

Adsorption de béta-naphtol sur des gels de cyclodextrine–carboxyméthylcellulose réticulés

G. Crini ^{a,*}, N. Morin ^b, J.-C. Rouland ^c, L. Janus ^d, M. Morcellet ^d, S. Bertini ^e

^a Centre de Spectrométrie, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon cedex, France

^b Laboratoire de Biologie et d'Ecophysiologie, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, Place Leclerc, 25030 Besançon cedex, France

^c Laboratoire de Chimie Physique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Université de Franche-Comté, Place St Jacques, 25030 Besançon cedex, France

^d Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Lille 1, UPRES A 8009-CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^e Institut de Chimie et Biochimie «G. Ronzoni», 81 via G. Colombo, 201333 Milan, Italie

Reçu le 26 juin 2001; reçu en forme révisée le 4 octobre 2001; accepté le 24 octobre 2001

Résumé

Le présent article montre les propriétés d'adsorption de gels de cyclodextrine–carboxyméthylcellulose réticulés vis-à-vis du béta-naphtol. Des cinétiques et des isothermes d'adsorption sont présentés. Les influences de la quantité de cyclodextrine, d'agent réticulant et du pH sont également étudiées. Les résultats démontrent que ces gels présentent de fortes capacités d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption proposé implique plusieurs types d'interactions: des liaisons hydrogène, des interactions induites par l'agent réticulant, de l'adsorption physique et des complexes d'inclusion. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Mots-clé: Carboxyméthylcellulose; Cyclodextrine; Adsorption; Complexation; Béta-naphtol

Abstract

The present article shows the sorption properties of crosslinked cyclodextrin–carboxymethylcellulose gels toward beta-naphthol. Adsorption kinetics and isotherms are presented. The influences of the quantity of cyclodextrin, crosslinking agent and pH are also studied. The results demonstrate that these gels exhibit high sorption capacities. The proposed sorption mechanism involves several kinds of interaction: hydrogen bonding, interaction due to crosslinking agent, physical adsorption and inclusion complex. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Carboxymethylcellulose; Cyclodextrin; Adsorption; Complexation; Beta-naphthol

1. Introduction

La méthode de l'extraction en phase solide est devenue une technique analytique d'adsorption de choix couramment utilisée pour le traitement des effluents aqueux contaminés par des molécules aromatiques to-

xiques. De nombreuses revues récentes font le point, d'une part sur les nombreux matériaux adsorbants utilisés, qui peuvent être d'origine organique ou minérale, et d'autre part sur les différentes technologies mises en œuvre pour ce procédé (techniques chromatographiques, membranaires ...) [1–6]. Pour expliquer les mécanismes d'adsorption, trois principaux types d'interactions sont introduits: dans un système ternaire adsorbant/soluté/solvant, peuvent exister des interactions adsorbant–soluté, adsorbant–solvant et soluté–solvant. Les nombreuses études montrent que l'adsorption est

* Corresponding author. Tel.: +33-3-81-66-65-64; fax: +33-3-81-66-61-72.

E-mail address: gregorio.crini@univ-fcomte.fr (G. Crini).

principalement gouvernée par les échanges adsorbant-soluté, et que les caractéristiques du matériau adsorbant (taille, porosité, surface spécifique) sont fondamentales pour expliquer le mécanisme [7–9].

L'exemple classique est l'utilisation du charbon actif [10,11]. En effet, l'adsorption de polluants sur charbon actif est un procédé d'épuration et de séparation très largement répandu. Les caractéristiques physico-chimiques et texturales de ce matériau offrent une large gamme de systèmes adsorbants. Son principal inconvénient est le coût de sa régénération, car cette opération qui se fait par voie chimique ou thermique, est très coûteuse en raison de la consommation énergétique qu'elle engendre. Ainsi, la mise au point de nouveaux matériaux à faible coût est devenue un sujet de recherche qui s'est fortement développé ces vingt dernières années. Parmi les nombreux polymères utilisés, les polysaccharides comme l'amidon ou la cellulose, et leurs dérivés ont pris une place de plus en plus importante dans le domaine de la complexation [12]. Les raisons sont multiples: ce sont des polymères naturels, bon marché, ayant une polyfonctionnalité et un potentiel important au niveau des modifications chimiques, qui permettent facilement d'aboutir à de nouveaux dérivés.

Nos travaux antérieurs ont décrit la synthèse et la caractérisation de polymères de type gels obtenus par réticulation de β -cyclodextrine par de l'épichlorhydrine [13–15]. Les β -cyclodextrines (Fig. 1) sont des oligomères cycliques du glucose, obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon. Ces molécules sont dites «cages» car elles comportent au sein de leur structure une cavité susceptible d'emprisonner d'autres molécules, et ainsi former des complexes d'inclusion. Ces polymères ont été utilisés comme résines adsorbantes vis-à-vis de molécules phénoliques. Il a été montré que le mécanisme d'adsorption est basé non seulement sur la formation de complexes d'inclusion entre les molécules de cyclodextrines et les solutés phénoliques, mais aussi sur la présence d'autres interactions telles que de l'adsorption physique,

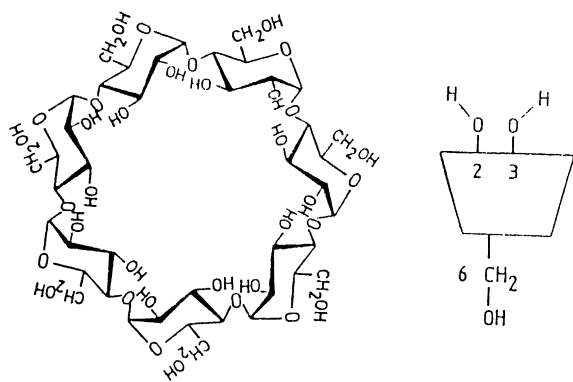


Fig. 1. Structure de la β -cyclodextrine.

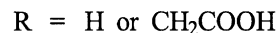
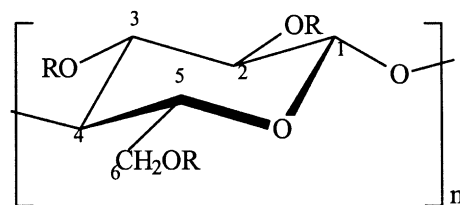


Fig. 2. Structure de la carboxyméthylcellulose.

des interactions hydrogène et hydrophobes, engendrées par l'adsorbant, les solutés et l'agent réticulant [14]. Néanmoins, c'est le phénomène d'inclusion qui joue le principal rôle. Nos objectifs à présent, sont d'une part, de démontrer la prédominance de la complexation par inclusion, et d'autre part d'améliorer les capacités d'adsorption en optimisant les interactions adsorbant-solvant, en l'occurrence adsorbant-eau dans notre cas.

Des études ont montré que l'incorporation de polymères dans la synthèse de gels de cyclodextrines augmente les capacités d'adsorption de ces derniers [16–18]. L'idée principale est d'augmenter la mobilité des cyclodextrines en les noyant dans une matrice de type polymère. Dans le présent travail, nous avons choisi d'utiliser les propriétés de gonflement dans l'eau des polymères de carboxyméthylcellulose (CMC). Les CMC sont une classe importante de polysaccharides modifiés chimiquement en position 2, 3 ou 6 de chaque unité glucose de base (Fig. 2). Ces polymères qui sont hydrosolubles connaissent un essor considérable dans de nombreux domaines [19–23], notamment dans l'adsorption de métaux lourds et de molécules biologiques. Au cours de ce travail, nous avons étudié l'adsorption du β -naphthol par des gels de cyclodextrines-carboxyméthylcelluloses (CD/CMC) réticulés. Nous présentons des résultats d'adsorption obtenus en étudiant des paramètres tels que la quantité de CD incorporée initialement dans les synthèses, l'influence du temps de contact, de la concentration, du pH, ainsi que la quantité d'agent réticulant.

2. Partie expérimentale

2.1. Matériaux

La β -cyclodextrine est fournie par Janssen Chimica (Beerse, Belgium): elle est recristallisée dans l'eau avant utilisation. La carboxyméthylcellulose est fournie par l'Institut «Ronzoni» (Milan, Italie). Le degré de substitution (D.S._{COOH}) est de 0.85. Les autres composés sont utilisés sans purification préalable.

2.2. Mode opératoire

Les gels sont préparés selon un procédé que nous avons déjà décrit dans la littérature [14,15]. La composition des différents mélanges réactionnels est résumée dans le Tableau 1. Par exemple, le gel CD/CMC2 est obtenu comme suit: un mélange de 15 g de CD et de CMC dans le rapport molaire 1/2 est mis en suspension, dans un réacteur contenant un volume donné de soude à 50% en masse et 5 mg de NaBH_4 , préalablement chauffé à 50 °C. Cette suspension est fortement agitée (agitateur mécanique de type IKA Labortechnik, Germany) pendant une heure. L'épichlorhydrine est alors ajoutée goutte à goutte, en maintenant l'agitation et le chauffage. La solution devient très visqueuse et un solide commence à se former sur les parois du réacteur. Au bout de quatre heures de réaction et avant la prise en masse complète du gel, de l'acétone est additionné au mélange. Le mélange réactionnel est agité et avant chauffé pendant 30 min. Après refroidissement, le gel est transféré dans un bécher contenant de l'eau froide, puis stocké à 5 °C pendant une nuit. Le gel est ensuite récupéré par filtration, puis purifié par plusieurs lavages au soxhlet avec de l'eau et de l'acétone pendant plusieurs jours. Le gel est alors séché sous vide à 60 °C pendant une nuit, puis finalement broyé en particules (Vibro-broyeur MM200 Retsch GmbH, Germany).

2.3. Méthodes d'analyse

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur des spectromètres AM

Tableau 1
Conditions opératoires de synthèse des gels de CD/CMC

Gel	CD ^a	CMC ^a	x_{CD} ^b	Epi ^c
CD/CMC1	1	1	0.5	20
CD/CMC2	1	2	0.33	20
CD/CMC2A	1	2	0.33	5
CD/CMC2B	1	2	0.33	10
CD/CMC3	1	3	0.25	20
CD/CMC4	1	4	0.20	20
CD/CMC5	2	1	0.66	20
CD/CMC5A	2	1	0.66	5
CD/CMC5B	2	1	0.66	10
CD/CMC6	3	1	0.75	20
CD/CMC7	4	1	0.80	20
CD8	1	0	1	20
CD8A	1	0	1	5
CD8B	1	0	1	10
CMC9	0	1	0	20
CMC9A	0	1	0	5
CMC9B	0	1	0	10

^a en moles.

^b fraction molaire CD/CMC.

^c rapport molaire Epi/CD.

400 et AC 300 Bruker: les conditions d'enregistrement ont été décrites précédemment [13,15,24].

Nous avons choisi le béta-naphtol comme composé aromatique à analyser. Des résultats préliminaires ont montré que ce composé présente de fortes capacités d'adsorption sur des gels de cyclodextrine [14]. Les résultats d'adsorption décrits sont obtenus par la méthode dite en «batch». Ce type de dépollution consiste à agiter, pendant une durée déterminée, une masse fixée de support dans un volume donné d'une solution aqueuse de polluant de concentration connue. Le protocole consiste à mettre en contact, dans un tube à hémolyse, 20 mg de gel et 10 ml d'une solution aqueuse de béta-naphtol de concentration définie. La solution est placée sur un banc vibrant puis agitée pendant un temps de 4 heures. Elle est alors filtrée ou centrifugée, et le surnageant est dosé par spectrophotométrie UV (spectromètre UVIKON XL, Biotek, France). Le rendement d'adsorption en % est alors calculé. Il représente le rapport molaire de la quantité de béta-naphtol adsorbé sur la quantité initiale. Trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon: la moyenne des mesures est donnée sur les courbes de résultats.

3. Résultats et discussion

3.1. Synthèse

La Fig. 3 montre le schéma de réaction des gels de CD/CMC obtenus par condensation de la CD et de la CMC, en milieu basique, par l'épichlorhydrine (Epi) qui joue le rôle d'agent réticulant. Il s'agit de l'agent de pontage le plus utilisé pour préparer des polysaccharides réticulés [25–29]. L'Epi, qui présente deux groupes fonctionnels réactifs, peut réagir soit avec la CD ou la CMC (réaction de pontage ou de réticulation), soit s'auto-polymériser (réaction de polymérisation) [29]. Les gels présentent alors des réseaux tridimensionnels,

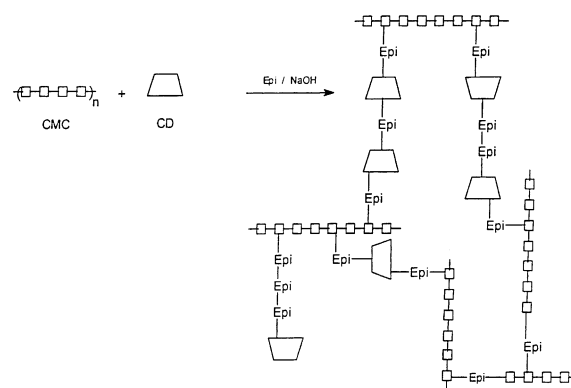


Fig. 3. Schéma de réaction des gels CD/CMC.

composés de chaînes hydroxyalkylées et de deux types de cavités: des cavités dues aux CDs et des cavités stériques dues aux pontages entre les molécules. En faisant varier les quantités de CD incorporée dans les synthèses, une série de gels CD/CMC a été préparée. La principale difficulté réside dans la détermination de la quantité de CD présente dans les gels. Différentes méthodes existent pour doser la CD: dosage des sucres réducteurs issus de l'hydrolyse acide de la CD par le bleu de tétrazolium, complexation de la phénolphthaléine, analyse thermogravimétrique ... Ces méthodes n'ont donné pour l'instant aucun résultat satisfaisant, du fait de la présence d'unité glucose, à la fois dans les motifs CD et CMC. Le problème consiste en effet à déterminer distinctement la proportion de glucose provenant de chaque molécule. Les gels de CD/CMC comme ceux de CD se présentent sous la forme de particules, insolubles dans l'eau ou les solvants organiques comme les alcools, le DMF, l'hexane ou encore le DMSO. La présence de CMC dans les gels permet d'avoir des billes qui gonflent mieux dans l'eau, et par conséquent le contact adsorbant-solution aqueuse sera amélioré. De plus, l'incorporation de CMC permet d'augmenter les surfaces spécifiques des billes (travaux en cours). Or, dans les méthodes d'extraction en phase solide, les caractéristiques du matériau adsorbant telles que la taille, la porosité et la surface spécifique sont des paramètres importants qui influencent les rendements.

3.2. Caractérisation RMN

La RMN est devenue une puissante méthode courante de caractérisation des polymères [13,24,30–32], en particulier des polysaccharides. Cependant, l'étude des gels réticulés par RMN doit tenir compte de deux problèmes particuliers: le premier est la nature des polysaccharides, qui sont constitués uniquement de groupes hydroxy-alkylés de type CHOH et CH₂OH, donnant des bandes en RMN du carbone-13 larges, difficilement interprétables; le second provient du fait que, pour tout matériau de type polymère réticulé, il est nécessaire d'avoir de longs temps d'acquisition pour avoir un spectre correct en terme de résolution. Les nouvelles techniques de RMN solide, en particulier, l'analyse HRMAS, vont sans doute permettre de résoudre ces problèmes. En effet, les réactions citées précédemment, ainsi que les structures, ont été, récemment, mises en évidence en utilisant des techniques de RMN du solide (CPMAS, HRMAS) sur des gels de CD [13,14]. Nous avons utilisé les mêmes méthodes pour caractériser les gels de CD/CMC. Les résultats d'une étude RMN préliminaire sont donnés dans les Figs. 4 et 5. Sur les spectres RMN (Fig. 4) du carbone-13 obtenus en RMN liquide (spectre a) et en RMN du solide (spectre b), les pics relatifs à l'unité glucose sont visibles (C1 à C6), en particulier les carbones anomériques C1 à 105 ppm, et le pic dû aux carbonyles

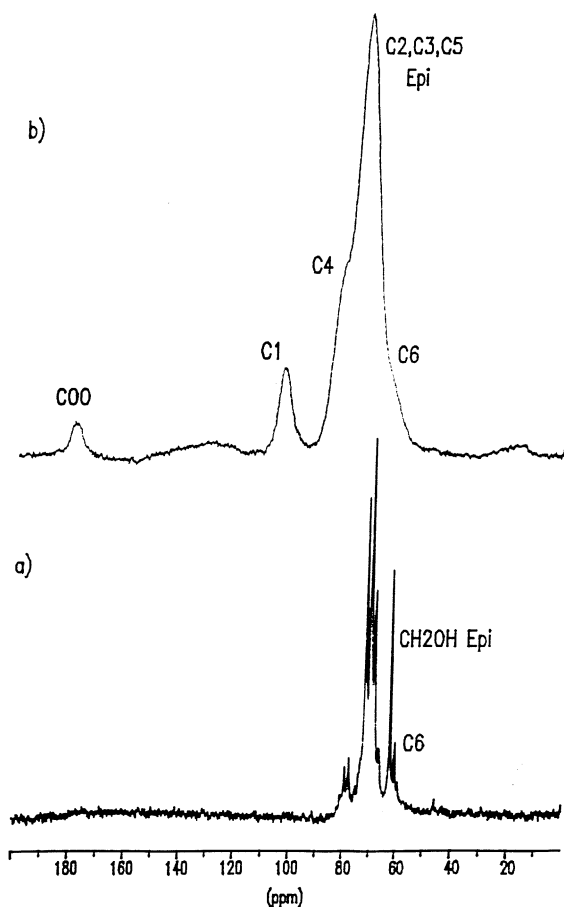


Fig. 4. Spectres de RMN du carbone-13 du gel CD/CMC2 (a) RMN liquide et (b) CPMAS.

des fonctions acides COOH à 180 ppm. Les pics à 63 et 66 ppm correspondent aux CH₂OH de l'unité glucose et de l'Epi respectivement. La Fig. 5 montre l'influence de la quantité d'épichlorhydrine sur les spectres RMN. Plus la quantité d'Epi augmente, plus le pic de l'anomérique disparaît, et plus les pics deviennent larges, conséquence de la rigidité du système. Nous verrons ultérieurement la conséquence de la rigidité des gels sur les résultats d'adsorption.

3.3. Adsorption

3.3.1. Rendement d'adsorption du bêta-naphtol en fonction du temps de contact

Le bêta-naphtol a été choisi d'une part parce qu'il présente de très bons résultats en terme d'adsorption vis-à-vis des gels de polysaccharides [14], et d'autre part car il donne des complexes très stables avec la bêta-cyclo-dextrine [33]. Nous avons tout d'abord réalisé des cinétiques d'adsorption afin de déterminer le meilleur

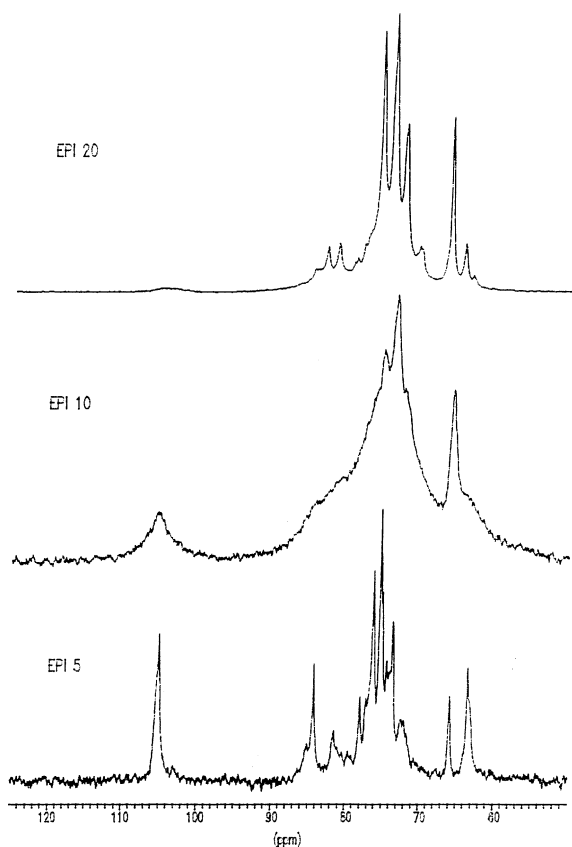


Fig. 5. Influence de la quantité d'épichlorhydrine sur les spectres de RMN du carbone-13 des gels CD/CMC2A (EPI 5), CD/CMC2B (EPI 10) et CD/CMC2 (EPI 20).

temps de contact entre l'adsorbant et la solution de bêta-naphtol. La Fig. 6 présente les résultats de rendement d'adsorption en fonction du temps pour quatre gels: un gel de CD, un gel de CMC, et deux gels CD/CMC contenant deux incorporations différentes de CD. La concentration en bêta-naphtol est fixée à $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. L'allure des courbes est similaire et les rendements augmentent rapidement en fonction du temps de contact, pour atteindre le palier de saturation dès 4 heures, ce qui démontre des cinétiques d'adsorption rapides. Pour les tests suivants (isothermes d'adsorption et autres résultats décrits ci-dessous), nous avons choisi ce temps de contact de 4 heures. Les rendements d'adsorption des gels CD seuls et CD/CMC sont voisins (70% en moyenne), alors que ceux des gels CMC seuls sont très faibles (15% en moyenne). Il semble donc que les gels contenant de la CD ont un pouvoir adsorbant 5 fois plus important que les gels de CMC, lié à la formation de complexes d'inclusion. Les résultats montrent également que 70% de bêta-naphtol présent dans la solution est adsorbé, ce qui démontre des propriétés intéressantes en terme de capacités d'adsorption des gels. Ce résultat, qui s'explique par le fait que le complexe d'inclusion bêta-naphtol/bêta-cyclodextrine est très stable, est en accord avec les résultats parus dans la littérature [33]. Enfin, l'incorporation de CMC dans les gels ne se traduit pas par une baisse des résultats puisque les rendements du gel CD/CMC2 sont supérieurs à ceux du gel CD8 contenant uniquement de la cyclodextrine. L'étude suivante permet de confirmer ce résultat. Ce premier exemple démontre, d'une part le rôle de la CD, en particulier sa capacité à former des complexes

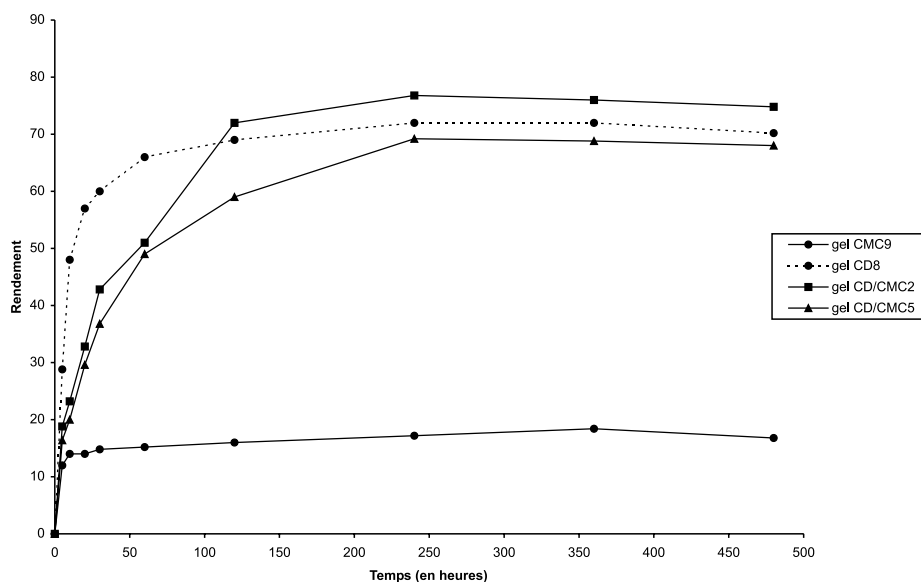


Fig. 6. Rendement d'adsorption en % du bêta-naphtol en fonction du temps de contact en heures de 4 gels (concentration $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$).

d'inclusion avec le béta-naphtol, et d'autre part qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des gels uniquement de CD pour avoir des résultats intéressants. Les valeurs d'adsorption obtenues pour les gels de CMC sans CD peuvent s'expliquer par un mécanisme physique d'adsorption et par la présence de faibles liaisons hydrogène entre l'adsorbant et le soluté.

3.3.2. Influence de la quantité de CD incorporée dans les gels sur les rendements d'adsorption

L'influence de la quantité de CD (x_{CD}) incorporée dans les gels est visible sur la Fig. 7. Les courbes représentent les rendements d'adsorption pour deux concentrations différentes en béta-naphtol, à 2×10^{-4} et $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, en fonction de la fraction molaire de CD/CMC notée x_{CD} . Les rendements augmentent avec x_{CD} , passent par un maximum, se stabilisent (passant de 76% à 69%), ou diminuent (passant de 70% à 45%). Ces résultats confirment qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des gels uniquement de CD pour avoir les meilleurs rendements d'adsorption. De plus, à $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, les mélanges CD/CMC donnent de meilleurs rendements que les gels de CD à la même concentration. En particulier, si nous comparons les fractions à $x_{CD} = 0.5$ et à $x_{CD} = 1$ les rendements d'adsorption passent de 40% à 70%. Ceci peut s'expliquer par une différence dans la mobilité des molécules de CDs dans les mélanges, qui sont sans doute beaucoup plus accessibles et mobiles, pouvant ainsi mieux encapsuler le béta-naphtol. Des mesures de temps de relaxation en RMN du solide sont en cours de réalisation afin de montrer ces différences de

mobilité. La conclusion intéressante de cette étude est qu'il n'est donc pas nécessaire d'avoir de forts taux en CD pour avoir les meilleurs résultats. Des conclusions similaires ont déjà été formulées lors de travaux antérieurs, portant sur l'enrobage de silices par des polymères greffés de CD. Des hypothèses de différence de mobilité ont été avancées [34,35].

3.3.3. Etude de la concentration initiale du béta-naphtol sur les rendements d'adsorption

La Fig. 8 montre le rôle de la concentration initiale de béta-naphtol sur les rendements d'adsorption de 4 gels. L'allure des courbes obtenues est encore une fois comparable: les rendements augmentent avec la concentration, passent par un maximum, puis diminuent. A des concentrations élevées, la capacité d'adsorption des gels arrive à une valeur de saturation, et par conséquent elle n'augmente plus. En effet, si nous exprimons les rendements en moles de béta-naphtol complexés, les résultats montrent une augmentation croissante des valeurs avec la concentration, mais cette augmentation est moins importante pour les concentrations élevées.

3.3.4. Influence de la quantité d'épichlorhydrine et du pH de la solution de béta-naphtol sur les rendements d'adsorption

La Fig. 9 montre le rôle de la quantité d'Epi introduite dans les synthèses sur les rendements d'adsorption. Plus la quantité d'Epi augmente, plus le rendement augmente. Nous supposons que l'augmentation de la quantité d'Epi génère des chaînes plus longues à la

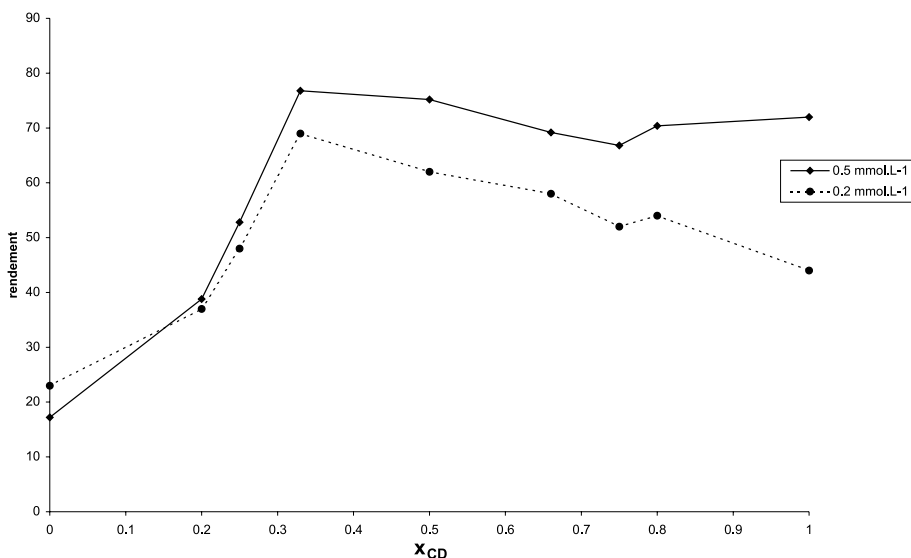


Fig. 7. Influence de la quantité de CD (x_{CD}) incorporée dans les gels sur les rendements d'adsorption en % du béta-naphtol (concentration 5×10^{-4} et $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, temps de contact 4 heures).

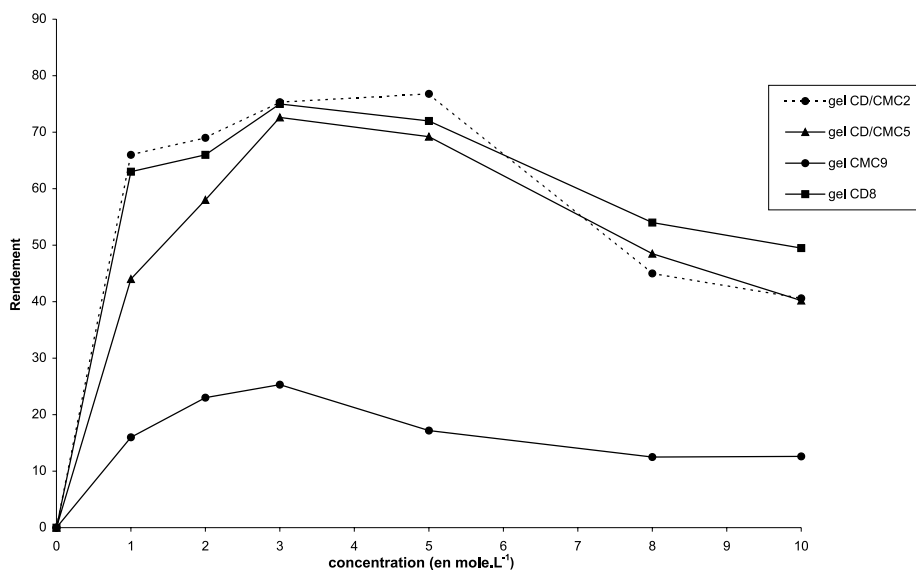


Fig. 8. Etude de la concentration initiale en mol l⁻¹ du béta-naphtol sur les rendements d'adsorption en % de 4 gels (temps de contact 4 heures).

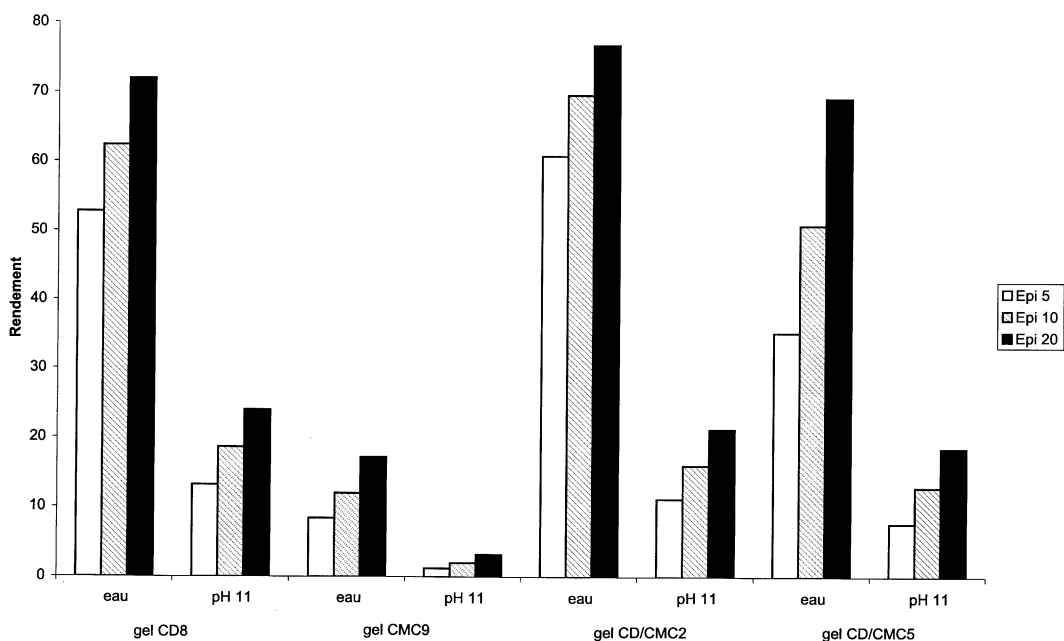


Fig. 9. Influence de la quantité d'épichlorhydrine et du pH de la solution de béta-naphtol sur les rendements d'adsorption en % (concentration 5×10^{-4} mol l⁻¹ et temps de contact 4 heures).

surface des gels. Ces chaînes, induites par la polymérisation de l'Epi sur elle-même, sont susceptibles d'amener des interactions supplémentaires avec le soluté, permettant alors aux gels de piéger davantage le béta-naphtol. Des conclusions similaires ont été publiées sur des gels

de CDs [14], en particulier des spectres HRMAS ont permis de mettre en évidence des interactions spatiales entre les chaînes d'Epi et les solutés [13]. Les spectres RMN de la Fig. 5 ont montré que les gels sont différents d'un point de vue structure, ce qui suppose des mobilités

moléculaires différentes. Les mesures de temps de relaxation permettront de confirmer ces hypothèses. La Fig. 9 montre aussi le rôle du pH de la solution sur les rendements d'adsorption. Les mesures ont été réalisées à pH = 11. Les résultats diminuent fortement avec l'augmentation de pH de la solution, et sont pratiquement 4 fois moins importants que dans l'eau. Ceci peut s'expliquer par une diminution des interactions par liaisons hydrogène et par le fait qu'à pH = 11 les complexes d'inclusions CD/soluté sont beaucoup moins stables que dans l'eau. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature [33].

4. Conclusions

Les objectifs de cette étude étaient doubles: d'une part, démontrer la prédominance de la complexation par inclusion, et d'autre part améliorer les capacités d'adsorption en optimisant les interactions adsorbant-eau. Les synthèses des gels CD/CMC proposées dans cet article permettent d'obtenir des matériaux qui adsorbent fortement le béta-naphtol. Le premier objectif a été atteint: tous les résultats décrits montrent que le mécanisme d'adsorption résulte de la présence de plusieurs interactions adsorbants/soluté, à savoir des liaisons hydrogène gel/béta-naphtol, des interactions induites par l'agent réticulant, des interactions d'adsorption physique dues au matériau, et des interactions par inclusion induites par les molécules de CDs. L'inclusion joue le principal rôle dans le mécanisme grâce à la formation des complexes d'inclusion CD/béta-naphtol. L'accessibilité et la mobilité des molécules de CDs constituent deux paramètres fondamentaux dans l'étude des phénomènes d'adsorption. Les rendements d'adsorption sont supérieurs à 70%, et certains gels sont même plus intéressants que les gels de CDs. Il semble qu'il n'est pas nécessaire d'avoir de forts taux en CD pour avoir les meilleurs rendements. Ce point est à confirmer sur d'autres solutés. La comparaison des résultats obtenus dans cet étude avec ceux précédemment décrits [14] montre une amélioration des rendements, si nous tenons compte de la quantité de CDs. Néanmoins, beaucoup de paramètres interviennent et un compromis doit être trouvé, afin de mieux appréhender les divers phénomènes qui se produisent.

En ce qui concerne le second objectif, nous notons que la présence de CMC dans les gels permet d'avoir des billes qui gonflent plus facilement dans l'eau, et par conséquent le contact adsorbant-solution aqueuse semble amélioré. Cette propriété s'avère très intéressante pour de futures applications en chromatographie. Nos objectifs sont, à présent, multiples: dans un premier temps, nous souhaitons relier les résultats obtenus à ceux d'une étude spectroscopique par RMN du solide (mesure de la mobilité moléculaire, effet de la réticulation)

afin de démontrer les hypothèses décrites dans ce travail; nous désirons ensuite élargir les études de complexation à d'autres molécules organiques, et pour terminer utiliser ces gels comme supports de phases stationnaires en chromatographie liquide basse pression.

Références

- [1] Alpendurada MF. *J Chromatogr* 2000;889:3.
- [2] Huck CW, Bonn GK. *J Chromatogr* 2000;885:51.
- [3] Pichon V. *J Chromatogr* 2000;885:195.
- [4] Marce RM, Borull F. *J Chromatogr* 2000;885:273.
- [5] Rodriguez I, Llompart MP, Cela R. *J Chromatogr* 2000;885:291.
- [6] Hennion MC. *J Chromatogr* 2000;856:3.
- [7] Liska I. *J Chromatogr* 2000;885:3.
- [8] Masque N, Marce RM, Borull F. *Trends Anal Chem* 1998;17:384.
- [9] Puig D, Barcelo D. *Trends Anal Chem* 1996;14:362.
- [10] Furuya EG, Chang HT, Miura Y, Noll KE. *Sep Purification Technol* 1997;11:69.
- [11] Plaisance H, Mocho P, Bonnez G. *Environ Technol* 1996;17:1313.
- [12] Chen J, Jo S, Park K. *Carbohydr Polym* 1995;28:69.
- [13] Crini G, Bourdonneau M, Martel B, Piotto M, Morcellet M, Richert T, Vebrel J, Torri G, Morin N. *J Appl Polym Sci* 2000;75:1288.
- [14] Crini G, Bertini S, Torri G, Naggi A, Sforzini D, Vecchi C, Janus L, Lekchiri Y, Morcellet M. *J Appl Polym Sci* 1998;68:1973.
- [15] Crini G, Cosentino C, Bertini S, Naggi A, Torri G, Vecchi C, Janus L, Morcellet M. *Carbohydr Res* 1998;308:37.
- [16] Zsardon B, Decsei L, Szilasi M, Tudos F, Szejtli J. *J Chromatogr* 1983;270:127.
- [17] Zsardon B, Fenyvesi E. In: Szejtli J, editor. *Proc 1st Int Symp Cyclodextrins*. Budapest: Akademiai Kiado; 1982. p. 327.
- [18] Zsardon B, Szilasi M, Otta KH, Tudos F, Fenyvesi E, Szejtli J. *Acta Chim Acad Sci Hung* 1979;100:265.
- [19] Villalonga R, Villalonga ML, Gomez L. *J Mol Catal B* 2000;10:483.
- [20] Rosilio V, Albrecht G, Baskin A, Merle L. *Colloids Surf B* 2000;19:163.
- [21] Mocanu G, Merle L, Carпов A, Muller G. *Eur Polym J* 2000;36:2381.
- [22] Merle L, Charpentier D, Mocanu G, Chapelle S. *Eur Polym J* 1999;35:1.
- [23] Charpentier D, Mocanu G, Carпов A, Chapelle S, Merle L, Muller G. *Carbohydr Polym* 1997;33:177.
- [24] Crini G, Torri G, Guerrini M, Martel B, Lekchiri Y, Morcellet M. *Eur Polym J* 1997;33:1143.
- [25] Kuniak L, Marchessault RH. *Die Stärke* 1972;4:110.
- [26] De Miguel I, Rieumajou V, Betbeder D. *Carbohydr Res* 1999;319:17.
- [27] Holmberg L, Lindberg B, Lindqvist B. *Carbohydr Res* 1995;272:203.
- [28] Renard E, Deratani A, Volet G, Seville B. *Eur Polym J* 1997;33:49.

- [29] Renard E, Barnathan G, Deratani A, Sebille B. *Macromol Symp* 1997;122:229.
- [30] Koenig JL. *Spectroscopy of polymers*. Washington, DC: American Chemical Society; 1992.
- [31] Silvestri RL, Koenig JL. *Anal Chim Acta* 1993;283:997.
- [32] Andreis M, Koenig JL. *Adv Polym Sci* 1989;89:69.
- [33] Vecchi C, Naggi AM, Torri G. In: Huber O, Szejtli J, editors. *Proc IV Int Symp Cyclodextrins*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1988. p. 215.
- [34] Crini G, Lekchiri Y, Morcellet M. *Chromatographia* 1995;40:296.
- [35] Crini G, Morcellet M. *J Chromatogr Sci* 1996;34:485.