R. Gauthier and A. Ben Lamine, "Dye Adsorption by Modified Cotton. Steric and Energetic Interpretations of Model Parameter Behaviours", *Adsorption science & technology* 20 (1), p 33-47 (2002).
- [32] S. Knani, A. Ben Lamine and M. Mathlouthi, "Modeling of the Psychophysical Response Curves Using the Grand Canonical Ensemble in Statistical Physics", *Food Biophysics* 2, p 183–192 (2007).
- [33] T. A. Gilbertson, S. Damak and R. F. Margolskee, "The molecular physiology of taste transduction", *Current Opinion in Neurobiology* 10, p 519–527 (2000).
- [34] B. Lindemann, "Receptors and Transduction in taste", *Nature* 413, p 219-223 (2001).
- [35] M. O. Portmann, "Relation entre la structure et les propriétés de glucides et d'édulcorants en milieu aqueux: Application à l'élucidation du mécanisme de la saveur sucrée", thèse doctorat , Université de Reims Champagne Ardenne (1991).
- [36] M. Mathlouthi, C. Bressen, M.O. Portmann and S. Serghat, "Role of Water structure in sweet taste Chemoreception", in *Sweet taste chemoreception*, (ed.: M. Mathlouthi, J. A. Kanters and G. G. Birch), Elsevier Applied Science London and New York, p 140-149 (1993).

- [37] S. C. Eggers, T. E. Acree and R. S. Shallenberger, "Sweetness chemoreception theory and sweetness transduction", *Food Chemistry* 68, p 45-49 (2000).
- [38] L. M. Beidler, "Taste receptor stimulation", in: *progress in Biophysics and Biophysical chemistry*, Pergamon Press, London, p107-15 (1961).
- [39] W. Jakinovich and D. Sugarman, "Peripheral mechanism of mammalian sweet taste. Neural mechanisms in taste", *CRC Press, Boca Raton, FL* pp. 37, (1989) p42-76.
- [40] G. E. Dubois, D. E. Walters and M. S. Kellogg, "The rational design of ultra-high-potency sweeteners", in: *Sweet Taste Chemoreception* (ed.: M. Mathlouthi, J. A. Kanters, and G. G. Birch), Elsevier Appl. Science, London and New York, p 237-267 (1993).
- [41] R. S. Shallenberger and T. E. Acree, "Molecular theory of sweet taste", *Nature* 216, p 480-482 (1967).
- [42] L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.* 61, p 1394-1397 (1972).
- [43] M. Mathlouthi and M. O. Portmann, "Hydrogen-bonding and the sweet taste mechanism", *J. Mol. Struct.* 237, p 327-338 (1990).
- [44] L. Hough and R. Khan, in: *Progress in Sweeteners* (ed.: T. H. Grenby), Elsevier Appl. Science, London / New York, 1989, pp. 97-120.
- [45] C. E. James, L. Hough, and R. Khan, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.* 1989, 55, 117-184.
- [46] F. W. Lichtenthaler and S. Immel, "Sucrose, sucralose and fructose: correlations between hydrophobicity potential profiles and AH—B—X assignments", in: *Sweet Taste Chemoreception* (ed.: M. Mathlouthi, J. A. Kanters, and G. G. Birch), Elsevier Appl. Science, London and New York, (1993) p 21-53.
- [47] R. S. Shallenberger and M. G. Lindley, *Food Chem.* 1977, 2, 145-153.
- [48] M. G. Lindley and G. G. Birch, *J. Sci. Food Agric.* 1975, 26, 117-124.
- [49] R. J. Woods, W. A. Szarek, and V. H. Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4732-4741.
- [50] G. G. Birch, S. Shamil, and Z. Shepard, *Experientia* 1986, 42, 1232-1234.
- [51] M. Mathlouthi and A.M. Seuvre, "Solution Properties and the sweet taste of small carbohydrates", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84, 8, p 2641-2650 (1988).

- [52] A. Van der Heijden, " Structure of Sweeteners: An Overview", in: Sweet Taste Chemoreception (ed.:M. Mathlouthi, J. A. Kanters, and G. G. Birch), Elsevier Appl. Science, London and New York, p 103-127 (1993).
- [53] T. Hoopman, G. Birch, S. Serghat, M. O. Portmann and M. Mathlouthi, "Solute-solvent interactions and the sweet taste of small carbohydrates. Part II: Sweetness intensity and persistence in ethanol-water mixtures", Food Chemistry 46, (1993) p 147-153.
- [54] M. O. Portmann and D. Kilcast, "Psychophysical characterization of new sweeteners of commercial importance for the EC food industry", Food Chemistry 56 (3), (1996) p 291-302.
- [55] H. R. Moskowitz, "Effect of solution temperature on taste intensity in humans", Physiology and Behaviour 10, p 289-292 (1973).
- [56] G. Hellekant and D. E. Walters, "An example of phylogenetic differences in sweet taste: sweetness of five High-potency sweeteners in rats", in: Sweet taste chemoreception (ed.:M. Mathlouthi, J. A. Kanters, and G. G. Birch), Elsevier Applied science London and New York, (1993) p 373-386.
- [57] G. G. Birch and S. L. Munton, "Use of the SMURF in the taste analyse", Chemical Senses 6 (1), (1981) p 45-52 .
- [58] P.Laffort, "Communication et facette de l'odorité. Odeurs et désodorisation dans l'environnement", Tec & Doc-Lavoisier, Paris (1991).
- [59] L. M. Beidler, J. Gen. Physiol. 38, 133 (1954).
- [60] A. V. Hill, J. Physiol. 40, iv (1910).
- [61] G. E. Dubois, G. A. Crosby, R. A. Stephenson and D. J. Wingar, "Dihydrochalcone sweeteners: synthesis and sensory evaluation of sulfamamate derivatives", Journal of Agriculture Food Chemistry 25 (4), p 763-772 (1977).
- [62] F. Maurin, "A Mathematical Model of Chemoreception for Odours and Taste", J.theor. Biol. 215, p 297-303 (2002).
- [63] D. Garrido, A. Calavino and G. Hough, "A parametric model to average time-intensity taste data", Food Quality and Preference 12, p 1-8 (2001).
- [64] A Faurion, "The physiologie of Sweet taste and Molecular Receptors", in Sweet taste chemoreception (ed: Mohamed Mathlouthi, Jan A.Kanters, G.G.Birch), Elsevier applied Science London and New York, (1993) p 291-315.

- [65] F. Hutteau, M. Mathlouthi, M. O. Portmann and D. Kilcast. "Physicochemical and psychophysical characteristics of binary mixtures of bulk and intense sweeteners", *Food Chemistry* 63, (1997) p 9-16.
- [66] D. G. Kinniburgh, J. A. Barker and M. Whitfield, "A Comparison of Some Simple Adsorption Isotherms for Describing Divalent Cation Adsorption by Ferrihydrite", *Journal of Colloid and Interface Science* 95 (2), (1983) p 370-384.
- [67] K. Tonosaki and M. Funakoshi, "Effect of polarization of mouse taste cells", *Journal of Neuroscience* 2, (1984) p 49-56.
- [68] S. Shamil, G. G. Birch, M. Mathlouthi and M. N. Clifford, "Apparent molar volumes and tastes molecules with more than one sapophore", *Chemical Senses* 12 (2), (1987) p 397-409.
- [69] G. Ertl, "Thermodynamics of gas-surface interactions", *Pure and App. Chem.* 61 (6), (1989) p 1001-1007.
- [70] Y. Boucher, C. T. Simons, A. Faurion, J. Azerad and E. Carstens, Research report "Trigeminal modulation of gustatory neurons in the nucleus of the solitary tract", *Brain Research* 973, p 265-274 (2003).
- [71] F. Hutteau and M. Mathlouthi, "Physicochemical properties of scale in artificial saliva and determination of hydrophobicity scale for some sweeteners", *Food Chemistry* 63 (2), p 199-206 (1998).
- [72] M. Mathlouthi and F. Hutteau, "Sweet-bitter interactions and the solution properties of chlorinated sugars", *Food Chemistry* 64, p 77-82(1999).
- [73] T. Mahawanich and S. J. Schmidt, "Molecular mobility and the perceived sweetness of sucrose, fructose and glucose solutions", *Food Chemistry* 84, p 169-179 (2004).
- [74] M. Khalfaoui, M. H. V. Baouab, R. Gauthier and A. Ben Lamine, "Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviours", *Journal of Colloid and Interface Science* 296, p 419-427 (2006).
- [75] N. Vandewalle (2003), *Cours de Physique Statistique*, Institut de Physique B5, Université de Liège.
- [76] C. E. Shannon, "A Mathematical Theory of Communication", *the Bell System Technical Journal* 27, p 379-423 (1948).

- [77] W. M. Getz and P. Lansky, "Receptor dissociation constants and the information entropy of membranes coding ligand concentration", *Chemical senses* 26, p 95-104 (2001).
- [78] G. Sauerbrey, "Use of quartz vibration for weighing thin films of a microbalance", *Z. Phys.* 155, p 206 (1959).
- [79] T. Nomura and M. Okuhara, "Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids", *Ana. Chim. Acta* 142, p 281 (1982).
- [80] K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid", *Ana. Chim. Acta* 175, p 99-105(1985).
- [81] Stanford Research Systems, www.thinkSRS.com. "Operation and Service Manual, QCM200 Quartz Crystal Microbalance Digital Controller, QCM100 Analog Controller, QCM25 5MHz Crystal Oscillator".
- [82] D. Wang, P. Mousavi, P. J. Hauser, W. Oxenham and C. S. Grant, "Quartz crystal microbalance in elevated temperature viscous liquids: Temperature effect compensation and lubricant degradation monitoring", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 268, p 30-39 (2005).
- [83] K. Park., M. Koh, C. Yoon, H. Kim and Hongdoo Kim, "The behavior of quartz crystal microbalance in high pressure CO₂", *J. of Supercritical Fluids* 29, p 203-212 (2004).
- [84] M. N. Rocklein and S. M. George, "Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition", *Anal. Chem.* 75, p 4975-4982 (2003).
- [85] C. K. O'Sullivan and G.G. Guilbault, Review "Commercial quartz crystal microbalances theory and applications", *Biosensors and Bioelectronics* 14, p 663-670 (1999).
- [86] http://www.dumoulin.fr/pages/le_sucre.htm.
- [87] K. Park, M. Koh, C. Yoon, H. Kim, H. Kim "The behavior of quartz crystal microbalance in high pressure CO₂", *J. of Supercritical Fluids* 29, 203-212 (2004).
- [88] H. Nasri, M. K. Ellison, S. Chen, B. H. Huynh and W. R. Scheidt, "Sharing the π -Bonding. An Iron Porphyrin Derivative with Trans, π -Accepting

- Axial Ligands. Synthesis, EPR and Mössbauer Spectra, and molecular Structure of Two Forms of the Complex Nitronitrosyl($\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetrakis(o-pivalamidophenyl)porphinato)ferrate(II)", *Journal of the American Chemical Society* 19, 6274-6283 (1997).
- [89] R. Mlika, M. Gamoudi, G. Guillaud, M. Charbonnier, M. Romand, J. Davenas, N. Jaffrezic-Renault, R. Lamartine and A. Touhami, "Calix[4]arene sensitive thin films for detecting sodium. Surface studies", *Materials Science and Engineering C* 11, 129-136 (2000).
- [90] D. Filenko, T. Gotszalk, Z. Kazantseva, O. Rabinovych, I. Koshets, Yu. Shirshov, V. Kalchenko, I.W. Rangelow, "Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films", *Sensors and Actuators B* 111-112, 264-270 (2005).
- [91] M. Urbakh and L. Daikhin, "Influence of the Surface Morphology on the Quartz Crystal Microbalance Response in a Fluid", *Langmuir* 10, 2836-2841 (1994).
- [92] L. Daikhin and M. Urbakh, "Effect of Surface Film Structure on the Quartz Crystal Microbalance Response in Liquids", *Langmuir* 12, 6354-6360 (1996).
- [93] Y. T. Wu, P. J. Akoto-Ampaw, M. Elbaccouch, M. L. Hurrey, S. L. Wallen and C. S. Grant, "Quartz Crystal Microbalance (QCM) in High-Pressure Carbon Dioxide (CO₂): Experimental Aspects of QCM Theory and CO₂ Adsorption" *Langmuir* (2004).
- [94] Yonggui Dong, "The frequency response of QCM in electrochemically Characterizing the immobilization on gold electrode", *Sensor and Actuators B* 108, p 622-626 (2005).
- [95] L. Bouzidi, S. S. Narine, K. G. Stefanov and A. J. Slavina, "High-stability quartz-crystal microbalance for investigations in surface science" *Review of Scientific instruments* 74 (6), p 3039-3044 (2003).
- [96] Monika Michalzik, Ralph Wilke and Stehanus Büttgenbach, "Miniaturized QCM-based flow system for immunosensor application in liquid", *Sensor and Actuators B* 111-112, p 410-415 (2005).
- [97] Michael Urbakh and Leonid Daikhin, "Roughness effect on the frequency of a quartz resonator in contact with a liquid", *Physical review B* 49, p 4866-4870 (1994).

-
- [98] Michael Urbakh, Leonid Daikhin, "Surface morphology and the quartz crystal microbalance response in liquids", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 134, p 75-84 (1998).
- [99] M. Mathlouthi and J.Génotelle, "Rheological properties of sucrose solutions and suspensions", pp. 126-154 in "Sucrose Properties and Applications", M. Mathlouthi and P. Reiser, Eds., Blackie Academic & Professional 1995.
- [100] Z. Bubnik, P. Kadlec, D. Urban and M. Bruhns, "Sugar Technologists Manual Chemical and physical data for sugar manufactures and users", Verlag Albert Barthens 1997.
- [101] G. A. Snook, "Investigation of Solid-State Reactions by Electrochemical and Quartz Crystal Microbalance Measurements", thèse de doctorat, Monash University Australia, 2000.

Annexes

Annexe 1: Paramètres d'ajustement avec les différents modèles

Modèle 1

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\mathfrak{R}_M(u.a)$	2.02	3.31	2.09	1.28
$c_{1/2}(\%)$	4.63	8.70	9.27	4.29
n	1.17	1.05	1.19	1.04

Modèle 2

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\mathfrak{R}_M(u.a)$	2.75	3.82	1.95	1.39
$c_{1/2}(\%)$	8.39	8.30	10.3	5.10

Modèle 3

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\Re_{M1}(u.a)$	0.81	1.32	0.43	0.92
$c_1(\%)$	4.51	8.68	7.40	5.30
$\Re_{M2}(u.a)$	0.65	1.99	0.16	0.36
$c_2(\%)$	4.49	8.72	8.30	3.26
n	1.15	1.05	1.21	1.10

Modèle 4

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\Re_{M1}(u.a)$	0.92	0.27	0.29	0.11
$c_1(\%)$	1.40	0.24	2.41	7.56
n_1	1.78	0.98	0.25	0.84
$\Re_{M2}(u.a)$	0.55	1.48	0.31	1.70
$c_2(\%)$	5.58	3.55	3.24	2.44
n_2	2.36	2.53	2.45	2.85

Modèle 5

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\Re_1(u.a)$	1.05	1.25	0.60	0.65
$c_{1/2}(\%)$	4.74	5.60	4.04	4.40
n	0.90	0.99	1.23	0.81

Modèle 6

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\mathfrak{R}_1(u.a)$	1.06	1.16	0.58	0.66
$c_1(\%)$	2.15	7.40	1.38	5.40
$c_2(\%)$	5.60	3.20	5.29	3.01
n	0.85	1.11	3.2	0.90

Modèle 7

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\mathfrak{R}_{M_1}(u.a)$	0.51	0.13	0.41	0.18
$c_1(\%)$	7.60	1.33	2.42	3.83
$\mathfrak{R}_{M_2}(u.a)$	0.34	0.81	0.14	0.48
$c_2(\%)$	1.20	5.60	6.56	7.38
n	1.40	1.71	2.20	1.35

Modèle 8

	saccharose	fructose	glucose	maltitol
$\mathfrak{R}_{M_1}(u.a)$	0.70	0.20	0.31	0.02
$c_1(\%)$	3.60	0.84	3.32	1.83
n_1	0.62	0.51	2.46	4.23
$\mathfrak{R}_{M_2}(u.a)$	0.14	0.76	0.25	0.66
$c_2(\%)$	0.96	4.10	5.35	5.38
n_2	2.80	1.71	0.35	0.74

Annexe 2: Entropie d'information

Soit l'ensemble statistique composé de N molécules chacun devant se trouver dans un état i , Ω est le nombre de façons de répartir ces N molécules dans ces états tel que

$P_i = \frac{n_i}{N}$, avec n_i est le nombre des particules dans l'état i . Le nombre Ω s'écrit:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{A.1})$$

Pour $n_i \gg 1$ nous pouvons écrire[75]:

$$\Omega \simeq \frac{N^N e^{-N}}{\prod_i n_i^{n_i} e^{-n_i}} = \left[\prod_i \left(\frac{n_i}{N} \right)^{\frac{n_i}{N}} \right]^{-N} \quad (\text{A.2})$$

ou aussi:

$$\Omega = \left[\prod_i (P_i)^{P_i} \right]^{-N} \quad (\text{A.3})$$

donc[74-76]:

$$S = \frac{k_B L n \Omega}{N} = -k_B \sum_i P_i L n P_i \quad (\text{A.4})$$

Cette définition apparaît comme l'entropie par molécule.

Annexe 3: Variation de la fréquence en relation avec les différents paramètres physiques

Effet de la température

La température limite de fonctionnement de la QCM est 573°C , à cette température le cristal de quartz perd ses propriétés piézoélectriques[85]. Nous avons remarqué au cours de l'expérience que la fréquence mesurée dans un liquide est sensible à la variation de température. En effet, la diminution de la fréquence devient grande pour de fortes températures. La caractéristique fréquence température pour un cristal de quartz de coupe AT est décrite généralement par un polynome d'ordre trois[82,84]:

$$\Delta F_T = (F(T) - F_0(T_0)) = a_0 + a_1 F_0 (T - T_0) + a_2 F_0 (T - T_0)^2 + a_3 F_0 (T - T_0)^3 \quad (\text{A.5})$$

où $F_0(T_0)$ est la fréquence à la température de référence T_0 et a_0, a_1, a_2 et a_3 sont des constantes qui dépendent des caractéristiques du cristal de quartz tels que l'orientation de coupe du cristal, sa dimension et sa forme[82]. Pour un cristal de coupe AT ces coefficients sont faibles et constants pour des températures allant de l'ambiante jusqu'à 100°C [82,84,95]. Nous pouvons mentionner que si la température du milieu expérimental est maintenue constante nous pouvons négliger la variation de la fréquence due aux fluctuations de la température.

Variation de la fréquence due à la pression

Une diminution de la fréquence est constatée due à la pression hydrostatique. La variation de la fréquence ΔF_p peut être exprimée linéairement en fonction de la pression hydrostatique et on peut écrire[83,93,96]:

$$\Delta F_p = F_0 \times \alpha \times p = C_p p \quad (\text{A.6})$$

où α est un coefficient de proportionnalité et C_p est une constante qui exprime la sensibilité du cristal à quartz. Ces deux coefficients sont indépendants de la nature du fluide avec lequel le cristal de quartz est en contact mais plutôt fonction des propriétés du cristal de quartz de la QCM[83,93]. Nous pouvons mentionner que pour le travail en phase liquide nous pouvons négliger l'effet de la pression hydrostatique en gardant le même niveau du liquide durant toute l'expérience. Pour justifier cette hypothèse nous proposons un calcul de la variation de la fréquence de pression;

Le cristal de quartz possédant une fréquence de résonance fondamentale dans l'air $F_0 = 5993014Hz$ est plongé dans un b cher contenant de l'eau à la température $T = 25^\circ C$ et maintenu à la hauteur $H = 5cm$ vibre à la fréquence $F = 5989656Hz$, ce qui entraîne une variation de fréquence:

$$\Delta F'_p = F - F_0 = C_p \times \left(p_{atm} + \rho_{eau} \left\| \vec{g} \right\| H \right) = 3358Hz \quad (\text{A.7})$$

ce qui permet de calculer la constante $C_p = 0,03298Hz.Pa^{-1}$. Pour une concentration de saccharose égale à $c = 1.507mol.l^{-1}$ la densité de cette solution est $\rho_{sol} = 1191.44kg.m^{-3}$, donc la variation de la fréquence est:

$$\Delta F''_p = F - F_0 = C_p \times \left(p_{atm} + \rho_{sol} \left\| \vec{g} \right\| H \right) = 3361Hz \quad (\text{A.8})$$

Durant toute l'expérience nous aurons une variation de la fréquence due au changement de la pression hydrostatique (vu la variation de la densité de la solution) $\Delta F_p = 3,14Hz$ et qui représente 0.09% de la variation totale de la fréquence de résonance du cristal de quartz.

Variation de la fréquence due à la rugosité

Une déviation des données expérimentales est conçue lors des approches faites et qui consistent à négliger les propriétés microscopiques de rugosité d'interface. Lorsque le cristal est plongé dans un liquide dans des conditions de pression et de température un décalage de fréquence est observé jusqu'à 80% pourrait être attribué aux effets de rugosité pour un travail avec des cristaux de quartz non polis[93]. Ces constatations ont été observée en comparant les mesures expérimentales obtenues avec les types de

cristaux de quartz optiquement poli et non poli. L'électrode en or présente des inhomogénéités à la surface extérieure. Cette surface peut être caractérisée essentiellement par trois grandeurs; la taille moyenne des inhomogénéités (h), leur longueur latérale (a) et la distance (ℓ) entre ces inhomogénéités. La longueur d'approche du fluide à la surface de l'électrode est notée δ . Nous donnons dans la figure A.1 une représentation schématique de la morphologie de la surface extérieure de l'électrode en or pour deux types de cristaux de quartz; poli et non poli[93]:

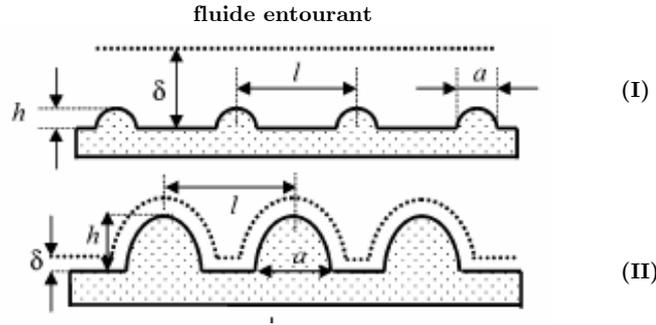


Figure A.1: Représentation schématique de la surface externe du cristal du quartz; (I) surface peu rugueuse $h/\delta \ll 1$ or poli, (II) surface rugueuse $h/\delta \gg 1$ or non poli.

Puisque les propriétés microscopiques des interfaces liquide-cristal changent avec la vraie morphologie extérieure, Urbakh et Daikhin[91,92,97,98] ont formulé un modèle pour la rugosité extérieure qui permet une prévision de la fréquence due à la rugosité. Ce modèle donne une expression de la variation de la fréquence du cristal due à l'interaction de la surface avec un fluide et qui est donné comme suit[91]:

$$\Delta F_r = -0.5C_m(\pi F_0)^{-\frac{1}{2}} (\rho_f \eta_f) \Psi(a/\delta, a/\ell, h/a) \quad (\text{A.9})$$

F_0 est la fréquence de résonance du cristal dans le vide et C_m est une constante. La fonction Ψ est caractéristique de la surface en contact avec le fluide visqueux, elle dépend de trois paramètres sans dimension $a/\delta, a/\ell$ et h/a . Une épaisseur du fluide sera en mouvement lorsque la surface du quartz est en vibration. La longueur d'approche δ peut s'exprimer en fonction de la densité ρ_f , la viscosité η_f du fluide et la fréquence de résonance F_0 du cristal de quartz[93,98].

$$\delta = \left(\frac{\eta_f}{\pi F_0 \rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.10})$$

En particulier si la surface est peu rugueuse ($h/\delta \ll 1$ et $h/a \ll 1$) la fonction Ψ est proportionnelle au rapport (a/δ) , donc l'équation (A.9) devient[92]:

$$\Delta F_r = -0.5C_m C_r \rho_f \quad (\text{A.11})$$

où $C_r = \Psi\delta$ est un coefficient de rugosité qui dépend des paramètres de la surface (h , ℓ et a).

A partir de l'équation (A.11) il vient que la variation de la fréquence due à la rugosité ΔF_r est proportionnelle à la densité du fluide et indépendante de la viscosité du fluide l'entourant. Le coefficient C_r peut être déduit à partir des données, ce coefficient peut s'écrire[93]:

$$C_r = a_0 + b_0\delta \quad (\text{A.12})$$

où a_0 et b_0 sont des constantes caractéristiques de la rugosité du cristal de quartz utilisé indépendamment de la nature du fluide. Nous résumons dans le tableau ci-dessous les différentes propriétés de deux types de cristal poli et non poli de quartz à électrode en or. Ces coefficients sont proposés par You-Ting Wu et al[93].

cristal	$h(10^{-7}cm)$	$a(10^{-7}cm)$	$\ell(10^{-7}cm)$	$C_r(10^{-5}cm)$
or poli	8	110	120	$0.595+4.10.10^4\delta$
or non poli	210	1370	2110	$1.41+9.17.10^4\delta$

Tableau A.1: Propriétés des surfaces des cristaux de quartz[93].

Variation de la fréquence due aux propriétés du liquide

Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule ne s'écoule pas à la même vitesse. Si on représente par un vecteur, la vitesse de chaque particule située dans une section droite perpendiculaire à l'écoulement d'ensemble, la courbe lieu des extrémités de ces vecteurs représente le profil de vitesse.

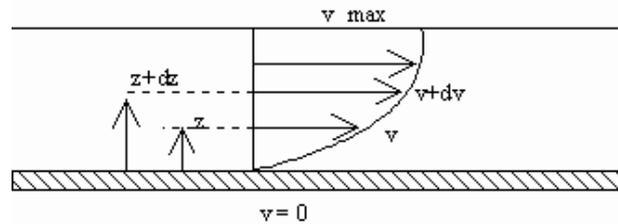


Figure A.2: Représentation schématique de la vitesse d'écoulement d'un fluide.

Le mouvement du fluide peut être considéré comme résultant du glissement des couches de fluide les unes sur les autres. La vitesse de chaque couche est une fonction de la distance z de cette couche au plan fixe : $v = v(z)$. Considérons deux couches contiguës distantes de dz . La force de frottement f qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle

est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit dv , à leur surface S et inversement proportionnelle à dz : Le facteur de proportionnalité η_f est le coefficient de viscosité dynamique du fluide[99].

$$f = -\eta_f \times S \times \frac{dv}{dz} \quad (\text{A.13})$$

Dans de nombreuses formules apparaît le rapport de la viscosité dynamique η et de la masse volumique ρ , ce rapport noté ν est appelé viscosité cinématique.

$$\nu = \frac{\eta_f}{\rho} \quad (\text{A.14})$$

La viscosité des solutions de saccharose est le reflet des propriétés de déplacement des molécules de saccharose en milieux aqueux. La viscosité est influencée par la température et la concentration du soluté. Plusieurs formulations théoriques ont été développées donnant la viscosité de la solution en fonction de la concentration que notamment nous pouvons donner celle de Jones et Dole[100]:

$$\eta_{rel} = \left(\frac{\eta_f}{\eta_0} \right) = 1 + B \times c + D \times c^2 + \dots \quad (\text{A.15})$$

dans cette équation η_{rel} est la viscosité relative, η_f et η_0 représentent respectivement les viscosités absolues de la solution et du solvant, B et D sont des constantes empiriques et c la concentration de la solution. La viscosité d'un liquide a été considérée comme étant un phénomène cinétique et traitée à l'aide de la théorie cinétique moléculaire[100]. Ainsi une équation donnant la variation de la viscosité en fonction de la température a été utilisée par Andrade et trouvée valable pour différents liquides[100]:

$$\eta_f = aV^{1/3}e^{b/T} \quad (\text{A.16})$$

où a et b sont des constantes et V est le volume molaire du liquide.

La réponse de la QCM en fonction des propriétés du liquide avec lequel le cristal du quartz est en contact a fait l'objet des travaux élaborés par Kanazawa et Gordon[80]. L'interaction entre le cristal de quartz et l'environnement liquide varie en fonction des propriétés de la solution tels que sa densité et sa viscosité ce qui entraîne alors une variation de la fréquence de résonance. Kanazawa et Gordon[80] ont établi une équation linéaire donnant la variation de la fréquence avec la racine carrée de la densité et la viscosité de la solution. L'expression de la variation de la fréquence $\Delta F_{\eta,\rho}$ est donnée par la relation suivante[80,92-96]:

$$\Delta F_{\eta,\rho} = - \left[\frac{F_0^3(\rho_f \eta_f)}{\pi \mu_q \rho_q} \right]^{1/2} \quad (\text{A.17})$$

où F_0 est la fréquence de résonance dans le vide, η_f et ρ_f sont respectivement la viscosité et la densité du fluide et, ρ_q ($= 2.648g.cm^{-3}$) et μ_q ($= 2.947 \cdot 10^{11}g.cm^{-1}s^{-2}$) sont respectivement la densité et la constante de cisaillement du cristal de quartz.

A titre d'exemple il y a une diminution de la fréquence de résonance du quartz de $750Hz$ lorsqu'il est immergé dans l'eau à la température $25^\circ C$.

En modifiant la concentration, les propriétés rhéologiques de la solution changent ainsi d'après l'équation (A.17) il est nécessaire de connaître la viscosité et la densité de la solution à la température de travail pour déterminer la variation de la fréquence $\Delta F_{\eta,\rho}$. Nous représentons dans les figures A.3 et A.4 respectivement la variation de la viscosité et de la densité en fonction de la concentration pour chaque température[100]. Connaissant les valeurs des densités et viscosités correspondant à chaque concentration nous avons calculé à partir de la relation (A.17) la variation de la fréquence due aux changements des propriétés de la solution pour un cristal de quartz de fréquence fondamentale $F_0 = 6MHz$ qui est illustrée par la figure A.5.

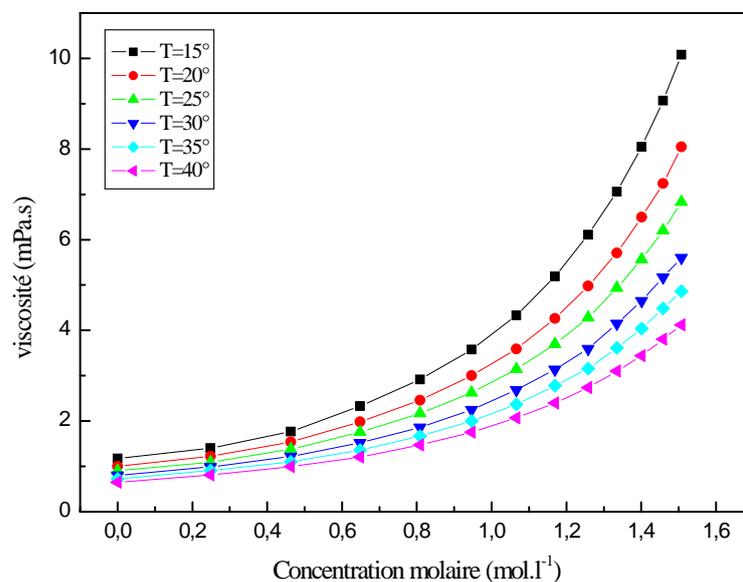


Figure A.3: Variation de la viscosité du saccharose en fonction de la concentration pour différentes températures.

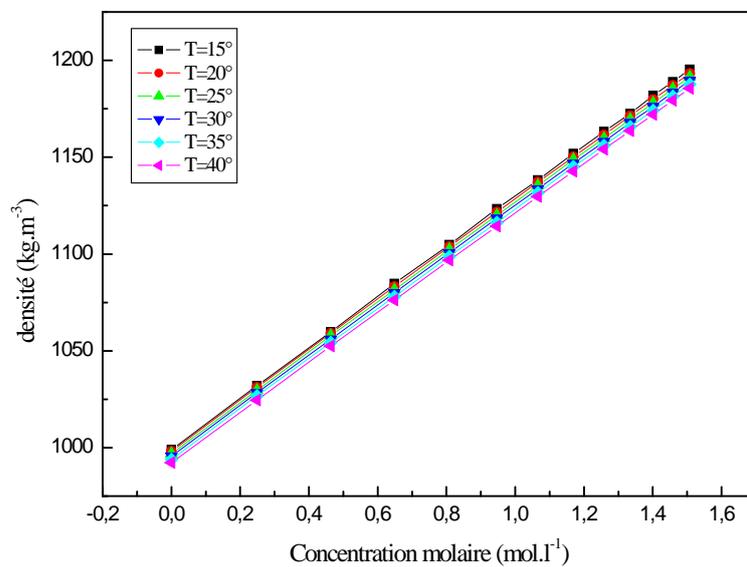


Figure A.4: Variation de la densité du saccharose en fonction de la concentration pour différentes températures.

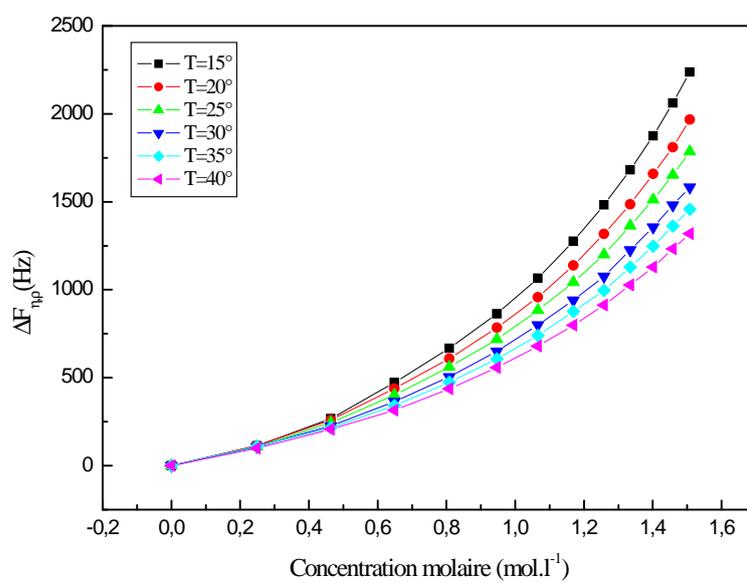


Figure A.5: Variation de la fréquence $\Delta F_{\eta,\rho}$ en fonction de la concentration.

Nous pouvons noter à partir de la figure A.3 que pour une concentration donnée inférieure à $0.5M$ une faible diminution de la viscosité en fonction de la température est remarquée. Cette diminution devient nette pour des concentrations au delà de $0.5M$ pour des températures croissantes. Le même comportement en fonction de la température est remarqué pour la fréquence $\Delta F_{\eta,\rho}$ calculée en fonction de la concentration à l'équilibre du saccharose (figure A.5). Alors que la densité varie faiblement en fonction de la température pour les différentes valeurs des concentrations (figure A.4).

Pour mettre en évidence l'effet de la viscosité et la densité de la solution, nous donnons dans le tableau A.2 un exemple illustrant le pourcentage de variation de la fréquence mesuré ΔF due au changement de la viscosité et la densité de la solution pour deux valeurs de concentration de saccharose et pour deux températures différentes. Si nous notons par $\Delta F_{\eta,\rho}(T)$ la variation de la fréquence due aux changements de la densité et de la viscosité à la température T , nous avons ainsi calculé le % de variation de la fréquence mesurée comme étant:

$$\%variation = \frac{\Delta F_{\eta,\rho}(T_1) - \Delta F_{\eta,\rho}(T_2)}{\Delta F(T_1) - \Delta F(T_2)} \quad (A.18)$$

$c_1 = 0.463mol.l^{-1}$					
Température	$\eta_f (mPa.s)$	$\rho_f (kg.m^{-3})$	$\Delta F_{\eta,\rho}(Hz)$	$\Delta F(Hz)$	% de variation
$T_1 = 15^\circ C$	1,767	1059,83	267,11	781	7,3%
$T_2 = 20^\circ C$	1,538	1059,11	259,72	680	
$c_2 = 1.066mol.l^{-1}$					
$T_1 = 15^\circ C$	4,332	1138,32	1065,58	2175	22,8%
$T_2 = 20^\circ C$	3,59	1137,07	956,97	1927	

Tableau A.2: Exemples illustrant les pourcentages de la variation des la fréquence mesurées en fonction de la température et la concentration.

Nous pouvons noter d'après le tableau A.2 que pour une concentration fixée c_1 le changement de la viscosité et la densité de la solution entraîne une variation de la fréquence mesuré de l'ordre de 7.3% pour une température égale à $15^\circ C$ alors que pour la concentration c_2 il y aura une contribution de 22.9% pour une température de $20^\circ C$. Donc la variation de la viscosité et la densité de la solution présentent un effet considérable sur la variation de la fréquence de résonance de quartz.

Variation de la fréquence due à l'adsorption

Sauerbrey[78] a démontré que la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface. Il devient alors possible de mesurer la quantité de matière déposée lors d'une évaporation sous vide avec une précision inférieure au nanogramme. En particulier, si la masse déposée est uniformément distribuée sur la surface, et rigidement attaché, le changement de la fréquence de résonance ΔF_m peut être simplement reliée au changement de la masse Δm par l'intermédiaire de l'équation de Sauerbrey[78]:

$$\Delta F_m = F(m + \Delta m) - F(m) = -C_m \Delta m \quad (\text{A.19})$$

où Δm représente le changement de masse et C_m est la constante de Sauerbrey.

En effet, l'application d'un champ électrique au cristal de quartz enduit par le métal produit une déformation de cisaillement (parallèle à la surface du métal). Le cristal résonne à une fréquence particulière $F(m)$ tel que[101]:

$$F(m) = \frac{\sqrt{\mu_q}}{2x_q \sqrt{\rho_q}} \quad (\text{A.20})$$

où μ_q représente le module de cisaillement du quartz déjà défini, x_q est l'épaisseur de quartz et ρ_q est sa densité.

La relation la plus simple reliant la masse par unité de surface M à la masse total m et la surface A du cristal de quartz s'écrit[101]:

$$M = \frac{m}{A} = x_q \rho_q \quad (\text{A.21})$$

En tenant compte de l'équation A.21, la relation A.20 devient:

$$F(M) = \frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2M} \quad (\text{A.22})$$

L'addition d'une masse par unité de surface ΔM entraîne une variation de la fréquence de résonance ΔF :

$$F(M) + \Delta F_m = \frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2(M + \Delta M)} \quad (\text{A.23})$$

En combinant les deux relations A.22 et A.23 on obtient:

$$\Delta F_m = \frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2(M + \Delta M)} - \frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2M} = -\frac{\sqrt{\mu_q \rho_q} \Delta M}{2(M + \Delta M) M} \quad (\text{A.24})$$

La variation de la fréquence ΔF_m due à l'adsorption s'écrit:

$$\Delta F_m = \frac{-\sqrt{\mu_q \rho_q} \Delta M}{2M^2 \left(1 + \frac{\Delta M}{M}\right)} \quad (\text{A.25})$$

ou encore nous pouvons écrire:

$$\Delta F_m = \frac{-F(M) \Delta M}{M \left(1 + \frac{\Delta M}{M}\right)} \quad (\text{A.26})$$

Pour une faible masse par unité de surface déposée, $\Delta M \ll M$, l'équation A.26 s'écrit en tenant compte de la relation A.21:

$$\Delta F_m = \frac{-F(M) \Delta M}{M} = \frac{-F_0 \Delta m}{Ax_q \rho_q} \quad (\text{A.27})$$

où F_0 est la fréquence de résonance du cristal sans masse déposée et Δm est la variation de la masse du cristal de quartz. La relation A.27 exprime la variation de la fréquence de résonance du cristal pour une faible variation de masse déposée: $\Delta F_m = -C_m \Delta m$ avec C_m la constante de Sauerbrey qui est exprimé par:

$$C_m = \frac{F_0}{Ax_q \rho_q} \quad (\text{A.28})$$

D'après son expression le facteur de sensibilité C_m est une propriété fondamentale du cristal et ne dépend pas des propriétés du film déposé. La masse déposée sur le quartz est considérée comme une prolongation de l'épaisseur du quartz fondamental. La possibilité de la vibration de quartz en milieu liquide a largement étendu les applications de la QCM dans plusieurs domaines et l'équation de Sauerbrey devient une relation de base pour la détermination de la masse adsorbée. Si de plus on connaît la densité du matériau déposé sur le cristal de quartz il devient facile de calculer l'épaisseur du film formé[81,101]:

$$T_f = \frac{\Delta m}{\rho_f} \quad (\text{A.29})$$

Résumé

L'adsorption des molécules sucrées sur les sites récepteurs du goût est une étape déterminante dans le mécanisme de la perception de la saveur sucrée. Naturellement, l'adsorption se situe à la périphérie dans ce mécanisme. Nous avons réalisé des courbes de réponse psychophysique à l'aide d'un dispositif approprié nommé SMURF pour quatre molécules sucrées: le saccharose, le fructose, le glucose et le maltitol.

Par l'intermédiaire de l'ensemble grand canonique un traitement de physique statistique a été utilisé pour le développement des expressions analytiques de la réponse gustative en terme d'adsorption. Ceci nous a aidé à donner une signification physique aux paramètres intervenant dans les modèles obtenus tels que le nombre de molécules par site, la densité des sites, l'énergie d'adsorption, le potentiel chimique, le nombre de couches etc. La modélisation nous a permis d'adopter le modèle double couche pour l'interprétation du phénomène d'adsorption.

Les valeurs du nombre de molécules par site n trouvées nous ont permis de déterminer le type d'ancrage pour chaque molécule selon la géométrie: un ancrage parallèle pour le saccharose, le fructose et le maltitol et un ancrage perpendiculaire pour le glucose. Nous avons relié le pouvoir sucrant des molécules avec les paramètres physiques intervenant dans le modèle. Nous avons trouvé une corrélation entre le pouvoir sucrant d'une part et l'énergie d'adsorption, la réponse maximale \mathcal{R}_M , la solubilité et le taux d'occupation à la concentration seuil d'autre part.

En parallèle nous avons réalisé des isothermes d'adsorption du saccharose à l'aide d'une microbalance à quartz (QCM) sur trois couches minces de porphyrine, de calixarène et d'or. La modélisation de ces isothermes par le modèle de BET modifié nous a permis de caractériser l'adsorption à l'aide des paramètres physicochimiques du modèle. Nous avons montré que les nombres de molécules par site trouvées et les énergies molaires d'adsorption sont proches de celles caractéristiques de la gustation. Le saccharose présente donc le même comportement sur ces supports inertes que dans le mécanisme de perception du goût.

Mots clés: gustation, molécules sucrées, adsorption, ensemble grand canonique de la physique statistique, courbe de réponse psychophysique, isotherme d'adsorption, QCM.

Abstract

Adsorption of sweet molecules on gustatory receptor sites is a determining step in the mechanism of taste chemoreception. Obviously adsorption is a peripheral event. A SMURF device (Sensory Measuring Unit for Recording Flux) is used to obtain experimental psychophysical curves relative to four sweeteners: sucrose, fructose, glucose and maltitol.

Through the grand canonical ensemble a treatment of statistical physics is used to develop analytic expressions of the gustatory response in terms of adsorption. This allowed us to give a physical meaning to the parameters involved in the models such as the number of molecules per site, the density of receptor sites, the adsorption energy, the chemical potential, the number of layers, etc. The modeling allowed selecting of the double layer model which is used to interpret the adsorption phenomenon.

The variation of the number of adsorbed molecules per site n permitted proposing of two types of anchorage of a sweet molecule to the adsorbent surface: the first consists in a parallel anchorage as is the case for sucrose, fructose and maltitol and the second supposes the molecule as perpendicular to adsorbent surface for glucose. We found out a relationship between sweetness potency of the studied molecules and the physical parameters of the model. Hence, a correlation was found between sweetness potency on the one hand and the maximum response \mathcal{R}_M , the solubility, and the occupation rate at threshold concentration on the other.

In parallel we carried out using a Quartz Crystal Microbalance (QCM) adsorption isotherms of sucrose on three thin layers of porphyrin, calixarene and gold. The modeling of the isotherms by the modified BET model allowed characterization of the adsorption using physicochemical parameters of the model. We showed that the number of molecules by site and the molar adsorption energies are similar to those of taste. So the sucrose presents the same behavior on these inert supports as in taste chemoreception.

Keywords: Taste, sweet molecules, adsorption, grand canonical ensemble in statistical physics, gustatory response curves, adsorption isotherm, QCM.