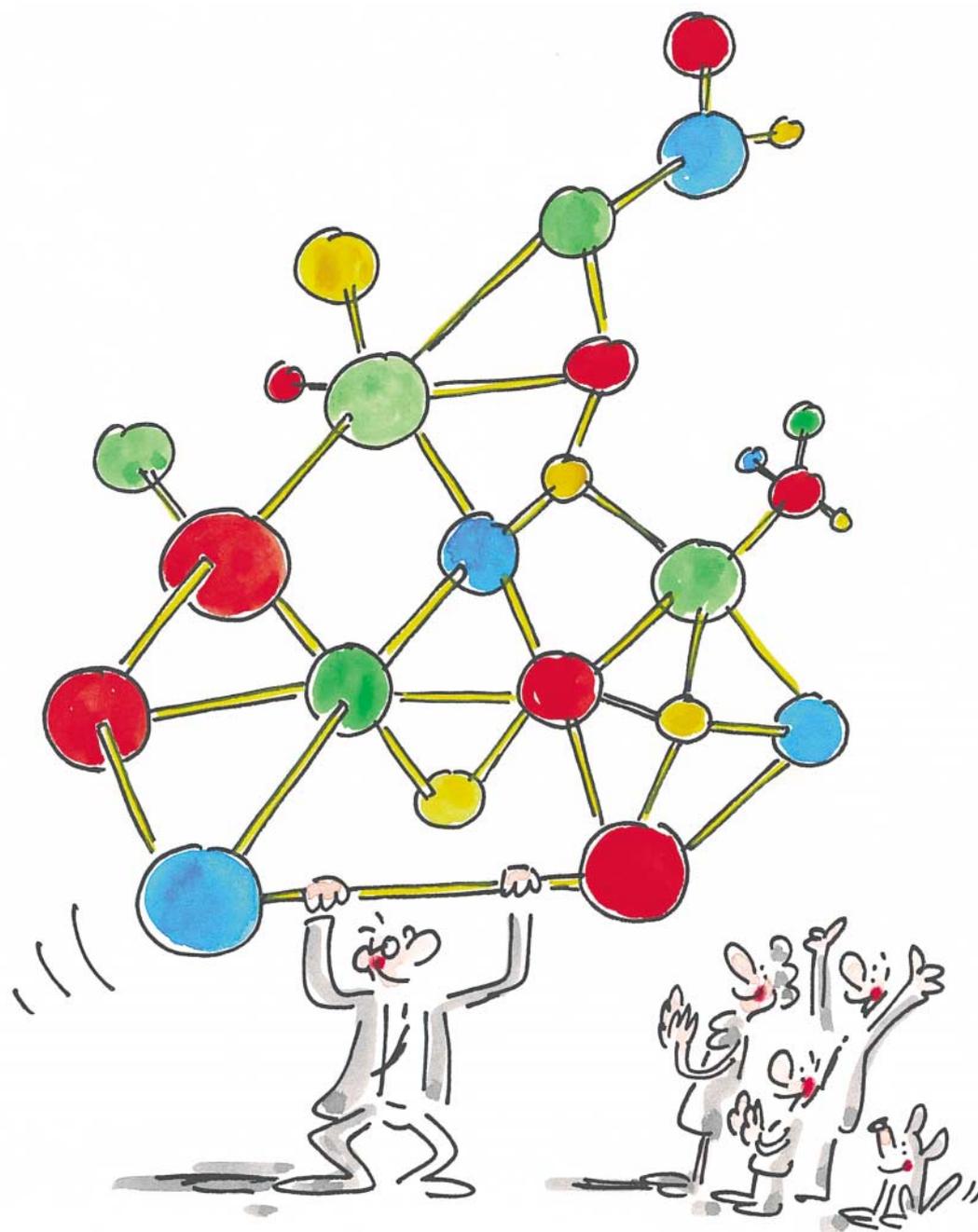


# Chimie et vie quotidienne

Numéro spécial

novembre 1999



GABs.

**L'Actualité Chimique, n° 11**  
**Lettre des Sciences Chimiques du CNRS, n° 72**

## Chimie et vie quotidienne

## Éditorial

- Tout n'est-il que chimie... ?, par J.-C. Bernier, P. Desmarescaux ..... 3

## En introduction...

- Chimie et vie quotidienne, par G. Ourisson ..... 5

## Santé

- La chimie et la santé, par G. Massiot ..... 8
- La nature : une bonne source de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux... pour longtemps encore !, par P. Potier ..... 9
- Je suis la clé de la vie..., par A. Marquet ..... 12
- Chimie de l'héparine. La synthèse livre des outils pour élucider le mécanisme d'action et des principes actifs pour les médicaments de demain, par M. Petitou ..... 18

## Alimentation

- Chimie et qualité des aliments, par D. Lorient ..... 24
- Polyphénols du vin : la chimie de la vie, par V. Arnaudinaud, T. Mas, B. Nay, S. Vergé, S. Soulet, C. Castagnino, J.-C. Delaunay, C. Chèze, J. Vercauteren ..... 29
- Les pesticides : poisons ou bénédiction, par J. Fournier ..... 34
- Contribution de l'analyse à l'authentification des produits naturels, par M.-F. Grenier-Loustalot, H. Casabianca ..... 40

## Hygiène

- Hygiène : la révolution des superabsorbants, par M. Gourmand, J.-M. Corpart ..... 46
- Les shampooings, par C. Vérité ..... 51

## Textiles

- Chimie pour le textile. Habillement. Des molécules et macromolécules pour le confort et la protection de l'homme, par G. Némoz ..... 56

## Transports

- Chimie et matériaux de l'automobile, par G. Maeder ..... 63
- Chimie et pneumatiques, par C. Janin ..... 67
- Matériaux pour les avions : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux, par R. Naslain ..... 72
- L'apport de la chimie dans la préparation des carburants. De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000, par J.-C. Guibet ..... 76

## Peintures

- Chimie et évolution des peintures, par M. Joly ..... 80

## Communication

- Principales évolutions des formulations d'encre et des procédés d'impression, par J.-P. Philibert, Y. Fruchon, J.-P. Gallet ..... 84
- Chimie et électronique, par J.-C. Dubois ..... 86
- Télécommunications optiques. Gigabits/s et ppb, par C. Le Sergent ..... 93
- Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi, par G. Boulon ..... 96

## Environnement

- La chimie et l'environnement, par P. Vermeulin ..... 108
- Chimie des eaux naturelles, par P. Behra, L. Sigg ..... 111
- Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles, par G. Mabilon ..... 117
- Restauration des eaux et sols pollués, par M. Bolte ..... 121
- L'analyse des traces en environnement, par B. Schnepf ..... 125
- Chimie verte et catalyse, par C. Bruneau ..... 127

## Patrimoine

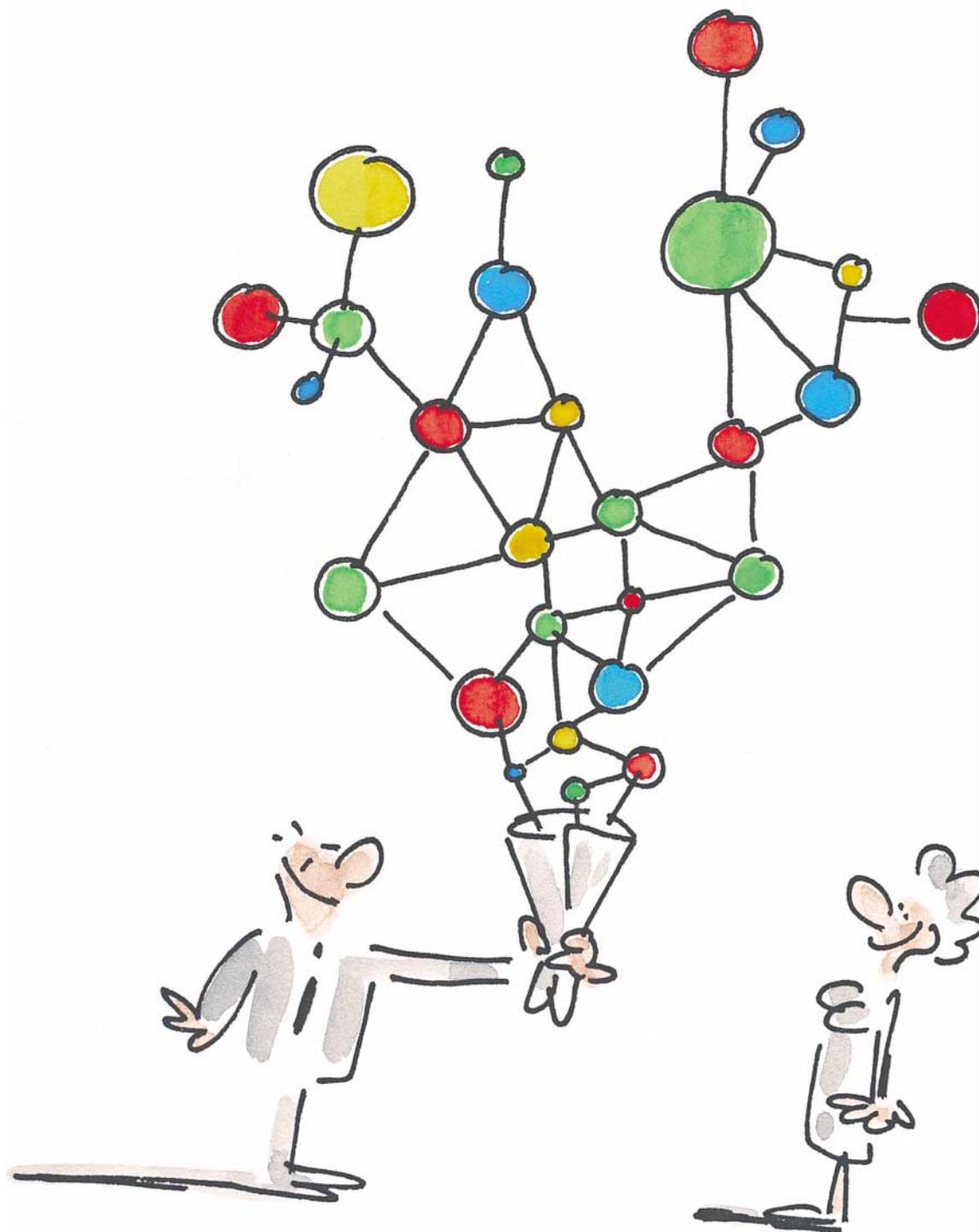
- Chimie et patrimoine, par J.-P. Mohen ..... 132
- La chimie dans les fards de l'Égypte ancienne, par P. Walter ..... 134
- Chimie, couleurs et sociétés, par M. Chastrette ..... 137
- Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels, par P. Cœuré, Q. K. Tran ..... 141

## 50 ans de chimie

- Rose ou noir ?, par P. Laszlo ..... 145

## En conclusion...

- Pour un nouveau regard sur la chimie, par B. Sillion, L. Mordenti ..... 155



GABS.

□ Tout n'est-il que chimie... ?

## Tout n'est-il que chimie... ?

L'image de la chimie, c'est une préoccupation constante et forte de notre communauté. D'abord, de notre industrie qui rappelle avec raison les efforts considérables qui ont été

faits depuis plus de 30 ans pour diminuer les pollutions et développer les procédés propres, abaisser les niveaux des effluents à des valeurs compatibles avec un environnement préservé. Ce sont aussi des chercheurs et des enseignants pour une formation attirante, de qualité, passionnante, alliant les démarches intellectuelles créatives et inductives ; des sociétés savantes, enfin, porte-parole des deux communautés qui, sur les plans national et international, ont, parmi leur rôle et leur action, ce souci de communication.

Ce numéro spécial, commun, de *L'Actualité chimique* et de la *Lettre des Sciences chimiques*, veut donner quelques éclairages sur la chimie qu'ignorent la plupart de nos concitoyens, celle dont ils se servent du matin au soir, sans vraiment s'en apercevoir tant elle paraît habituelle et naturelle. La santé, les transports, l'environnement, la communication, l'alimentation, l'habillement, le patrimoine sont traités par les auteurs qui sont des chercheurs et des industriels et qui ont bien voulu nous donner leur avis ou des exemples concrets, tant il est vrai que la chimie est présente partout, non seulement dans les produits manufacturés mais aussi dans les aliments et la matière vivante ; chaque système biologique reste gouverné par des réactions moléculaires.

Notre but commun, industriels, universitaires, chercheurs du CNRS, est de mettre en évidence le côté positif des inventions et applications de la chimie, les molécules et produits qui nous soignent, nous transportent, colorent notre vie, nous nourrissent, nous habillent, etc. Combien d'applications vitales entrées dans nos mœurs sont issues d'intuitions fulgurantes de chimistes, les plastiques de la polymérisation, l'aluminium de l'électrolyse, les détergents de la saponification, les semi-conducteurs de la purification chimique du silicium. Nous pourrions multiplier les exemples mais, malheureusement, cette mémoire collective est peu ou pas connue du grand public.

C'est un symbole que la **SFC** et les **Sciences chimiques du CNRS** réunissent leurs publications « *L'Actualité chimique* » et « *La Lettre des Sciences chimiques* » dans ce numéro spécial, expérience que nous avons menée pour la première fois l'an passé et que de nombreux sociétaires et chercheurs ont encouragée. Dans cette Année internationale de la chimie, diverses manifestations co-parrainées par le ministère, le CNRS et les sociétés savantes ont eu lieu dans toute la France grâce à l'implication de volontaires de toute la communauté pour organiser, démontrer, témoigner. Pour la Semaine de la Science, de nombreux chimistes se sont mobilisés : qu'ils en soient remerciés. Ainsi, nous apportons ensemble, la Société Française de Chimie et le CNRS, notre pierre à ces manifestations.

Notre désir, c'est que nous parlions tous d'une même voix, pour démystifier les sciences chimiques, les rendre proches, compréhensibles et redire que c'est l'ignorance qui fait peur et non la connaissance.

**Jean-Claude Bernier**  
Directeur du département  
des Sciences chimiques du CNRS

**Philippe Desmarescaux**  
Président  
de la Société Française de Chimie

# EN INTRODUCTION...



GABS.

□ Chimie et vie quotidienne, par G. Ourisson

# Chimie et vie quotidienne

**Guy Ourisson\*** *Président de l'Académie des sciences*

Il y a déjà quelques lustres, le ministère de l'Industrie avait organisé des tournées de conférences scientifiques ou techniques dans les Maisons des Jeunes et de la Culture (MJC) de toutes les régions, pensant pouvoir faire œuvre utile en faisant porter la bonne parole à un public jusqu'alors délaissé. M'étant porté volontaire, j'ai ainsi rendu visite, plusieurs années de suite, à de nombreuses MJC de la région, en prêchant toujours sur le même thème, exactement celui de ce fascicule : « *Chimie et vie quotidienne*<sup>1</sup> ». Le programme était toujours le même : démarrage à 20 h, exposé introductif de moins d'une demi-heure, puis discussion jusqu'à épuisement des participants. Je ne me retrouvais chez moi à Strasbourg qu'à 1 heure du matin au plus tôt.

Selon le pouvoir de conviction de l'organisateur local, je me trouvais en présence d'un auditoire plus ou moins nombreux. A Marckolsheim, nous étions 4, et la soirée s'est déroulée au bistro du coin, jusqu'à plus de minuit... A Albé, nous étions plus de 100 : l'organisateur avait invité l'AABVV<sup>2</sup> ; la soirée a été bien animée ! A Haguenau, pendant que je discutais avec quelques dizaines de jeunes, d'autres n'arrivaient pas à voler ma 2 CV mais en neutralisaient le démarreur, et me forçaient à rentrer en stop. A La Walck, pour la première fois, je parlais chimie à notre garçon de laboratoire, qui était venu avec sa famille, entourée de leurs amis, villageois, forestiers et paysans. A Barr, c'était plutôt une assemblée bourgeoise qu'avait réunie l'organisatrice, maître de conférences à l'université Louis Pasteur. Etc. Aucune réunion ne ressemblait à la précédente.

De toutes ces soirées, j'ai tiré deux enseignements.

D'abord bien sûr, ce qui était moins banal que maintenant, j'ai pu aisément comprendre à quel point était profonde l'inquiétude de toute la population à l'égard des « dangers chimiques » : incompréhensibles, diffus, imposés à tous par des puissances inconnues, de l'extérieur, par des manipulateurs lointains, perçus comme sans rapport avec les risques habituels de l'existence, comme une perturbation profonde de la vie quotidienne. Cette inquiétude pouvait d'ailleurs ne pas être égoïste, mais avoir une composante de compassion : l'épouse de notre garçon de laboratoire, dont le mari risquait tous les matins sa vie (statistiquement) en descendant de sa colline en auto pour prendre le train de Strasbourg, paniquait en pensant aux résidus de pesticides sur les salades : pas sur les siennes, mais, charitablement, sur celles que les gens de la ville étaient obligés d'acheter dans des magasins où l'on ne pouvait trouver que ce qui ne s'appelait pas encore la malbouffe : « pauvres gens... ». Cette inquiétude était bien entendu largement alimentée par la désinformation quotidienne diffusée si largement par la presse et les médias, à l'époque comme maintenant, pas par méchanceté mais parce que c'est la mode. Mais elle était aussi efficacement renforcée par les avertissements introduits depuis quelques années : les têtes de mort sur les bouteilles d'eau de Javel ou d'alcool à brûler, ou sur les boîtes d'insecticides, qui ne les portaient pas auparavant ; les mises en garde (sans effet d'ailleurs !) sur les paquets de cigarettes ; les mains squelettiques noires sur les boîtes de débouche-évier ; les « informations » décrivant la composition des shampoings avec leurs dodécylsulfonate de tétraméthylammonium et E-XXX, les articles, dans *L'Écho des Chaumières*,

la *Vie Évangélique* ou *Votre jardin*, décrivant tous les dangers auxquels sont exposés les enfants dans une maison normale : surtout qu'ils ne mangent pas l'engrais pour les plantes vertes, qu'ils ne boivent pas l'assouplisseur de linge, qu'ils ne s'étouffent pas avec un sac de plastique, qu'ils ne s'intoxiquent pas en respirant la colle ou, pire, qu'ils n'aient pas accès à la supercolle cyanoacrylique qui risquerait de leur coller définitivement les paupières... Rien de tout cela n'était dit ou écrit il y a cinquante ans ; la survie des enfants était devenue aléatoire dans les foyers, à cause de la chimie. Je pouvais essayer de rétablir une certaine rationalité ; je n'étais pas contredit, mais il était évident quand même que mes auditeurs restaient marqués par les têtes de mort, les mains squelettiques et le dodécylsulfonate de tétraméthylammonium.

D'autre part, leur dépendance quotidienne de la chimie était une notion tout à fait étrangère à mes auditeurs (au moins en début de soirée puisque c'était toujours par cela que je commençais). Ils ne se rendaient pas du tout compte de l'impact positif de notre science et de son industrie sur leur bien-être, et c'était sur cela que portait largement mon propos introductif : désocculter ce qui n'était jamais dit ni écrit. Que l'aspirine, les pneus, l'eau potable, le journal, la propreté, le bon vin, les textiles qui ne déteignent pas, la peinture qui ne sent pas, le rouge à lèvres, que tout cela (que va illustrer le présent fascicule en même temps que bien d'autres choses) soit directement issu de la chimie, c'était pour tous mes auditeurs une notion tout à fait nouvelle.

Je n'ai aucune idée de l'impact qu'ont pu avoir sur mes auditeurs mes prédictions (n'est-ce d'ailleurs pas toujours le cas ?). Mais elles ont certainement eu sur moi un effet profond. Je peux en

\* Centre de Neurochimie, 5, rue Blaise Pascal, 67084 Strasbourg.  
Tél. : 03.88.60.05.13.  
Fax : 03.88.60.76.20.  
E-mail : pres@acad-sc.institut-de-france.fr

dater un plus explicite intérêt pour m'instruire moi-même, par des lectures, par des discussions, par ma participation à diverses opérations industrielles ou associatives, pour me donner une conscience plus profonde de notre dépendance de la chimie, dans notre vie quotidienne. Comme, par métier, je sais que les progrès de la chimie appliquée découlent directement des progrès de la chimie fondamentale, j'en tire la satisfaction profonde d'avoir passé ma vie à faire des choses utiles, indirectement certes, mais utiles.

Je suis vraiment très heureux que le CNRS et la Société Française de Chimie aient décidé de publier un nouveau numéro commun à *L'Actualité Chimique* et à la *Lettre du Département*

*des Sciences chimiques*, et que ce numéro soit préparé alors que, discrètement certes, nous sommes dans l'Année internationale de la chimie.

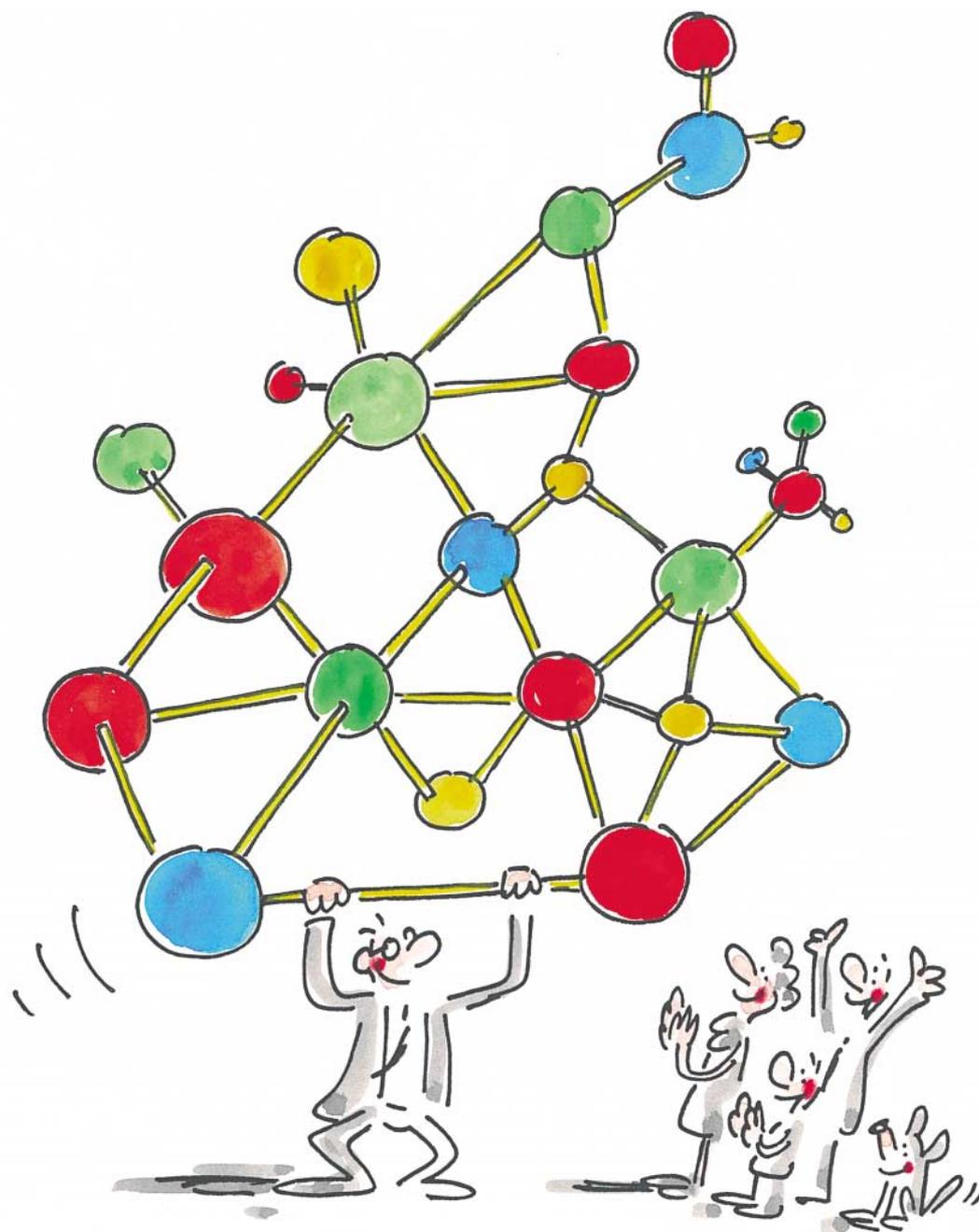
Au risque de me faire reprocher d'abuser de la liberté qui m'a été donnée de dire ici ce que je voulais (bien sûr sur le thème de ce fascicule), j'ajouterais quand même que j'espère vivre assez vieux pour voir de tels numéros communs devenir la règle et même notre revue devenir le véhicule d'information régulier de tous les chimistes francophones : nous sommes vraiment trop peu nombreux pour pouvoir nous permettre de continuer à tout faire en multiple... et en médiocre. « *L'union fait la force* »... Je recommande, pour le prochain numéro commun (que j'espère

proche), des contributions belges, canadiennes, africaines, roumaine ou libanaise - et même de la direction de la chimie du CEA ou de collègues de l'INRA...

## Notes

<sup>1</sup> Ce n'est peut-être pas une coïncidence : je crois bien avoir suggéré le thème...

<sup>2</sup> Association des Agriculteurs Biologiques du Val-de-Villé. Je garde de cette soirée l'image d'une toute petite fille enrhumée endormie sur l'épaule de sa mère, pâlichonne, stercoreuse et morveuse ; après la soirée, sa mère m'expliquait que la petite était toujours malade, et qu'elle la soignait avec des herbes, surtout pas avec des poisons chimiques. J'espère qu'elle a survécu.



GABs.

- La chimie et la santé, par G. Massiot
- La nature : une bonne source de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux... pour longtemps encore !, par P. Potier
- Je suis la clé de la vie..., par A. Marquet
- Chimie de l'héparine. La synthèse livre des outils pour élucider le mécanisme d'action et des principes actifs pour les médicaments de demain, par M. Petitou

# La chimie et la santé

**Georges Massiot\*** directeur de recherche au CNRS

Les trois articles qu'il m'est donné d'introduire sous la rubrique Chimie et Santé parlent du médicament. Le domaine est cependant bien plus large et je voudrais me référer ici à un éditorial récent de Jean-Claude Bernier<sup>1</sup> où il dresse une longue liste d'activités où la chimie contribue au bien-être ou au mieux-être humain. On aurait aussi pu aborder le douloureux point des incidences négatives que l'activité chimique peut avoir sur l'homme mais choisissons l'optimisme avec Andrée Marquet. Entre toxicologie et pharmacologie, tout est une affaire de dose.

A tout seigneur, tout honneur, notre sémillant récent médaillé d'Or du CNRS<sup>2</sup> sait de quoi il parle. Il est chimiste, il a « inventé » deux médicaments qui sont aussi deux belles réussites industrielles et il en promet d'autres. Les rédacteurs en chef de ce numéro spécial ne pouvaient pas ignorer que la plume de Pierre Potier pouvait être acerbe et son article égratigne plus d'une institution. Pierre Potier est un combattant, présent depuis des années sur le front de l'interface entre la chimie et la biologie. Son article est un plaidoyer pour l'utilisation des ressources de la nature - les substances naturelles - en thérapeutique. Depuis des millions d'années qu'elle est au travail, la nature a façonné des millions de substances dont on est loin d'avoir exploré les propriétés. Pierre Potier a l'habitude d'appeler cette chimie la « combinatoire du Père Bon Dieu », allusion à la chimie combinatoire, qu'il affuble souvent du qualificatif d'aviion renifleur. Aujourd'hui, les avions renifleurs et la chimie combinatoire se trouvent dans des paragraphes éloignés et je me suis trouvé surpris de lire, pas très

loin de combinatoire, le mot astucieux. Début de revirement, le lecteur est invité à consulter un article récent de *Chemistry and Engineering News* sur des travaux de Stuart Shreiber<sup>3</sup> qui pourraient justifier un début de conversion.

Derrière l'article d'Andrée Marquet, l'on sent le pédagogue. Là où Pierre Potier bousculait son auditoire pour emporter son adhésion, Andrée Marquet analyse, dissèque, compare, justifie. C'est dans l'élan de la démonstration que l'on trouve l'envie d'étendre le concept et d'utiliser la chimie pour bien comprendre la biologie. La thèse est simple : la chimie du vivant obéit aux mêmes règles que la chimie en réacteur et ne doit rien à l'extra-naturel. La biotine est une molécule importante à laquelle le laboratoire d'Andrée Marquet a consacré des années d'efforts. Ce n'est pas une molécule très complexe, mais plusieurs étapes de sa biosynthèse ont longtemps gardé leur mystère. Quelle que soit l'hypothèse, elle doit passer le cap de l'expérience et être chimiquement raisonnable. Andrée Marquet demande au chimiste de décortiquer ces mécanismes afin d'être capable de les comprendre pour mieux pouvoir interférer. Avec la biotine, c'est de biotechnologie et d'une éventuelle production industrielle dont on parle ; quand il s'agit de la protéase du virus du sida, c'est de thérapie dont il est question.

L'appartenance à l'industrie (pharmaceutique) est l'apanage de Maurice Petitou dans notre trio d'auteurs. Sa molécule d'intérêt, l'héparine, est d'une grande complexité ; c'est un polymère - un polysaccharide - composé d'unités osidiques peu communes. La complexité de la structure ne facilitait pas la compréhension du mécanisme d'action de la molécule et Maurice Petitou nous démontre que ceci ne pourrait être approché que chimiquement, au travers de la synthèse de fragments. Ce qu'en revanche, Maurice Petitou ne dit pas - modestie oblige - c'est que ce travail

était loin d'être banal. Son équipe a poussé l'art de la synthèse totale vers les sommets, réalisant au passage ce qui est probablement la plus belle synthèse multiétapes qui soit industrielle.

La chimie pour le médicament a beaucoup progressé depuis les temps héroïques de la chimie médicinale où c'était le « look » d'une molécule qui orientait l'expérimentation vers tel ou tel domaine thérapeutique. C'est de modélisation, de compréhension, de conceptuel dont il s'agit à l'aube du troisième millénaire. La biodiversité doit être utilisée pendant qu'elle est encore disponible et nous n'avons que peu de temps pour démontrer que la forêt vaut plus que du bois de chauffage ou des hectares cultivables. L'utilisation de la biodiversité doit cependant évoluer, changer d'échelle, utiliser les outils les plus modernes et se frotter aux concepts de demain, qu'ils soient ceux du post-génome ou du post-post-génome.

La douloureuse question des interactions entre chimistes et biologistes a longtemps agité les milieux académiques et universitaires, beaucoup moins le secteur industriel qui doit disposer d'un système d'évaluation plus rudimentaire. Pour l'industriel, faire un médicament est un métier et la réussite est sanctionnée d'abord par une autorisation de mise sur le marché, puis par un succès commercial. Pour le monde académique et à quelques exceptions près, la connaissance du cheminement et de la mécanique est plus floue ; souvent ne sont retenus que l'issue fatale et un rêve de royalties. Dans le premier monde, les compétences s'organisent ; je crains que dans l'autre, elles passent du temps à s'épier avant de se mettre en marche.

## Notes

- <sup>1</sup> *La chimie à l'aube du 3e millénaire*, département des Sciences chimiques du CNRS.
- <sup>2</sup> Pierre Potier, pour ceux qui l'ignorent.
- <sup>3</sup> *Chemistry and Engineering News*, Juillet 1999, p 44.

\* Institut de Recherche Pierre Fabre, UMR 1973 CNRS-Pierre Fabre, Parc Technologique du Canal, 3, rue Ariane, 31527 Ramonville Cedex. Tél. : 05.61.73.73.41. Fax : 05.61.73.73.73. E.mail : georges.massiot@pierre-fabre.com

# La nature : une bonne source de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux... pour longtemps encore !

**Pierre Potier\*** membre de l'Académie des sciences, directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, président de la Fondation de la Maison de la Chimie

**Summary :** *Nature : a good source of new useful compounds for the health of man, animals and plants... for a long time to come !*

*Nature has provided man with innumerable products to feed, clothe, warm and heal himself. At the dawn of the third millenium, products of natural origin still represent almost 70 % of therapeutic lead compounds.*

*Major drugs have, during the course of recent years, been discovered from natural sources. These include cyclosporin, which revolutionized organ transplants and a large part of immunology ; the inhibitors of one of the biosynthetic pathways of cholesterol which have proved their efficacy in the treatment of diseases such as atheroma ; antitumor agents such as Navelbine, and Taxotère, discovered in our laboratory.*

*In short, besides the so-called methods of « combinatorial chemistry », a complete inventory of nature's combinatorial chemistry (and biochemistry) is yet to be completed. This process began 4.6 billion years ago, by most estimates, and only 10 % of these natural substances are known. We must thus persevere !*

**Mots clés :** *Développement de la recherche, médicaments d'origine naturelle, inventaire.*

**Key-words :** *Research and development of drugs of natural origin, a long-casting program.*

Où, au commencement du III<sup>e</sup> millénaire, chercher de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux ? Forte question. A un moment où l'on assiste à d'énormes parties de Monopoly financier au niveau mondial avec le rassemblement de sociétés pharmaceutiques déjà importantes et la création d'ensembles gigantesques. Où l'on oublie que deux firmes pas très en forme qui s'allient ne forment pas nécessairement une mégafirme bien portante ! Où l'on oublie aussi, qu'en général, la créativité des groupes de recherche est inversement proportionnelle à la taille de ces groupes et que

plusieurs petites équipes cérébralement efficaces valent mieux qu'un ensemble où sévit la neutralisation coulombienne des charges, to say the least !

Alors, que faire ? Le génome, le post-génome, le post-post-génome sont certes des sujets de grande importance : incontournables comme l'on dit. Ce sont là, dit-on, les voies du futur de la recherche dans les « sciences du vivant » et leurs applications disent les oracles patentés et les vaticinateurs professionnels.

Derechef, les « investisseurs » publics mais, surtout, privés y vont de leurs milliards (de francs ou de dollars) en spéculant sur les chances de telle ou telle voie, plus ou moins bien informés par une escadrille d'« avions renifleurs » (souvent les mêmes au fil des ans !). Et ils passent allègrement du

Web, de l'Internet à la bio-informatique, aux applications les plus intéressantes mais aussi les plus douteuses des biotechnologies. « Biotechno » : un mot magnifique qui secoue les bourses !

Certes, le domaine de la génomique : décryptage, manipulations, accélération de l'évolution, puces à ADN..., est d'une importance capitale à la condition de ne pas se transformer en Dr Folamour !

Cette petite crucifère qu'est l'*Arabidopsis thaliana*, ou la mouche *Drosophila melanogaster*, chez les insectes (qui fait mentir le proverbe selon lequel on n'attrape pas les mouches avec du vinaigre !) ou *Escherichia coli* nous aident à comprendre. Allez à l'homme, que diable ! Craig Venter, aux États-Unis, a prédit qu'en 2003, le génome d'*Homo sapiens*

\* ICSN, UPR CNRS n° 2301, bât.27, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 01.69.82.30.87. Fax : 01.64.46.00.67.

serait décrypté... par lui-même. Et alors ?

C'est bien, mais il y aura encore du chemin à parcourir pour apprécier ces séquences : monogéniques ou polygéniques dans leur expression. Et puis, les peptides, les protéines coupées, modifiées, etc. Et où sont les métabolites secondaires dans tout cela ?

Bien sûr, la course au génome c'est aussi pour essayer de bloquer la concurrence en brevetant les séquences. Avec tous les débats juridiques et éthiques à la clef que l'on peut facilement imaginer.

Alors, revenons sur Terre et ne nous affolons pas : il y a encore beaucoup de travail pour les chimistes (la chimie est à la biologie ce que le solfège est à la musique : écoutons la symphonie et décryptons-là !) Il n'est pas encore trop tard : même les Américains (la référence absolue !) s'y mettent encore. Voyez Stuart Schreiber à Boston et combien d'autres. Mais on aurait dû, dans notre pays, depuis au moins vingt ans, pousser à fond l'interpénétration de la chimie et de la biologie. Non seulement dans les organismes de recherche qui campent souvent sur leurs positions mais, surtout, dans l'enseignement secondaire (les leçons de choses !) et supérieur : cursus communs aux sciences biologiques et médicales.

Alors, en l'état actuel des choses, que faire ? Bien sûr, la chimie combinatoire est arrivée, à tout-va. Les « joueurs de Monopoly » (voir plus haut) ont sauté sur cette occasion de « faire » des milliers, que dis-je ?, des millions de molécules là où les chimistes besogneux en « faisaient » quelques-unes par semaine. Attention aux retours de flamme !

Mais, dans la chimie combinatoire, dont certains développements sont incontestablement astucieux, l'ambition intellectuelle est, quand même, limitée même si, statistiquement, elle conduira à quelques succès.

Alors, on découvre que, depuis 4,8 milliards d'années (le début de l'histoire), après la soupe prébiotique, les affaires ont été celles de la chimie combinatoire de la Nature. Et, moi, je préfère aller retrouver Ésope dans La Fontaine et m'adresser à la Nature et au Bon Dieu qu'à ses « petits saints » ! Que nous ont-ils déjà donné et, surtout,

que nous donneront-ils encore ? Énormément. Santé animale : la majorité des grandes classes pharmacologiques et/ou thérapeutiques portent les noms de substances naturelles : nicotiniques, papavériniques, cholinergiques, morphiniques, etc.

L'une des situations que l'Homme ou les animaux n'acceptent pas : la douleur. Quand notre pauvre ancêtre, vêtu de peaux de bêtes, une massue de pierre ou de bois à la main, traînant sa proie (ou sa femelle) par les poils ou les cheveux (ou, du moins, le représente-t-on ainsi !) souffrait, il a bien dû essayer de trouver de quoi soulager sa douleur. Combien de temps a-t-il fallu pour qu'il (ou ses descendants) découvre(nt) que le latex exsudé d'incisions faites sur une capsule de pavot en séchant et en s'oxydant constituait le remède à sa douleur (l'opium). Quelle convergence dans la découverte puisque l'on dit qu'elle fut faite aussi, en Chine, en Égypte, en Iran et sans doute ailleurs ! Même si l'on ne peut exclure des « communications » entre ces pays. Quel bel exemple que cette découverte : l'Homme accepte de supporter la maladie à la condition de ne pas souffrir. La souffrance participe, toutefois, à la survie mais ne pas (trop) souffrir est devenu un droit !

Les pharmaciens-chimistes du début du XIX<sup>e</sup> siècle se mirent à étudier l'opium et ils en isolèrent la morphine ; puis, plus tard, la codéine, la thébaïne, la narcotine, etc. Il fallut encore cent ans pour déterminer la structure de la morphine ; puis encore cinquante ans pour en effectuer la synthèse et pour que notre regretté Sir Derek Barton en révèle la biosynthèse. Notre collègue, Gilbert Stork, grand chimiste aux États-Unis, ne vient-il pas d'achever, aujourd'hui, la synthèse totale de la codéine ?

### Permanence de la chimie thérapeutique !

Lord Sydenham (l'inventeur du fameux laudanum qui porte son nom) écrivait, au XVII<sup>e</sup> siècle (de mémoire) : « *Among the remedies which it has pleased Almighty God to give to man to relieve his sufferings, none is so efficacious and so universal as opium* ». Trois

siècles plus tard, on n'écrirait pas autre chose : il suffirait de changer le mot « opium » par celui de « morphine » !

Puis vint la découverte, dans notre système nerveux, de structures membranaires capables de fixer la morphine (récepteurs morphiniques) et de provoquer, ainsi, l'analgésie. Alors que la molécule de morphine n'est pas significativement (ou pas du tout) synthétisée dans notre organisme, il existe des morphiniques internes de nature peptidique (les enképhalines, endorphines, etc.) qui se fixent aux mêmes récepteurs et engendrent l'analgésie. Mais comme souvent, sinon toujours, en biologie c'est comme dans les voitures : deux pédales sont au minimum requises : l'une pour avancer, l'autre pour freiner, là aussi les « morphiniques » internes sont clivés par des enzymes plus ou moins spécifiques : les enképhalinasés. Le jeu entre les peptides actifs et les enzymes inactivants est classique (sinon universel) en biologie. Dans le domaine de l'analgésie, la vie des peptides procure l'analgésie ; les enképhalines évitent que nous soyons transformés en fakirs ! Nos collègues pharmaciens, Schwartz et Roques et leurs collaborateurs, et d'autres à l'étranger (Hughes, Snyder, etc.) se sont brillamment illustrés dans ces domaines passionnants de la recherche. Mais on ne sait toujours pas exactement à quoi est due la fameuse accoutumance à la morphine et autres substances du même ordre. Et l'on n'a toujours pas découvert de « morphinique » n'entraînant pas de toxicomanie ! Malgré des annonces contraires faites périodiquement mais, finalement, non vérifiées. Et, là aussi, il y a un marché !

*Morphine : métabolite secondaire isolé d'une plante : le pavot, qui agit sur des récepteurs de notre système nerveux et provoque l'analgésie bien-faisante.*

Une histoire à peu près identique s'est développée avec le chanvre indien (marijuana, yerba, haschich, etc.) dont certains composés (les « cannabinoïdes ») responsables de l'activité de la résine de cette plante miment des substances endogènes de notre système nerveux, d'une banalité chimique étonnante (dérivés de l'acide arachidonique). On en trouve même dans le cho-

colat ! Ce qui permet peut-être d'expliquer l'addiction à cette friandise et, peut-être, la voie ouverte à la toxicomanie (le chocolat est-il une drogue « dure ? » !)

Ceux qui seront arrivés, quand même, à ce stade de ma prose se poseront la question : où veut-il en venir ? Déraisonne-t-il ?

Non, je ne le crois pas car on peut toujours énoncer, sur le ton badin, des vérités premières ! J'aime !

Il faut, en effet, analyser soigneusement ce qui précède qui a, je le crois, une charge informative considérable. En effet, je ne considère pas seulement, qu'une fois de plus, le passé éclaire l'avenir.

L'avenir de la recherche thérapeutique n'est pas seulement dans le génome, le post-génome, le post-post-génome mais aussi dans l'observation de la nature et son inventaire : elle a déjà beaucoup donné, mais donnera plus encore. Pour vous en convaincre, s'il en était besoin, voici une histoire toute récente : la découverte, par les chercheurs de la première firme pharmaceutique mondiale, Merck, Sharp & Dome, d'un possible analogue non peptidique de l'insuline. Mettant à profit les installations de criblage nécessitées par l'avènement de la chimie combinatoire (voir plus haut), les chercheurs de cette

firme ont examiné (ou ré-examiné) des dizaines de milliers d'extraits, de substances plus ou moins purifiées confrontées à des « récepteurs » et ont enregistré, automatiquement, les réponses. C'est ainsi qu'un extrait, préparé par les chercheurs de leur succursale espagnole, à partir d'un champignon microscopique prélevé sur les feuilles d'un arbre, apparemment non identifié, poussant en République du Congo (il faudra en tenir compte si une exploitation commerciale est faite de cette découverte !) révéla des propriétés « insuliniques » sur le récepteur de cette hormone. Ce qui est intéressant c'est que le produit isolé de l'extrait en question est une petite molécule, spécifique de l'activité insulinique et non à spectre d'action élargi à certains facteurs de croissance insulinoïdes. Qu'il est actif oralement chez la Souris. Il y a encore loin de la Souris à l'Homme. Mais ce produit peut devenir un grand produit permettant de traiter, à la fois, les diabétiques insulino-dépendants de type I et ceux de type II. Au moins deux cents millions dans le monde, plus autant qui s'ignorent !

Ajoutons à cette découverte, celles, moins récentes mais tout aussi actuelles, des pyréthrinés (du pyrèthre insecticide), des avermectines (permettant de lutter contre les parasitoses,

notamment du bétail, mais toxiques aussi pour les bousiers !), des inhibiteurs de l'une des voies de biosynthèse du cholestérol, des inhibiteurs d'enzymes de toutes sortes, des immunomodulateurs du type de la cyclosporine (ou apparentés), etc. qui ont révolutionné l'immunologie. Tous des produits d'origine naturelle.

Évidemment, je rappellerai notre propre contribution à la recherche thérapeutique : la préparation de dérivés antitumoraux utilisés dans le monde entier :

- d'abord, la Navelbine<sup>®</sup>, développée avec nos collègues des Laboratoires Pierre Fabre ;

- ensuite, le Taxotère<sup>®</sup>, développé avec nos collègues des Laboratoires Rhône-Poulenc Rorer.

Deux succès, sans précédents pour un laboratoire propre du CNRS, aux plans thérapeutique et commercial. Et puis, ces réussites constituent de beaux exemples de coopération fructueuse entre le secteur public de la recherche et le secteur industriel.

Beaucoup de leçons à retenir derrière ces deux « coups au but ». Il y en aura d'autres. Mais ces leçons ont-elles été vraiment retenues ? Non, hélas ! Mais ceci est une autre histoire !

# Je suis la clé de la vie...

**Andrée Marquet\*** professeur

**Summary :** *I am the key to life*

*Chemistry has to provide to life sciences the tools necessary to the understanding of biological mechanisms. This allows the rational design of drugs, through an approach which is complementary to systematic screening as illustrated by the history of AIDS chemotherapy. The development of a predictive toxicology or the control of biotechnological processes are further examples of what can be the contribution of chemistry.*

**Mots clés :** *Études mécanistiques, conception rationnelle, criblage, pharmacologie, toxicologie, biotechnologie.*

**Key-words :** *Mechanistic studies, rational design, screening, pharmacology, toxicology, biotechnology.*

Si on juxtapose les deux mots « chimie et santé » et pour peu que l'on choisisse résolument le camp de l'optimisme, on pense immédiatement « médicament » et accessoirement produits phytosanitaires, nouveaux cosmétiques...

En fait, les liens entre chimie et santé vont bien au-delà. Qui dit santé dit bon fonctionnement et contrôle des processus biologiques qui conditionnent la vie des organismes et ces processus sont régis par les lois de la chimie. Dans toute communication entre cellules ou entre entités subcellulaires, des partenaires se reconnaissent à l'échelle moléculaire, s'adaptent l'un à l'autre ; il en résulte une réaction, un changement de conformation, le déclenchement d'un signal, un transport, le franchissement d'une barrière. Ce sont les lois de la cinétique et de la thermodynamique qui régulent les flux intracellulaires... Où se situe la différence entre un chimiste qui étudie un mécanisme réactionnel et un biochimiste qui décrypte un processus enzymatique ?

Le biochimiste Arthur Kornberg, prix Nobel de médecine, écrivait en 1987 : « *Much of life can be understood in rational terms if expressed in the language of chemistry. It is an interna-*

*tional language, a language for all time, a language that explains where we came from, what we are and where the physical world will allow us to go. Chemical language has great esthetic beauty and links the physical sciences to the biological sciences* »... [1].

Le rôle du chimiste va donc bien au-delà d'une intervention sur une pathologie grâce à une molécule dont les propriétés ont pu être découvertes par criblage. Tout en contribuant bien évidemment à accroître l'arsenal des molécules utiles, il se doit de participer à la compréhension intime des mécanismes du vivant.

## L'apport de la chimie : regard sur les dernières décennies

La place de la chimie dans la recherche biochimique et thérapeutique et les domaines associés a beaucoup varié au cours des dernières décennies. Comparée à la chimie, la biochimie est une science relativement jeune et les problèmes abordés d'une complexité telle que ce n'est qu'assez récemment qu'une description opérationnelle, à l'échelle atomique, de certains processus biologiques a pu être proposée.

Pendant longtemps, le développement de la chimie médicinale a donc reposé sur les modulations de structure de substances actives, découvertes par criblage de substances naturelles ou de molécules de synthèse. Les tests étaient généralement réalisés *in vivo* ou sur

organes isolés, sans cible moléculaire, conduisant à des relations structure-activité empiriques englobant un grand nombre de paramètres complexes. C'est l'intuition du chimiste médicamenteux qui guidait les programmes de synthèse.

Avec les progrès réalisés dans la compréhension des mécanismes biochimiques et dans la définition des cibles et grâce à l'apport de la biologie structurale, on est entré dans l'ère de la pharmacologie moléculaire. La cristallographie, la résonance magnétique nucléaire, la modélisation moléculaire, plus récemment la spectrométrie de masse permettent d'atteindre la structure tridimensionnelle des macromolécules et d'étudier leur dynamique et leurs interactions. La conception rationnelle de principes actifs, faisant appel à un raisonnement chimique sophistiqué, est devenue possible et a suscité beaucoup d'espoirs. Au lieu de fabriquer plus ou moins à l'aveugle des milliers de molécules, on allait pouvoir aller droit au but et faire l'économie d'un grand nombre de synthèses improductives.

Malgré quelques exemples spectaculaires de médicaments ou de produits phytosanitaires élaborés grâce à cette démarche rationnelle, largement utilisés par les enseignants pour motiver les futurs chercheurs, force est de constater que les résultats en terme de molécules utiles, ne sont pas directement corrélés aux investissements intellectuels consentis. Il est vrai que, par cette approche, « *on ne trouve que ce que l'on cherche* », car on raisonne par rap-

\* Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de chimie organique biologique, UMR CNRS 7613, Université P. et M. Curie, boîte courrier 182, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01.44.27.55.35. Fax : 01.44.27.71.50.  
E-mail : marquet@ccr.jussieu.fr

port au ligand naturel de la macromolécule cible, en termes de forme ou de réactivité. On ne conçoit pas, *a priori*, les structures extrêmement complexes des produits naturels et l'on n'aurait, par exemple, jamais imaginé le taxol. Et pourtant, les activités découvertes « par hasard » font souvent faire des sauts qualitatifs importants en termes d'innovation et également de compréhension mécanistique.

Il faut aussi se méfier des « dogmes mécanistiques ». C'est ce qu'illustre très bien, par exemple, le cas des hormones stéroïdes. Découvertes dans les années 30, elles ont fait l'objet d'un nombre incroyable de modifications chimiques et d'études biologiques plus ou moins empiriques, ce qui a abouti aux succès que l'on sait avec la mise sur le marché des corticoïdes, des différentes pilules etc. Ce n'est qu'ensuite que l'on a découvert leurs cibles moléculaires qui sont des récepteurs situés dans le noyau de la cellule, le complexe stéroïde-récepteur régulant la biosynthèse de certaines protéines. Les structures cristallines de cette famille de récepteurs viennent d'être établies et une nouvelle ère de « conception rationnelle » est en train de s'ouvrir. Mais, voici que l'on découvre que nombre de « réponses rapides » aux stéroïdes ne peuvent s'expliquer *via* leurs interactions avec les récepteurs nucléaires...

Le débat sur les mérites relatifs de l'approche rationnelle et du screening systématique a été relancé, avec acuité ces dernières années, avec l'avènement de la chimie combinatoire et des tests à haut débit s'appuyant sur la robotisation. Il s'agit d'accéder rapidement au plus grand nombre de molécules possible, souvent testées d'abord en mélanges. L'industrie pharmaceutique s'est engagée à fond dans cette voie.

Est-ce à dire qu'il n'y a plus de place pour la recherche mécanistique en dehors d'un légitime besoin de recherche fondamentale ? Il s'agit d'un faux débat et il n'est pas question, personne n'y songe sérieusement, de retourner au Moyen-Age de la chimie médicinale. Les deux approches doivent être utilisées en même temps de manière interactive, leur poids relatif dépendant du problème abordé et du degré de définition de la cible. C'est ce

que les quelques exemples développés ci-dessous vont tenter d'illustrer. Ils sont volontairement choisis dans des domaines différents (pharmacochimie, toxicologie, biotechnologie), afin de montrer l'universalité de la démarche, quel que soit le secteur concerné des sciences de la vie.

### La chimiothérapie du sida : un exemple de démarche de recherche

Même si nous attendons tous avec anxiété les progrès de la lutte contre le virus du sida (syndrome immuno déficitaire acquis), le VIH (virus de l'immunodéficience humaine), force est de constater que les résultats déjà obtenus, aboutissant à la trithérapie [2], l'ont été en un temps record au vu de l'échelle de temps généralement nécessaire à la découverte d'un médicament.

En effet, c'est en 1981-1982 que la maladie est officiellement connue et désignée sous le nom de sida et en 1983 que le virus responsable, le VIH, a été identifié. En 1985, tous ses gènes étaient séquencés. Dès 1985, la protéase a été repérée comme une bonne cible et en 1988 elle était disponible, soit par clonage, soit par synthèse chimique. Sa structure cristallographique a été résolue en 1989. Les premiers inhibiteurs efficaces ont été obtenus en 1990 et la mise sur le marché des anti-protéases actuellement utilisées date de 1995. L'AZT, quant à lui, a été autorisé dès 1987.

Comment est-on arrivé si vite ? Il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, l'agent infectieux est une entité relativement simple. Il appartient à la famille des rétrovirus dont le mécanisme de répllication est assez bien connu, au moins dans ses grandes lignes et des cibles biologiques ont pu être définies assez aisément. Il s'agit en l'occurrence :

- de la transcriptase inverse (TI), l'enzyme qui permet de transférer l'information génétique du virus, stockée sous forme d'acide ribonucléique, en acide désoxyribonucléique qui peut s'intégrer dans le génome de la cellule hôte ;
- de la protéase qui découpe un certain nombre de protéines virales synthétisées par la cellule hôte en fragments

fonctionnels nécessaires à la formation d'un nouveau virus.

La trithérapie associe deux molécules qui sont des inhibiteurs de la TI, dont l'AZT, et un inhibiteur de la protéase. Il est intéressant de se pencher sur la façon dont on est arrivé à ces outils thérapeutiques qui relèvent en fait de deux démarches différentes.

L'AZT est le produit d'une pharmacochimie classique. Il a été synthétisé pour la première fois en 1964, dans le cadre d'études de réactivité, puis testé sur divers systèmes parmi de nombreux autres analogues de nucléosides. En 1974, on a observé qu'il inhibait la répllication d'un rétrovirus. C'est donc tout à fait logiquement qu'il a été testé sur des cellules infectées par le VIH et trouvé efficace en 1985.

C'est un inhibiteur de la TI dont le mécanisme d'action est assez évident. Il suffit de regarder la formule pour voir qu'il s'agit d'un terminateur de chaîne. A partir de ce concept de base, d'autres analogues ont été préparés et certains sont également sur le marché (ddI, ddC...) (*figure 1*). La structure tridimensionnelle de la TI n'est parue qu'en 1992 [3]. On peut maintenant affiner la conception des inhibiteurs, mais l'essentiel a été trouvé avant et ceci illustre bien le potentiel de la pharmacochimie classique.

La mise au point des **antiprotéases** relève d'une tout autre démarche et repose sur une approche très rationnelle basée sur l'expérience acquise avec diverses familles de protéases [2a]. Ce sont des enzymes bien connues qui fonctionnent selon un mécanisme simple puisqu'il s'agit tout simplement de l'hydrolyse d'une liaison peptidique dont le mécanisme est représenté sur la *figure 2*. C'est certainement la famille d'enzymes sur laquelle on a recueilli le plus grand nombre de données structurales et mécanistiques. On classe les protéases en familles d'après leurs mécanismes d'action ; des réactifs et des inhibiteurs spécifiques de chacune d'elles ont été développés.

Il a donc été très facile de caractériser la protéase du VIH et de montrer qu'elle appartient au groupe des « protéases acides » ou « aspartyl protéases ». Grâce à toutes les études antérieures, on connaît bien le mécanisme des enzymes de cette famille et on

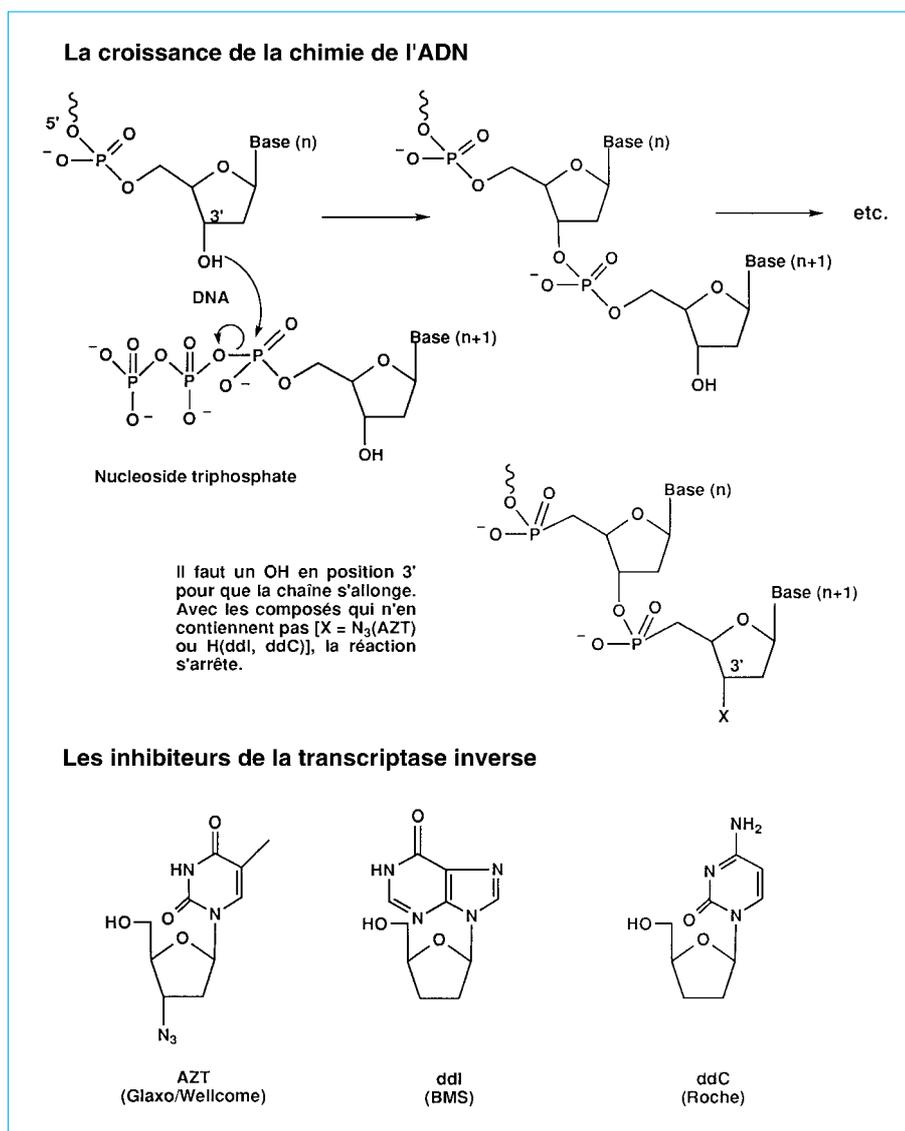


Figure 1 - Les terminateurs de chaîne.

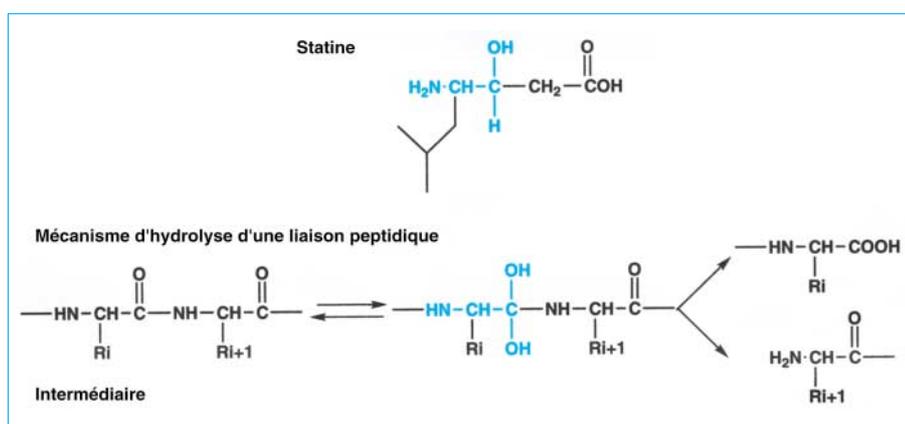


Figure 2 - La statine mime l'intermédiaire de l'hydrolyse d'une liaison peptidique.

savait d'emblée quel type d'inhibiteur viser. Les meilleurs ont été conçus par analogie avec un produit naturel, la pepstatine. Ce produit isolé à partir de cultures de micro-organismes s'est révélé être un inhibiteur de la rénine,

une autre aspartyl protéase impliquée dans la boucle de contrôle de la pression artérielle qui a, par conséquent, fait l'objet de nombreuses études.

En essayant de comprendre l'origine de ce pouvoir inhibiteur de la pepstatine

découvert par criblage, on s'aperçoit qu'elle contient un acide aminé « exotique » la statine et on a très vite supposé que sa structure mimait celle de l'intermédiaire réactionnel produit au cours de l'hydrolyse du substrat (figure 2). Des approches théoriques permettent en effet de prévoir qu'une structure proche de celle d'un intermédiaire réactionnel de haute énergie doit conduire à un inhibiteur possédant une très bonne affinité pour l'enzyme. L'analogie entre la statine et l'intermédiaire est imparfaite, cependant de nombreuses structures cristallines de complexes de protéases acides avec des inhibiteurs de ce type ont montré qu'ils étaient bien positionnés comme prévu, c'est-à-dire avec le groupe OH situé à l'endroit attendu pour l'un des OH de l'intermédiaire (figure 2). On trouve dans la littérature de nombreux exemples montrant la fécondité de cette combinaison de hasard et d'approche rationnelle.

Pour revenir à la protéase du VIH, il fallait ajuster la nature des groupes situés autour du motif central de manière à obtenir la meilleure affinité possible entre l'inhibiteur et l'enzyme. La structure tridimensionnelle de celle-ci étant disponible, il a été possible de concevoir « sur écran » des structures *a priori* affines... Il a ensuite fallu en synthétiser un certain nombre et les tester... Les structures des antiprotéases utilisées actuellement en trithérapie sont représentées sur la figure 3. On voit que toutes contiennent le motif central  $\beta$ -amino-alcool.

Chacun sait que la lutte n'est pas terminée. Le virus deviendra probablement résistant et il faut concevoir d'autres inhibiteurs, en faisant appel aux mêmes concepts, ou à d'autres... Bien évidemment, on s'attaque en même temps à d'autres cibles.

### Vers une toxicologie prédictive par la compréhension des mécanismes chimiques

La toxicité d'un composé, qu'il s'agisse des molécules issues de notre environnement, apportées par la nourriture ou des médicaments ou produits phytosanitaires potentiels, est souvent due à la métabolisation des dites molécules qui les transforme en espèces dont la réactivité chimique est accrue.

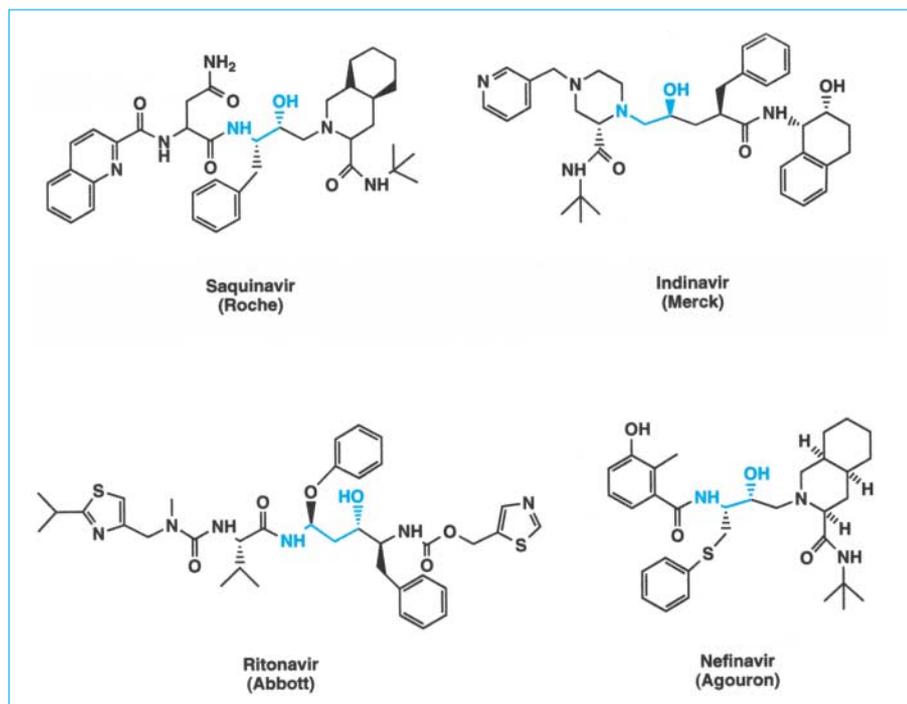


Figure 3 - Les antiprotéases.

Les tests de toxicité ont longtemps été faits *in vivo* sur animal, conduisant à une toxicologie principalement descriptive. Comme le souligne un récent rapport de l'Académie des sciences [4], les limitations prévisibles de l'expérimentation animale et la lourdeur des essais exigent, d'une part, **la mise au point de méthodes alternatives** utilisant par exemple des cultures de cellules humaines ou des protéines humaines recombinantes et, d'autre part, le développement **d'une toxicologie de plus en plus explicative et prédictive**. Il faut évaluer le risque à l'avance et ceci exige beaucoup de rationnel. On entre de plain-pied dans les études de mécanisme basées sur l'enzymologie. Là aussi, le (bio)chimiste a un grand rôle à jouer.

La connaissance de la réactivité intrinsèque des molécules, la prévision de leur comportement vis-à-vis des principaux enzymes de métabolisation sont indispensables et il faudrait arriver à établir des relations structure moléculaire/(hépto)toxicité.

La toxicité peut être directe, c'est-à-dire que le métabolite réactif peut se fixer de manière covalente à une protéine ou à un acide nucléique, entraînant leur inactivation et on peut généralement la détecter lors des essais sur l'animal. Elle peut être aussi d'ordre immuno-allergique et dépendante de l'individu : le médicament, ou plus

généralement un de ses métabolites, peut, de la même manière, se coupler à une protéine, la rendant antigénique et provoquant la sécrétion d'auto-anticorps. Dans cette dernière situation, le système immunitaire humain joue un rôle clé et on ne dispose pas de modèles animaux. La rationalisation du phénomène est alors absolument indispensable.

C'est ainsi qu'un anesthésique, l'halothane, a montré une toxicité hépatique importante, dont le mécanisme a été bien étudié (figure 4) [5]. L'halothane est d'abord hydroxylé par un cytochrome P450 en un produit instable qui se décompose en halogénure de trifluoroacétyle, responsable de la trifluoroacétylation d'une protéine. Cette protéine trifluoroacétylée devient antigénique et provoque des réactions auto-immunes chez le patient. Ceci étant

compris, il ne reste plus... qu'à concevoir des analogues de l'halothane qui conservent les propriétés anesthésiques et ne peuvent pas subir cette transformation ou qui sont métabolisés beaucoup plus lentement.

Un autre exemple intéressant concerne l'acide tiénilique (AT) (figure 5), un diurétique qui a dû être retiré du marché à cause de ses effets secondaires hépatotoxiques. Aucun effet n'avait été observé au cours des tests sur animaux lors des essais précliniques et de nombreuses observations indiquent qu'il s'agit d'une toxicité d'origine auto-immune<sup>1</sup>. Par contre son isomère (ATI) qui correspond à un simple déplacement du substituant du thiophène de la position 2 à la position 3 présente, quant à lui, une toxicité directe mise en évidence chez le rat.

Une interprétation convaincante à été proposée [6] pour rationaliser ces comportements. Les deux composés seraient activés par un cytochrome P450 en métabolites réactifs (les sulfoxydes de thiophène correspondants, électrophiles puissants) qui peuvent se lier de manière covalente à la protéine par attaque d'un nucléophile. Il se trouve que la position de la chaîne latérale influence la réactivité : le site d'attaque est le carbone 5 dans le cas de l'acide tiénilique et le carbone 2 dans le cas de son isomère. Le cytochrome P450 qui possède un site d'attaque proche du carbone 5 peut se lier au métabolite de AT et devenir immunogène. Par contre ATI activé ne peut réagir, pour des raisons géométriques, avec la protéine qui l'a produit. Il s'échappe et va se lier de manière non spécifique à d'autres protéines hépatiques provoquant la toxicité directe.

C'est en multipliant les études de ce type que l'on parviendra, au simple

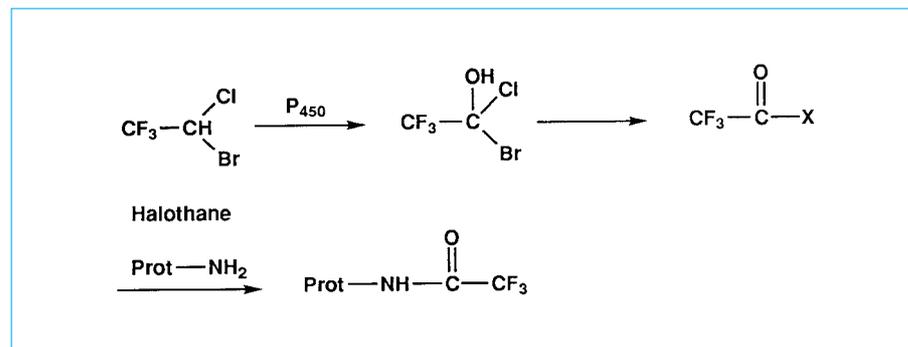


Figure 4 - Le mécanisme de la toxicité de l'halothane.

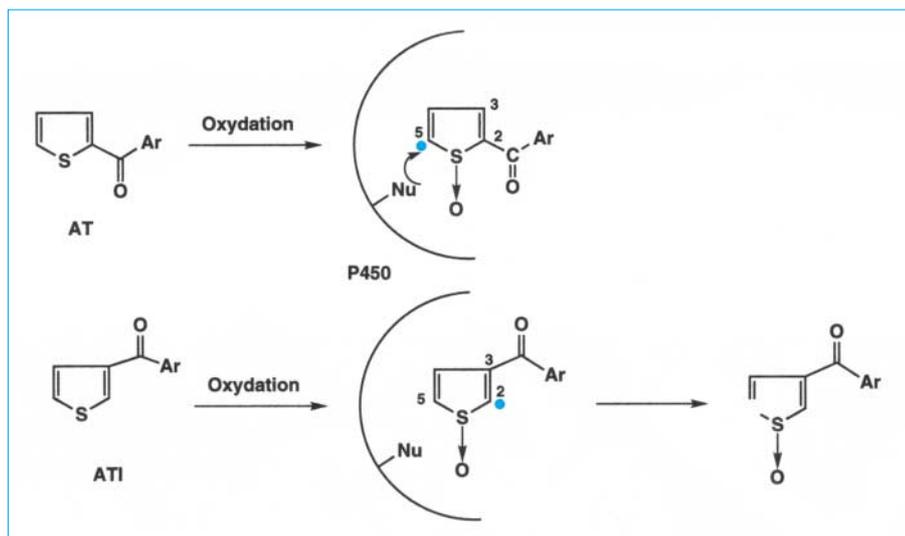


Figure 5 - Le métabolisme de l'acide thiénylique.

examen de la structure des molécules, à prévoir avec un certain degré de confiance la toxicité d'un principe actif et donc à évaluer le risque *a priori* et à faire entrer le raisonnement dès le stade de la recherche d'une nouvelle substance active.

### En biotechnologie aussi, il faut comprendre les mécanismes

La biotine, une vitamine principalement utilisée en alimentation animale et en cosmétologie, est actuellement fabriquée industriellement par synthèse chimique. Elle est produite naturellement par les micro-organismes et les plantes, mais en très faibles quantités et des efforts considérables ont été déployés dans l'industrie depuis une quinzaine d'années pour l'obtenir par fermentation à l'aide de bactéries recombinantes. Ceci supposait l'identification des gènes codant pour les enzymes impliquées et les recherches génétiques ont été conduites avec succès. Des souches bactériennes surexprimant largement les protéines visées ont été construites par différents groupes<sup>2</sup>. On a annoncé (*Le Monde* du 2/12/87) qu'un système de production microbiologique de biotine venait d'être mis au point. Et pourtant, on n'a jamais obtenu la production de biotine à un niveau intéressant, malgré les nombreuses tentatives de mise au point au niveau de la fermentation.

La difficulté vient, entre autre, de ce que deux étapes de cette voie de biosynthèse étaient encore incomprises (figure 6). L'origine métabolique du précurseur, le pimeloyl CoA, une molécule pourtant fort simple, n'était pas établie et ne l'est toujours pas...

La dernière étape (formation du cycle tétrahydrothiophène), quant à elle, représentait une véritable énigme mécanistique. Elle commence à être décryptée et s'avère d'une extraordinaire complexité [7]. Il a été montré que, outre la protéine spécifique qui avait été identifiée initialement, la biotine synthase, plusieurs autres protéines étaient impliquées, protéines normalement présentes chez tous les micro-organismes qui ne sont pas surexprimées dans les souches recombinantes utilisées. Mais, plus grave encore, il vient d'être montré que l'enzyme était substrat de la réaction en même temps que catalyseur. En effet, des recherches mécanistiques mettant en jeu l'arsenal chimique nécessaire à ce genre d'études (marquage isotopique, synthèse d'intermédiaires postulés, cinétique) ont montré que le centre [Fe-S] contenu dans la

biotine synthase était la source de soufre pour la biotine. Il doit donc à chaque tour se reconstituer pour que l'enzyme puisse fonctionner.

Ces résultats doivent à l'évidence être pris en compte si l'on veut aboutir à des souches plus performantes...

\*  
\* \*

Ces quelques exemples choisis arbitrairement parmi une multitude possible montrent, je l'espère clairement, d'une part, que le débat « approche rationnelle ou screening systématique » est un faux débat et, d'autre part, que le rôle du chimiste face aux problèmes posés par la biologie va bien au-delà de celui d'un pourvoyeur de molécules....

### Notes

<sup>1</sup> Production d'anticorps par une protéine du soi modifiée par la drogue.

<sup>2</sup> La méthode consiste à introduire dans une souche bactérienne de nombreuses copies des gènes qui codent pour les enzymes nécessaires à la biosynthèse. Ces protéines seront alors produites en quantités « anormalement » élevées. L'augmentation de la concentration de « catalyseur » doit augmenter la vitesse de réaction et la production du produit recherché.

### Références

- [1] Kornberg A., The two cultures : chemistry and biology, *Biochemistry*, **1987**, 26, p. 6888.
- [2] (a) De Clercq E., Toward improved anti-HIV chemotherapy : therapeutic strategies for intervention with HIV infections, *J. Med. Chem.*, **1995**, 38, p. 2491 ; (b) Bousseau A., Thérapeutique anti VIH : état de la question, *Cahier IMABIO*, MPCV/CNRS, **1997**, n° 18, p. 91.
- [3] Kohlstaedt L.A., Wang J., Friedman J.M., Rice P.A., Steitz T.A., Crystal structure at 3.5 Å resolution of HIV-1 reverse transcriptase complexed with an inhibitor, *Science*, **1992**, 256, p. 1783.
- [4] *État de la recherche toxicologique en France*. Rapport de l'Académie des Sciences, CADAS n° 9, **1998**.

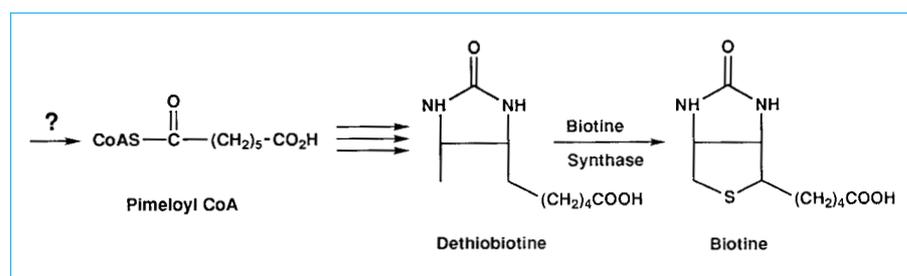


Figure 6 - Les étapes à problème de la biosynthèse de la biotine.

- [5] Uetrecht J.P., New concepts in immunology relevant to idiosyncratic drug reactions. The « Danger Hypothesis » and Innate Immune System, *Chem. Res. Toxicol.*, **1999**, *12*, p. 387.
- [6] Bonierbale E., Valadon Ph., Pons C., Desfosses B., Dansette P.M., Mansuy D., Opposite behaviours of reactive metabolites of tienilic acid and its isomer toward liver proteins : use of specific anti-tienilic acid-protein adduct antibodies and the possible relationship with different hepatotoxic effects of the two compounds, *Chem. Res. Toxicol.*, **1999**, *12*, p. 286.
- [7] (a) Tse Sum Bui B., Florentin D., Fournier F., Ploux O., Méjean A., Marquet A., A novel function for an iron-sulfur center : participation of its inorganic sulfide in the biosynthesis of biotin., *FEBS Lett.*, **1998**, *440*, p. 226 ; (b) Escalettes F., Florentin D., Tse Sum Bui B., Lesage D., Marquet A., Biotin synthase mechanism : evidence for hydrogen transfer from the substrate into deoxyadenosine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 3571.

# Chimie de l'héparine

La synthèse livre des outils pour élucider le mécanisme d'action et des principes actifs pour les médicaments de demain

**Maurice Petitou\*** responsable chimie, département cardiovasculaire/thrombose

**Summary :** *Heparin chemistry : Chemical synthesis provides tools to elucidate the mechanism of action, and active principles for drugs of the future*

*Heparin, a complex animal polysaccharide, is the active principle of a major anticoagulant drug used to prevent or cure thrombosis. Heparin has been used in man since 1937, but the critical role of antithrombin (a plasma protein) as heparin cofactor was only demonstrated in 1974. Following this discovery, heparin structural features involved in the activation of antithrombin have been identified. The corresponding oligosaccharide sequences have then been reproduced by total chemical synthesis, thus providing ideal tools to study the mechanism of antithrombin activation. Pharmacologists have established the antithrombotic properties of these synthetic oligosaccharides that today, constitute highly innovative drug candidates.*

**Mots clés :** *Héparine, oligosaccharides, polysaccharides, antithrombine, coagulation.*

**Key-words :** *Heparin, oligosaccharides, polysaccharides, antithrombin, coagulation.*

## L'héparine est un polysaccharide complexe

La structure de l'héparine a lentement émergé d'une foule de travaux aux résultats contradictoires

L'histoire de l'héparine commence de façon amusante en 1916 : alors qu'il cherche à extraire du foie des substances procoagulantes, Jay McLean,

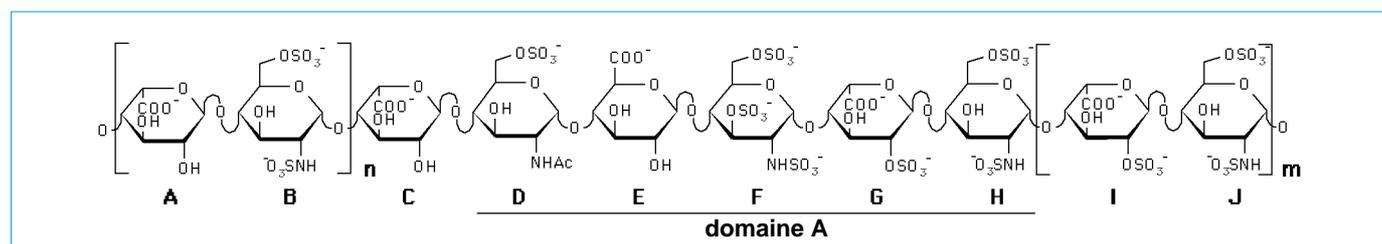
\* Sanofi-Synthelabo, Département Cardiovasculaire/thrombose, 195, route d'Espagne, 31036 Toulouse Cedex. Tél. : 05.61.16.23.90. Fax : 05.61.16.22.86. E-mail : maurice.petitou@sanofi-synthelabo.fr

étudiant dans le laboratoire du professeur Howell à la Johns Hopkins Medical School, isole ce que l'on considère maintenant comme l'anticoagulant de référence ! La détermination de la structure chimique a suivi à peu près le même chemin : considérée de prime abord comme un lipide, l'héparine a assez rapidement été classée dans la famille des polysaccharides dont elle représente en fait l'un des membres les plus complexes [1]. Il s'agit d'un enchaînement d'unités d'acides uroniques et de glucosamine, partiellement O- et N-sulfonates (figure 1), dont les subtiles particularités ont, pour certaines, été découvertes il y a un peu

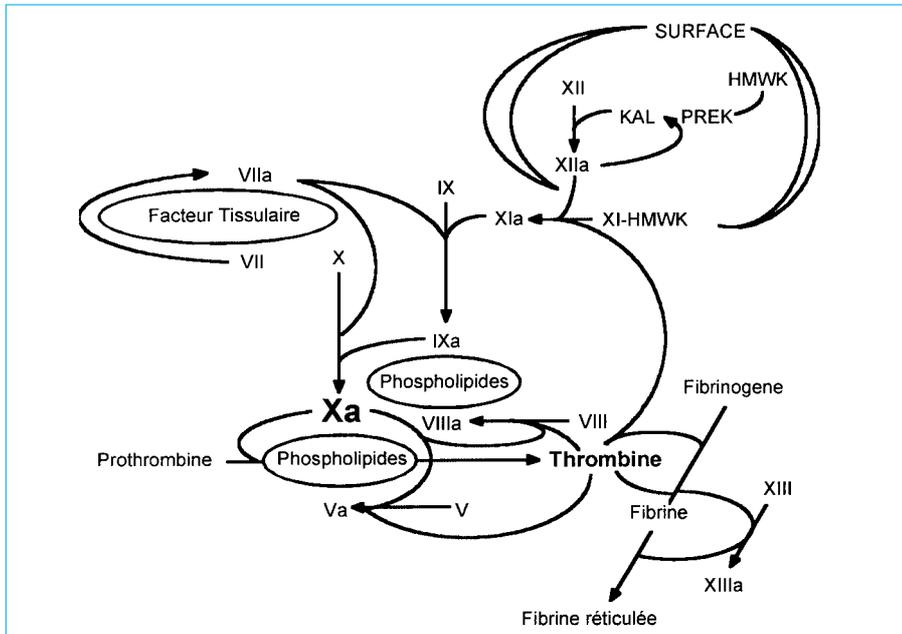
moins de 20 ans, et pour d'autres peut-être, ne le sont pas encore. Quant à la fonction biologique de l'héparine, elle demeure aujourd'hui encore très mystérieuse.

Une séquence d'héparine de structure particulière se lie à l'antithrombine et induit un changement conformationnel de ce régulateur essentiel de la coagulation

Afin de maintenir le sang dans l'état de fluidité nécessaire à la vie tout en étant capable d'éviter les hémorragies, l'organisme humain dispose d'un système enzymatique très sophistiqué : le



**Figure 1** - Une molécule d'héparine est la répétition d'un motif disaccharidique de base comprenant un acide uronique et une glucosamine. La nature de l'acide uronique (D-glucuronique, E, ou L-iduronique, A, C, G, I), la nature de l'unité de glucosamine (N-acétyl, D, N-sulfonato, B, F, H, J, amine libre), ainsi que la position des esters sulfoniques portés par ces monosaccharides, conduisent à envisager de nombreuses structures disaccharidiques de base. Le disaccharide  $\rightarrow 4$ -(acide 2-O-sulfonato-L-iduronique)-(1 $\rightarrow$ 4)-(6-O-sulfonato-2-N-sulfonato- $\alpha$ -D-glucosamine)-(1 $\rightarrow$ ) représente plus de 80 % de la structure (structure régulière). Cependant, des séquences particulières (structure irrégulière), telles que le trisaccharide DEF ci-dessus, jouent un rôle essentiel dans les processus biologiques. Ainsi, ce trisaccharide est-il l'élément clé du site de liaison pentasaccharidique DEFGH reconnu par l'antithrombine (domaine A). Dans certaines molécules d'héparine, la séquence DEFGH contient une unité D N-sulfonaté et non pas N-acétylée.



**Figure 2** - Le système de la coagulation est un ensemble de pro-enzymes (facteurs de coagulation) inactifs. Sous l'influence d'un facteur déclenchant, ces pro-enzymes sont activés en cascade. Par exemple, la libération de facteur tissulaire par des monocytes active le facteur VII en VIIa, lui-même active le X en Xa, qui active le II (prothrombine) en IIa (thrombine). La thrombine transforme le fibrinogène soluble en fibrine insoluble qui participe à la formation du caillot sanguin. La cascade de la coagulation est finement régulée, en particulier par l'antithrombine qui est capable d'inhiber la plupart des facteurs activés. Ce pouvoir inhibiteur est considérablement renforcé par l'héparine.

système de la coagulation (figure 2). La coagulation est activée en de nombreuses circonstances pathologiques (inflammations) ou accidentelles (hémorragies, chirurgie), puis elle est inhibée lorsque son action doit cesser. Une protéine de la famille des inhibiteurs de protéinases à serine : l'antithrombine (également appelée antithrombine III), joue alors un rôle essentiel.

L'activité antithrombotique de l'héparine résulte de sa capacité à activer l'antithrombine et de retarder ainsi la coagulation. On sait depuis la fin des années 70 que l'héparine induit un changement de conformation de la protéine, ce qui renforce considérablement la vitesse à laquelle elle inhibe la thrombine (x 4 200) et le facteur Xa (x 560) [2]. La dissection de la molécule polysaccharidique a conduit à l'identification d'une séquence pentasaccharidique particulière (DEFGH, figure 1), responsable de la liaison à l'antithrombine [3]. Cette séquence, déduite d'études structurales, ne peut pas être obtenue à partir de l'héparine. Heureusement, la synthèse chimique [4-5] des deux variants (*N*-sulfonaté et *N*-acétylé sur l'unité D) observés dans le produit naturel a permis de confirmer que ce pentasaccharide représente bien

le site de liaison à l'antithrombine [6]. Le pentasaccharide DEFGH (figure 3) possède la même affinité (Kd 50 nM) vis-à-vis de l'antithrombine que l'héparine elle-même. Plus récemment, nous avons montré, également à l'aide de composés de synthèse, que le trisaccharide DEF est l'élément clé de la reconnaissance entre les deux molécules [7].

### Rôle important de la synthèse chimique de l'héparine

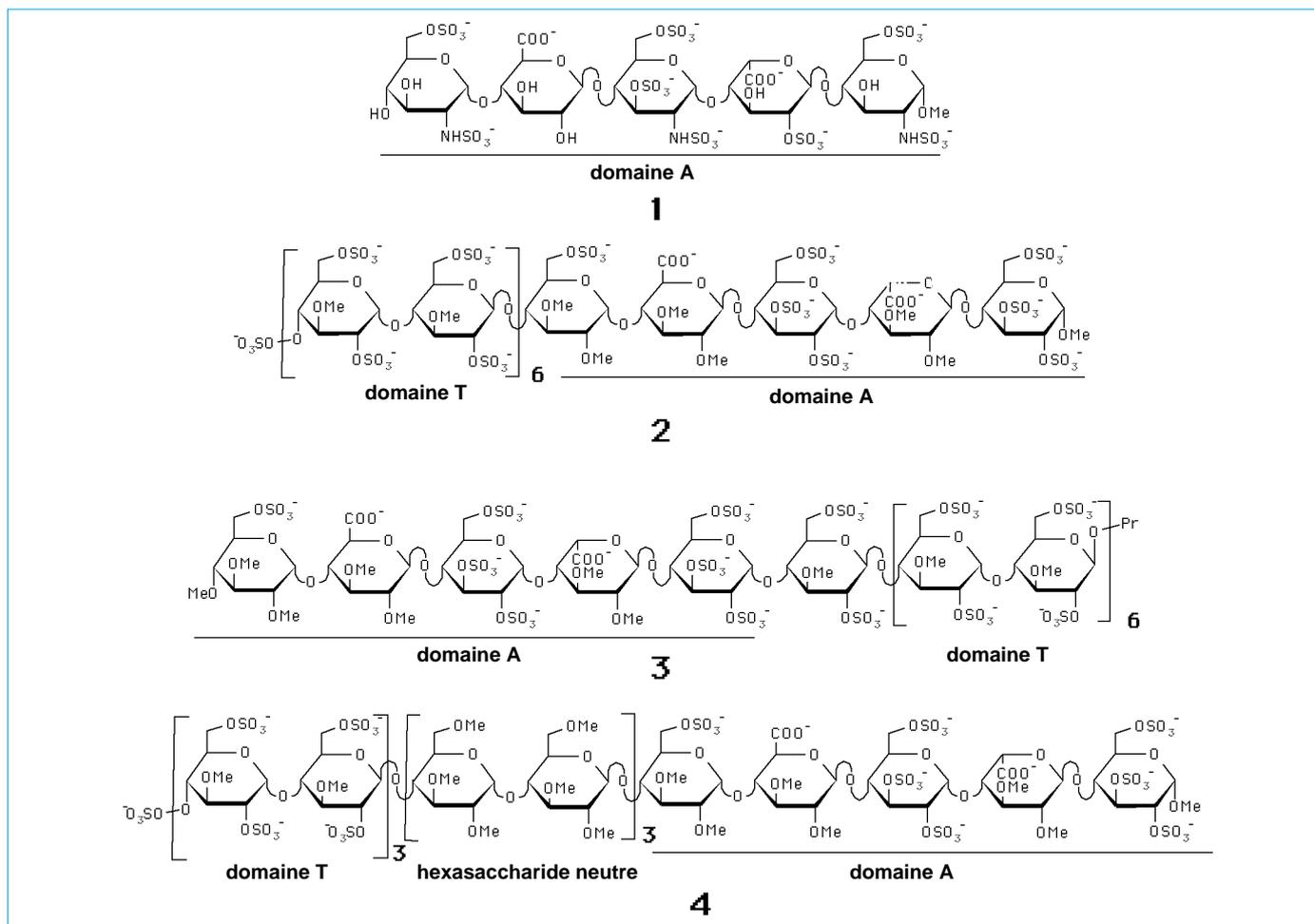
#### La synthèse chimique permet de préciser la structure de la séquence active

La synthèse chimique a donc permis de démontrer clairement que le pentasaccharide DEFGH qui ne représente que 4-5 % en masse de la molécule d'héparine, constitue le site de liaison à l'antithrombine. Elle a également permis de préciser le rôle de tous les éléments structuraux de la séquence DEFGH à l'égard de l'interaction avec l'antithrombine [8]. L'unité de glucosamine F est particulièrement intéressante à cet égard, car elle possède la caracté-

ristique d'être *O*-sulfonaté en position 3, ce qui est le cas pour seulement 1 unité de glucosamine sur environ 75 dans l'héparine. Afin d'étudier le rôle de ce sulfonate particulier, nous avons synthétisé la molécule DEFGH qui en est dépourvue et constaté qu'elle ne possède plus d'affinité pour l'antithrombine. A la suite de cette démonstration, en revenant à des préparations standard d'héparine, dont on sait que seulement un tiers des chaînes sont douées de cette affinité, on a pu corrélérer la présence de ce sulfonate particulier à l'affinité pour la protéine. Ainsi, alors qu'une molécule d'héparine de masse moléculaire 15 000 comporte environ 60 groupes *O*-sulfonates, l'aptitude à activer l'antithrombine réside dans la présence d'un seul groupe additionnel en position 3 d'une unité de glucosamine. Cette constatation a bouleversé la conception de l'activité anticoagulante de l'héparine, et plus généralement des interactions des glycosaminoglycanes avec les protéines : ces interactions sont certes sous l'influence des charges, mais il semble que la répartition de ces dernières dans l'espace, plutôt que leur densité, soit le facteur critique déterminant l'interaction et en particulier sa spécificité. Il est intéressant de rapprocher cette observation des nombreuses publications scientifiques qui font apparaître aujourd'hui que les glycosaminoglycanes (héparane sulfate, chondroïtine sulfate, dermatane sulfate, etc.) pourraient jouer un rôle majeur en biologie [9].

#### La synthèse chimique permet d'obtenir des agents pharmacologiques plus sélectifs

L'antithrombine activée par l'héparine est capable d'inhiber plusieurs facteurs de la coagulation selon deux mécanismes légèrement différents. Ainsi, l'inhibition du facteur Xa est observée pour tous les fragments d'héparine capables de se lier à la protéine, alors que l'inhibition des autres facteurs n'est observée que pour les molécules qui, de plus, possèdent une taille supérieure à 15 unités saccharidiques (cette taille limite a pu être déterminée avec précision par la synthèse de molécules de tailles bien définies) [10]. Les préparations d'héparine



**Figure 3** - Quelques mimés d'héparine obtenus par synthèse. Le pentasaccharide **1** représente le site de liaison à l'antithrombine (domaine A), c'est un inhibiteur sélectif du facteur Xa. L'heptadecasaccharide **2** contient en plus un domaine de liaison à la thrombine (domaine T). Comme l'héparine, il inhibe le facteur Xa et la thrombine. L'octadecasaccharide **3** contient un domaine de liaison à l'antithrombine et à la thrombine. Cependant, la disposition relative de ces deux sites (inversée par rapport à **2**) ne permet pas l'inhibition de la thrombine, et **3** inhibe seulement le facteur Xa. L'octadecasaccharide **4** possède des propriétés anticoagulantes supérieures à celles de l'héparine mais, contrairement à celles-ci, il n'est pas neutralisé par le PF4.

actuellement utilisées en clinique (héparine standard, héparine de faible masse moléculaire) sont des mélanges, en proportions diverses, de ces chaînes, et il est pratiquement impossible d'obtenir à partir du polysaccharide naturel des fragments de taille parfaitement homogène.

La synthèse, par contre, permet de préparer à volonté des produits homogènes possédant des propriétés pharmacologiques différentes (*figure 3*), parfaitement définies et reproductibles. Ainsi, les pentasaccharides DEFGH sont des inhibiteurs sélectifs du facteur Xa. Leur obtention a permis de démontrer que l'inhibition sélective de ce facteur de coagulation est suffisante pour observer un effet antithrombotique. Des essais cliniques (phase III) sont en cours pour confirmer ces observations chez l'homme. Il a été montré plus récemment que l'on pouvait obtenir par syn-

thèse totale des composés de taille suffisante pour inhiber à la fois le facteur Xa et la thrombine [11-12]. Ces derniers possèdent un effet antithrombotique puissant qui a été démontré chez l'animal. A la différence de l'héparine, et comme les pentasaccharides ci-dessus, ils n'interagissent pas avec le PF4, une protéine des plaquettes impliquée dans certains effets secondaires indésirables de l'héparine actuellement utilisée en clinique [13].

La synthèse chimique permet en outre de modifier la structure des produits de façon à modifier leur demi-vie. Ceci est un avantage non négligeable, particulièrement lorsque l'on s'adresse à des préparations pharmaceutiques injectables. Ainsi, la synthèse chimique donne accès à de nouveaux principes actifs de médicaments qui se démarquent de l'héparine, même s'ils partagent avec elle la propriété d'activer l'antithrombine.

### La synthèse chimique permet de découvrir le rôle de la conformation de l'acide L-iduronique

La synthèse chimique de la séquence DEFGH, la première synthèse d'un composé comportant un motif acide L-iduronique, est indirectement responsable de la découverte des particularités conformationnelles de ce monosaccharide qui, elles-mêmes, expliqueraient les propriétés biologiques remarquables des trois polysaccharides (héparine, héparane sulfate, dermatane sulfate) qui le contiennent [14]. Ainsi, pour la première fois, une analyse RMN détaillée d'un fragment homogène d'héparine était possible. Cette analyse suggéra la présence d'un conformère inhabituel  ${}^2S_0$  (bateau twisté) en plus des deux conformères chaises  ${}^1C_4$  et  ${}^4C_1$  déjà décrits [15]. Des études de modélisation

moléculaire et des expériences de RMN ont permis de corréler la présence de ce conformère à la capacité d'activer l'antithrombine. L'ensemble de ces travaux indique que la conformation  ${}^2S_0$  joue un rôle important dans cette activation, soit dans la phase initiale de reconnaissance par la protéine, soit au cours du processus de réarrangement conformationnel qui conduit à la forme activée, soit enfin pour stabiliser cette forme activée. Grâce à la synthèse chimique, nous devrions bientôt apporter une réponse précise à ces interrogations.

## Synthèse chimique et synthèse enzymatique

Au cours de ce bref résumé, nous avons vu que la synthèse chimique joue un rôle important dans l'histoire contemporaine de l'héparine. S'agissant de synthèse d'un produit naturel, la question de l'utilisation des techniques du génie biologique vient immédiatement à l'esprit. On peut effectivement envisager d'utiliser la synthèse enzymatique (éventuellement combinée à la synthèse chimique) pour produire des composés apparentés à l'héparine ou aux héparines de faible masse moléculaire.

Cependant, la complexité structurale des molécules cibles, ainsi que le nombre d'enzymes mises en jeu dans la biosynthèse des glycosaminoglycanes, laissent perplexes quant à la possibilité d'obtenir ainsi, dans un futur proche, les espèces bien définies permettant en particulier de satisfaire les contraintes de l'industrie pharmaceutique d'aujourd'hui.

## Remerciements

Les travaux décrits dans cet article ont, pour une part, été effectués dans le cadre d'une collaboration entre Sanofi-Synthélabo (Paris, France) et Organon (Oss, Pays-Bas)

## Références

- [1] Casu B., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1985**, *43*, p. 51-134.
- [2] Olson S.T., Björk I., *Semin. Thromb. Haemost.*, **1994**, *20*, p. 373-409.
- [3] Casu B., Oreste P., Torri G., Zoppetti G., Choay J., Lormeau J.-C., Petitou M., Sinaÿ P., *Biochem. J.*, **1981**, *197*, p. 599-609.
- [4] Sinaÿ P., Jacquinet J.-C., Petitou M., Duchaussoy P., Lederman I., Choay J., Torri G., *Carbohydr. Res.*, **1984**, *132*, C5-C9.
- [5] Duchaussoy P., Lei P.S., Petitou M., Sinaÿ P., Lormeau J.-C., Choay J., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1991**, *1*, p. 99-102.
- [6] Choay J., Petitou M., Lormeau J.-C., Sinaÿ P., Casu B., Gatti G., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1983**, *116*, p. 492-499.
- [7] Petitou M., Barzu T., Héroult J.-P., Herbert J.-M., *Glycobiology*, **1997**, *7*, p. 323-327.
- [8] Van Boeckel C.A.A., Petitou M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 1671-1818.
- [9] Praillet C., Grimaud J.A., Lortat-Jacob H., *Medecine/Science*, **1998**, *14*, p. 412-420 ; Praillet C., Lortat-Jacob H., Grimaud J.A., *ibid*, **1998**, *14*, p. 421-428.
- [10] Petitou M., Duchaussoy P., Driguez P.-A., Jaurand G., Héroult J.-P., Lormeau J.-C., van Boeckel C.A.A., Herbert J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 3009-3014.
- [11] Petitou M., Héroult J.-P., Bernat A., Driguez P.-A., Duchaussoy P., Lormeau J.-C., Herbert J.-M., *Nature*, **1999**, *398*, p. 417-422.
- [12] Grootenhuis P.D.J., Westerduin P., Meuleman D., Petitou M., van Boeckel C.A.A., *Nature Struct. Biol.*, **1995**, *2*, p. 736-739.
- [13] Warkentin T.E., Chong B.H., Greinacher A., *Thromb. Haemost.*, **1998**, *79*, p. 1-7.
- [14] Casu B., Petitou M., Provasoli A., Sinaÿ P., *Trends Biochem. Sci.*, **1988**, *13*, p. 221-225.
- [15] Torri G., Casu B., Gatti G., Petitou M., Choay J., Jacquinet J.-C., Sinaÿ P., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1985**, *128*, p. 134-140.



- ❑ Chimie et qualité des aliments, par D. Lorient
- ❑ Polyphénols du vin : la chimie de la vie, par V. Arnaudinaud, T. Mas, B. Nay, S. Vergé, S. Soulet, C. Castagnino, J.-C. Delaunay, C. Chèze, J. Vercauteren
- ❑ Les pesticides : poisons ou bénédiction, par J. Fournier
- ❑ Contribution de l'analyse à l'authentification des produits naturels, par M.-F. Grenier-Loustalot, H. Casabianca

# Chimie et qualité des aliments

**Denis Lorient\*** professeur émérite à l'ENSBANA

## Summary : *Chemistry and food quality*

*Progress in chemistry have accompanied these of food science and therefore permitted a better control of the food quality. The best accurate analytical techniques are needed by the characterisation of organic and inorganic constituents from natural origin (carbohydrate, lipids, proteins, vitamins, salts) or contaminants (heavy metals, pesticides...). By using these analytical data, it is possible to control the nutritional quality (presence of essential nutriments such as aminoacids or unsaturated fatty acids), the sensory properties (molecules bringing texture, taste and flavour) or the level of food safety (presence of toxic molecules).*

*Progress in knowledge of the mechanisms of reactions in organic chemistry have brought an explanation of the phenomenons involved in the degradation of food constituents during storage or technological treatments. Now, it is easy to better control the reactions of hydrolysis of food carbohydrates, lipids and proteins during controlled processes (processing of glucose sirup) or during different steps of meat maturing or cheese ripening. Oxidative reactions of unsaturated lipids and polyphenols, involved respectively in off-flavours of rancidity and in enzymatic browning can be limited by controlling the reaction parameters. Finally, Maillard reactions between carbohydrates and proteins during heat-treatments of foods are at the origin of the development of the colour and the taste of cooked foods ; this reaction can be considered as universal because it is also at the origin of numerous molecules such as toxic molecules (melanoidins), pharmaceutical molecules... and more generally is involved in the ageing process of our tissues.*

*In conclusion, no food quality without chemistry !*

**Mots clefs :** *Aliment, glucide, lipide, protéine, qualités sensorielles, qualités nutritionnelles, sécurité alimentaire, hydrolyse, oxydation, réaction de Maillard.*

**Key-words :** *Food, carbohydrate, lipid, protein, sensory quality, nutritional quality, food safety, oxidation, Maillard reaction.*

Les progrès de la chimie ont accompagné ceux de la science des aliments puisque tous les grands chimistes se sont intéressés soit à la composition des aliments ou à la structure de leurs constituants (Thénard, Liebig, Braconnot, Chevreul), soit aux mécanismes chimiques responsables de leur dégradation au cours de la conservation ou des traitements culinaires et industriels (Payen, Pasteur, Maillard, etc.). Les progrès dans les techniques d'analyse (spécificité, sensibilité) ont, d'autre part, permis de mieux caractériser les éléments mineurs qu'ils soient des constituants naturels (vitamines, oligo-éléments) ou contaminants (métaux lourds, pesticides, engrais...).

## Chimie et composition des aliments

Les matières premières agricoles, d'origine animale ou végétale, sont constituées de molécules organiques de structures très différentes :

- **Protéines** : macromolécules complexes, constituées par l'assemblage d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques, et participant à la structure cellulaire et aux activités enzymatiques.

- **Glucides** : sucres simples (glucose, saccharose...), polysaccharides constitués de complexes macromoléculaires (amidon, polysaccharides des parois cellulaires tels que cellulose, peptidoglycanes...).

- **Lipides** : esters d'acides gras et de glycérol (glycérides) et de stérol (stérides) principalement.

A ces constituants « majeurs », s'ajoutent des molécules organiques et

minérales, « mineures » sur le plan quantitatif, mais qui jouent souvent un rôle nutritionnel important (vitamines, oligo-éléments minéraux).

Toutes ces molécules « alimentaires » confèrent à l'aliment ses quatre principales qualités (4 S) : santé, saveur, sécurité, service :

- **Qualité « santé » ou nutritionnelle** : apport de molécules « indispensables » à l'organisme que ce dernier ne peut synthétiser (acides aminés et acides gras indispensables, vitamines, oligo-éléments).

- **Qualité sensorielle ou organoleptique** : certains constituants contribuent aux propriétés de texture (cas des macromolécules protéiques et polysaccharidiques ou des lipides dans la texture des fromages et des produits de charcuterie), de **sapidité** (sels minéraux, peptides, acides aminés, sucres tels que le saccharose), d'**arôme** (molécules volatiles odorantes des fruits...) de **couleur** ou d'aspect.

\* ENSBANA (École Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation), 1, esplanade Erasme, 21000 Dijon. Tél./Fax : 03.80.55.23.23.  
E-mail : denis.lorient@wanadoo.fr

- *Qualité de sécurité* : la plupart des constituants sont nécessaires à l'organisme ; au contraire, certains, naturellement présents (toxines de champignons ou de moisissures) ou provenant de contaminations (métaux lourds, pesticides), sont toxiques.

- *Qualité de service* : selon l'état des molécules issues des matières premières (pureté plus ou moins importante, état liquide ou pulvérulent, mise en forme par texturation...), la valeur économique et de service (par exemple la praticité) varie et peut être évaluée par la teneur en certains constituants les plus nobles (protéines, matières grasses, vitamines).

Les relations entre ces éléments de composition et les propriétés conférées par ceux-ci à l'aliment de façon globale ne peuvent être établies que grâce à des tables de composition très précises (CIQUAL par exemple).

Grâce aux moyens analytiques physiques et chimiques puissants (spectrométrie infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, électrophorèse, chromatographie HPLC...), il est devenu possible de suivre l'évolution de la composition des aliments transformés au cours des traitements et de la maîtriser en fonction des propriétés désirées. C'est principalement le cas pour les teneurs relatives en protéines et en lipides qui influencent simultanément la texture de nombreux aliments (fromages, charcuteries, pâtisseries) mais avec des incidences économiques différentes (valeur des lipides du lait plus élevée que celle des lipides de la viande alors que c'est l'inverse pour les protéines).

La composition précise des aliments est devenue aux yeux du consommateur, par l'intermédiaire de l'étiquetage des produits, le seul critère objectif lui permettant d'apprécier la qualité nutritionnelle du produit qu'il achète.

Enfin, l'analyse d'éléments traces est devenue l'outil primordial des industriels comme des organismes qui assurent une vigilance vis-à-vis de la **sécurité alimentaire**. La prévention des risques d'intoxication ne peut être assurée que par des infrastructures analytiques puissantes qui permettent de détecter précocement toute contamination accidentelle, comme ce fut le cas récemment pour la dioxine dans les

viandes, les métaux lourds dans les produits de la mer, les nitrates dans les légumes ou les pesticides dans les produits laitiers.

### Modifications chimiques des constituants alimentaires et qualité

Connaître la composition des matières premières et des produits transformés ne suffit pas pour prédire leur qualité au moment de leur consommation. En effet, les constituants alimentaires subissent des modifications au cours des différents traitements technologiques tels que :

- *les traitements physiques* : mécaniques (homogénéisation, émulsification, broyage), thermiques (cuisson, pasteurisation, stérilisation), ionisants...

- *les traitements chimiques* : hydrogénation catalytique et interestérification des huiles, hydrolyse acide de l'amidon,

- *les traitements enzymatiques* : coagulation du lait par la présure (chymosine), hydrolyse de l'amidon,

- *les traitements biologiques* : fermentations alcoolique et lactique, affinage des fromages, maturation des viandes.

Ces traitements peuvent aussi générer des constituants provenant de réactions d'hydrolyse, d'oxydation ou de décomposition, doués de propriétés organoleptiques favorables ou défavorables, et parfois de toxicité (produits d'oxydation ou de cyclisation des lipides par exemple).

Maîtriser ces modifications nécessite une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels impliqués dans les trois grands types de réactions chimiques rencontrées dans les aliments transformés : l'hydrolyse des glucides, des lipides ou des protéines, l'**oxydation** des lipides ou des polyphénols, les réactions de **condensation/polymérisation** entre glucides et protéines principalement (réactions de Maillard).

### Réactions d'hydrolyse

Ces réactions de rupture de liaisons réduisent la taille des molécules et sont catalysées soit par des protons en milieu acide ou par des ions hydroxyle en milieu alcalin ou encore par des hydrolases (enzymes présentes dans les appareils digestifs ou dans les cellules de tous les organismes vivants) en milieu neutre.

Trois types de substrats sont particulièrement concernés (figure 1).

### Les glucides

La liaison osidique reliant les unités constitutives des disaccharides peut être rompue en milieu acide ou par des hydrolases naturellement présentes ou utilisées comme catalyseurs.

L'hydrolyse du **lactose** du lait en glucose et galactose par une bêta-galactosidase, qui se produit normalement au niveau de l'intestin, peut être appliquée au niveau industriel pour produire un sucre plus soluble ayant un meilleur pouvoir sucrant et dont l'acceptabilité par les personnes intolérantes est améliorée. Sa réalisation est toutefois diffi-

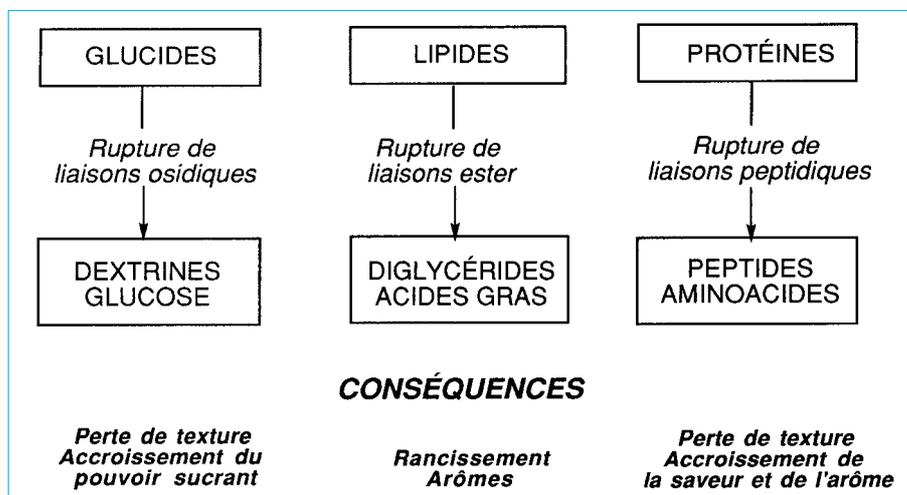


Figure 1 - Réactions d'hydrolyse.

cile car la liaison est très énergétique et le rendement de réaction assez faible.

L'**hydrolyse de l'amidon** de maïs ou de pomme de terre est très répandue.

Un chauffage à 90 °C en milieu hydraté permet déjà de structurer le grain d'amidon par rupture de liaisons hydrogène et de le « gélatiser », ce qui favorise l'hydrolyse de la liaison osidique aussi bien en milieu acide qu'en présence d'amylase. L'hydrolyse acide totale libère du glucose, ce qui provoque une baisse de viscosité, l'apparition de goût sucré et l'accroissement du pouvoir réducteur et de la digestibilité du milieu ; les produits non hydrolysés (dextrines limites) correspondent à de l'isomaltose qui représente les ramifications des chaînes d'amylopectine. Les sirops de glucose ainsi obtenus sont aussi réalisables par des amylases : ils se substituent déjà aux sirops de saccharose.

Déjà présentes dans de nombreux aliments, les amylases interviennent en technologie des céréales : en panification, elles produisent le **glucose** nécessaire à la fermentation panair et à la réaction de brunissement au cours de la cuisson (réaction de Maillard), et les **dextrines** responsables du caractère moelleux de la mie. En brasserie, les amylases apparaissent après germination des grains d'orge et jouent un grand rôle dans la production des sucres fermentescibles.

L'**hydrolyse acide de la cellulose**, autre polymère du glucose, nécessite un milieu acide très concentré en raison de la grande énergie des liaisons osidiques bêta 1-4 reliant les unités glucose. L'hydrolyse enzymatique par les cellulases reste trop peu rentable pour être exploitée industriellement alors que cela pourrait être une source inépuisable de glucose fermentescible en éthanol (biocarburant).

### Les lipides

L'**hydrolyse enzymatique de la liaison ester** des lipides par les lipases digestives, ou naturellement présentes dans la plupart des aliments, libère des acides gras, des diglycérides et plus rarement des monoglycérides et du glycérol ; elle peut être **bénéfique** si les acides gras volatils libérés contribuent au profil aromatique du produit (fro-

mages à pâte molle et à croûte fleurie, fromages bleus), ou le plus souvent **indésirable**, si ces acides gras confèrent un goût de rance (cas du lait frais ou de la crème fraîche ayant subi une agitation violente).

En panification, la lipolyse modifie la texture de la pâte (gonflement) alors qu'en malterie, elle participe à l'élaboration du goût de la bière et de sa stabilité.

En technologie des huiles, les acides gras libérés par lipolyse doivent être éliminés sous forme de savons par neutralisation à la soude.

La rupture de la liaison ester des triglycérides en milieu alcalin est aussi un moyen de changer la position des acides gras sur le glycérol (intraestérification) afin de modifier la température de fusion et la texture.

Les lipases peuvent agir dans le sens de la synthèse de liaison ester en milieu anhydre pour produire de nouvelles graisses contenant des acides gras indispensables polyinsaturés ou possédant des propriétés de texture bien définies.

### Les protéines

La modification de la structure spatiale des protéines, appelée **dénaturation**, se produit sous l'effet de traitements physiques (surtout thermiques), chimiques (acidification, agents dissociants de liaisons hydrogène tels que l'urée) ou par changement de milieu (présence de sels, d'eau...). Il en résulte une baisse de solubilité (voir une précipitation ou une gélification si la concentration est élevée), une modification des propriétés moussantes et émulsifiantes et une perte des activités biologiques (inactivation des enzymes telles que la phosphatase du lait par la pasteurisation). Souvent, cette dénaturation facilite la digestion des protéines (cas de la cuisson des viandes).

La **dégradation par rupture des liaisons peptidiques** des protéines (protéolyse) en milieu acide, ou par les protéases digestives ou présentes naturellement dans les aliments, libère des peptides ou des acides aminés. Elle provoque :

- la perte de structure des protéines d'où une diminution de viscosité des solutions, une modification de texture

(cas de l'affinage des fromages, de la pâte boulangère) ou de l'aspect (brillance de la bière) ;

- l'apparition du goût typique d'acides aminés et de peptides : sauces provenant de l'autolyse des viandes, des poissons (nuoc mam), des graines de soja, des levures... ;

- une amélioration de la digestibilité (confection d'hydrolysats pour l'alimentation par sondes) sauf en cas de dégradation poussée des acides aminés par décarboxylation en amines toxiques telles que l'histamine des viandes trop mûries ou la tyramine des fromages trop affinés.

### Réactions d'oxydation

Elles se produisent surtout au niveau des doubles liaisons d'acides gras insaturés des lipides ou des groupes phénoliques des polyphénols végétaux (figure 2).

L'**oxydation des lipides insaturés** est souvent spontanée (autooxydation) et est favorisée par la présence d'oxygène, par la lumière et des catalyseurs (métaux tels que le fer et le cuivre, lipoxygénases). Elle aboutit à des composés très instables, les hydroperoxydes, qui se décomposent eux-mêmes en composés volatils à courte chaîne carbonée (hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides). Il en résulte :

- l'apparition de défauts de goût ou d'arôme (rancidité oxydative),

- la perte d'acides gras polyinsaturés indispensables nutritionnellement (cas des huiles de friture),

- l'apparition, dans le cas de hautes températures, de composés aromatiques cycliques très toxiques (benzopyrène par exemple).

L'**oxydation des polyphénols**, encore appelée « brunissement enzymatique », se produit spontanément au contact de l'air et en présence de polyphénoloxydases chez de nombreux végétaux (pommes de terre, banane...) et aboutit, par l'intermédiaire d'une suite de réactions complexes d'oxydation, de cyclisation et de polymérisation, à des composés bruns insolubles, les **mélanines** (dans la casse oxydative des vins par exemple).

Cette réaction indésirable peut être limitée par inactivation des oxydases (chauffage des moûts), par l'emploi

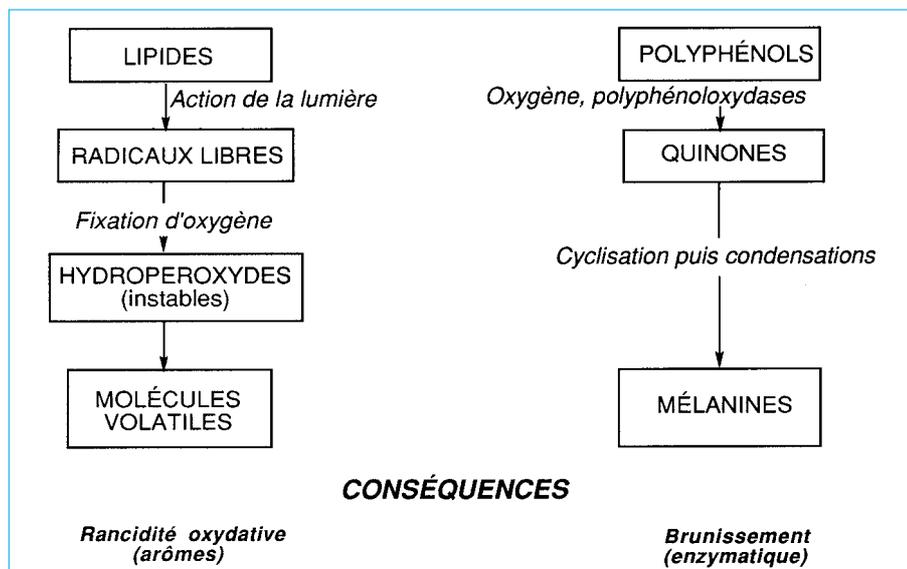


Figure 2 - Réactions d'oxydation.

d'emballages en atmosphère inerte, d'antioxydants tels que l'acide ascorbique ou les sulfites, ou par l'utilisation d'adsorbants des oxydases (bentonite, gélatine).

Réactions de condensation-polymérisation

Parmi les nombreuses réactions possibles (glucide-glucide, protéine-protéine, protéine-polyphénol...), citons surtout la réaction entre protéines et glucides simples (glucose, fructose...), appelée « brunissement non enzymatique » ou réaction de Maillard (voir figure 3 et encadré). Elle se produit surtout lors de traitements thermiques (cuisson) en milieu moyennement hydraté et est responsable des propriétés organoleptiques particulières (couleur dorée ou brune, arôme, saveur) des produits cuits (pain, viande, confiserie, chocolat).

Le premier stade de la réaction est simple et consiste en une attaque nucléophile du groupe carbonyle du sucre par les groupes aminés des protéines (résidus de lysine) avec élimination de molécules d'eau. La « base de Schiff » obtenue est très instable et subit une série de réarrangements, d'isomérisations, de déshydratations, de coupures puis de polymérisations, suite de réactions qu'on rencontre aussi dans la caramélisation des sucres. Il en résulte, selon les stades :

- la libération de composés volatils odorants tels que aldéhydes, alcools,

molécules cycliques (hydroxy méthyl furfural, arôme caractéristique du pain cuit),

- l'apparition de composés bruns insolubles, les mélanoidines.

La réaction est favorisée en milieu neutre et alcalin, par une humidité relative de 60 à 70 % et une température élevée.

Les incidences sont multiples sur le plan nutritionnel :

- blocage des résidus lysyle par la réaction avec une baisse de digestibilité des protéines (surtout par la trypsine pancréatique) et de la disponibilité de la lysine, acide aminé indispensable de croissance (cas du lait en poudre après une longue conservation),
- toxicité des mélanoidines (grillades),
- intérêt thérapeutique de certains composés de Maillard (prévention de l'agrégation plaquettaire) et, sur le plan organoleptique, puisque outre les modifications de couleur, de goût et d'arôme déjà observés au cours de cuisson, il est possible, en utilisant cette technologie de Maillard, de confectionner des caramels, des arômes de cuisson ou des extraits aux propriétés antioxydantes.

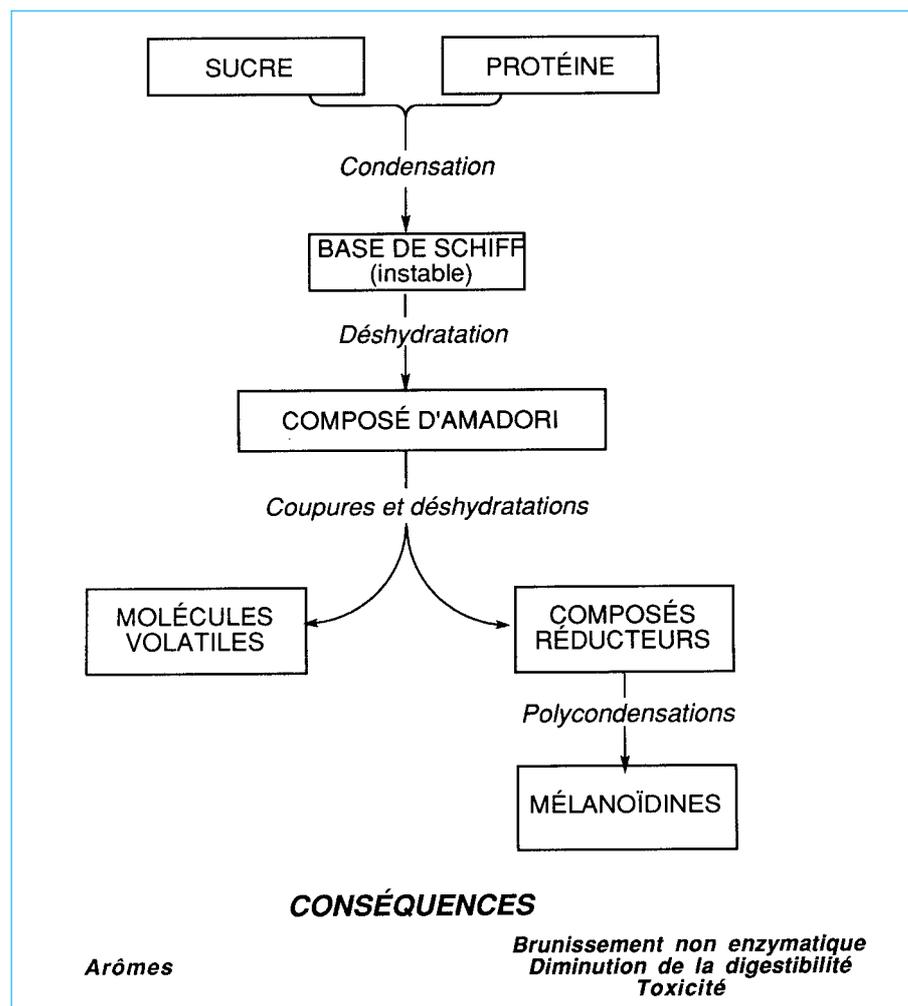


Figure 3 - Réactions de Maillard.

### La « réaction de Maillard », réaction universelle ?

Si on la connaît depuis 1912 grâce à Louis-Camille Maillard, surtout par les effets secondaires de la cuisson des aliments contenant des sucres et des protéines (brunissement, arômes), elle est apparue aussi sous une forme plus générale comme une réaction essentielle dans d'autres domaines :

- **Dans le domaine bio-médical**

Elle intervient à 4 niveaux : la réaction elle-même (baisse de digestibilité des protéines et de la disponibilité de la lysine, acide aminé de croissance), les produits intermédiaires (composés réducteurs anti-radicalaires), les composés finals de polymérisation (phénomène de vieillissement des tissus en présence de taux élevés de glucose : glycation de l'hémoglobine, des protéines du cristallin et de l'humeur vitrée des yeux avec l'apparition précoce de la cataracte chez les diabétiques, glycation des tissus conjonctifs tels que la peau ou les parois des artères au cours du vieillissement avec un durcissement et une baisse d'élasticité de ceux-ci).

- **En chimie organique**

C'est la réaction d'attaque nucléophile d'un groupe carbonyle (aux origines diverses comme les sucres, les cétones et aldéhydes...) par une amine primaire, avec obtention, après élimination d'une molécule d'eau, d'une base de Schiff très instable ; cette réaction est à la base de nombreuses synthèses.

- La réaction de Maillard est également un maillon important de la chaîne de réactions de **dégradation des végétaux** dans le sol dans les phénomènes plus généraux impliqués dans la formation de l'humus.

### Références

- Belitz H.D., *Food chemistry*, Springer Verlag, Londres, 2<sup>e</sup> Edition, **1990**.
- Lorient D., Modifications biochimiques des constituants alimentaires, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des Procédés, Paris, **1998**.

# Polyphénols du vin : la chimie de la vie

Valérie Arnaudinaud, Thierry Mas, Bastien Nay, Sarah Vergé, Stéphanie Soulet *doctorants*, Chantal Castagnino *chercheur*, Jean-Claude Delaunay, Catherine Chèze *maîtres de conférences*, Joseph Vercauteren\* *professeur*

**Summary :** *Chemistry and wine stand as a symbiotic duo, being by turns, feeding then fed. For millenaries, man succeeded in taking advantage from the beneficial properties of this « natural » drink, for which he could, in turn, to ameliorate the processes for its production. Doing so, he discovered that sugar was transformed into alcohol by yeast and bacteria and understood that germs were causal agents of diseases he should protect himself from. More recently, chemists tried to deeply tackle the difficult question of structural elucidation of polyphenols and became fascinated by their astonishing biological properties. Aren't there all the needed curing molecules for next millenary diseases ?*

**Mots clés :** *Vin, polyphénols, structure, synthèse, propriétés biologiques.*

**Key-words :** *Wine, polyphenols, structure, synthesis, biological properties.*

Le vin, mieux qu'aucun autre aliment, a fait entrer la chimie dans notre quotidien. Cette boisson ancestrale a, de tout temps, posé des questions à l'homme que seule cette science, dans ses aspects les plus fondamentaux, était capable de résoudre. Et ce faisant, la chimie, à travers ceux qui l'ont faite, a apporté à l'homme des trésors inestimables ! La seule question de la synthèse totale, ou même, de la « production par fermentation », de « l'esprit vinique » (l'éthanol) nous a valu d'inoubliables joutes verbales qui sont des morceaux d'anthologie entre des ténors de cette science, Louis Pasteur et Marcellin Berthelot (reprenant parfois à son compte des résultats inédits du physiologiste Claude Bernard), et que Jean Jacques a si magnifiquement fait revivre pour nous [1].

Au-delà de la démonstration de leurs talents de chimistes, ce qu'il faut considérer surtout, ce sont les gigantesques bouleversements intellectuel, scientifique et philosophique que ces titans de la chimie ont permis, et Pasteur plus que quiconque. En se débattant il y a quelque 130 ans, avec les difficiles

questions des « ferments solubles » ou « insolubles », de « génération spontanée » capables de faire « apparaître » l'alcool à partir du sucre, ils en sont venus à comprendre que la « force vitale » était bien présente même si elle restait invisible. N'était-ce pas là, le pas de géant qui nous a fait déboucher dans l'ère de la médecine moderne avec la compréhension de l'existence des microbes et, donc, de l'origine de l'infection, des possibilités de stérilisation et même de vaccination... ?

## La chimie du vin

Nous savons donc que les levures et les bactéries, responsables des fermentations alcoolique et lactique, ont une profonde influence sur la qualité du produit. Si nous en maîtrisons certains paramètres, ces fermentations restent encore, par bien des aspects, des « boîtes noires » qu'il faudra ouvrir et appréhender plus en détail. C'est sûrement dans ce domaine que les recherches de demain nous apporteront les progrès les plus substantiels et, là aussi, la transgénèse est en route ! Elle l'est d'ailleurs également à propos de la vigne elle-même qui a vu récemment, ses premiers ceps transgéniques plantés en Allemagne. Nul doute que ceci ait des répercussions sur le contenu chimique du vin, mais, cette chimie-là, est encore trop complexe pour faire l'objet de descriptions précises dès maintenant.

Mais, revenons à des considérations moins futuristes et plus connues sur la composition chimique du vin. Elle varie d'un vin à l'autre : un vin blanc, à l'évidence, ne doit pas contenir les mêmes pigments (anthocyanes) qu'un vin rouge. Un *tableau* récapitulatif, bien que peu précis, décrit la nature, la quantité et la propriété des principales catégories de substances présentes dans un vin de table de bonne qualité. Je ne m'attarderais pas sur les premières catégories de molécules (l'éthanol continuera d'avoir un intérêt considérable pour l'homme du XXI<sup>e</sup> siècle, ne serait-ce que pour sa valeur énergétique de « carburant propre » !), même si la grande difficulté de reproduire un vin est due à la multitude de ces composés y figurant parfois à l'état de traces. Une place toute particulière étant réservée aux polyphénols, du fait de l'importance considérable qu'ils ont en santé humaine [2] et qui peut aussi justifier le titre de cet article.

## Polyphénols du vin et structure

Les polyphénols sont le support des principales propriétés organoleptiques des vins et la chimie a permis des progrès considérables dans la compréhension des mécanismes impliqués :

- L'astringence est due aux tanins catéchiques qui précipitent les protéines salivaires, entraînant avec elles leur « cortège » de molécules d'eau qui

\* GESNIT (Groupe d'études des substances naturelles à intérêt thérapeutique), EA 491 (avec le support financier du MENRT qui est vivement remercié), laboratoire de pharmacognosie, faculté de pharmacie, université Victor Segalen Bordeaux II, 146, rue Léo Saignat, 33076 Bordeaux. Tél. : 05.57.57.12.59. Fax : 05.56.96.09.75. E-mail : joseph.vercauteren@gnosie.u-bordeaux2.fr

**Tableau** - Nature, quantité et propriétés des principales catégories de substances présentes dans un vin.

Nature	g/L	Action/valeur
eau	qsp 1000	dilution de l'alcool ?
éthanol	120	« eau de vie » ?
<b>minéraux</b>		
Na <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup>	traces	
K <sup>+</sup>	> 0,1	
<b>polyols</b>		propr. organoleptiques
glycérol	5 à 15	métabolisme lipidique
butane-2,3-diol	1	
inositol	0,5	
<b>sucres</b>		calorique, sapidité
sucres réducteurs	0 à 18	
sorbitol		cholérétique
<b>polymères et pectines</b>		
dextranes	1	colloïde
<b>acides organiques</b>		acidité, sapidité
acide acétique	0,3	
acides citrique, lactique	traces	acidité
acide coumarique, caféique	traces	cholérétique, bactéricide
<b>substances azotées</b>		nutritive
peptides, protéines	traces	
aminoacides essentiels	traces	
<b>vitamines</b> (groupe B et C)	traces	vitaminique
<b>composés aromatiques</b>		« bouquet des vins »
aldéhydes, cétones, esters	traces	
<b>polyphénols</b>		organoleptiques, « santé »
tanins catéchiques	1 à 3	astringence
flavonoïdes	< 0,2	couleur jaune
stilbénoides	0,01 à 0,1	« santé »
anthocyanosides	< 0,5	couleur rouge

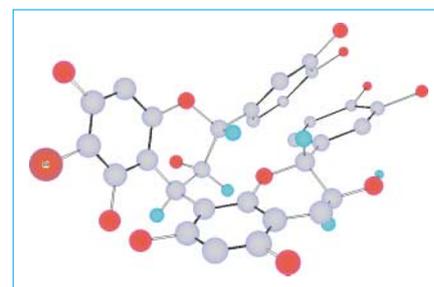


Figure 1 - Structure RX du 6-bromo-B1.

temps reposé sur une simplification préalable par des techniques d'hydrolyse, comme l'hydrolyse acide en présence de nucléophiles ( $\alpha$ -toluène thiol) suivie de l'étude de l'hydrolysate [16-17]. Malheureusement, outre les erreurs d'interprétation dues aux réarrangements cationiques qui peuvent survenir [18], ces coupures font perdre une information essentielle : la stéréochimie des liaisons inter-flavoniques. Les techniques modernes d'analyse structurale par résonance magnétique nucléaire (RMN) multidimensionnelle ont malgré tout permis de progresser, bien que de façon très modeste, en établissant pour la première fois les preuves spectrométriques de la nature de la liaison interflavonique de dimères catéchiques [19] ! Ces mêmes outils, appliqués sans discernement au trimère de catéchine C2 (figure 2), aboutissent cependant à la conclusion erronée d'un trimère « catéchine-(4→8)-catéchine-(4→8)-épicatéchine » [20] !

La modélisation a permis de constater, contre toute attente, une différence de 45 kcal.M<sup>-1</sup>, en faveur du conformation équatorial-équatorial-axial, justifiant les valeurs observées en RMN. La question se complique encore si on considère les dérivés du resvératrol : hétérosides (picéides [21], astringine [22-23]), et polymères (viniférines [24], tétramères [25-26]), découverts plus récemment, mais qui sont des molécules essentielles de son contenu et qui en disent long sur la complexité des formes encore plus polymérisées.

Le chimiste du prochain millénaire aura pour mission de mettre au point des « outils » d'analyse plus performants pour mieux connaître la structure des polyphénols (du vin). C'est un des défis qui s'impose à lui en raison des propriétés qu'ils possèdent !

lubrifiaient alors la muqueuse buccale [3-5]. C'est ce qui explique cette sensation de « sécheresse » buccale, mais on s'interroge encore sur la nature exacte des mécanismes, au niveau moléculaire, qui sont concernés.

• Les flavonoïdes donnent leur couleur aux vins blancs [6] et les anthocyanosides (flavyliums) aux rouges [7]. L'immense variété de teintes, couleurs et saturations observée pour les vins, mais ceci vaut pour toutes les plantes supérieures, a pu s'expliquer par des phénomènes de complexation par des ions métalliques [8] modifiant la répartition électronique de ces pigments étonnamment stables ou des phénomènes de « copigmentation » [9-12]. L'apothéose était toute proche avec la découverte du mécanisme de « copigmentation intramoléculaire » [13] développée par les plantes pour réguler et enrichir encore la palette des couleurs.

### Structure des polyphénols, un cas à part

Pour pouvoir étudier ces interactions moléculaires, et les propriétés physiologiques qui en découlent, nous avons besoin d'une connaissance précise de la structure. Or, la chimie structurale rencontre, avec les polyphénols, des problèmes particulièrement délicats. Le manque flagrant de structures polyphénoliques établies par diffraction des rayons X, pouvant servir de repères pour les autres, est une caractéristique propre à cette catégorie de substances naturelles. Une seule structure de dimère (6-bromo-B1) (figure 1) a pu jusqu'ici être cristallisée et nous livrer les secrets d'une telle étude [14-15] !

La structure des tanins, polymères d'unités catéchine ou épicatéchine (par exemple ici, le trimère C2), a long-

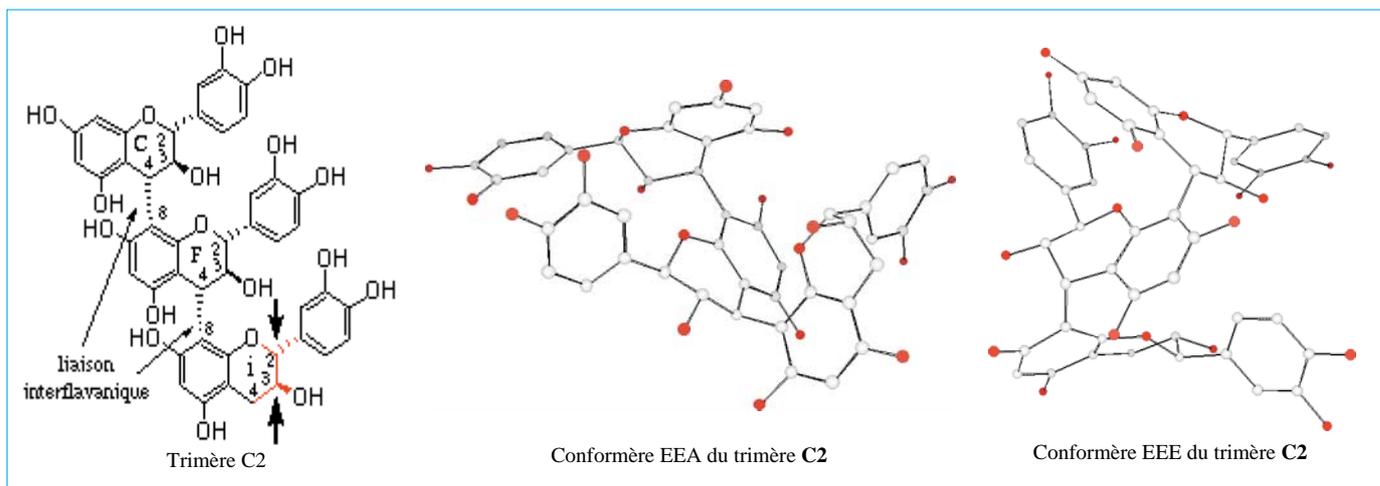


Figure 2.

## Polyphénols du vin et propriétés biologiques

Qu'on le veuille ou non, le chimiste est embarqué dans le même « tourbillon » que celui qui secoue les épidémiologistes et les nutritionnistes en santé humaine, notamment depuis les travaux du Dr Renaud sur « Paradoxe français » [27]. L'effervescence qui les secoue est en rapport avec la force des présomptions qui se dégagent de leurs analyses : diminution de plus de 50 % des risques des populations étudiées vis-à-vis de maladies cardiovasculaires [28-30] ou neurodégénératives (Alzheimer) [31-32], dans le cas d'un régime alimentaire riche en polyphénols. En effet, des recherches réalisées *in vitro* sur des extraits ou des polyphénols à l'état pur, isolés de ces aliments, dont le vin, démontrent qu'ils sont :

- Antiagrégants plaquettaires : par la diminution du taux des plaquettes activées [27, 33-35] (tout comme l'alcool, sans en avoir l'effet « rebond » [36]), susceptible de causer la mort subite ou des accidents ischémiques graves.
- Anti-inflammatoires : par la protection de l'oxydation des LDL-cholestérol [28, 37-38] et des acides gras polyinsaturés (éicosanoïdes) [39-40].
- Anticancéreux : plus particulièrement, le resvératrol, qui montre, *in vitro*, une action sur les trois phases principales de cancérisation [41] : initiation, promotion (par diminution du taux d'enzymes caractéristiques de ces états précancéreux : cyclooxygénase-2) et propagation (par induction de la dif-

férenciation de cellules cancéreuses = perte de leur caractère « immortel » → apoptose). Cette molécule semble même être capable de lutter contre certaines formes de cancers, de façon **préventive**, en inhibant l'expression de gènes codant pour des enzymes nécessaires à l'étape d'initiation (protéine kinase C, mARN de COX-2 [42]).

## La responsabilité du chimiste

Dans le débat, qui s'installe entre les « inconditionnels » des polyphénols et ceux qui ne veulent même pas les considérer, il semble que l'histoire se répète : les scientifiques, soucieux de vérité, rivalisent avec la même fébrilité que, naguère, Pasteur et Berthelot. Le chimiste doit absolument tenir sa place, le problème le concerne au premier chef, car il est compliqué ! Il s'agit de molécules très réactives dans le domaine de l'oxydation, du piégeage des radicaux libres oxygénés qui sont la principale cause du vieillissement et de la dégénérescence de tous les organismes aérobies (théorie d'Harman [43]). Qui d'autre, mieux que le chimiste sera capable de « débrouiller » le terrain ? Je prendrai deux exemples :

- Nous en sommes au stade où il est urgent de mieux connaître les structures plus complexes pour mieux comprendre la réactivité et les propriétés biologiques qu'elles recèlent. L'exemple de la « vitamine E », mélange de huit molécules phénoliques très ressemblantes sur le plan chimique mais qui ne fonctionnent pas du tout avec la même efficacité face aux « toxiques »

oxygénés, est révélateur de cet état ! Seuls des chimistes pouvaient faire la distinction entre le  $\gamma$ -tocophérol, capable de piéger les peroxy-nitrites ONOOH (espèce oxygénée particulièrement toxique, résultat de l'addition de l'oxygène moléculaire sur le radical NO) et l' $\alpha$ -tocophérol qui ne le peut, car tous les carbones de son noyau phénolique sont substitués [44]. Les subtiles différences structurales observées prennent alors tout leur sens et expliquent mieux comment ces deux composés agissent de façon **complémentaire** pour protéger de l'oxydation les LDL-cholestérol. Face aux radicaux libres oxygénés (anion superoxyde, hydroxyle) ou face aux oxydants électrophiles (peroxy-nitrites, nitrosonium...), nous avons encore besoin d'étoffer nos connaissances, ce n'est pas un domaine de notre discipline si bien enseigné que cela. La découverte du radical NO comme « neuromédiateur », provoquant une vasodilatation intense, n'est que très récente, et pourtant, ça marche !

- Une des questions primordiales, qui ne peut être ignorée si l'on veut prendre le parti ou rejeter les « *aliments riches en polyphénols* », est celle de leur **biodisponibilité**. La résorption intestinale des tanins du vin dépend de nombreux paramètres qui vont depuis les interactions moléculaires jusqu'aux transformations chimiques qu'ils peuvent subir par action de la flore intestinale [45] ! Comment apporter la preuve que c'est par les molécules « originales » présentes dans des aliments, ou même, par leurs métabolites, qu'ils exercent véritablement *in vivo* les

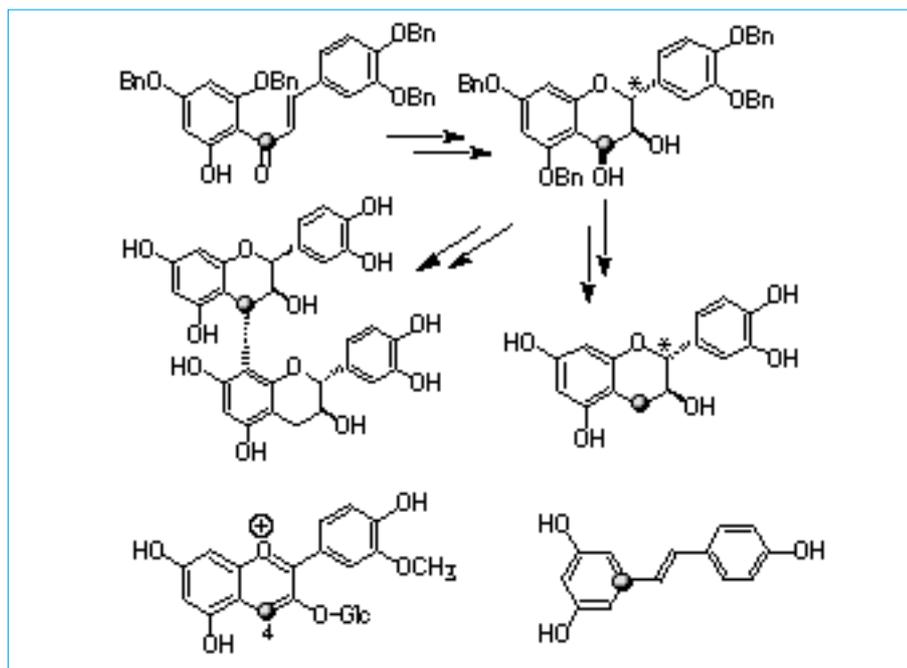


Figure 3 - Préparation de polyphénols marqués au <sup>13</sup>C.

mêmes actions que celles qu'elles démontrent *in vitro* ? La question n'aura de réponse que lorsqu'on disposera de polyphénols marqués par un isotope « froid », qui permette un suivi chez l'homme, en conditions « grandeur nature » (consommation de vin, au cours d'un repas). Malgré les difficultés de synthèse, rencontrées avec des molécules aussi polyfonctionnelles et réactives, des tanins enrichis au carbone 13 (figure 3) font l'objet de synthèse totale [46] et de production par des cultures cellulaires de vigne [47]. Ces molécules marquées sont les outils qui demain nous renseigneront de manière non ambiguë sur leur biodisponibilité, mais surtout, grâce auxquels nous découvrirons les mécanismes d'action intimes par lesquels les polyphénols protègent l'homme, à son insu peut-être, depuis qu'ils font partie intégrante de son régime alimentaire.

## Conclusion

La science avance lentement, et cela est particulièrement vrai dans un domaine aussi complexe que celui des polyphénols et des radicaux libres : ils sont trop réactifs pour se laisser observer longtemps et nous permettre de comprendre leurs modes d'action ! La beauté de la tâche à accomplir, vis-à-vis de molécules aussi actives que les poly-

phénols, est telle que l'on peut cependant espérer que l'homme y trouvera sa pleine satisfaction. Et si nous répétons l'histoire... jusqu'au bout, et que, comme au siècle passé, les découvertes des chimistes autour des polyphénols du vin, nous faisaient découvrir les « principes de jouvence », sinon les « principes de vie » qui apportent à l'humanité le moyen de la guérir des nouvelles affections qui l'atteignent ! Ce n'est pas complètement réaliste (!), mais pas tout à fait exclu non plus ! Il y a des exemples.

Alors, au travail, et « bon vin » !

## Références

- Jacques J., *Berthelot, Autopsie d'un mythe*, Belin Paris, 1987.
- Hertog MGL, Epidemiological evidence on potential health properties of flavonoids, *Proc Nutr Soc.*, 1996, 55, p. 385-397.
- Murray N.J., Williamson M.P., Lilley T.H., Haslam E., Study of the interaction between salivary proline-rich proteins and a polyphenol by 1H-NMR spectroscopy, *Eur. J. Biochem.*, 1994, 219, p. 923-935.
- Asquith T.N., Uhling J., Mehansho H., Putman L., Carlson D.M., Butler L., Binding of condensed tannins to salivary proline-rich glycoproteins : the role of carbohydrate, *J. Agric. Food Chem.*, 1987, 35, p. 331-334.
- Noble A., Bitterness in wine, *Physiol. Behav.*, 1994, 56, p. 1251-1255.
- Biau S., Dumon M.C., Glories Y., Vercauteren J., Étude des polyphénols des vins blancs de Bordeaux, *J. Actualités œnologiques* 95, 5<sup>e</sup> Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, 1995.
- Brouillard R., The *in vivo* expression of anthocyanin colour in plants, *Phytochemistry*, 1983, 22, p. 1311-1323.
- Elhabiri M., Figueiredo P., Toki K., Saito N., Brouillard R., Anthocyanin-aluminium and -gallium complexes in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1997, p. 355-362.
- Asen S., Norris K.H., Stewart R.N., Copigmentation of aurone and flavone from petals of *Antirrhinum majus*, *Phytochemistry*, 1972, 11, p. 2739-2741.
- Iacobucci G.A., Sweeny J.G., The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylum salts, *Tetrahedron*, 1983, 39, p. 3005-3038.
- Goto T., Structure, stability and color variation of natural anthocyanins, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 1987, 52, p. 113-158.
- Brouillard R., Cheminat A., Mazza G., La réaction de copigmentation, *Bull. Liaison Journées Internationales d'Études du Groupe Polyphénols*, Ontario, Groupe Polyphénols, 1988, p. 12-19.
- Dangles O., Saito N., Brouillard R., Kinetic and thermodynamic control of flavylum hydration in the pelargonidin cinnamic acid complexation - origin of the extraordinary flower color diversity of *Pharbitis-Nil*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, p. 3125-3132.
- Vercauteren J., Brouillard R., Jay M., Scalbert A., Do proanthocyanidins and NMR spectroscopists make an irreversible complexation ? Eds. *Polyphenols 94*, XVIIth International Conference on polyphenols, Palma de Mallorca, INRA Editions, 1994, p. 29-44.
- Nkiliza J., Vercauteren J., Léger J.M., Unpublished results, 1992.
- Thompson R.S., Jacques D., Haslam E., Tanner R.J.N., Plant proanthocyanidins. Part I, Introduction ; the isolation, structure and distribution in nature of plant procyanidins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, p. 1387-1399.
- Hemingway R.W., Foo L.Y., Porter L.J., Linkage isomerism in trimeric and polymeric 2,3-cis-procyanidins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1982, p. 1209-1216.
- McGraw G.W., Steynberg J.P., Hemingway R.W., Condensed tannins : a novel rearrangement of procyanidins and prodelphinidins in thiolytic cleavage, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, p. 987-990.
- Balas L., Vercauteren J., Extensive high-resolution reverse 2D NMR analysis allows structural elucidation of procyanidin oligomers, *Magn. Reson. Chem.*, 1994, 32, p. 386-393.
- Balas L., Vercauteren J., Laguerre M., 2D NMR structure elucidation of proanthocyanidins : the special case of the catechin-(4 alpha-8)-catechin-(4 alpha-8)-catechin trimer, *Magn. Reson. Chem.*, 1995, 33, p. 85-94.
- Teguo P.W., Decendit A., Vercauteren J., Defieux G., Mérillon J.M., Trans-resveratrol-3-O-beta-glucoside (piceid) in cell suspension cultures of *Vitis vinifera*, *Phytochemistry*, 1996, 42, p. 1591-1593.
- Mérillon J.M., Fauconneau B., Teguo P.W., Barrier L., Vercauteren J., Huguet F., Antioxidant activity of the stilbene astringin, newly extracted from *Vitis vinifera* cell cultures, *Clin. Chem.*, 1997, 43, p. 1092-1093.
- Ribeiro de Lima M.T., Waffo Tégou P., Teissedre P.L. *et al.*, Determination of stilbenes (*trans*-astringin, *cis*- and *trans*-piceid, and *cis*- and *trans*-resveratrol) in portuguese wines, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, p. 2666-2670.
- Pool R.M., Creasy L.L., Frackelton A.S., Resveratrol and the viniferins, their application to screening for disease resistance in grape breeding programs, *Vitis*, 1981, 20, p. 136-145.
- Korhammer S., Reniero F., Mattivi F., An oligostilbene from *Vitis* roots., *Phytochemistry*, 1995, 3, p. 1501-1504.
- Ourtoule J.C., Bourhis M., Vercauteren J., Theodore N., First symmetrical bicyclo[6.6.0]tetradecane resveratrol tetramer from stalks of *Vitis vinifera* (Vitaceae), *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, p. 4697-4700.

- [27] Renaud S., De Lorgeril M., Wine, alcohol, platelets, and the french paradox for coronary heart disease, *Lancet*, **1992**, 339, p. 1523-1526.
- [28] Frankel E., Kanner J., German J., Parks E., Kinsella J., Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein by phenolic substances in red wine, *Lancet*, **1993**, 341, p. 454-457.
- [29] Fitzpatrick D.F., Hirschfield S.L., Coffey R.G., Endothelium-Dependent vasorelaxing activity of wine and other grape products - special communication, *Am. J. Physiol.*, **1993**, 265, H774-H778.
- [30] Facino R.M., Carini M., Aldini G. *et al.*, Diet enriched with procyanidins enhances antioxidant activity and reduces myocardial post-ischaemic damage in rats, *Life Sci*, **1999**, 64, p. 627-642.
- [31] Draczynska-Lusiak B., Doung A., Sun A., Oxidized lipoproteins may play a role in neuronal cell death in Alzheimer disease, *Mol. Chem. Neuropathol*, **1998**, 33, p. 139-148.
- [32] Orgogozo J.M., Dartigues J.F., Lafont S. *et al.*, Wine consumption and dementia in the elderly : A prospective community study in the Bordeaux area, *Rev. Neurol*, **1997**, 153, p. 185-192.
- [33] Petroni A., Blasevich M., Salami M., Papini N., Montedoro G.F., Galli C., Inhibition of platelet aggregation and eicosanoid production by phenolic components of olive oil, *Thromb Res.*, **1995**, 78, p. 151-160.
- [34] Pace Asciak C.R., Rounova O., Hahn S.E., Diamandis. E.P, Goldberg D.M., Wines and grape juices as modulators of platelet aggregation in healthy human subjects, *Clin. Chim. Acta*, **1996**, 246, p. 163-182.
- [35] Abuamsha R., Croft K.D., Puddey I.B., Proudfoot J.M., Beilin L.J., Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of human serum and low-density lipoprotein oxidation in vitro : identification and mechanism of action of some cinnamic acid derivatives from red wine, *Clin. Sci*, **1996**, 91, p. 449-458.
- [36] Renaud S.C., Ruf J.C., Effects of alcohol on platelet functions, *Clin. Chim. Acta*, **1996**, 246, p. 77-89.
- [37] Kanner J., Frankel E., Granit R., German B., Kinsella J.E., Natural antioxidants in grapes and wines, *J. Agr. Food Chem.*, **1994**, 42, p. 64-69.
- [38] Meyer A.S, Yi OS, Pearson D.A., Waterhouse A.L., Frankel E.N., Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*), *J. Agr Food Chem.*, **1997**, 45, p. 638-1643.
- [39] Pace-Asciak C.R., Hahn S., Diamandis .E.P, Soleas G., Goldberg D.M., The red wine phenolics trans-resveratrol and quercetin block human platelet aggregation and eicosanoid synthesis : implications for protection against coronary heart disease, *Clin. Chim. Acta*, **1995**, 235, p. 207-219.
- [40] Laughton M., Evans P., Moroney M., Hoult J., Halliwell B., Inhibition of mammalian 5-lipoxygenase and cyclo-oxygenase by flavonoids and phenolic dietary additives. Relationship to antioxidant activity and to iron ion-reducing ability, *Biochem. Pharmacol.*, **1991**, 42, p. 1673-1681.
- [41] Jang M.S., Cai E.N, Udeani G.O. *et al.*, Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes, *Science*, **1997**, 275, p. 218-220.
- [42] Subbaramaiah K., Chung W., Michaluart P. *et al.*, Resveratrol inhibits cyclooxygenase-2 transcription and activity in phorbol ester-treated human mammary epithelial cells, *J. Biol. Chem.*, **1998**, 273, p. 21875-21882.
- [43] Ageing : a theory based on free radical and radiation chemistry, Harman D., *Rad. Lab. Report*, University of California **1955**, n° 3078.
- [44] Christen S., Woodall A.A., Shigenaga. M.K, Southwell-Keely P.T., Duncan M.W., Ames B.N.,  $\gamma$ -tocopherol traps mutagenic electrophiles such as NO<sub>x</sub> and complements  $\alpha$ -tocopherol : physiological implications, *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **1997**, 94, p. 3217-3222.
- [45] Brézillon C., Rabot S., Philippe C., Durao J., Chèze C., Vercauteren J., Metabolism of catechin and epicatechin by the human colonic microflora. In: Charbonnier F., Delacotte J.-M., Rolando C., eds., *Polyphenols Communications* 98, Lille, **1998**, p. 11-12.
- [46] Nay B., Arnaudinaud V., Peyrat J.-F., Nuhrih A., Deffieux G., Mérillon J.-M., Vercauteren J., Total synthesis of isotopically labelled flavonoids, Part 2. <sup>13</sup>C-labelled ( $\pm$ )-catechin >from potassium [<sup>13</sup>C]-cyanide, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999** (soumis pour publication).
- [47] Krisa S., Waffo Teguo P., Decendit A., Deffieux G., Vercauteren J., Mérillon J.-M., Production of <sup>13</sup>C-labelled anthocyanins by *Vitis vinifera* cell suspension cultures, *Phytochemistry*, **1999**, 51, p. 651-656.

# Les pesticides : poisons ou bénédiction

Josette Fournier\* professeur

**Summary :** *Pesticides : are-they pests or blessing ?*

*The history of the development of agriculture during the last half-century highlights that crop protection plays a leading role. Pesticides provided ideal conditions for other agricultural development factors in order to increase yields and improving product quality. They have proved to be the favourite tool for protecting crops. Plant protection methods become much more respectful of environmental concerns, involving a move towards diversified, integrated solutions. This paper provides a review of the major discoveries in terms of crop protection products and compiles the professional institutions. It reports also on the different problems encountered, poisoning of non-target plants, environmental harm and resistance of harmful organisms.*

**Mots clés :** *Protection des plantes, agriculture raisonnée, développement durable, alimentation, résidus de pesticides.*

**Key-words :** *Crop protection, integrated farming, sustainable development, foodstuffs, pesticide residues.*

A quoi ont servi les pesticides que la profession préfère appeler produits phytosanitaires ? La population du globe est passée de 3 milliards d'habitants en 1963 à 5,7 milliards en 1995. Quelque 800 millions de personnes souffrent encore de malnutrition. « Si l'on a pensé que le monde était d'ores et déjà en passe d'éliminer le fléau de la faim et de la malnutrition pour la fin de ce siècle, cette idée s'est jusqu'à présent avérée exagérément optimiste » [1]. Les pesticides ont contribué à augmenter les rendements agricoles, celui du blé est passé en cinquante ans de 15 quintaux/ha à 80. Ils ont éliminé les irrégularités de production dues aux grandes catastrophes parasitaires (mildiou de la pomme de terre en 1845, de la vigne en 1882...). Ils servent à protéger les réserves alimentaires contre les champignons et les insectes. Les insecticides permettent de lutter contre les vecteurs de maladies (malaria, onchocercose...) et les criquets ravageurs. Des maladies ont disparu (mal des ardents dû aux alcaloïdes produits par l'ergot parasite des céréales). Entre les mains de scientifiques, ils ont été de remarquables outils pour comprendre le fonctionnement du système nerveux, la physiologie et la biochimie des plantes.

Certains ont aussi été utilisés comme

défoliants pendant la guerre du Viêt-nam au mépris d'effets tératogènes sur les populations. Ils ont contribué à des modifications de la flore et à l'appauvrissement de la faune sauvage (rapaces, vers de terre). Ils polluent nos ressources en eau. Leur efficacité n'est pas durable parce qu'ils sélectionnent les espèces qui leur résistent.

Ils sont trop chers pour être utilisés par les agriculteurs des pays qui ont le plus de problèmes phytosanitaires. Ils sont plus destinés aux cultures industrielles qu'aux cultures vivrières. Agents de suicides ou même de crimes, ils constituent un risque permanent pour ceux qui ne peuvent pas les manipuler en toute sécurité (22 % des cas d'empoisonnement à Tunis, en 1980).

## Avant et pendant la Seconde Guerre mondiale

Qui parcourt les nombreux périodiques de l'agriculture du siècle dernier (*Bulletin des séances de la Société royale et centrale d'Agriculture ; Journal de l'Agriculture...*) est frappé par l'importance des sujets et des débats liés à la protection des cultures et des récoltes (mouche de l'olive, pyrale de la vigne, charançons du blé, scolyte de l'orme, mildiou de la pomme de terre, oïdium de la vigne...). La recherche et l'expérimentation de

moyens aptes à lutter contre les maladies des céréales, de la pomme de terre et de la vigne, ou à limiter le développement d'insectes ravageurs font l'objet de rapports et de concours qui témoignent de la longue patience des hommes pour arracher leur nourriture aux espèces qui la leur disputent. À côté des moyens de lutte biologique, de nombreux chimistes s'efforcent de mobiliser leur science pour contribuer au succès (sulfate de cuivre contre la carie du blé dès 1807, traitements de l'oïdium des vignes par le soufre au milieu du siècle, bouillie bordelaise contre le mildiou en 1885, désherbage des blés par l'acide sulfurique en 1911 et les colorants nitrés en 1933).

Le premier « Syndicat Professionnel des Fabricants de Produits Anticryptogamiques et Parasitocides de France » est né le 6 juin 1918, ancêtre de l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP) [2]. Le développement de formulations d'arséniates de calcium et de plomb suit en 1922 l'invasion très préoccupante des plants de pommes de terre par le doryphore. On dispose, en outre, de produits extraits de plantes (nicotine, pyrèthre, derris, quassia amara, hellébore), de sels d'arsenic, cuivre, zinc et mercure et de quelques produits organiques (huiles de pétrole et de houille, disulfure de carbone, tétrachlorométhane, *p*-dichlorobenzène, chloropicrine, acide cyanhydrique et formol) dont la toxicité

\* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine. Tél./Fax : 02.41.48.34.17.

est connue, mais les enjeux justifient aux yeux des contemporains la prise de risques.

C'est en 1931 que le ministère de l'Agriculture crée un laboratoire de *phytopharmacie* et invente le mot. En 1933 *insecticides* remplace *parasitocides* dans le titre du syndicat de fabricants. En 1934, le ministère de l'Agriculture institue une Commission d'étude de l'emploi des toxiques en agriculture. En 1936, une deuxième association de fabricants voit le jour (Association Française des Fabricants de Produits Chimiques pour la Défense des Cultures, AFDC), puis, en 1938, un Comité permanent de liaison entre les deux syndicats est créé pour éviter la dispersion des efforts. En 1937, des Journées de lutte contre les ennemis des cultures rassemblent des fabricants, des scientifiques, et des responsables des pouvoirs publics et posent le principe du contrôle des produits par l'État (homologation).

Pendant la guerre, une organisation dirigiste aboutit à la création de plusieurs groupements : celui des producteurs de soufre installé à Marseille, celui des producteurs de sulfate de cuivre à Paris, celui des producteurs d'insecticides et d'anticyptogamiques (GIA) devait atteindre 353 adhérents en 1943, composés de PME dirigées par des hommes consciencieux.

Le 2 novembre 1943, la loi « relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole » marque une étape décisive en instituant l'homologation, c'est-à-dire l'interdiction de vendre, distribuer et utiliser des produits phytosanitaires sans autorisation, accordée après vérification de leur innocuité à l'égard de la santé publique, des cultures et des animaux non visés, dans les conditions d'emploi prescrites.

Après la Libération, le GIA doit organiser sa disparition, les producteurs se rallient au plus ancien syndicat professionnel, celui des fabricants de produits anticyptogamiques et insecticides de France (SAIF) qui renaît le 1er juin 1945 avec 376 adhérents, et qui entre en 1946 dans la Fédération des Syndicats de Produits Chimiques et Engrais. Cette organisation, parallèle à l'Union des Industries Chimiques, fusionnera avec elle en 1960.

## Après-guerre

La priorité est à l'accroissement des rendements agricoles pour mettre fin à la pénurie alimentaire. En 1948, la production n'atteint pas encore 80 % de son volume d'avant la guerre. La lutte chimique concerne principalement les traitements fongicides et accessoirement insecticides de la vigne et des arbres fruitiers. Les sels de cuivre, arsenic, mercure, la nicotine et la roténone, les huiles de goudron et de pétrole constituent la pharmacopée de base du phytothérapeute. La cyanamide calcique, l'acide sulfurique et les colorants nitrés sont utilisés pour désherber partiellement quelques cultures céréalières. La chloralose sert à lutter contre les corbeaux. Cependant, depuis 1943, on avait largement expérimenté l'HCH (hexachlorocyclohexane) [3] contre les criquets, hannetons et doryphores. Les premiers organophosphates, issus des recherches de gaz de combat en Allemagne, commençaient à être commercialisés. Le DDT, dont les propriétés insecticides avaient été reconnues en Suisse, en 1939, et exploitées dès 1942 par la Défense américaine, contre les vecteurs du typhus et de la malaria, devenait disponible. Les premiers herbicides systémiques et sélectifs (aryloxyacides anticyptolédones dont le chef de file est le 2,4-D) dénommés phytohormones ou auxines de synthèse, d'origine anglo-américaine, commençaient à être fabriqués. C'est en 1946 encore que se tient le premier Congrès international de phytopharmacie à l'université de Louvain. L'avancée des connaissances dans la génétique, la nutrition des plantes, le machinisme et la protection des plantes, vont remarquablement contribuer à une révolution agronomique sans précédent dans l'histoire, la chimie occupant une place majeure. A lire et écouter les acteurs de cette époque, on est frappé de l'enthousiasme et du bonheur de ces hommes qui ont partagé une véritable épopée et s'engageaient dans leur vie professionnelle avec le sentiment généreux de servir l'humanité.

Le 8 mars 1947, le SAIF devient « Chambre Syndicale de l'Industrie des Spécialités pour la Protection et l'Amélioration des Cultures » avec, en sous-titre « Produits phytosanitaires :

anticyptogamiques, insecticides et produits connexes », il se dote d'un Comité de propagande pour la protection et l'amélioration des cultures et d'une Caisse professionnelle d'encouragement aux recherches de phytothérapie et de phytopharmacie. 308 sociétés sont adhérentes. En juillet 1948, le Comité de propagande patronne, avec l'INRA et le Service de la Protection des Végétaux, une revue de phytothérapie appliquée dénommée *Phytoma*, qui se veut « *la Maison commune où agriculteurs et techniciens, coopérateurs et commerçants, industriels et transformateurs entrèrent en conversation, définirent leurs intérêts respectifs, établirent une entente interprofessionnelle et formulèrent leurs vœux auprès des pouvoirs publics* ». En 1947, la FNGPC avait créé un premier périodique *La Défense des Végétaux*. Les deux journaux ont fusionné en 1991. Aujourd'hui *Phytoma*, dont les articles sont recensés par le *Chemical Abstract Service*, accueille aussi des articles de recherche originaux.

En 1948, se tient le 78<sup>e</sup> Congrès de la Société Pomologique de France (fondée à Lyon en 1856). Les industriels de la phytopharmacie y participent. Le prix Nobel de médecine est attribué à Paul Muller attaché au laboratoire des usines Geigy à Bâle « pour avoir précisé l'action insecticide du composé synthétique dichloro-diphényl-trichloro-éthane » ou DDT. Le 14 décembre, le ministère français de l'Agriculture organise la lutte chimique à grande échelle contre les hannetons que les manuels conseillaient encore de ramasser à la main. Les dégâts dus aux vers blancs (larves de hanneton) étaient estimés à trente milliards de francs. En 1949, 40 000 ha étaient traités dans l'Eure par l'HCH, le parathion et le DDT. L'industrie amorçait une concentration manifestée par la réduction du nombre des adhérents de la chambre syndicale passé de 376 à 280 en deux ans. Quatre sections sur 23 s'occupaient encore de sels arsenicaux, 6 de sels de cuivre, 3 d'insecticides extraits de plantes. Le doryphore reste un ravageur redouté. En janvier 1949, se tient à Paris la 3<sup>e</sup> Conférence internationale de lutte contre cet insecte. Une exposition lui est consacrée. En mars les premières Journées de la protection des végétaux

sont organisées à Paris et, en juillet, le 2<sup>e</sup> Congrès international de phytopharmacie, à Londres, centre ses travaux sur la « Lutte chimique contre les ennemis des cultures ». L'HCH est utilisé contre les taupins de la pomme de terre, mais on expérimente aussi le zinèbe, le thirame, le chlordane et l'hexachlorobenzène. Le réseau des stations d'avertissements agricoles mis en place dans tous les départements par le ministère de l'Agriculture compte douze stations d'observation.

En 1950, des personnalités marquantes de la profession cèdent la place, et le nombre d'adhérents de la Chambre syndicale passe à 188. La pénurie de cuivre et de soufre pendant la guerre a suscité de nombreuses recherches. Les produits organiques se développent : des fongicides tels l'hexachlorobenzène et le quinzolène pour le traitement de semences, des rodenticides dérivés de l'hydroxycoumarine, des insecticides organophosphorés ou chlorés comme le parathion, le malathion, le lindane (isomère gamma de l'HCH), des dés herbants sélectifs de la famille des aryloxyacides.

Le 13 avril 1951 se constitue la Société Française de Phytologie et de Phytopharmacie, société savante interdisciplinaire et à caractère professionnel, qui exerce une grande influence jusqu'en 1983, fidèle au programme fixé par son premier président lors de la séance inaugurale dans la salle des Actes de la faculté de pharmacie de Paris : « nous engageons aujourd'hui une action qui a pour but l'organisation pratique du troisième compartiment de la médecine ; après celle des Hommes et celle des Animaux, celle des Végétaux ».

En 1952 la Chambre Syndicale devient Chambre syndicale de la Phytopharmacie (spécialités phytosanitaires et produits assimilés). En septembre, 1 500 personnes venues de 38 pays participent à la Sorbonne au 3<sup>e</sup> Congrès international de la Phytopharmacie. 175 communications sont entendues. De nouveaux produits sont présentés (chlordane, aldrine, dieldrine, captane), dont le premier insecticide systémique introduit en France (déméton). On y prend les résolutions d'uniformiser les dénominations courantes des produits, d'adopter des méthodes

standard internationales d'analyse et de créer un comité d'études pour la normalisation de tests biologiques. La Société Française de Phytologie et de Phytopharmacie créée, dès novembre, un comité de terminologie.

Les chasseurs s'inquiètent des effets de corvifuges (chloralose) sur le gibier et des procès, parfois pittoresques, les opposent aux utilisateurs et aux fabricants.

En 1953, *Phytoma*, avec trente mille abonnés, est l'un des premiers titres de la presse agricole et devient l'organe de diffusion des conseils du Service de la Protection des Végétaux (SPV, ministère de l'Agriculture).

On procède à la dernière opération de grande envergure contre le hanneton en Ille-et-Vilaine à l'aide principalement de lindane. A côté de la viticulture et de l'arboriculture fruitière, on s'intéresse de plus en plus aux cultures dites industrielles : céréales, betterave sucrière, pomme de terre, oléagineux, dont le développement entraîne celui de leurs ravageurs et le recours à de nouveaux produits.

En 1954, l'Assemblée permanente des chambres d'Agriculture (APCA) crée une section technique de la commission permanente des associations spécialisées (associations des producteurs de blé, de lin, de maïs, d'oléagineux, Confédération des producteurs de pommes de terre, Institut technique de la betterave). Leurs responsables rédigent un « *Guide pratique de lutte contre les ennemis des cultures* » publié par l'APCA à plus de cent mille exemplaires. Forts de ce succès, ils créent en 1955 l'Association de Coordination Technique Agricole (ACTA), toujours active, qui publie notamment aujourd'hui l'*Index phytosanitaire*. Cet annuaire des spécialités et substances actives phytosanitaires recense les produits, leurs formules, noms de marque, usages autorisés, propriétés toxicologiques et de nombreux autres renseignements précieux sur les fabricants, services officiels et instituts techniques.

### Les herbicides gagnent en importance

A l'adresse de la Chambre syndicale siège, en 1955, le Comité européen permanent d'organisation des congrès

internationaux de lutte contre les ennemis des plantes, reconnu par la FAO. Ce Comité organise les Journées d'études de Mondorf-les-Bains (Luxembourg) au cours desquelles sont constitués un groupe de travail « pour l'étude des méthodes d'analyses de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires » et un groupe « sur l'action des traitements sur les biocénoses ». En 1956, la Chambre syndicale subventionne la Société de Phytologie pour la création d'un prix annuel « destiné à récompenser et encourager de jeunes chercheurs, [et] pour la distribution de médailles consacrant l'œuvre de spécialistes français et étrangers dans le domaine de la défense des cultures ».

C'est l'époque où la généralisation des traitements insecticides du colza inquiète les apiculteurs. Heureusement l'industrie met au point le toxaphène et les polychlorocamphanes.

En juin 1956, le Conseil de l'Organisation Européenne et Méditerranéenne de la Protection des plantes (OEPP) tient sa 6<sup>e</sup> session à Paris.

Sous l'effet de la diminution de main d'œuvre, de la mécanisation et du passage à une agriculture intensive, les herbicides gagnent en importance. En novembre, les Journées françaises d'étude et d'information sur les herbicides, organisées par la Fédération Nationale des Groupements de Protection des Cultures (FNGPC qui fédère des groupements de producteurs agricoles subventionnés par l'État) réunissent des chercheurs, des industriels, des responsables des Services de l'État et des organisations agricoles, et conduisent à la constitution du Comité français de lutte contre les mauvaises herbes (COLUMA) toujours actif.

En septembre 1957, le 4<sup>e</sup> Congrès international de lutte contre les ennemis des cultures se tient à Hambourg. La lutte biologique revient sur le devant de la scène avec la création d'une Commission internationale de lutte biologique (CILB, 1956). En 1958, les Journées françaises d'étude et d'information (FNGPC), consacrées aux fongicides, font une part importante aux cultures d'Outre-mer.

Le chiffre d'affaires des adhérents de la Chambre syndicale a triplé en cinq ans.

Une coopération féconde et confiante, probablement « *unique dans le monde* », existe entre les fabricants, les chercheurs de l'INRA et le Service de la protection des végétaux qui participent à des Journées annuelles des expérimentateurs, tandis que les organisations professionnelles agricoles manifestent quelques réserves. L'Association générale des producteurs de maïs qualifie ainsi de « *mirage* » la recherche de désherbant sélectif au moment même où l'on procède aux essais des premières triazines sur cette culture.

### De nombreux produits deviennent disponibles

En 1960, le Syndicat professionnel ne compte plus que 86 adhérents dont 15 réalisent 90 % du chiffre d'affaires global. En décembre, il adhère à l'Union des Industries Chimiques qui absorbe la Fédération des Produits Chimiques et Engrais. En 1961, un Groupement européen des associations nationales de fabricants de produits agrochimiques (GEFAP) se structure à Bruxelles à l'initiative de la France. Il réunit les chambres syndicales de l'Allemagne fédérale, d'Autriche, de Belgique, de France, de Grande-Bretagne, d'Italie, des Pays-Bas et de Suisse. Il est présidé par Jacques Borduge, responsable chez Rhône-Poulenc de la commercialisation des spécialités phytosanitaires et président depuis 1957 de la Chambre syndicale française. Le chiffre d'affaires des fabricants français atteint 271 millions de francs pour l'année 1961.

On prend néanmoins conscience d'une faille entre le monde des producteurs agricoles désarçonnés par le nombre de spécialités nouvelles et celui des services officiels et des industriels. Les associations spécialisées de production se transforment en instituts techniques (du vin (ITV), des céréales et fourrages (ITCF), de la pomme de terre (ITPT), des fruits, légumes et champignons (INVUFLEC)... qui font de l'expérimentation, publient leurs résultats et deviennent des acteurs avec lesquels les fabricants doivent compter.

L'Organisation Internationale de Lutte Biologique (OILB, créée en 1965 par transformation de la CILB) intro-

duit l'idée de « lutte intégrée », on tient compte de la biologie des espèces à contrôler et on évite de nuire à leurs prédateurs naturels par des traitements chimiques mal positionnés. Les premiers essais ont lieu en 1967 sur des vergers de la vallée du Rhône.

L'ACTA publie le premier *Index des produits phytosanitaires* et un second *Guide de défense des cultures* en 1964. De nombreux produits nouveaux sont disponibles, diquat et paraquat, diallate et triallate, barbane, dalapon, ioxynil pour les herbicides, phosalone, fénitrothion, diméthoate, doguadine, qui permettent de résoudre les problèmes difficiles du désherbage de la betterave et du colza, et de lutter contre le vulpin et la folle-avoine dans les céréales.

Le 24 septembre 1965 paraît un arrêté de classement toxicologique de nombreux produits aux tableaux A et C, souhaité par la profession. On se préoccupe de fixer des limites de résidus dans les denrées récoltées et de réglementations européennes de la fabrication, de la commercialisation et de l'usage des pesticides. Une journaliste américaine, Rachel Carson, a fait paraître un réquisitoire contre les pesticides ; son livre, « *Silent Spring* », est lu dans le monde entier.

Les fondateurs de la Société de Phytologie (R. Régner, † 1965), du laboratoire de phytopharmacie (M. Raucourt, † 1956), du Service de la Protection des Végétaux (Ch. Vezin, retraité en 1960), de *Phytoma* et de la Chambre syndicale (F. Willaume, † 1957) quittent la scène.

En 1967, la National Agricultural Chemicals Association (NACA) des fabricants américains adhère au GEFAP qui devient GIFAP (Groupement international des associations nationales de fabricants de produits agrochimiques). Le chiffre d'affaires annuel des adhérents de la Chambre syndicale progresse en France de 33 % en 1965 et de 14 % en 1966. Les herbicides prennent la première place, avec 36 % du chiffre d'affaires en 1968 (31 % pour les fongicides, 25 % pour les insecticides, 8 % pour les autres produits, rodenticides, corvifuges...). Du Pont et ICI découvrent les premiers fongicides systémiques (benzimidazoles, pyrimidines) à action curative. Le 6<sup>e</sup> Congrès international de la protection des plantes se

tient à Vienne en 1967. Le prochain est programmé à Paris en 1970. Sa préparation fédère tous les acteurs français de la protection des plantes. 56 pays sont représentés. L'année 1970 est consacrée à la conservation de la nature, les adversaires de la lutte chimique se manifestent, on charge un cabinet spécialisé en relations publiques d'engager le dialogue.

1969 a vu les retraits d'homologation pour un certain nombre d'usages d'insecticides organochlorés (aldrine, dieldrine, heptachlore, chlordane, DDT, HCH). Le DDT est définitivement interdit en février 1971.

Le 1<sup>er</sup> octobre 1971, la Chambre syndicale quitte le 16<sup>e</sup> arrondissement de Paris pour Boulogne après avoir fondé un centre d'études et d'informations baptisé Protection des Plantes et Environnement (PPE). Le chiffre d'affaires progresse de 17,2 % et la part des herbicides atteint 49 % en 1971. *Phytoma* se réorganise. La réglementation devient plus contraignante sous l'influence d'associations de consommateurs ou de protection de la nature, d'universitaires et de journalistes. PPE, la Chambre syndicale et le Service de la répression des fraudes, avec le laboratoire du professeur Mestres à Montpellier, procèdent à une large enquête sur les résidus de pesticides dans les fruits et légumes.

Le Syndicat national du sulfate de cuivre et des produits cupriques rejoint la Chambre syndicale. La lutte contre la contrefaçon devient préoccupante.

Le premier choc pétrolier, fin 1973, provoque une augmentation des prix de vente de 14 à 17 %. Un *Code des usages*, établi à l'initiative de la Chambre syndicale, de la Fédération nationale du commerce des engrais et des produits connexes et de l'Union nationale des coopératives d'approvisionnement, est produit en 1974. Les Conférences du COLUMA sur le désherbage rassemblent six à sept cents spécialistes. La loi du 22 décembre 1972 entre en vigueur fin 1974 : trois instances sont chargées de l'homologation. Le décret du 12 février 1973 fixe des limites maximales de résidus (« tolérances »). Par crainte de la pénurie, les utilisateurs constituent des réserves de sorte que le chiffre d'affaires progresse de 34,5 % en 1974,

puis le tonnage chute en 1975. La sécheresse de 1976 entraîne une diminution du chiffre d'affaires de 7,6 % pour les ventes en France.

Le 19 juillet 1976, 9 jours après l'accident de Seveso, la *loi sur les installations classées* réglemente les produits entreposés, fumigants comme le bromure de méthyle et le phosphore d'hydrogène destinés au traitement des réserves agricoles. PPE rassemble un grand nombre d'organismes intéressés par les questions d'environnement. Le premier annuaire de la profession est publié en 1977. La production mondiale a été multipliée par 8,5 depuis 1960, et les ventes en Grande-Bretagne ont doublé entre 1976 et 1979.

Organochlorés, organophosphorés et carbamates sont tous des insecticides neuroactifs. Les benzoylphénylurées, découvertes en 1972, offrent un mode de limitation des populations d'insectes indésirables nouveau et sélectif, qui mettra du temps pour être accepté par des utilisateurs mal préparés. Les idées de Hansch (publiées en 1964-1966) commencent à inspirer des études de relations structure-activité (SAR et QSAR) pour sélectionner dans une famille chimique les meilleures molécules candidates au développement. La découverte du phoséthyl-aluminium, actif contre le mildiou de la vigne, fait espérer aux chercheurs celles d'autres elliciteurs qui stimulent les défenses naturelles des plantes, tandis que les *pyréthrinoïdes de synthèse*, insecticides, alertent les chimistes sur la nécessité de prêter attention à la stéréosélectivité des produits de traitement. Ces produits, actifs à faible dose et relativement inoffensifs pour les mammifères, bouleversent le marché des insecticides. L'extraction et la synthèse ingénieuse de *phéromones*, hormones juvéniles d'insectes, antiappétants et autres médiateurs chimiques, en dehors de la surveillance des forêts et vergers, n'ont pas été suivies de résultats à la mesure des espoirs soulevés dans cette décennie. Des « biopesticides », seules les préparations à base de *Bacillus thuringiensis* sont couramment utilisés contre les chenilles.

Le COLUMA devient indépendant de la FNGPC. Comprenant les enjeux de la formation, la Chambre syndicale s'implique dans l'élaboration de pro-

grammes de l'enseignement agricole et agronomique, mais se trouve isolée face aux toxicologues, médecins, scientifiques, chasseurs, écologistes et consommateurs. L'INRA soutient presque exclusivement les recherches en faveur de la lutte biologique. Comme toute la chimie, l'industrie phytosanitaire se sent mal aimée.

Le 21 avril 1978, la Communauté économique européenne s'est associé un comité scientifique des pesticides chargé de donner des avis sur leur utilisation et leur commercialisation. Il contribue à l'interdiction des organochlorés et des organomercurels, à quelques exceptions près (lindane) sur l'ensemble des territoires de la communauté à compter de 1981. Il publie des limites maximales de résidus communes pour les fruits et légumes, recommande des règles d'emballage et d'étiquetage, et l'adoption d'un code de déontologie envers les pays clients de la CEE.

Le 27 mars 1980, la Chambre syndicale adopte le nom d'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP). L'alternance politique survenue en France ne modifie pas le climat de coopération entre tous les acteurs de la protection des plantes qu'un Congrès annuel rassemble depuis 1978. Celui de 1982, à Cheverny, est présidé par le directeur général de la FAO venu témoigner du rôle des produits phytosanitaires dans la lutte contre la faim dans le monde.

Dans les années 80, une dizaine de nouvelles substances actives sont mises en marché annuellement. Les sulfonurées, sélectives et actives à des doses de l'ordre de quelques grammes à l'hectare, dominent depuis quinze ans le marché des herbicides. Les triazoles, fongicides apparus au début des années 80, sont le résultat d'une recherche qui intègre les avancées de la chimie théorique. Malheureusement, le développement de produits systémiques a induit l'apparition rapide de résistances qu'on n'a pas su prévenir, on a recensé 17 nouvelles espèces résistantes au bénomyl (introduit en 1967) entre 1969 et 1976. Leur étude a néanmoins fait faire de remarquables progrès dans les connaissances en biologie végétale. La recherche s'oriente vers la mise au point de *propesticides*, molécules dérivées de pesticides, susceptibles de restituer le

pesticide dans les conditions d'utilisation, par hydrolyse, photolyse ou métabolisation, et moins toxiques pour l'homme et les mammifères (benfurcarbe dérivé du carbofuran), ou plus faciles à conserver et à manipuler.

En 1978, des universitaires et industriels fondent le Groupe français des pesticides dont le congrès annuel, pluridisciplinaire, fait le point sur les recherches en cours, suscite des collaborations et des programmes.

La loi du 4 juillet 1980 reconnaît l'agriculture biologique par l'homologation des cahiers des charges. Ces cahiers imposent aux exploitants qui pratiquent ce mode de production de se limiter à des produits phytosanitaires et fertilisants autorisés, excluant les produits de synthèse organique.

En 1984, les fongicides inorganiques représentent encore 16,2 % des ventes mondiales.

Le 3 décembre 1984, la « plus grande catastrophe industrielle de tous les temps » se produit en Inde à Bhopal, dans une usine qui fabriquait du carbaryl. De l'isocyanate de méthyle s'échappe faisant 2 500 à 4 000 morts selon les estimations et laissant de nombreuses personnes aveugles et asthmatiques.

En 1986, le GIFAP publie un code de conduite des fabricants, élaboré avec la FAO.

Le 5 juillet 1985 deux arrêtés, en France, modifient l'autorisation d'emploi des pesticides agricoles : jusque là, un produit homologué pouvait être utilisé sur toute sorte de cultures à moins d'une interdiction formelle. Désormais, il ne peut être employé que sur les cultures pour lesquelles il a été homologué.

En 1987, le marché des fongicides progresse en France de 13 %.

Dans les années 90, les *méthodes d'analyse de résidus* se sont considérablement perfectionnées, de nouveaux instruments sont devenus accessibles, notamment les chromatographes en phases gazeuse et liquide couplés à la spectrométrie de masse ; le pilotage et le traitement informatique des résultats assurent de meilleures reproductibilités et traçabilités. Des méthodes bâties sur de nouveaux concepts sont apparues (ELISA, SPME). On commence à s'intéresser au devenir des résidus au cours des transformations industrielles de

produits agricoles (vinification et autres fermentations, huiles). De nombreux protocoles multirésidus en vue de contrôles systématiques sur l'eau sont publiés. En juin 1999, l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA) a vu le jour, dotée de 720 chercheurs et techniciens en vue, notamment, de faire procéder à des analyses pour fixer des seuils de tolérance dans l'alimentation.

Au tournant des années 80-90, on assiste aussi à un renouveau sans précédent, servi par le développement de méthodes d'optimisation (plans d'expériences, diagrammes de solubilité), des formulations en usage, plus sûres pour l'utilisateur et l'environnement.

Les pouvoirs publics comme les fabricants soutiennent une « agriculture raisonnée » qui tient compte, à la fois et autant que possible, des intérêts économiques des producteurs et des attentes du consommateur en matière de résidus et d'environnement et qui combine tous les moyens disponibles : méthodes prophylactiques (institution d'un passeport phytosanitaire) et culturelles, lutte biologique, produits chimiques et biotechnologies. Selon l'association FARRE (Forum de l'agriculture raisonnée respectueuse de l'environnement), sept associations européennes sont engagées dans cette démarche, 38 départements français, et 180 fermes de rencontres servent à informer et former les agriculteurs intéressés.

La directive communautaire 91/414, transposée en droit français en juillet 1993, impose l'inscription, après examen d'un dossier, des substances actives sur une liste positive européenne. Chaque État membre peut ensuite homologuer des préparations de ces substances, à l'exclusion de toute autre. La première molécule inscrite à la suite du réexamen, en cours, de substances anciennes, est l'imazalil (fongicide), en décembre 1997.

Après la guerre du Golfe, l'industrie phytosanitaire marque le pas.

La loi du 17 juin 1992 impose aux distributeurs et applicateurs de produits

phytosanitaires de faire la preuve d'une compétence ou d'une formation.

La dernière décennie est marquée, enfin, par l'application du *génie génétique* à la création de variétés végétales nouvelles comme outils de protection des plantes. On sait produire des plantes transgéniques (tabac, colza, riz) capables d'exprimer, dans tous leurs organes et à un niveau élevé, des protéines, lignines ou phytoalexines naturellement impliquées dans les systèmes de défense contre les champignons pathogènes, ou des insectes, ou dans les mécanismes de résistance à certains pesticides. Les maïs, coton, soja et colza transgéniques couvrent 27 millions d'hectares en 1998 en Amérique du Nord.

Pour la recherche de nouvelles molécules actives on s'inspire de modèles naturels (pyréthrines, strobilurines).

### Pour un développement durable

En 1999, l'UIPP compte 29 sociétés adhérentes qui réalisent 96 % du marché français, avec un chiffre d'affaires de 13,6 milliards de francs en hausse de 6,7 % depuis 1997. Les tonnages de substances actives ont chuté de 3 %. Le chiffre d'affaires des fongicides s'est accru de 19 %, grâce aux strobilurines.

Le grand nombre de produits commercialisés aujourd'hui et les exigences réglementaires rendent la compétition de plus en plus sévère, les industriels préfèrent axer leurs efforts sur la vente d'un seul produit optimisé pour un usage bien ciblé plutôt que de se lancer dans la fabrication simultanée de tous les produits d'une famille chimique. Pour des raisons économiques et environnementales, on cherche à réduire les traitements préventifs, les herbicides de post-levée sont ainsi privilégiés. Cette orientation a amené la recherche et le développement de phytoprotecteurs (bénoxacor) qui accélèrent la dégradation du pesticide par la plante à protéger, éliminant ainsi les risques de phytotoxicité. On cherche à réduire les

doses : on prolonge ainsi la durée d'action des pyréthrinoïdes par des synergistes qui retardent leur dégradation par l'insecte cible, et on cherche à mettre au point des formulations plus efficaces. Pour limiter la dispersion involontaire des produits, on utilise des semences prétraitées.

On connaît mieux aujourd'hui les modes d'action physiologiques et biochimiques des pesticides ; leurs modes de dégradation sous l'effet des agents atmosphériques, des microorganismes, dans les plantes et les animaux visés ou non visés, et leur dispersion dans les sols, font l'objet de nombreuses études publiées, de sorte que les accidents imprévus du passé sont moins à redouter.

L'histoire de la protection des cultures depuis cinquante ans est celle de défis successifs relevés avec l'aide de la chimie, celui de la productivité après la guerre, celui de la qualité alimentaire, de la surveillance et de la réduction des résidus, celui de la protection et de la réhabilitation de l'environnement et des ressources naturelles, aujourd'hui celui de la durabilité des acquis.

### Bibliographie

- [1] E. Saouma, in *Agriculture : horizon 2010*, conférence des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, **1993**, p.ii.
- [2] Nous avons fait de nombreux emprunts aux auteurs d'un petit ouvrage publié en 1987 par l'UIPP : *L'industrie phytosanitaire*, F. Le Nail et Y. Defaucheux.
- [3] Les formules, propriétés et usages des produits cités peuvent être trouvés dans l'un des trois recueils suivants :
  - *The Pesticide Manual*, C. Tomlin Ed., Crop Protection Publications, 10th ed., Surrey, **1995**.
  - *The Agrochemicals Handbook*, The Royal Society of Chemistry, 3rd ed., Cambridge, **1992**.
  - *Index phytosanitaire*, ACTA, Paris, **1998**.

# Contribution de l'analyse à l'authentification des produits naturels

**Marie-Florence Grenier-Loustalot\*** directeur de recherche CNRS, **Hervé Casabianca\*** ingénieur de recherche CNRS

**Summary :** *Analysis contribution for determination of natural products*

*This paper presents two analysis techniques for testing the adulteration of alimentary products.*

*One uses multidimensional gas chromatography on cyclodextrin derivatives to separate chiral compounds. The other uses isotope ratios mass spectrometry coupled with gaz chromatography to determine stable isotope ratios  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .*

*Applications to fruits for the food industry is introduced, it is possible to discriminate between natural and adulteration samples.*

**Mot clés :** *Adulteration, chiralité, GC multidimensionnelle, rapport isotopique agro-alimentaire.*

**Key-words :** *Adulteration, chirality, multidimensional GC, isotope ratios, agro-alimentary.*

Copier la nature est une tâche ardue à laquelle les chimistes se sont attachés en fournissant souvent une copie imparfaite. C'est ainsi que furent reproduites par voie chimique des molécules trouvées dans la nature, dont le savant mélange conduit aux arômes et parfums qui flattent nos narines.

C'est dans les années 80 que l'engouement pour le naturel, en provenance d'outre-Atlantique, atteint le marché européen et remet en cause les stratégies des industriels de l'agro-alimentaire.

La « vague verte » a considérablement bouleversé le comportement de l'individu (consommateur, acheteur...) devenu sensible au « naturel » « bio » et autres labels de ce type.

Ainsi, c'est la mutation du « produit » de l'industrie agro-alimentaire vers les produits naturels qui a suscité l'élaboration, le développement et l'étude de méthodes analytiques capables de répondre aux besoins des industriels ; puisque la chimie a permis la duplication moléculaire plus ou moins parfaite, un impératif s'impose pour l'industriel : savoir distinguer la différence de l'édifice chimique, afin de discriminer une origine « synthétique » d'une « naturelle ».

Si on examine, dans un premier temps, les causes de l'adulteration d'un produit naturel, c'est-à-dire l'utilisation justifiée de produits synthétiques, l'une des raisons les plus triviales est l'intérêt économique, puisque le produit naturel nécessite un coût bien plus onéreux que son homologue synthétique. A titre d'exemple, nous avons porté sur le *tableau I* quelques différences de prix moyens appliqués pour ce genre de produits à l'heure actuelle.

Les actes de fraude consistant à vendre des matières premières synthétiques au prix du naturel tentent bien certains

**Tableau I** - Quelques données sur les prix du naturel et du synthétique.

Molécule	Quantité	Prix de produit synthétique (FF)	Prix de produit naturel (FF)
Vanilline	100 g	≈ 100	25 000
$\gamma$ -décalactone	100 g	800	6 000
Frambinone	100 g	360	350 000

acteurs du marché mais discréditent simultanément la probité des plus consciencieux.

Pendant, la notion de « fraude » n'est pas souvent aussi tranchée et se révèle être un paramètre plus complexe. En effet, il existe bien souvent une chaîne (fruits, purée, jus concentré de fruits) de transformation entre le fruit et sa forme commercialisée que ne contrôle pas impérativement une même industrie.

Les lacunes d'informations sur l'achat d'un produit (concentré de fruits par exemple) peuvent conduire éventuellement un industriel à aduler un produit en toute bonne foi. L'ajout de molécules synthétiques peut être également une incitation du marché : en effet, la matière première (les fruits) sont soumis à plusieurs aléas (climatiques, effets variétaux, terroir) et possèdent donc des qualités organoleptiques variables.

Cette variabilité sera ressentie par le consommateur (client) « plus ou moins exigeant » ou de pays aux réglementations drastiques et conduit inévitablement à l'utilisation et l'emploi de « correcteurs » synthétiques.

Quelles sont les conséquences de l'authentification de la naturalité d'une molécule ? En premier lieu, il s'agit de vérifier la qualité du produit acheté, afin de ne pas tomber dans le piège tendu par les fraudeurs et assurer par là-même la bonne gestion des dépenses d'une industrie agro-alimentaire ou de parfumerie. A plus long terme, les contrôles analytiques permettent une sélection des fournisseurs en testant la

\* Unité de Service et de Recherche CNRS 059, BP 22, 69390 Vernaison.  
Tél. : 04.78.02.22.00. Fax : 04.78.02.41.74.  
E-mail : mf.grenier-loustalot@sca.cnrs.fr

crédibilité de leurs produits. En fait, il s'agit d'instaurer des relations de confiance avec les différents partenaires industriels (fournisseurs, transporteurs, distributeurs) et d'approfondir, par là-même, la connaissance des produits achetés. De même, en aval de la chaîne de production, cette relation de confiance doit être maintenue avec le consommateur ; il est clair que l'utilisation de produits naturels confère une image de marque et de qualité dont l'impact publicitaire semble être de forte ampleur auprès du grand public. La parfumerie a toujours été très liée aux substances naturelles et attache autant d'importance à la qualité actuelle de ses produits. Les relations structure/odeur sont d'une importance capitale et c'est pourquoi la notion de **chiralité** a particulièrement été étudiée ces dernières années [1].

Au-delà de l'aspect réglementaire ou commercial de cette analyse fine, on rentre là de plein-pied dans le domaine de l'olfaction qui entretient des relations très étroites avec le souvenir comme en témoignent la madeleine de Marcel Proust [2] ou le « passé restauré » de Charles Baudelaire [3]. Les odeurs et donc la chiralité jouent un rôle très occulte dans notre inconscient et peuvent influencer notre psychologie [4], notre comportement, voire s'attacher à des notions abstraites de beauté ou de sympathie.

Cet avant-propos, quoique illustré de quelques exemples bien précis, a pour but d'indiquer brièvement et de manière générale, à quelles intersections se situe la notion d'authentification ; les problèmes industriels, économiques et publicitaires ou plus académiques, qu'elle permet de résoudre, se révèlent divers et variés. Quoique le caractère principal des quelques travaux présentés ci-après aient une tendance fortement analytique du fait des travaux du laboratoire [5], il faut garder toutefois à l'esprit que le domaine des arômes et des odeurs ne se résume pas aussi facilement par les quelques notions précédemment évoquées, mais laisse entrevoir des champs d'investigation beaucoup plus vastes et complexes puisqu'il s'agit de chimie des plantes en relation étroite avec notre perception et notre psychologie.

## Comment authentifier un arôme ?

Cela consiste d'abord à connaître, si possible et de manière simple, le ou les produit(s) odorant(s) présent(s). En effet, la nature, dans toute sa complexité, nous propose les mélanges les plus divers du point de vue qualitatif et quantitatif, car les molécules odorantes appartiennent à toutes sortes de familles chimiques (alcools, aldéhydes, cétones, acides, terpènes, esters...) et leur contribution à l'arôme est très variable.

Ainsi, une seule molécule peut être à l'origine d'un arôme (comme le menthol-1) dans la menthe, mais souvent l'arôme est constitué d'un mélange plus complexe d'une dizaine de molécules (exemple : famille des lactones dans la pêche) mais quelquefois, dans les cas extrêmes, aucune molécule isolée des autres ne semble participer à la note dominante.

Aussi, l'accès des molécules odorantes, c'est-à-dire leur extraction sélective, hors de la matière, l'identification, la caractérisation sont des problèmes très importants qui se posent à l'analyste.

## Quel est la méthodologie analytique ?

Mieux que détailler les différents chemins inhérents au processus d'authentification, il s'agit pour l'analyste d'élaborer, a priori, un concept global qui peut être qualifié de « stratégie analytique ».

Cette dernière détermine, en fait, le choix de molécules ciblées et le traitement des informations chirale et isotopique les plus incontestables possibles.

Cette stratégie est susceptible de constituer un modèle d'approche globale en vue de l'authentification d'un produit naturel non encore étudié.

### Choix des molécules ciblées

Ce choix résulte de plusieurs paramètres moléculaires inhérents aux constituants des produits.

Ils doivent satisfaire à l'adéquation qualité/quantité. Ce choix devra tenir compte des domaines d'application en fonction de la volatilité, l'extractibilité et de la thermo- et stéréostabilité (résumé sur le *tableau II*).

**Tableau II** - Caractéristiques d'une plante vis-à-vis de l'analyse en laboratoire.

Plante	Laboratoire
Seuil de détection olfactive	Importance aromatique
Concentration	Extractibilité seuil de détection de l'appareillage
Thermostabilité	Identification moléculaire
Stéréostabilité	Fiaabilité de l'information chirale

### Analyse chirale

L'analyse chirale est basée sur une chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle. L'appareillage consiste en un couplage de deux chromatographes capillaires à deux fours indépendamment programmables en température. La première colonne est achirale et réalise la séparation chromatographique classique du mélange injecté ; en revanche, la seconde colonne chirale assure uniquement la séparation des énantiomères des molécules sélectionnées à partir de la première colonne. L'intérêt de cet appareillage réside dans le fait qu'il est particulièrement bien adapté à l'analyse de mélange complexe. La première chromatographie achirale constitue un outil de purification, rapide et maniable dont l'efficacité est difficilement accessible par les moyens de purification classique. Tout se passe comme si l'on injectait sur la deuxième colonne un extrait quasi pur des molécules ciblées.

Certaines molécules possèdent une perception olfactive très différente selon leur image optique, par exemple le *R*-limonène rappelle la fraîcheur citronnée, alors que l'odeur du *S*-limonène semble beaucoup plus amère. La carvone est encore plus discriminante dans la mesure où l'isomère (*R*) possède une odeur de menthe alors que l'isomère (*S*) évoque le cumin.

Cependant, deux obstacles majeurs peuvent survenir lors de l'analyse chirale :

- Aucun support disponible ne permet la séparation des énantiomères.

• Le mélange naturel se révèle être racémique donc identique à un produit de synthèse (cas rare).

### L'analyse isotopique

L'authentification par analyse isotopique repose sur la différence des teneurs en  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ , ou autres isotopes, entre une molécule naturelle et une molécule synthétique. Le principe consiste à effectuer la transformation du carbone de toutes les molécules organiques en une même espèce chimique carbonée, le  $\text{CO}_2$  sur lequel sont effectuées les études de répartition des isotopes stables du  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ . On peut distinguer trois parties principales dans l'appareillage :

1. une chromatographie en phase gazeuse permettant la séparation des constituants de l'extrait,
2. un four ( $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) permettant la combustion des produits élués et la formation d'entités gazeuses  $\text{CO}_2$  et eau),
3. un spectromètre de masse isotopique analysant le dioxyde de carbone sous toutes ces combinaisons isotopiques du carbone et de l'oxygène.

A ce titre, l'expérience acquise au sein du Service Central d'Analyse [5] montre qu'il n'existe pas un produit synthétique mais plusieurs issus de différents fournisseurs et différentes voies de synthèse, leur conférant par conséquent des teneurs isotopiques variables. Cette dernière remarque montre les difficultés rencontrées et implique donc le fait de constituer, dans la mesure du possible, une banque de données concernant les différentes valeurs isotopiques d'un même produit synthétique, avant de procéder à l'authentification sur des produits naturels.

Quant au dosage isotopique du  $^{13}\text{C}$ , il peut arriver que molécule naturelle et molécule synthétique identique (synthétique NI) aient des plages de valeurs isotopiques communes, excluant par là-même toute tentative d'authentification. Deux voies d'investigations isotopiques sont toutefois exploitables : l'analyse isotopique locale, contribution isotopique de chaque site moléculaire (cas de la SNIF-RMN [6]), soit la filiation isotopique lors du processus de formation des molécules dans la plante. Certaines d'entre elles sont destinées à être les précurseurs d'autres molécules dont la formation interviendra à une étape plus avancée dans la maturité de la plante.

### Application : Exemples des fruits à lactones (cas des pêches, abricots, noix de coco, mirabelles...)

Les arômes de la pêche [7] (*Prunus Persical*) et de la nectarine (*Prunus Persica Nucipersica*) ont suscité de nombreuses études, notamment de leurs composants aromatiques clés. Dans ces deux fruits, la  $\gamma$ -décylactone joue un rôle important, alors que les autres lactones contribuent plus modérément à « un bruit de fond à note de pêche ».

Leur distribution dans la nectarine est donnée sur la figure 1.

Par ailleurs, le  $\gamma$ -décylactone possède un seuil de détection olfactive très bas (11 ppb dans l'eau) et n'apparaît dans les deux fruits qu'essentiellement sous sa forme énantiomère « R » représentative de l'odeur de pêche (tableau III).

L'analyse des lactones dans la pêche et la nectarine constitue une source très riche d'informations. Outre les

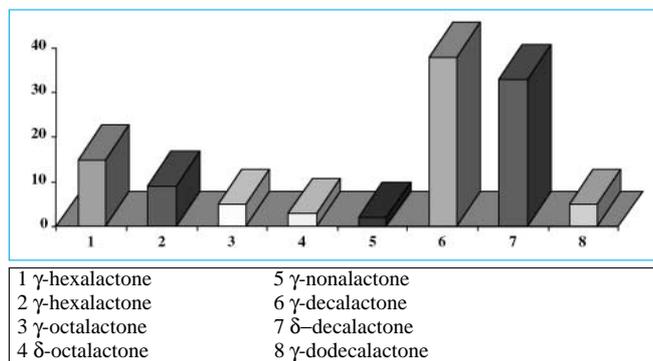


Figure 1 - Distribution des lactones dans la nectarine.

Tableau III - Distribution énantiomérique de lactone dans la pêche.

Molécule	R %	S %
$\gamma$ -dècalactone	89	11
$\delta$ -dècalactone	87	13

excès énantiomères dont les valeurs croissent au fur et à mesure de l'augmentation de la taille des  $\gamma$ -lactones (50 % d'excès énantiomère pour la  $\gamma$ -octalactone et 100 % d'excès énantiomère pour le  $\gamma$ -dodécylactone), l'information isotopique apporte également des renseignements précieux. En particulier, les teneurs les plus appauvries en  $^{13}\text{C}$  concernent les  $\gamma$  et  $\delta$ -dècalactone [7].

A titre d'exemple, nous avons porté, sur la figure 2, l'analyse en composante principale (ACP) de pêches et nectarines utilisant cinq paramètres :

- Trois vecteurs inhérents à la chiralité (excès énantiomère de la  $\gamma\text{C}8$  (ee),  $\gamma\text{C}10$  (ee) et  $\delta\text{C}10$  (ee) (composante 2).
- Deux vecteurs isotopiques (rapport isotopique des  $\gamma$  octa- ( $\gamma\text{C}8\text{d}$ ) et dècalactones ( $\gamma\text{C}10\delta$ ) (composante 1).

La position sur la carte (figure 2) des différents points représentatifs d'une série de produits étudiés au laboratoire [5] représente à 93 % la variété des caractéristiques de naturalité des divers produits étudiés.

La première analyse globale dénote l'existence de deux groupes : l'un à gauche rassemblant des échantillons synthétiques (en rouge), l'autre sur la partie droite concernant les échantillons naturels (en vert). On remarque que les vecteurs les plus discriminants concernent l'excès énantiomère de la  $\gamma\text{C}10$  ainsi que la teneur isotopique en  $^{13}\text{C}$  de la  $\gamma\text{C}8$ .

Parmi les échantillons naturels, il est possible de déterminer trois groupes bien distincts :

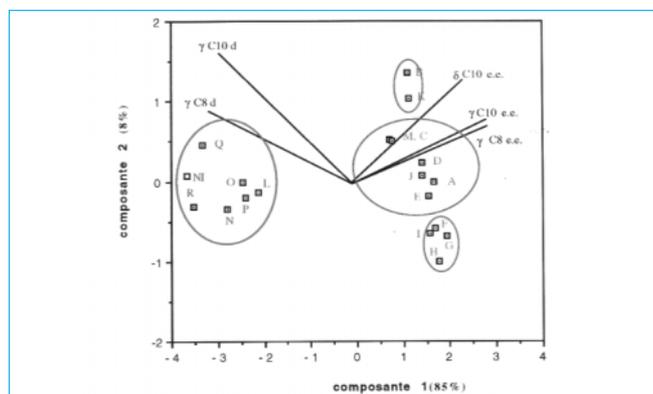


Figure 2 - Analyse en composante principale.

Le premier, dans le cas de l'ACP, possède les teneurs en  $^{13}\text{C}$  les plus faibles pour les lactones considérées et rassemble deux nectarines (F et G) et deux pêches sanguine (H) et blanche Golo (I). Or, la pêche sanguine est issue du croisement de deux pêches blanches, ce dernier caractère étant génétiquement récessif. La cohérence du regroupement de l'ACP est donc ici souligné.

Le deuxième groupe réunit les pêches jaunes (A, C, E) et deux pêches Pavie (D et J). Là encore, il est cohérent de trouver ces échantillons regroupés dans la mesure où la pêche de Pavie, utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, provient d'un croisement génétique avec la pêche jaune également très appréciée des industriels pour ses qualités gustatives (troisième groupe), seuls les nectars commerciaux (points K et B) peuvent être assimilés à des produits naturels.

## Conclusion

A partir de cet exemple, mais qui peut être généralisé à différents secteurs de l'industrie de l'arôme et du parfum, on peut conclure à la fiabilité de l'authentification basée sur la complémentarité des techniques évaluant la chiralité et la teneur isotopique d'une molécule.

Le pouvoir discriminant de ces deux méthodes absolument indépendantes l'une de l'autre est fortement inféodé

aux différences attribuées par la nature aux diverses molécules ciblées.

Ces analyses posent le problème de la conformité de l'étiquette et du contenu.

C'est entrer de plein pied dans le domaine complexe de législation de la CEE qui a caractérisé, dans la période 1988 à 1993, la nature des produits et arômes circulant au sein des temps de la communauté. De sérieux vides juridiques restent à combler, et l'élaboration de banques de données fiables et sur une période assez large dans le temps, devrait permettre de contribuer à adapter les lois en vigueur à la réalité du marché.

## Références

- [1] Berger R.G., *Volatile Compounds in Food and Beverages*, Ed. Henk Maarse Publ. Dekker, **1991**.
- [2] Proust M., *Du côté de chez Swann*, **1919**.
- [3] Baudelaire C., *Les fleurs du mal, Spleen et idéal* [XXXXVIII (III)], **1857**.
- [4] Rounitska E., *Le parfum*, Que sais-je, PUF, p. 53 et p. 101, **1969**.
- [5] Casabianca H., Graff J.B., Guillaumet S., *Eppos*, **1996**, p. 244 ; Casabianca H., Graff J.B., *J. Chromatography*, **1994**, *684*, p. 360 ; Casabianca H., Graff J.B., Jame P., Perruchietti C., *I high Resol., J. Chromatography*, **1995**, *18*, p. 279.
- [6] Hanneguelle S., Thibault J.N., Naulet N., Martin G., *J. Agric. Food. Chem.*, **1992**, *40*, p. 81.
- [7] Engel K.H., Flath R.A., *J. Agric. Food Chem.*, **1988**, *36*, p. 549.

VOS CHEVEUX  
DOUX et SOYEUX : SANS  
CHIMIE PAS DE SHAMPOOINGS!!!



GABS.

- Hygiène : la révolution des superabsorbants, par M. Gourmand, J.-M. Corpart
- Les shampooings, par C. Vérité

# Hygiène : la révolution des superabsorbants

**Myriam Gourmand\*** ingénieur recherche et développement superabsorbants,  
**Jean-Marc Corpart\*\*** chef du service agent d'interface

## Summary : Superabsorbent revolution in hygiene

*For the past 20 years, baby care has been made so much easier. In the old days, changing a baby was an endless work with a constant row of drying nappies on display. Today, a parent's life has been transformed by the introduction of relatively cheap disposable nappies based on a wide family of superabsorbent polymers (SAP), a 100-800  $\mu\text{m}$  powder with tremendous absorption power. The continual increase of SAP production has been mainly owned to the market growth in hygiene applications such as disposable diapers and sanitary napkins and, more recently, to the increase of the SAP content in baby diapers and the market expansion of adult disposable diapers. Due to the promised consumption in the hygiene applications and their competitiveness, SAP research and development have been greatly accelerated and have mainly focused to fit its performance to these applications.*

**Mots clés :** Superabsorbant, hygiène, couche-culotte, développement, croissance.

**Key-words :** Superabsorbent, hygiene, diapers, development, growth.

Certaines applications domestiques ou industrielles requièrent une grande capacité d'absorption en eau. Jusqu'à ces vingt dernières années, la nature a fourni des solutions toutes prêtes : c'est le cas des éponges naturelles, de la cellulose et du coton hydrophile qui présentent des performances d'absorption significatives (de l'ordre de 20 fois leur poids sec) fondées, entre autre, sur la capillarité. C'est sur ce principe que, dans les années 60, sont apparus les premiers changes jetables pour bébés qui ont révolutionné la vie quotidienne des mamans du monde entier ! Mais ces changes étaient loin d'être parfaits : les principaux inconvénients de ces matelas absorbants, outre l'encombrement, étaient une absorption et une rétention insuffisantes conduisant à un taux de fuite important et à une sensation d'humidité persistante due à la libération du liquide sous la pression du bébé. Il aura fallu encore une dizaine d'années pour qu'apparaissent les premiers brevets revendiquant l'introduction de produits « superabsorbants » dans les changes jetables.

## La naissance des superabsorbants

En effet, alors que les polymères hydrosolubles fortement réticulés étaient déjà utilisés comme résines échangeuses d'ions, ce n'est que vers le début des années 70 que le département d'Agriculture des États-Unis (USDA) eut l'idée de développer des résines absorbantes très faiblement réticulées sous le nom de « Super Slurper ». Ces produits ont immédiatement révolutionné le concept des matériaux absorbants par leur exceptionnelle capacité d'absorption de l'eau (environ 500 fois leur poids sec) et leur capacité à retenir le liquide absorbé sous pression [1].

Face à l'intérêt des industries chimiques pour ce type de produit, l'USDA communiqua son savoir-faire à une quarantaine de sociétés, dont deux sont toujours présentes sur le marché des superabsorbants (SAP). Parallèlement, n'ayant pas eu accès à ces informations, les sociétés japonaises durent développer leurs propres programmes de recherche à partir de matières premières telles que l'amidon, la carboxy méthyl cellulose (CMC), l'acide acrylique et l'alcool polyvinylique. Les efforts menés furent tels que les premiers essais industriels eurent lieu simultanément

aux États-Unis et au Japon, dès 1973, et que les productions industrielles de superabsorbants (ou SAP) démarrèrent en 1978. Les premiers changes jetables contenant du superabsorbant mélangé à de la cellulose (fluff) apparurent au Japon et aux États-Unis en 1980 et, depuis 1983, la production mondiale en superabsorbant est directement liée à l'évolution des couches pour bébés et adultes : elle est passée de 15 000 tonnes en 1985 à 530 000 en 1995 et devrait atteindre 700 000 tonnes en 1999.

## Un peu de physique

A l'œil nu, les polymères superabsorbants sont une poudre blanche, similaire à du sable ou du sucre de table (diamètre entre 100 et 800  $\mu\text{m}$ ), qui, en présence d'eau, absorbe graduellement la solution aqueuse et se transforme en un gel mou et déformable. A une échelle beaucoup plus petite, chaque particule de superabsorbant est un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères hydrophiles attachées entre elles (figure 1). Les matériaux les plus performants à base de polyacide acrylique partiellement neutralisé comportent de nombreuses fonctions ioniques se dissociant en milieu aqueux et formant des charges négatives le long des chaînes

Elf Atochem, Centre d'application de Levallois, 95, rue Danton, 92300 Levallois-Perret Cedex.  
 \* Tél. : 01.47.59.13.47. Fax : 01.47.59.14.22.  
 E-mail : myriam.gourmand@levl.elf-atochem.fr  
 \*\* Tél. : 01.47.59.14.20. Fax : 01.47.59.14.18.  
 E-mail : jean-marc.corpart@levl.elf-atochem.fr

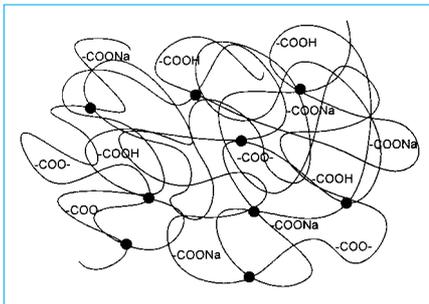


Figure 1 - Représentation schématique d'un superabsorbant.

de polymère. C'est cette caractéristique qui est à l'origine des très importantes capacités d'absorption des superabsorbants. En effet, selon le modèle classique des réseaux ioniques, le superabsorbant atteint son équilibre de gonflement lorsque toutes les forces s'exerçant sur lui s'équilibrent, à savoir :

- Une force motrice de gonflement obtenue par l'addition du potentiel chimique lié au mélange polymère-solvant,  $\mu_m$ , et de deux types d'interaction de nature coulombienne n'existant pas dans le cas des gels neutres : la répulsion électrostatique entre les motifs chargés le long des chaînes de polymère (correspondant au  $\mu_{elec}$ ) et la pression osmotique (correspondant au  $\mu_{ion}$ ) due à la différence de concentration en ions à l'intérieur du gel (présence des contre-ions des charges) et dans le solvant.

- Une force limitant le gonflement liée à l'élasticité du réseau polymère,  $\mu_{elast}$ .

L'équilibre de gonflement du gel polyélectrolyte est donc atteint lorsque :

$$\mu_m + \mu_{elec} + \mu_{ion} + \mu_{elast} = 0$$

Les paramètres influençant directement les **performances d'absorption** sont donc :

- La densité de charge sur les chaînes de polymère : elle se situe généralement entre 65 et 80 % afin de maximiser les interactions coulombiennes et de se situer à un pH compatible avec la peau des bébés.

- La densité de réticulation des chaînes : plus le superabsorbant est réticulé et moins il gonfle, mais plus sa force de gel est élevée (c'est-à-dire, moins le gel est déformable). C'est donc un paramètre critique avec des effets antagonistes sur les performances d'absorption libre et sous pression.

- La force ionique du liquide qui modifie les interactions coulombiennes : d'une part, les charges portées par les

chaînes polymères sont écrantées par le sel et la répulsion électrostatique diminue et, d'autre part, l'écart de la concentration en ions à l'intérieur du gel et dans le solvant se réduit et la pression osmotique baisse. La présence de sel dans le liquide à absorber diminue donc très nettement la capacité d'absorption des superabsorbants (figure 2). Typiquement, un superabsorbant absorbant jusqu'à 500 fois son poids sec en eau

pure n'absorbe plus qu'une soixantaine de fois son poids en liquide physiologique (solution aqueuse à 0,9 % en NaCl couramment utilisé en hygiène).

De plus, à l'opposé des produits absorbants utilisés dans le passé, et dont la capacité d'absorption est régie par la présence d'un gradient de pression selon la loi de Darcy, le transport du liquide à l'intérieur des grains de superabsorbants se fait par un processus de

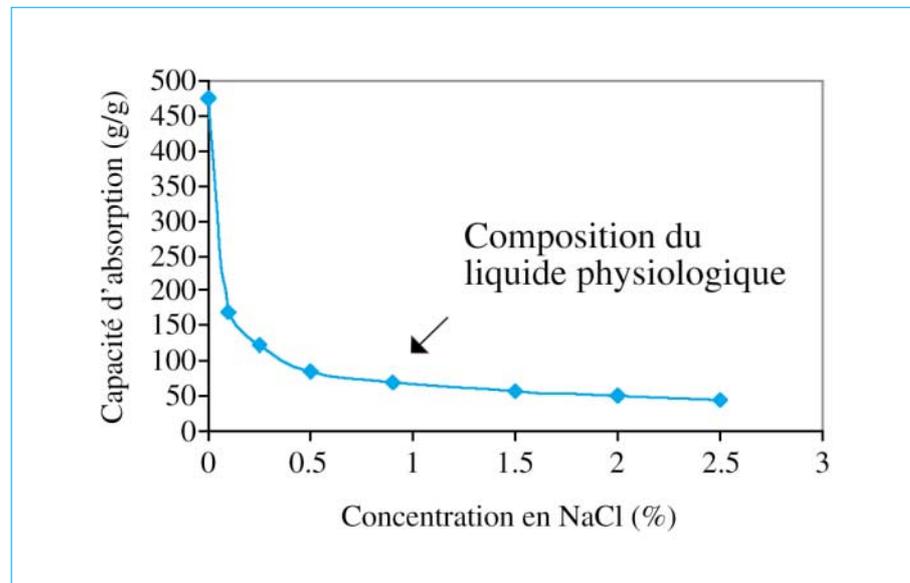


Figure 2 - Capacité d'absorption des superabsorbants dans des solutions de NaCl à différentes concentrations.

### Qu'est-ce qu'une couche-culotte ?

De nos jours, les couches-culottes modernes ultrafines sont loin d'être aussi simples qu'il y paraît et l'utilisateur n'est généralement pas au courant des sophistications qu'elles contiennent [9, 10] : elles sont composées de nombreux matériaux, chacun ayant une fonction particulière pour que bébé soit au propre et au sec (figure 3).

- **Voile de surface** : il permet aux mictions d'atteindre le tampon d'acquisition et le tampon absorbant mais il isole également la peau de bébé du liquide absorbé : c'est le concept « sec au toucher ».
- **Tampon d'acquisition** : il doit absorber très rapidement le liquide pour que bébé n'ait pas l'impression d'être mouillé, puis le diffuser au tampon absorbant pour être prêt à absorber la miction suivante.
- **Tampon absorbant** : il est composé de fluff (pâte à papier défibrillée) permettant la diffusion du liquide dans les 3 directions, et de superabsorbants dont le rôle est de stocker le liquide et de le retenir même sous pression. Il doit garder une cohésion même lorsqu'il est gonflé d'urine.
- **Enveloppe extérieure** : elle empêche l'humidité de la couche de se transférer aux vêtements ou au lit de bébé. On trouve maintenant ces enveloppes extérieures, le plus souvent en polyéthylène, recouvertes d'un non-tissé afin d'améliorer le toucher dans les changes Premiums. Certains films sont maintenant respirables, c'est-à-dire qu'ils laissent passer la vapeur mais pas le liquide, ce qui améliore la sensation de sec sur les fesses des bébés.
- **Bandes adhésives** sensibles à la pression et repositionnables, attaches Velcro® pour les changes Premiums, barrières élastiques anti-fuites au niveau des jambes...

diffusion mettant en jeu le gradient d'activité chimique des molécules suivant la loi de Fick. Les molécules d'eau y sont alors retenues par de fortes liaisons dipole-ion avec les charges du polymère, ce qui confère à ces produits des capacités de rétention même sous pression [2].

**Vers des microcapteurs de plus en plus performants et des changes de plus en plus fins**

On comprendra aisément que les superabsorbants destinés aux changes jetables pour l'hygiène bébé ou adulte doivent avoir un comportement spécifique en terme de capacité d'absorption, de vitesse d'absorption (temps de prise en gel) et de « tenue » à la pression résultant du poids de l'individu (suction capillaire, force de gel). Leur développement a donc été directement lié à l'évolution du marché des changes jetables.

Les premiers superabsorbants sur le marché (appelés « Super Slurper ») étaient constitués de copolymères hydrolysés d'amidon greffé par du polyacrylonitrile. Ces systèmes étaient initialement destinés aux marchés de l'agriculture et de l'horticulture où ils permettaient la rétention d'eau dans le sol lors de la croissance et du transport des végétaux. De ce fait, ils possédaient une forte capacité d'absorption. Mais, lorsque ces produits furent introduits dans des changes, des performances

médiocres furent obtenues. En effet, de par leur très faible densité de réticulation, la capacité d'absorption sous pression de ces superabsorbants était diminuée et la forte déformation des particules lors du gonflement empêchait toute diffusion du liquide entre les fibres de fluff (effet « gel-blocking »), ce qui conduisait inévitablement à des fuites.

Très rapidement, la deuxième génération de superabsorbants, qui est d'ailleurs toujours d'actualité, a vu le jour avec des systèmes à base de polyacide acrylique neutralisé beaucoup moins sensibles au sel que l'amidon greffé. Les produits sont légèrement plus réticulés, ce qui évite une trop grande déformation des particules et par conséquent l'effet « gel-blocking » est considérablement réduit. L'absorption sous pression de ces superabsorbants est donc améliorée, mais, en contrepartie, leur capacité de rétention est plus faible. Simultanément à ces améliorations, la structure des changes a été optimisée : à la fin des années 80, ces derniers contiennent majoritairement du fluff (pour la diffusion et l'absorption) avec 5 à 6 g de superabsorbant servant à retenir le liquide. Le SAP n'est plus réparti dans tout le fluff mais se situe dans les couches inférieures, créant ainsi une zone de « stockage » de l'urine loin des fesses de bébé (évitant ainsi l'érythème fessier [3]) et une zone « d'acquisition » permettant la diffusion du liquide même après plusieurs mictions. Ces changes sont assez épais

et les paquets de couches très volumineux. En 1990, la demande mondiale en superabsorbant est de 230 000 tonnes par an et se concentre principalement aux États-Unis et en Europe où les changes jetables représentent 90 % de la consommation en superabsorbant.

La construction de ces changes a été remise en partie en cause au début des années 90, lorsque le prix du fluff s'est mis à flamber. Dès lors, les fabricants de couches ont décidé de substituer une partie du fluff par du superabsorbant : la quantité moyenne de SAP par change a alors augmenté jusqu'à 8-9 g, certaines couches parmi les leaders du marché (Pampers, Huggies) comportant aujourd'hui entre 12 et 15 g de SAP (tableau 1). De ce fait, les changes sont devenus beaucoup plus fins et plusieurs modifications ont été apportées afin de conserver une bonne diffusion du liquide dans le tampon (rôle initial du fluff). Ainsi, ces structures ultrafines sont maintenant composées d'un tampon d'acquisition (par exemple les « curly fibers » de Procter & Gamble) permettant d'absorber rapidement le liquide, de le distribuer et de maintenir une certaine cohésion au tampon lorsqu'il est gonflé (figure 3). L'augmentation du grammage en superabsorbant a également nécessité une optimisation des performances des SAP en ce qui concerne l'absorption sous pression et la diffusion du liquide dans le lit de gel. De très nombreux brevets ont ainsi été déposés par les producteurs de superab-

**Valorisation des déchets**

Les polymères superabsorbants sont difficiles à recycler et ne sont pas facilement biodégradables. Des recherches à long terme sont menées sur les polymères biodégradables, à la fois vis-à-vis des superabsorbants mais aussi des films plastiques et des non-tissés utilisés dans les changes. Actuellement, les industries européennes considèrent que l'énergie générée par l'incinération des couches est une réponse acceptable à court terme pour ce type de déchets, d'autant plus que le volume à traiter reste relativement faible comparé aux polymères plastiques de grande consommation et aux autres déchets [3].

Tableau 1 - Évolution de la composition des tampons absorbants.

	Composition	Tendance
1978	100 % fluff	Tampon épais
1980-1985	3 g SAP/change	↓
1986-1990	6 g SAP/change	
1991-	10-15 g SAP/change	

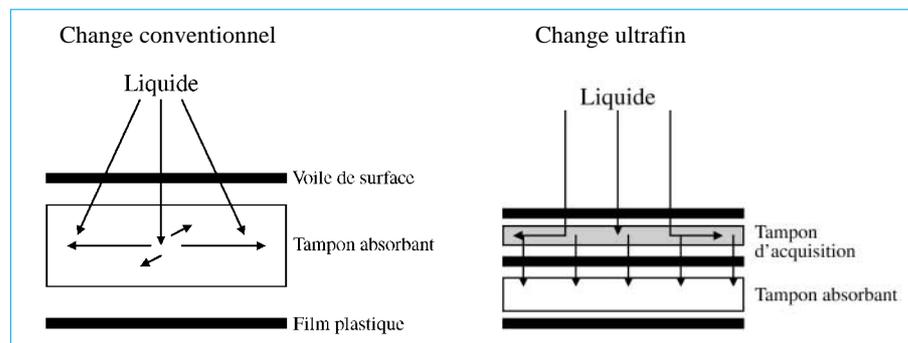


Figure 3 - Comparaison schématique de tampon absorbant conventionnel et ultrafin.

sorbants : l'idée généralement retenue pour améliorer l'absorption sous pression est d'introduire une deuxième étape de réticulation en surface. Le produit obtenu comporte ainsi une structure cœur-coquille [4] (le cœur étant moins réticulé que la coquille) permettant d'améliorer la force de gel, et donc l'absorption sous pression, sans diminuer la capacité de rétention. La très faible déformation des particules qui en résulte permet également d'améliorer la perméabilité du tampon absorbant. Des procédés de synthèse conduisant à des distributions de taille plus uniformes sont également revendiqués comme moyen d'améliorer cette propriété.

D'autres avantages sont également associés à cette évolution vers des tampons absorbants ultrafins. D'une part, cela permet de réduire la masse des déchets et la pollution générée par le traitement des fibres de cellulose et, d'autre part, cela a un impact économique significatif sur le transport, la manipulation et le stockage (augmentation des ratios chiffre d'affaires/m<sup>2</sup> de la grande distribution) [5]. Enfin, ces changes ultrafins sont beaucoup plus flexibles, ce qui permet un meilleur ajustement à la morphologie des bébés (et par conséquent moins de fuites), sans oublier l'aspect esthétique. La quantité importante de superabsorbants répartie dans le tampon absorbant a également permis un retour à des changes unisexes, ce qui facilite la logistique et l'organisation des rayons chez les distributeurs.

Cette nouvelle tendance, conjuguée à une extension du marché hygiène bébé hors des pays fortement industrialisés et à l'émergence de l'hygiène adulte, a eu un impact très important sur la demande mondiale en superabsorbants (*figure*

### Les procédés industriels de synthèse des superabsorbants

Il existe actuellement deux familles de procédés industriels de polymérisation permettant d'obtenir des polymères superabsorbants : en suspension inverse et en solution, ce dernier procédé étant le plus répandu depuis ces 10 dernières années. La technologie en solution consiste à polymériser une solution aqueuse d'acide acrylique partiellement neutralisé en présence d'un agent de réticulation et d'un amorceur radicalaire. Le gel obtenu dans le réacteur est ensuite récupéré, découpé, séché puis broyé et tamisé pour obtenir la distribution granulométrique adéquate.

Dans le cas de la polymérisation en suspension inverse, la phase aqueuse, de composition similaire à celle décrite précédemment, est dispersée dans une phase continue organique en présence d'un tensioactif et chaque goutte ainsi formée constitue un « microréacteur » indépendant dans lequel a lieu la polymérisation. La taille des gouttes est contrôlée par la vitesse d'agitation, la nature et la concentration en tensioactif. Cette étape de polymérisation est probablement plus délicate à mener que dans le cas de la polymérisation en solution, mais la taille finale des particules de superabsorbant est directement contrôlée lors de la synthèse : ce procédé ne nécessite donc aucune étape de broyage ultérieure et tamisage ultérieure.

Ces deux techniques conduisent à des particules de SAP de morphologie très différente (*figure 5*) :

- Des « cailloux » sont obtenus par polymérisation en solution.
- Dans le cas de la polymérisation en suspension inverse, il est possible d'obtenir soit des particules de SAP composées de billes agglomérées destinées à l'hygiène (dans ce cas, l'agglomération des billes est obtenue par l'introduction contrôlée d'une deuxième charge de monomères dans le réacteur), soit des particules structurées en forme de « chou-fleur » (selon la nature du tensioactif) ayant des vitesses de gonflement très rapides et destinées aux applications industrielles autres que l'hygiène.

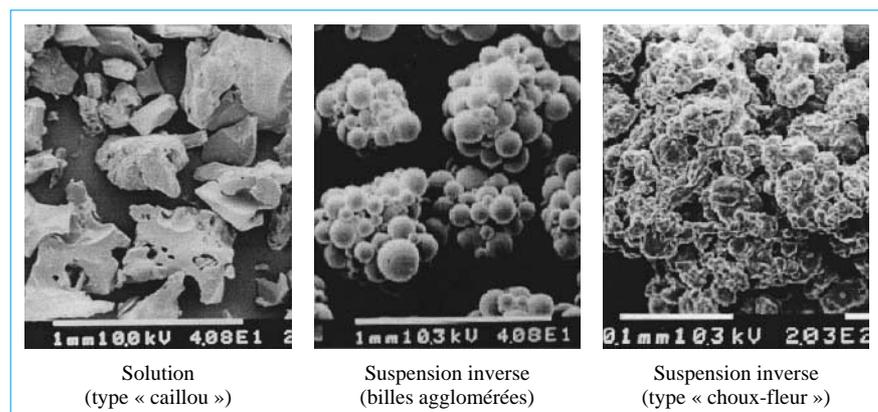


Figure 5 - Morphologie des différents superabsorbants commerciaux.

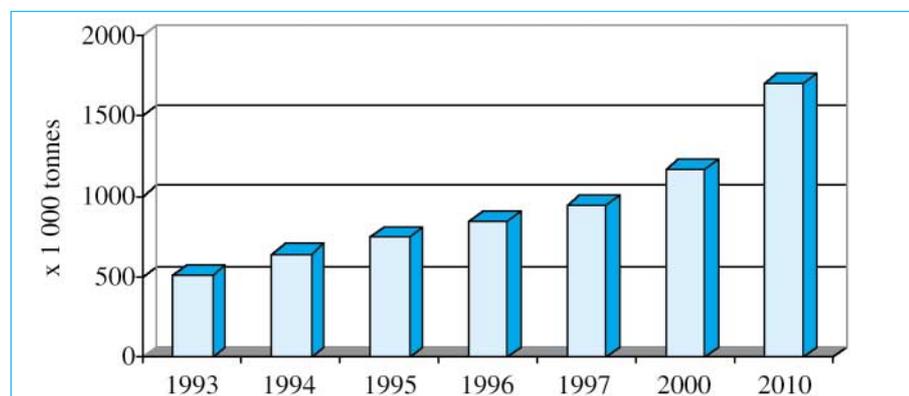


Figure 4 - Évolution de la demande mondiale en superabsorbant pour les produits d'hygiène [6].

re 4). A titre indicatif, 192 milliards de produits absorbants de toutes sortes (changes, couches...) ont été consommés dans le monde en 1995 [6], la consommation ayant progressé de plus de 8 % par an depuis 1992.

### Dans les prochaines années...

De nos jours, les changes jetables modernes, dont l'industrie représente plusieurs milliards de dollars après à peine un quart de siècle d'existence, ont

transformé la vie des parents par une simplicité d'utilisation, une efficacité reconnue et un gain de temps incommensurable. Un change idéal doit résister à plusieurs mictions, avoir zéro fuite, offrir un aspect sec au toucher et éviter le développement d'irritation sur les fesses des bébés. Grâce à la remarquable propriété d'absorption et de rétention sous pression des superabsorbants, les fabricants de couches tendent vers cet idéal. Les prochains développements s'orientent vers un maximum de confort et une attention toute particulière est dirigée vers le soin de la peau : il existe déjà sur le marché des changes contenant un composé hydratant sur le voile de surface. Quant aux producteurs de superabsorbants, ils développent des grades [7, 8] neutralisant les fluides et

minimisant les odeurs (principalement le dégagement d'ammoniacque généré par la dégradation de l'urée par les bactéries présentes à la surface de la peau) avec pour conséquence le maintien d'un pH adapté à la peau de bébé sur une durée de plus de 12 heures.

### Références

- [1] *Absorbent hygiene products*, EDANA program notes, Module 1, Edition sept. 97-juin 98.
- [2] Buchholz F.L., Graham A.T., *Modern superabsorbent polymer technology*, Ed. John Wiley & Sons Inc., 1998.
- [3] Meier W.P., *Modern baby diapers : health benefits and environmental considerations*, Procter & Gamble, Nonwovens world, 1997, vol. 6, n° 1, p. 89-95.
- [4] Collette C., Hidalgo M., Rebre S.R., Taupin Y., *Controlled particle morphology : the key to improve the absorption/diffusion balance of superabsorbent powders*, Elf Atochem, Insight 96, San Antonio, Texas, 1996.
- [5] E.N. Schutt, *Status Quo In superabsorbents and fluff pulp*, Nonwovens Industry, 1998, vol. 29, n° 2, p. 52-55.
- [6] Starr J.R., Hanna P., *Changing absorbent products outlook for key raw materials*, John R. Starr Inc, Etats-Unis, Session Hygiene II, Index 96, Genève, 1996.
- [7] Taupin Y., Gancet C., *New superabsorbent with odor control activity*, Elf Atochem, Session Hygiene I, Index 96, Genève, 1996.
- [8] Schmidt H., *Modern supersorbent polymers : integrated concept for the personal care industry*, Stockhausen, Session Hygiene I, Index 99, Genève 1999.
- [9] Ratnapandian S., Warner S.B., *Modern diaper technology*, *Tappi Journal*, 1996, vol. 79, n° 6, p. 173-177.
- [10] White C., *Baby diapers and training pants : a market overview*, MCW technologies, *Nonwovens industry*, 1999, vol. 30, n° 1, p. 26-39.

# Les shampoings

**Claude Vérité\*** responsable du développement soins capillaires (L'Oréal Recherche)

## Summary : Shampoos

*Shampoos are cosmetic products which are used more and more frequently. They have to fulfill multiple expectations : to clean and foam, to facilitate the detangling of hair, without skin and eyes irritation, etc. whatever the nature and quality of hair.*

*They are formulated using surfactants, generally anionics and amphoteric. The cosmetic additives are cationic polymers from plant or synthetic origin which were developed during the last thirty years. Silicones have been used for the last years to reinforce the action of cationic polymers. Specific formulae containing a bactericidal agent to treat dandruff problems or designed to be used by kids also exist.*

*Developing a shampoo follows several steps : verification of safety, half-head tests on volunteers comparing to a reference product, assessment of claimed properties by means of instrumental tests and finally consumer acceptance.*

**Mots clés :** Shampoing, formulation, tensioactifs, polymères cationiques, silicones.

**Key-words :** Shampoo, formulation, surfactants, cationic polymers, silicones.

Le mot « shampoing » vient du mot hindi (une des principales langues parlées en Inde) « champoo » qui signifie « masser », « pétrir ». Par extension, il a été appliqué au lavage des cheveux et du cuir chevelu.

Les shampoings sont les plus importants des produits d'hygiène et d'entretien de la chevelure. Ils représentent plus de 3 milliards d'unités vendues dans le monde et environ 200 millions en France.

A partir d'une stricte fonction lavante lorsque les premiers tensioactifs synthétiques ont remplacé le savon, les shampoings ont évolué en leur ajoutant une valeur d'embellissement de la chevelure. Ils sont ensuite devenus de plus en plus cosmétiques au fur et à mesure du développement d'autres produits de traitement des cheveux comme les produits de coloration, de permanente et des besoins des consommateurs.

L'utilisation des shampoings est devenue de plus en plus fréquente et a accompagné l'amélioration de l'hygiène, qui a été parallèle à celle de l'habitat. Dans les vingt dernières années, on est passé en France et en

Europe d'une fréquence moyenne de 1 à 2 shampoings par semaine à 3 shampoings par semaine avec une utilisation quotidienne pour 20 à 30 % de la population, surtout les moins de 30 ans.

Il est bon de rappeler qu'une chevelure représente de 100 000 à 150 000 cheveux, soit une surface de l'ordre de 4 à 8 m<sup>2</sup> à nettoyer selon le diamètre (de 30 à 120 microns) et la longueur des cheveux.

## Qu'attend-on d'un shampoing ?

La fonction première d'un shampoing est de nettoyer les cheveux et le cuir chevelu pour les rendre propres et débarrassés du sébum et de résidus divers. Le pouvoir moussant reste un élément essentiel de la qualité d'un shampoing.

Mais les consommateurs sont devenus de plus en plus exigeants et le formulateur doit tenir compte de leurs attentes.

Le shampoing doit donc :

- être agréable à l'application, avec une mousse abondante et onctueuse,
- ne pas irriter les yeux et la peau, ni endommager les cheveux,
- faciliter le démêlage et le coiffage,

- laisser les cheveux doux, lisses, souples, soyeux, brillants, légers,
- donner à la chevelure volume, vitalité, vigueur, éclat,
- rendre le cheveu plus résistant aux agressions extérieures,
- répondre à des attentes spécifiques telles que : éliminer les pellicules, assainir le cuir chevelu, calmer les démangeaisons, préserver la couleur, etc., quelles que soient la nature et la qualité des cheveux.

C'est pourquoi il existe différents types de shampoings qui ont bénéficié des apports de la chimie dans plusieurs domaines depuis 50 ans :

- les tensioactifs : anioniques, amphotères, non ioniques, cationiques,
- les additifs cosmétiques : polymères cationiques, silicones,
- agents actifs : antipelliculaires,
- les épaississants,
- les agents nacrant et opacifiants.

Il faudrait aussi mentionner les articles de conditionnement faits de différents matériaux plastiques.

## Principe de formulation

Généralement, un shampoing est un mélange complexe constitué d'une base lavante, associant souvent deux ou plu-

\* L'Oréal, 66, rue Henri Barbusse, 92110 Clichy. Tél. : 01.47.56.87.60. Fax : 01.47.56.80.72.

sieurs tensioactifs, et d'additifs cosmétiques, éventuellement des agents actifs spécifiques (antipelliculaires).

Pour l'aspect et la présentation du produit, on utilise des agents nacrants ou opacifiants, des épaississants ou gélifiants, des colorants et des parfums.

Pour la conservation du shampoing, on ajoute aussi des agents séquestrants (couleur) et des conservateurs (protection microbiologique).

Enfin, on peut stabiliser le pH et la viscosité si nécessaire.

## Les tensioactifs

Ces substances présentent une double affinité avec :

- Une partie lipophile, liposoluble, formée d'une chaîne grasse (généralement) en C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> (type coprah) qui se lie aux salissures grasses.

- Une partie hydrophile, hydrosoluble, permettant au tensioactif d'être soluble dans l'eau et d'y entraîner les salissures au moment du rinçage.

### Anioniques

Leur pôle hydrophile est chargé négativement. Ce sont les agents lavants les plus utilisés dans les shampoings et, parmi eux, les alcoylsulfates et les alcoyléthersulfates sous forme de sels de sodium et d'ammonium principalement. Ils présentent un excellent pouvoir moussant et lavant, mais peu cosmétiques, ils sont souvent associés à des tensioactifs amphotères.

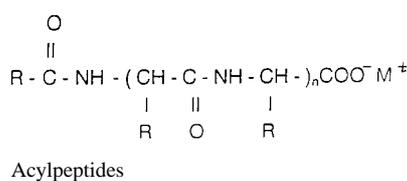
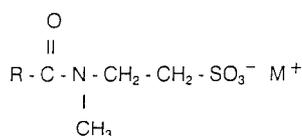
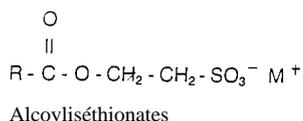
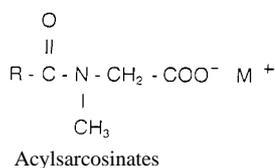
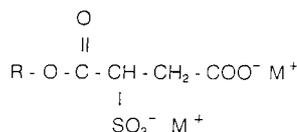
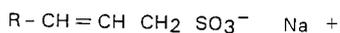
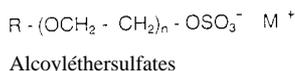
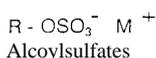
D'autres anioniques, considérés comme plus doux mais moins moussants, sont utilisés en plus faibles quantités : alcoylsulfosuccinates, alcoyléthercarboxylates, acylsarcosinates, alcoylisétionates, acylméthyltaurates et acylpeptides.

### Amphotères

Ils possèdent un pôle anionique et un pôle cationique et leur comportement peut varier en fonction du pH.

Les plus utilisés sont les alcoylbétaines et dérivés amido- et sulfobétaines ainsi que les dérivés d'imidazoline et les alcoylaminoacides. Ils sont peu moussants et peu lavants mais peuvent valoriser certains polymères cosmétiques.

#### ANIONIQUES

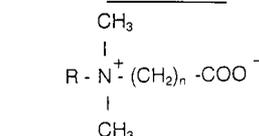


Formules 1 – Les tensioactifs anioniques.

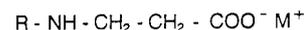
### Cationiques

Pour mémoire, leur partie hydrophile est chargée positivement. Ils sont de moins en moins utilisés dans les shampoings car il y aurait nécessité de les associer à des non ioniques compatibles, les anioniques ne l'étant pas. Par contre, ce sont les tensioactifs des après-shampoings ou produits de soin capillaire.

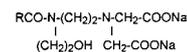
#### AMPHOTERES



N-Alcoylbétaines



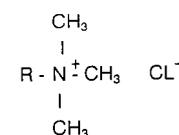
Sels de N-alcoylaminoacides



Cocoamphodiacétate disodium

Formules 2 – Les tensioactifs amphotères.

#### CATIONIQUES



Alcoyltriméthyl ammonium

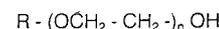
Formule 3 – Les tensioactifs cationiques.

### Non ioniques

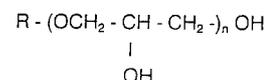
N'ayant pas de charge électrique, ils sont compatibles avec tous les types de tensioactifs. Bons émulsionnants, dispersants et lavants, ils sont moins moussants que les anioniques. Les plus représentatifs sont les alcoylglucosides et les alcools éthoxylés.

Les bases lavantes classiques associent un ou deux tensioactifs anioniques et un tensioactif amphotère. Ce que l'on attend est une mousse abondante, douce, plus ou moins aérée, d'élimination facile et ayant un excellent pouvoir lavant.

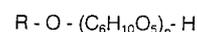
#### NON IONIQUES



Alcools polyéthoxylés



Alcool polyglycérolés



Alcoylpolyglucosides

Formules 4 – Les tensioactifs non ioniques.

## Les polymères, additifs cosmétiques

Ils sont utilisés depuis le début des années 70 pour apporter une facilité de

démêlage, souplesse et douceur aux cheveux qui en ont besoin, comme les cheveux secs et abîmés. On peut distinguer trois groupes, pouvant donner des effets différents selon la qualité des cibles de cheveux, et qui se sont constitués pendant la période de 30 ans jusqu'à nos jours.

D'abord, les polymères cationiques sont venus enrichir les produits lavants et restent encore très utilisés, pour le toucher et la facilité de démêlage qu'ils apportent aux cheveux.

Puis, à partir de 1985, l'introduction de silicones insolubles dans la base aqueuse des shampoings en a modifié la conception. Ce fut la naissance des shampoings 2 en 1 shampooing + soin, une « révolution » dans la technologie des shampoings.

Enfin, depuis ces dernières années, les associations polymères et silicones ont eu un fort impact commercial.

### Principe d'action des polymères cationiques

Ce sont des molécules dérivées de produits naturels (cellulose, gomme de guar) quaternisées ou synthétiques. Les cheveux présentent des sites négativement chargés, les polymères chargés positivement sont substantifs et viennent modifier la surface du cheveu, en l'enrobant, le lissant, permettant un meilleur démêlage et apportant de la facilité de coiffage. Ils sont compatibles avec les tensioactifs anioniques et amphotères de la base lavante. Ils procurent aussi douceur et compacité à la mousse.

Parmi les plus couramment utilisés, citons par exemple :

- Polyquaternium 10 : hydroxyéthyl-cellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine.

- Chlorure d'hydroxypropyl guar triméthyl ammonium.

- Polyquaternium 7 : copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acrylamide.

- Polyquaternium 11 : copolymère vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthyl aminoéthyl quaternisé par le sulfate de diéthyle.

### Principe d'action des silicones

Il s'agit essentiellement de polydiméthyl-siloxanes silicones non ioniques, insolubles dans le milieu aqueux, hydro-

phobes, maintenues en suspension, dispersées sous forme de fines gouttelettes. De ce fait, elles sont susceptibles de se déposer sur le cheveu au rinçage du shampooing, de façon régulière et leur caractère hydrophobe procure un meilleur drainage de l'eau le long de la fibre, ce qui se traduit par un séchage plus rapide.

### Les forces et faiblesses respectives de ces polymères

Les polymères cationiques ont un fort pouvoir traitant et disciplinant des cheveux. Ils sont donc utilisés pour tous les types de cheveux, de naturels à très sensibilisés (secs, abîmés). Il existe toujours à forte concentration des risques d'alourdissement des cheveux avec des touchers enrobés et des difficultés de rinçage du shampooing.

Au contraire, les dérivés de silicones procurent un toucher lisse avec des cheveux légers et déliés. Ayant un pouvoir traitant plus limité, on peut constater un manque de discipline. Ils sont donc plutôt efficaces sur des cheveux naturels peu sensibilisés.

### La situation en 1999

Finalement, lorsque l'on considère les propriétés de ces deux catégories de polymères, il était tentant de les associer. Les principaux produits sur les marchés mondiaux contiennent donc des associations polymère cationique et silicone. Ceci n'empêche pas de trouver des produits efficaces qui ne contiennent qu'un des deux polymères ou pas du tout : il s'agit toujours de trouver la meilleure adéquation produit/type de cheveux à laver et/ou traiter.

### Autres constituants des shampoings

Les épaississants qui modifient la texture et apportent de la richesse au toucher sont de différents types : gommes naturelles, dérivés de cellulose, polymères carboxyvinyliques, amides grasses, entre autres. Ils permettent de contrôler la viscosité et la stabilité des produits.

Certains sels, chlorure de sodium, citrate de sodium ou d'ammonium sont également efficaces.

Les agents nacrants sont souvent le distéarate d'éthylène glycol ou des alcools gras à longue chaîne.

Les agents séquestrants, sels d'EDTA généralement, sont également présents pour complexer les traces de métaux pouvant nuire à la stabilité de la couleur ou du parfum du produit.

Les conservateurs doivent empêcher et inhiber toute contamination bactériologique, non seulement pendant la fabrication, le stockage, mais aussi pendant l'utilisation du shampooing.

### Les actifs antipelluculaires

Leur nombre est limité et les deux les plus utilisés sont les :

- pyridinethione de zinc (zinc omadine),

- 1-hydroxy-4-méthyl-6-triméthyl pentyl 2 -pyridone, sel de monoéthanol amine (piroctone olamine).

Le sulfure de sélénium et le ketocanazole sont encore peu utilisés.

Ils s'attaquent au *Pityrosporum ovale*, une levure dont le développement anarchique provoque un excès de desquamation du cuir chevelu.

### Cas des shampoings pour enfants

Auparavant, une déconcentration des shampoings pour adultes et la présence d'un dérivé d'imidazoline (N-cocoylamidoéthyl, N-éthoxycarboxyméthyl glycinate de sodium) permettait d'obtenir un shampooing doux.

Pour les rendre encore plus doux et notamment vis-à-vis des yeux, l'inhibition de l'agressivité du tensioactif anionique est obtenue par l'ajout de 6 à 10 % de tensioactif non ionique tel que mono diglycérides de coprah oxyéthylénés (30 moles), de mélange de glycérides de palme oxyéthylénés (200 moles) et de coprah oxyéthyléné (7 moles) ou encore de monolaurate de sorbitane oxyéthyléné (20 moles).

Le mécanisme d'action semble résulter de réarrangements moléculaires provoquant la formation de micelles plus grosses avec un pouvoir d'adsorption quasiment nul ou très faible vis-à-vis des protéines, moins agressives vis-à-vis de la muqueuse oculaire et diminuant forte-

ment l'inconfort par picotement, l'irritation et le larmolement.

### Exemples de formules de shampooings

#### Pour cheveux naturels ou peu sensibilisés

	%	%
Lauryl éther (2,2 moles oxyde d'éthylène)		
sulfate de sodium	16,0	20,0
Cocoyl amidopropyl bétaine	2,0	2,5
Polyquaternium 10	0,25	
Diméthicone (silicone PDMS de PM 250 000)		2,0
Mono-isopranolamide d'acide gras de coprah	3,0	1,5
Distéarate d'éthylène glycol	2,0	2,0
Conservateurs	0,4	0,5
Parfum	0,5	0,5
Eau QS 100		
PH ajusté entre 5,5 et 7,0		

#### Pour cheveux secs ou abîmés

	%	%
Lauryl éther (2,2 moles oxyde d'éthylène)		
sulfate de sodium	16,0	12,0
Lauryl sulfate d'ammonium		8,0
Cocoylamidopropyl- bétaine	2,0	
Polyquaternium 10	0,8	
Chlorure d'hydroxypropyl guar triméthyl ammonium		0,15
Diméthicone (silicone PDMS de PM 250 000)		2,0
Mono-isopranolamide d'acide gras de coprah	2,0	1,0
Distéarate d'éthylène glycol	2,0	2,0
Conservateurs	0,5	0,5
Parfum	0,5	0,5
Eau QS 100		
PH ajusté entre 5,5 et 7,0		

### Le développement d'un shampooing

La mise au point d'un shampooing nécessite plusieurs étapes :

## 1. La vérification de l'innocuité

D'abord, il s'agit de sélectionner les matières premières, tant pour leur innocuité vis-à-vis de l'homme, mais aussi de l'environnement.

Différents tests peuvent ensuite être effectués sur le produit fini comme des tests d'irritation cutanée (patch-tests) ou par des méthodes alternatives, remplaçant les tests sur animaux et des tests sur volontaires pour vérifier la bonne tolérance.

## 2. Les tests in vivo

L'appréciation des performances du produit au cours de la formulation est faite à l'aide de tests sur des modèles volontaires. On compare le produit à des produits de référence en effectuant des essais par demi-têtes un côté avec le nouveau produit, un côté avec la référence.

Les critères d'appréciation concernent les qualités d'usage, le pouvoir moussant (développement de la mousse, abondance, rinçabilité) et le parfum, les propriétés cosmétiques et coiffantes sur cheveux mouillés (démêlage, douceur, souplesse des cheveux, facilité de coiffage) et les résultats sur cheveux séchés (volume, mise en place et tenue, brillance).

## 3. La mise en évidence et la vérification des propriétés revendiquées

Pour vérifier l'adéquation avec les objectifs fixés, des tests métrologiques sont effectués pour vérifier :

- le pouvoir lavant,
- l'amélioration de la résistance des cheveux (casse au brossage, résistance à la traction),
- la brillance (photogoniométrie), etc.

Ces tests sont réalisés sur mèches ou sur perruque de laboratoire et nécessitent des appareillages perfectionnés.

## 4. Les tests consommateurs

Finalement, le juge suprême est le consommateur qui va tester le produit à domicile pendant une période d'environ 3 semaines permettant ainsi de 5 à 10 utilisations. Le recueil des avis permet de conforter les résultats des laboratoires ou bien de conduire à des modifications (cela arrive !).

Des tests sont également réalisés dans les salons de coiffure.

### Conclusion

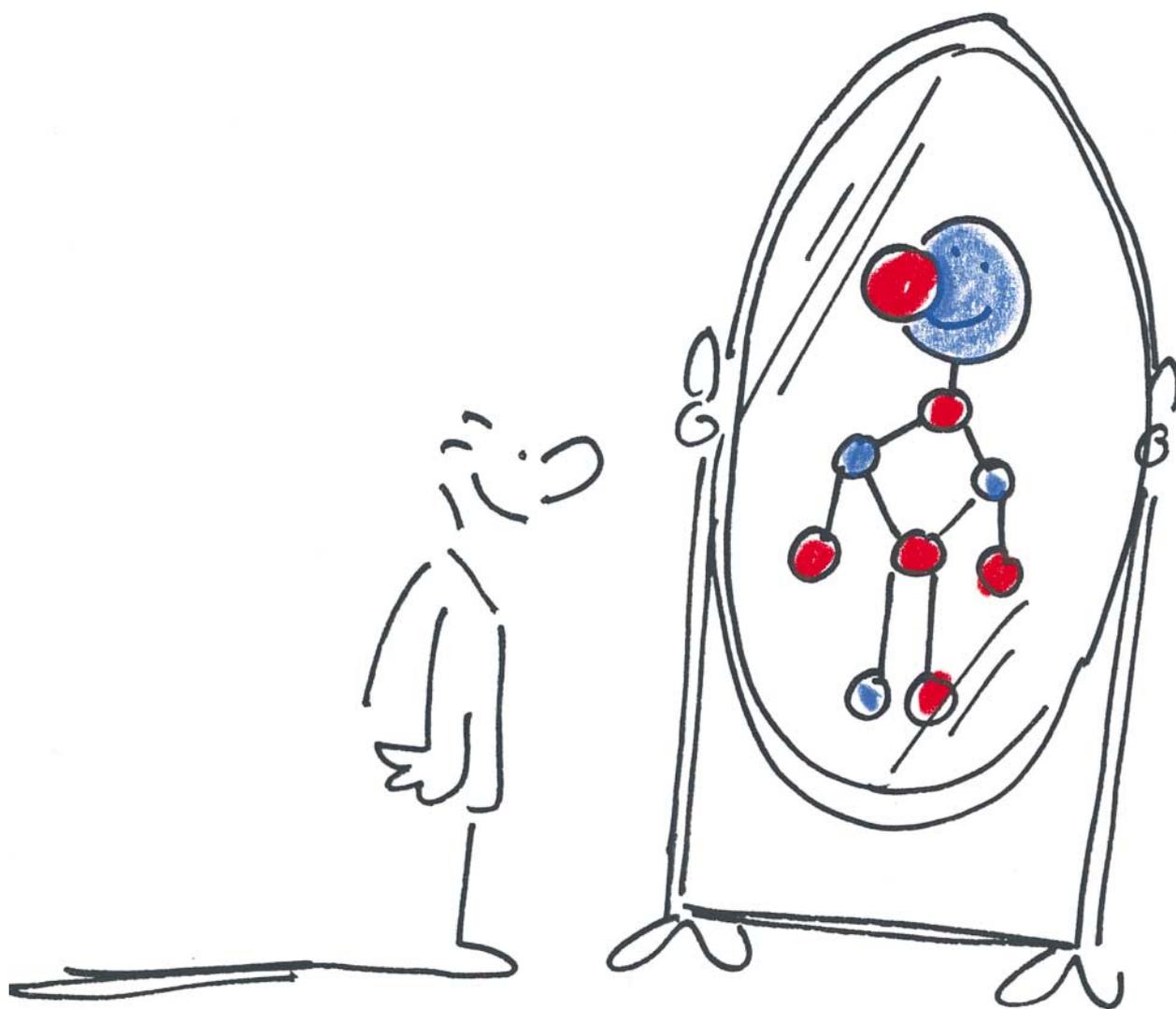
Il existe une très grande variété de shampooings car il n'existe pas deux chevelures identiques : la qualité des cheveux, la nature du cuir chevelu, les habitudes de soin, les modes de coiffage, les perturbations éventuelles au cours de la vie font que les besoins sont très divers.

Les laboratoires continuent inlassablement à construire de nouveaux produits, à améliorer les produits existants, à rechercher de nouvelles associations de molécules apportant toujours plus d'innocuité en respectant l'environnement.

L'enjeu économique est important. Si, dans les pays les plus évolués, le nombre d'unités vendues augmente faiblement chaque année, en revanche des pays « neufs » sont en cours de « conquête » (Asie, pays de l'Est de l'Europe) car les besoins existent partout dans le monde.

### Références

- C. Zviak, *Science des traitements capillaires*, Ed. Masson, 1988.
- Attwood D., Florence A.T., *Surfactant systems*, Ed. Chapman and Hall, 1983.
- Puisieux F., Seiller M., Agents de surface et émulsion, *Galenica*, vol. 5, Ed. Technique et Documentation Lavoisier, 1983.
- Harvy R.G., Wilkinson J.B., Moore R.J., *Harry's Cosmetology*, Ed. Longman Scientific et Technical, 1982.
- Hunting A.L.L., *Encyclopedia of shampoo ingredients*, Ed. Micelle Press, 1983.
- Rieger M.M., Surfactants in cosmetics, *Surfactant Science Series*, vol. 16, Ed. Marcel Dekker, 1985.
- Linfield W.L., Anionic surfactants part 1 et 2, *Surfactant Science Series*, vol. 7, Ed. Marcel Dekker, 1976.
- Gloxhuber C., *Anionic surfactants*, vol. 10, Ed. Marcel Dekker, 1980.
- Lucassen Reynders E.H., Anionic surfactants, *Surfactant Science Series*, vol. 11, Ed. Marcel Dekker, 1981.
- Schick M.J., Nonionic surfactants, *Surfactant Science Series*, vol. 23, Ed. Marcel Dekker, 1987.
- Cutler W.G., Kisse E., Detergency ; Theory and Technology, *Surfactant Science Series*, vol. 20, Ed. Marcel Dekker, 1987.



GABS.

□ Chimie pour le textile. Habillement. Des molécules et macromolécules pour le confort et la protection de l'homme, par G. Némoz

# Chimie pour le textile. Habillement

## Des molécules et macromolécules pour le confort et la protection de l'homme

**Guy Némoz\*** docteur ès sciences, responsable recherche et textiles techniques

**Summary :** *Chemistry for textile and clothing. Molecules and macromolecules for comfort and protection of man*

*Chemistry brings new functions or allows the combination of several functions, on the textile and fibrous materials. Diversification of products allows the satisfaction of new needs in application like sport, safety in severe atmosphere, hygiene and health.*

*End-use functions which are wished by the consumers find an answer in the performances of the fibers and of their treatments : high mechanical and thermal strength, hydrophobic/hydrophilic character, waterproof and breathable function, antibacterial character. Each performance is due to a specific molecular behaviour : macromolecular chain orientation, paracrystalline structure, high surface energy, selectivity of the chemical function reactivities.*

**Mots clés :** *Matériaux textiles, fonctions d'usage, performances, structures et fonctions chimiques.*

**Key-words :** *Textile materials, end-use properties, performances, chemical structure and function.*

Le développement du textile depuis un siècle s'est réalisé grâce aux progrès de la chimie marquant différentes ruptures technologiques. Le passage des fibres naturelles (coton, laine, soie, par exemple) aux fibres artificielles (rayonne/viscose, acétate), puis aux fibres synthétiques (nylon, polyester...) a été rendu nécessaire pour satisfaire des besoins croissants et a été possible grâce aux avancées dues aux procédés de mise en œuvre (dissolution du xanthate de cellulose pour le filage de la rayonne), puis aux progrès de la synthèse des macromolécules (le polyamide Nylon® de Carothers en 1935). La chimie des colorants et des traitements de finissage a, par ses évolutions technologiques, permis d'offrir aux consommateurs d'aujourd'hui, la palette des produits textiles.

Les textiles à usage habillement, ameublement ou industriel tirent leurs performances de leur constitution, de leur procédé de fabrication et de leur traitement.

Ainsi, la nature chimique des fibres, les procédés d'entrecroisement des fils (tissage, tricotage, tressage, non-tissage...), les traitements chimiques et physiques ultérieurs confèrent au matériau textile les performances attendues par le consommateur final.

A travers différents exemples de produits commerciaux, nous examinons la réponse technique apportée par les producteurs en faisant appel aux performances des matériaux pour satisfaire les fonctions d'utilisation.

### Performances des matériaux textiles

La chimie macromoléculaire nous propose des matériaux dont les performances basiques sont liées aux fonctions chimiques organiques qui constituent la chaîne, à l'organisation spatiale des macromolécules (état cristallin, amorphe ou mésomorphe), à la longueur de la chaîne moléculaire et à sa distribution. Ces propriétés macromoléculaires obtenues par polymérisation ou copolymérisation, polycondensation ou polyaddition de monomères confèrent aux fibres et aux produits auxiliaires de

traitement des textiles, les performances telles que :

- inertie ou réactivité chimique,
- caractère hydrophile/hydrophobe,
- thermostabilité en atmosphère oxydante ou neutre,
- résistance mécanique en traction,
- isolant ou conducteur électrique,
- élasticité,
- résistance aux rayonnements divers.

La chimie minérale fournit des additifs utilisés lors du processus de production des fils (filage ou filature) ou des traitements de finissage (ennoblissement). Par exemple, les zéolithes (alumino-silicates) confèrent des performances antibactériennes, le noir de carbone ou certains oxydes d'étain et de chrome apportent des propriétés conductrices, les céramiques de type oxyde d'aluminium (alumine) ou de silicium (silice) ou de zirconium (zircone) apportent des performances de tenues en température.

### La performance mécanique des fibres

Grâce à des fibres plus résistantes que l'acier (*tableau I*), on peut réaliser :

\* Institut Textile de France, avenue Guy de Collongue, BP 60, 69132 Ecully Cedex.  
Tél. : 04.72.86.16.13. Fax : 04.78.43.39.66.  
E-mail : gnemoz@iffr.fr

**Tableau I** - Résistance mécanique en traction.

	Résistance (Gpa)	Résistance spécifique (N/tex)*	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Polyéthylène HT	2,70	2,78	0,97
Carbone	3,53 - 5,49	2,01 - 3,03	1,76 - 1,81
Aramide	2,90	2,01	1,45
Verre	2,50	0,96	2,60
Céramique	2,24	0,83	2,70
Polyester	0,97	0,70	1,38
Acier	2,80	0,36	7,80

$$*R(N/tex) = \frac{R(Gpa)}{\rho(g/cm^3)}$$

R = résistance à la traction  
 ρ = masse volumique  
 tex = masse en g/1 000 m

• Des vêtements d'escrime qui réduisent considérablement le nombre d'accidents graves (*photo 1*).

• Des gants anti-coupures pour l'utilisation dans l'industrie ou pour le jardinage, pour toutes les applications où des cutters, des scies, des outils contondants de toutes sortes sont utilisés (*photo 2*).

Cette fonction de protection de la personne est obtenue par l'utilisation de :

- fibres para-aramides (Kevlar® de DuPont de Nemours, Twaron® de Acordis Industrial Fibers...) (voir *encadré 1*) ;

- fibres polyéthylène à haute ténacité (Dyneema® de DSM high performance fibers, Spectra® d'Allied Chemicals) ;

- fibres en combinaison telle que : aramide/polyéthylène haute ténacité/verre/acier.



*Photo 2* - Gants anti-coupure (DuPont de Nemours).

Les chaînes macromoléculaires constituant les fibres organiques sont orientées lors du filage et organisées dans des structures partiellement cristallisées ou paracristallisées. Les fortes liaisons chimiques, de type covalentes, sont majoritairement dans l'axe de la fibre lui conférant ainsi un maximum de résistance à la traction dans l'axe (*tableau I*).

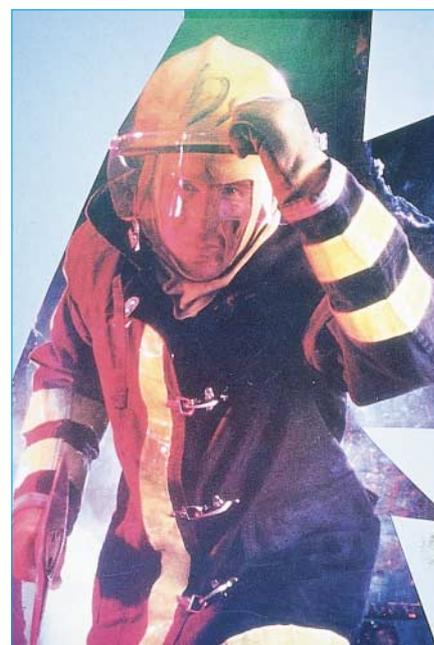


*Photo 1* - Vêtements d'escrime (Fédération Internationale d'Escrime).

## Les performances thermiques

Les performances thermiques des textiles conduisent à des matériaux peu ou non inflammables et dégradables ou non dégradables en atmosphère inerte ou oxydante.

Les vestes de pompiers (*photo 3*), les combinaisons de pilote de formule 1, de chars ou d'avions de combat, permettent à leur porteur de survivre à des situations à risque au cours de leur mission. Ces vêtements utilisent des fibres thermostables organiques, leur confection en fait des protections vis-à-vis des risques d'incendie par exemple.



*Photo 3* - Combinaison anti-feu (ITF).

Les fibres organiques, par suite de la faiblesse des liaisons chimiques constitutives, se dégradent (ou carbonisent) lorsque la température s'élève, en ambiance oxydante (ou inerte respectivement). Seules les fibres organiques thermostables de type méta-aramide (Nomex® de DuPont de Nemours) ou polyamide-imide (Kermel) (voir *encadré 2*) ou phénoliques (Kynol®) peuvent tenir jusqu'à 400-500 °C suivant les conditions (temps, environnement...) (*tableau II*).

## Le caractère hydrophobe

Le caractère hydrophobe apporté par les fibres ou par des traitements sur textile permet de réaliser des matériaux

### Encadré 1 - Fabrication des aramides

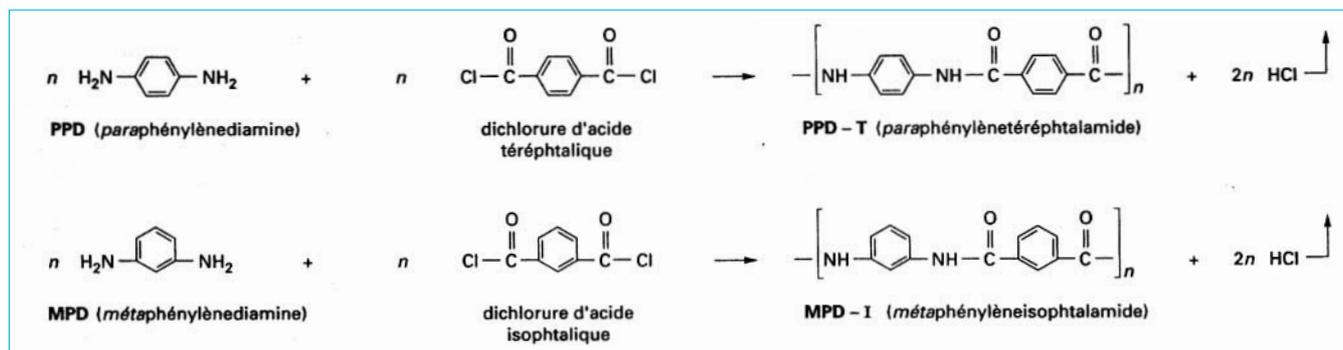
Le terme aramide est le qualificatif donné aux fibres synthétiques dont le polymère de base est constitué d'une longue chaîne polymère dans laquelle au moins 85 % des groupements amides — NH — CO — sont directement liés à deux noyaux benzéniques (aromatiques).

Les fibres aramides sont donc des polyamides aromatiques.

Le polymère conduisant aux fibres aramides est obtenu par polycondensation d'une diamine aromatique et d'un dichlorure d'acide aromatique, la réaction se faisant dans un solvant organique.

La distinction entre para-aramide et méta-aramide est liée à la structure moléculaire particulière des deux matières de base : diamine et dichlorure d'acides aromatiques.

Le polymère PPD-T (para-aramide) est insoluble dans les solvants conventionnels. En revanche, il est soluble dans les acides forts comme l'acide sulfurique concentré.



Une solution de 20 % du polymère dans l'acide sulfurique est anisotrope et se comporte comme un cristal liquide. Soumis à une extrusion sous forte pression dans une filière, le polymère s'oriente fortement. Cette orientation est conservée après un court passage à l'air libre suivi d'un trempage humide en jet sec, puis lavée, neutralisée, séchée, et finalement bobinée. La fibre est constituée de filaments d'un diamètre de l'ordre de 12 µm.

La fibre para-aramide ainsi produite est dite bas module (Kevlar 29®, Twaron® et Technora®). La version haut module (correspondant aux Kevlar 49® et Twaron HM®) est produite par étirement à chaud d'une fibre para-aramide voisine du type bas module, appelée communément précurseur.

Tableau II - Tenue en température.

	Température	Indice limite d'oxygène*
Carbone (en atmosphère inerte)	2 500 °C	-
Céramique	1 300 °C	-
Acier	1 100 °C	-
Verre	600 °C	-
Aramide	450 °C	29 - 32
Polyacrylonitrile oxydé	350 °C	55 - 58
Phénolique	250 °C	30 - 34
Polyester	180 °C	18 - 21
Chlorofibre	160 °C	38 - 46
Polyéthylène HT	120 °C	18 - 20

\* Indice limite d'oxygène = quantité d'oxygène relative (%) nécessaire pour entretenir la combustion, avec flamme, de la matière testée.

étanches à l'eau liquide et à certaines salissures :

- vêtements imperméables
- tous textiles traités anti-tâches ou antidéperlants.

Cette fonction est apportée par les groupements fluorés dont la stabi-

lité des liaisons chimiques entraîne des énergies de surface et des tensions superficielles élevées qui ne permettent pas le mouillage des surfaces.

Le polytétrafluoréthylène permet de réaliser des fibres (Teflon® de DuPont

de Nemours) ou des apprêts hydrophobes (Scotchguard® de 3M).

### Le caractère hydrophobe/hydrophile et la fonction imper-respirante

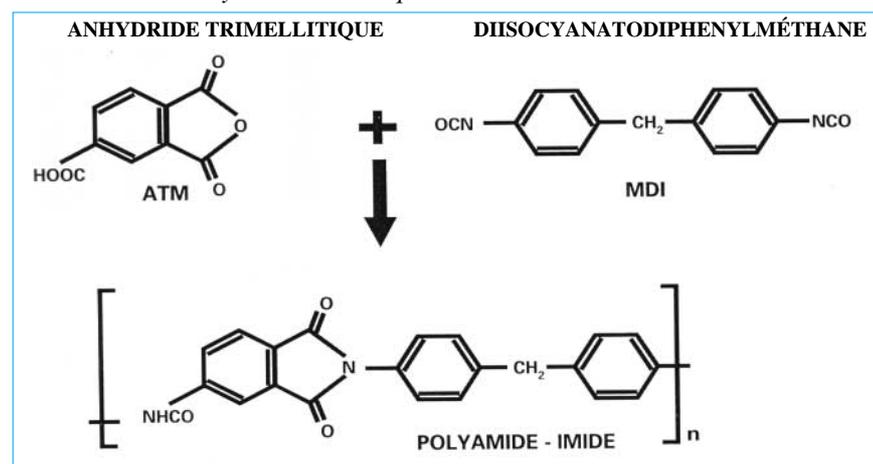
La fonction imper-respirante d'un vêtement exprime l'aptitude d'un matériau à bloquer le passage de la pluie et, aussi, de laisser passer la vapeur d'eau issue de la transpiration. Ces produits servent à fabriquer des coupe-vents, des parkas et anoraks, des éléments de chaussure de sport, etc. (photo 4). Cette fonction d'usage est apportée par des



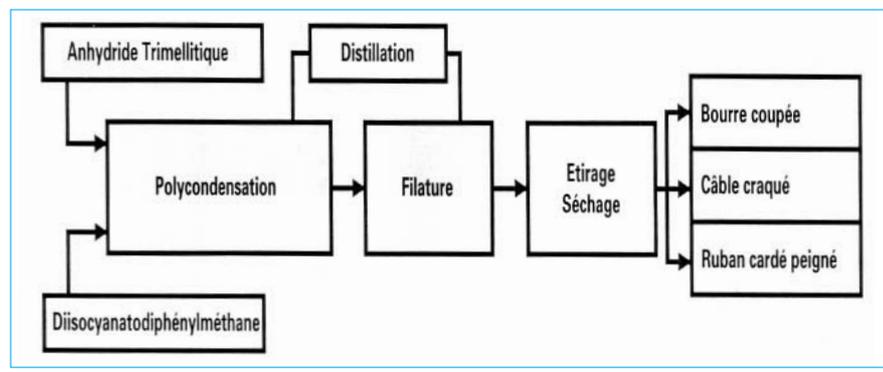
Photo 4 - Combinaison de ski.

## Encadré 2 - Fabrication d'une fibre polyamide-imide

*Kermel est une fibre aramide. Elle appartient à la famille chimique des polyamides-imides. Elle est obtenue par polycondensation du diisocyanatodiphénylméthane et de l'anhydride trimellitique.*



*La présence de noyaux aromatiques et de doubles liaisons donne à la fibre son caractère non-feu par nature. Après polycondensation, le collodion est filé à l'humide puis étiré, séché et enfin fini sous différentes présentations : bourre, câble craqué et ruban cardé peigné.*



matériaux à caractère hydrophobe et hydrophile.

Les performances recherchées sont apportées par un textile associé à une membrane ou une enduction. Des tissus réalisés avec une forte densité de microfibrilles vont répondre à la fonction imper-respirante. L'addition d'une couche microporeuse par enduction d'un polymère sur le textile donne une plus grande gamme d'utilisation du matériau : elle bloque les interstices du textile tout en laissant passer la vapeur d'eau.

Une autre technologie consiste à contrecoller une membrane microporeuse ou hydrophile sur le textile. La microporosité laisse passer les molécules de vapeur d'eau mais pas l'eau à l'état liquide. La membrane hydrophile laisse passer la vapeur d'eau par un processus de diffusion dans l'épaisseur du film et évaporation sur la face externe.

## Les réponses technologiques

### Textiles contrecollés sur membranes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de formule $-(CF_2-CF_2)-_n$

W. L. Gore a breveté ces produits aux débuts des années 1970. La membrane GoreTex® est obtenue par frittage et bi-étirage, des micropores sont alors créés permettant aux molécules de vapeur d'eau de s'évaporer. Le caractère hydrophobe du PTFE, dû à sa composition et à une forte énergie superficielle, ne permet pas à l'eau liquide de le mouiller, *i.e.* de s'étaler de façon continue sur la surface puis de diffuser dans sa masse.

### Textiles contrecollés sur membranes élastomères thermoplastiques hydrophiles

Les élastomères thermoplastiques constituent la base actuelle de toute une

famille de membranes imper-respirantes dont l'élasticité associée au caractère hydrophile permet de satisfaire différents usages. Des copolymères blocs apportent cette double fonction par alternance de chaînes moléculaires d'un polymère « hydrophile » et « élastique » et de celles d'un polymère « dur ». Les produits commerciaux s'appellent Sympatex®, Proline®, Alpex® par exemple.

## Membranes élastomériques thermoplastiques

*Cf. figure 1.*

## Transmission de vapeur dans une membrane élastomère thermoplastique

*Cf. figure 2.*

## Caractère antibactérien

Sur le marché international apparaissent aujourd'hui de nombreuses fibres ou textiles antibactériens. Par exemple :

- **Sous-vêtements et articles chaussants** : les fibres et plus particulièrement les sous-vêtements et articles chaussants en contact avec la peau sont un lieu privilégié pour la fixation, l'adhérence et le développement de micro-organismes généralement non pathogènes. Cependant, ils génèrent des odeurs et une certaine dégradation ou coloration notamment des fibres naturelles.

- **Textiles à usage hospitalier (champs opératoires, draps de lit, blouses)** : ils constituent un lieu privilégié pour les agents pathogènes constituant des contaminations nosocomiales.

Le comportement anti-bactérien (voir l'article *Sciences et Avenir*, mars 1999, p. 64 à 67) s'avère extrêmement différent selon le procédé d'obtention et l'additif employé. Il existe plusieurs procédés de fabrication : addition d'un agent anti-bactérien dans le polymère avant extrusion, simple dépôt, apprêtage, greffage. Les propriétés anti-bactériennes de telles fibres peuvent s'exercer par contact ou par diffusion.

- Fibres chimiques : dans le cas des fibres synthétiques ou artificielles, une des méthodes de traitement consiste à

	Segment dur	Segment mou/hydrophile
Copolyéther-ester	$\left[ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right]_n$ <p>PBT : Polybutylène téréphtalate</p>	$\left[ \text{R} - \text{O} - \text{R}' \right]_n$ <p>Polyéther</p>
Polyétheramide	$\left[ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{R} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$ <p>Polyamide</p>	$\left[ \text{R} - \text{O} - \text{R}' \right]_n$ <p>Polyéther</p>
Polyuréthane	$\text{OCN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NCO}$ <p>Diisocyanatediphénylméthane (MDI)</p>	$\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ <p>Polyéthylène oxyde glycol</p>

Figure 1.

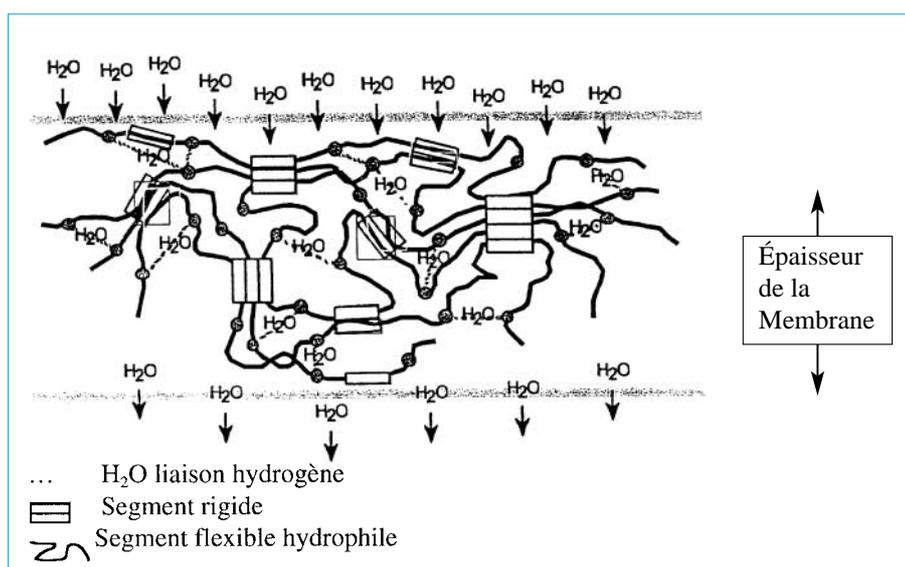


Figure 2.

ajouter un agent anti-bactérien dans le polymère liquide (fondu ou en solution), avant obtention de filaments (ou extrusion) (encadré 3). Quelques fibres à propriétés anti-bactériennes sont disponibles actuellement sur le marché ; par exemple : la Rhovyl AS® en PVC de Rhovyl, la Bactekiller® en polyester et la Liverfresh N® en polyamide de Kanebo, la SA 30® en polyester de Kuraray.

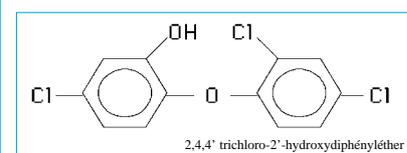
- Apprêts et fibres apprêtées : il existe de nombreux apprêts anti-bactériens vendus dans le secteur textile. L'additif est d'abord appliqué sur fibre ou étoffe, puis insolubilisé *in situ*. Certains sont déjà sur le marché ; par exemple : le Bio-Pruf® de Thiokol-Ventron-Morton, le Preventol® de Bayer, le Kathon® de Rohm et Haas et le Sanigard® de Sanitized. On trouve également des

fibres apprêtées anti-bactériennes telles que les cotons Unifresher® d'Unitika et New Tafel® de Mitsubishi Rayon et le polyester Biosil® de Toyobo. Le problème principal de ces apprêts et de ces fibres est la tenue aux lavages répétés.

- Traitement par greffage radiochimique : l'industrie textile est un important domaine d'utilisation des polymères, avec un développement permanent de la chimie. Parmi les techniques de nouvelle génération, le greffage radiochimique permet d'obtenir des matériaux aux propriétés nouvelles à partir de matériaux standard et de monomères fonctionnels biocides. C'est un nouveau pas en avant, autant pour le textile traditionnel (nouvelles méthodes d'apprêtage) que pour les fibres techniques.

### Encadré 3 - Deux additifs anti-bactériens : zéolithe et triclosan

- **Zéolithe** : La zéolithe est un solide minéral finement divisé, à base d'alumino-silicate mixte (cuivre, argent, zinc). Par réaction de complexage entre les ions cuivre et l'ARN de la bactérie, le mécanisme de division de la molécule est bloquée ; ainsi la duplication de la bactérie n'est plus possible.
- **Triclosan** : Le triclosan appartient à la famille des phénols. Sa formule est :



Le triclosan empêche la duplication de la bactérie ; son action se caractérise par une adsorption de composants très importante et non spécifique au niveau de la paroi de la bactérie.

### Conclusion

La chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différentes fonctions autour d'un matériau sous forme fibreuse et textile. La diversification des produits s'opère pour satisfaire de nouveaux besoins dans des applications telles que le sport, la sécurité en ambiance extrême, l'hygiène et la santé. Si le consommateur peut exprimer et satisfaire de nouveaux besoins

grâce à ces innovations, le producteur de textiles innovants trouve ainsi des opportunités de diversification avec de nouvelles valeurs ajoutées.

L'avantage des fibres chimiques et des textiles modifiés chimiquement par rapport aux matériaux naturels réside toujours essentiellement dans la qualité, la régularité de la performance et la productivité.

Cependant, on ne peut pas oublier les matériaux naturels dont la chimie et la physique sont exemplaires :

absorption d'humidité grâce aux liaisons hydrogène avec des sites hydrophiles par exemple, extrême finesse et caractère hydrophobe de certains duvets.

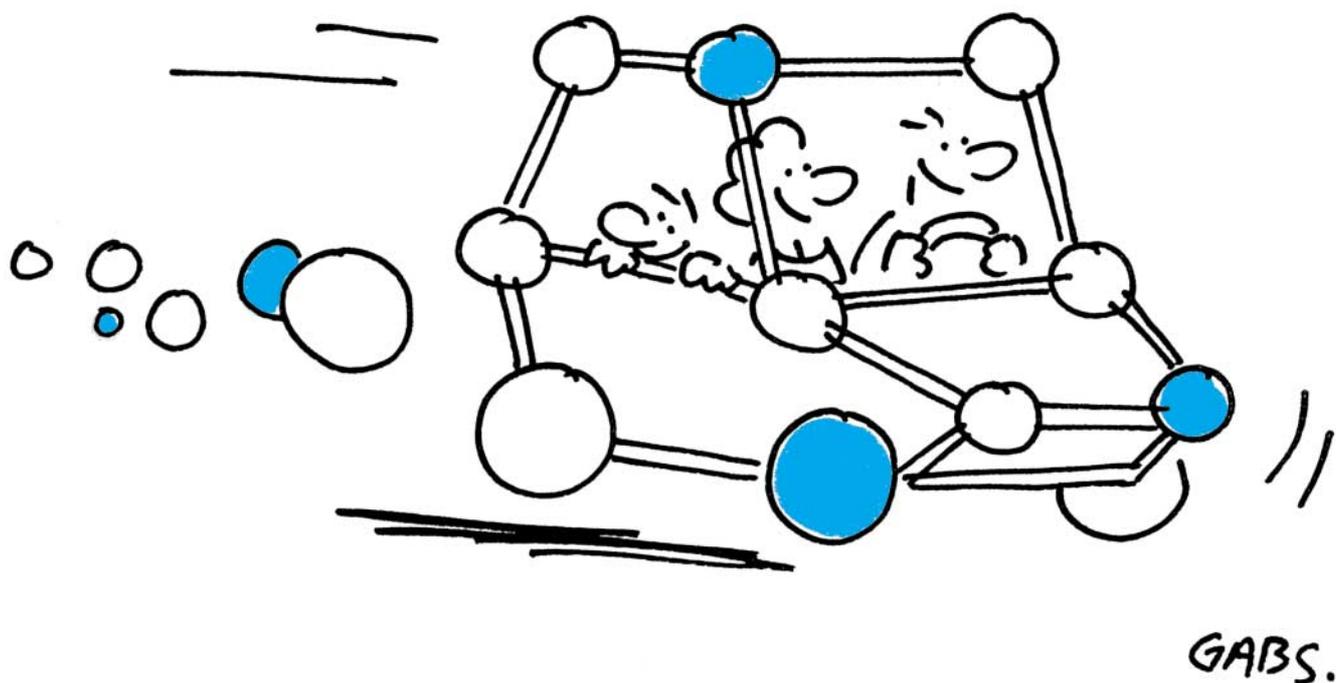
Quelles soient d'origine naturelle ou synthétique, les molécules et macromolécules à usage textile apportent à l'homme confort et sécurité !

### Références

- *Nouveaux textiles et vêtements fonctionnels*, 1997/1998, Rencontres Science-

Industrie/Institut Textile de France/*L'Usine Nouvelle*.

- *L'Industrie Textile*, novembre 1997, 1292, p. 71-72.
- *Nonwovens World*, June-July 1999, p. 63-70.
- *Textiles à Usages Techniques*, 1992, 3, p. 47-49.
- *Textiles à Usages Techniques*, 1992, 5, p. 21-22.
- *Textiles à Usages Techniques*, 1998, 28, p. 43-45.
- *Techniques de l'Ingénieur, Matériaux non métalliques*, A 3985-1/12.



- Chimie et matériaux de l'automobile, par G. Maeder
- Chimie et pneumatiques, par C. Janin
- Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux, par R. Naslain
- L'apport de la chimie dans la préparation des carburants. De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000, par J.-C. Guibet

# Chimie et matériaux de l'automobile

**Gérard Maeder\*** directeur de l'ingénierie des matériaux, Renault

**Summary :** *Chemistry and materials for automotive industry*

*Chemistry and materials are inextricably linked within all industries. The automotive industry, however, represents such an important market for materials that it receives a great deal of attention from producers of metals or polymers materials. New materials or materials that are new to the automobile are regularly proposed to development engineers, and yet a noticeable change in the mass-produced vehicle is very slow in coming. To explain this situation, the selection criteria specific to this industry need to be broken down in turn, for example statutory constraints and customer expectations which affect the actual product and have a direct influence on the choice of materials. It shall, thus, be seen that today's most commonly encountered scenario of continuous progress is replaced by a step-change pattern which actually allows new applications for the automobile, thereby leaving ample scope for advances made in the chemical industry.*

**Mots clés :** *Automobile, matériaux, choix, évolution.*

**Key-words :** *Cars, materials, choice, evolution.*

## La filière des matériaux et le constructeur

A l'origine des matériaux, il y a la chimie. Ce sont les liaisons chimiques qui, conduisant aux microstructures des alliages métalliques ou aux morphologies des polymères, expliquent les propriétés des matériaux, leur aptitude à la transformation, leur comportement en service, leur recyclabilité. La chimie est donc présente tout au long de la filière d'un matériau représentée par les phases « élaboration » (du minerai au matériau), « transformation » (du matériau à la pièce), « utilisation » (de la pièce à son comportement en service), « fin de vie » (recyclage ou récupération énergétique).

Lorsque l'on s'intéresse à la filière industrielle matériaux-automobile, celle-ci est constituée de cinq étapes. Parmi ces cinq étapes, le métier de constructeur, aujourd'hui, consiste essentiellement à **spécifier** des matériaux, à **concevoir** et **assembler** des véhicules. L'**élaboration** des matériaux concerne des industries spécifiques, en général de grands groupes industriels (sidérurgie, aluminium, chimie). La

**transformation** ou mise en forme (emboutissage, fonderie, forge, plastiques...) correspond à des activités historiquement intégrées chez le constructeur. Le **recyclage** est pris en charge par les industries de la récupération et les industriels de l'élaboration.

Mais si le constructeur n'est concerné aujourd'hui que par les phases « transformation » et « utilisation », il ne lui est pas possible d'ignorer les conséquences des phases « élaboration » et « fin de vie » pour spécifier, concevoir et assembler des véhicules. Le constructeur est donc dépendant des autres acteurs de la filière.

## L'hyperchoix des matériaux

Le marché de l'automobile est un marché important pour les matériaux, avec 50 à 60 millions de véhicules fabriqués par an dans le monde. En considérant un poids moyen unitaire de mille kilogrammes, on comprend bien l'intérêt des producteurs de matériaux pour cette industrie. C'est ainsi que les chimistes créent des matériaux nouveaux dont les performances font les beaux jours des publications scientifiques et techniques. Ils font rêver le public et interpellent l'ingénieur avec une pression marketing que ne désavouerait pas la grande distribution. Chacun prône suivant son domaine le

développement d'une voiture tout plastique, tout acier ou tout aluminium. La conséquence est que l'ingénieur a à sa disposition un nombre considérable de familles de matériaux, elles-mêmes constituées de nombreuses nuances : c'est l'hyperchoix des matériaux.

Cependant, si l'on considère le pourcentage relatif des matériaux utilisés aujourd'hui, celui des matériaux métalliques ferreux représente un peu plus de 65 % en poids. La répartition observée sur la *figure 1* pour un véhicule de grande série est le résultat d'une lente évolution qui a vu ce pourcentage décroître légèrement au profit de l'aluminium et des matières plastiques (*figure 2*).

Est-ce à dire que l'industrie automobile est une industrie conservatrice vis-à-vis des nouveaux matériaux ? Il faut rapidement modérer ce jugement parce que les matériaux métalliques utilisés aujourd'hui n'ont, au niveau de leurs propriétés spécifiques, rien de commun avec ceux utilisés il y a seulement dix ans. Les tôles sont maintenant toutes préprotégées par du zinc ou des alliages de zinc, l'augmentation des nuances « haute limite d'élasticité » est continue. Les aciers et les fontes plus classiques voient leurs propriétés améliorées, les fourchettes de caractéristiques resserrées, les traitements thermiques ou mécaniques locaux sont mieux adaptés et contrôlés... Les matériaux

\* Renault, service 64100, 1, avenue du Golf, TCR Lab. 136, 78288 Guyancourt Cedex. Tél. : 01.34.95.03.42. Fax : 01.34.95.03.35. E-mail : gerard.maeder@renault.com

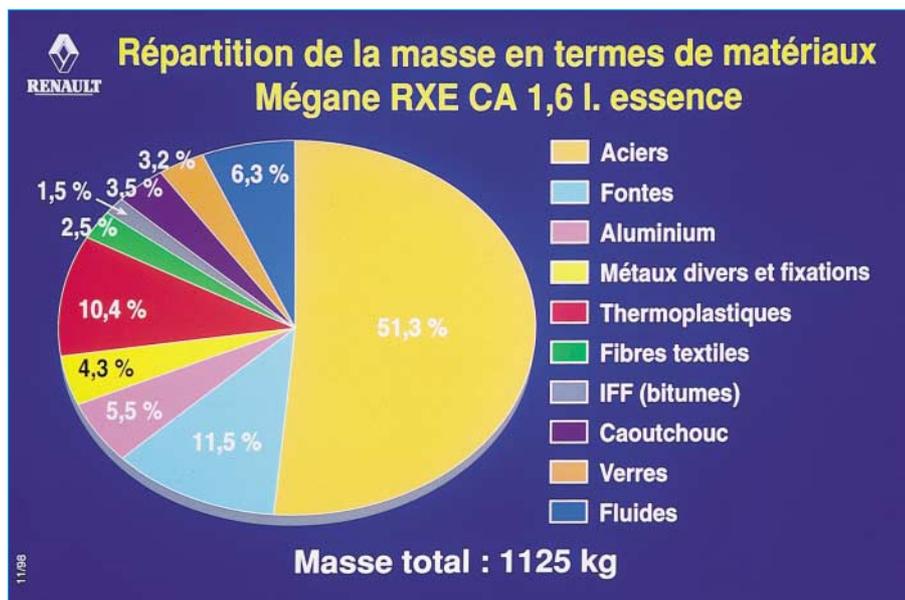


Figure 1 - Répartition de la masse en termes de matériaux de la Mégane RXE 1,6 L essence.

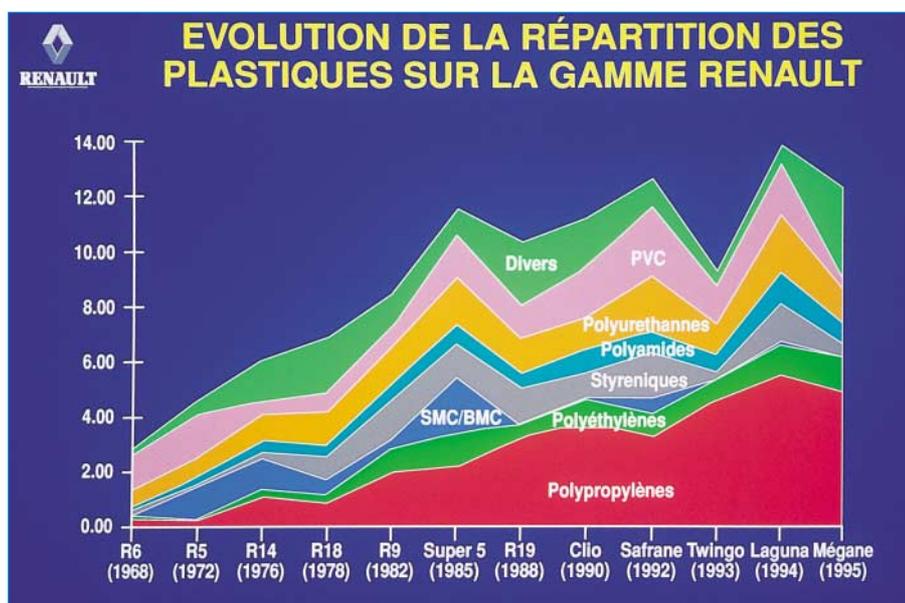


Figure 2 - Évolution des matières plastiques (% masse) dans la gamme Renault.

d'aujourd'hui sont des matériaux nouveaux, comparés aux matériaux métalliques d'autrefois.

### Les critères de choix spécifiques à l'automobile

Pour une même fonction, les constructeurs utilisent des matériaux qui peuvent être très différents : tôle ou plastique pour un réservoir ou pour une aile, aluminium ou fonte ou acier pour un bras de suspension par exemple. Malgré les espoirs placés en eux, les matériaux céramiques sont inexistantes, les polymères et composites ne représentent

aujourd'hui que 10 à 15 % du poids des véhicules. D'autres matériaux nouveaux, comme les composites à matrices métalliques, les multimatériaux, les alliages de titane qui font l'objet de recherches intenses ont des applications prometteuses mais encore marginales. Pour expliquer cette situation, il faut bien comprendre les critères de choix spécifiques à l'industrie automobile.

Tout d'abord, le matériau n'intéresse le concepteur que dans le sens où il est constitutif d'une pièce qui doit assurer une fonction répondant à un cahier des charges. Le matériau n'est alors qu'une des composantes d'un vaste système dont de nombreux éléments interagis-

sent entre eux : procédés de mise en œuvre, technologies déjà en place et maîtrisées, outils de conception (CAO), possibilités de modélisation et de simulation...

Ensuite, lorsque l'ingénieur se préoccupe du choix des matériaux, il doit tenir compte, quelle que soit l'industrie, de critères techniques qui évoluent mais qui sont en général bien maîtrisés, et de critères socio-économiques en mutations rapides et quelquefois aléatoires. A ces critères généraux s'ajoutent des critères spécifiques propres à l'industrie automobile :

- L'industrie automobile est une industrie de grande série, qui demande des investissements très lourds. Or, la grande diffusion de l'automobile la rend très sensible aux critères sociaux. On a là deux facteurs antagonistes : une rapidité de changement devant répondre aux critères sociaux et une inertie importante liée aux investissements déjà présents ou à faire.

- La logique d'étude conduit à une durée de conception qui va en se réduisant. Aucun risque technologique ne peut être pris pendant la durée du projet. Ceci favorise naturellement les solutions existantes et bien validées.

- La structure de l'industrie automobile a évolué vers un partage des responsabilités entre constructeurs et équipementiers. Fabrication interne (30 % du véhicule seulement) ou fabrication externe peuvent entraîner des choix différents de matériaux en fonction du lieu de maîtrise des technologies.

### Les contraintes de choix pour l'industrie automobile

Les contraintes qui pèsent sur le choix des matériaux sont liées à l'évolution du produit automobile qui, dans le cadre d'une concurrence exacerbée, doit satisfaire les réglementations et les attentes des clients.

#### L'augmentation de la concurrence

La concurrence est particulièrement vive en Europe, où le marché est plus un marché de renouvellement qu'un marché d'équipement. Les conséquences de cette concurrence sont une guerre des prix et une diversification importante de l'offre produit. Le facteur coût a bien entendu une implication

directe sur le choix des matériaux, en interdisant bien souvent l'utilisation de matériaux à très haute performance. Le facteur diversification est relié à l'augmentation du nombre de modèles avec la réduction de pénétration de chacun d'entre eux pour laisser de moins en moins de segments de marché inoccupés. L'existence de ces séries plus petites doit permettre le choix des matériaux nouveaux associés à des procédés de transformation rentables pour des cadences de fabrication faibles.

### Les réglementations

Un grand nombre de contraintes sont imposées par des critères liés à la sécurité et à l'environnement.

### La sécurité

Les normes relatives aux chocs concernent le couple matériau/conception sous les points de vue capacité de résistance et, surtout, absorption progressive d'énergie. Les normes relatives aux préventions des risques d'incendie interdisent des matériaux inflammables dans le compartiment moteur, demandent des matériaux à perméabilité réduite, des jonctions étanches.

### L'environnement

Le poids le plus fort pèse sur la pollution par les gaz d'échappement, et les matériaux interviennent au niveau des matériaux spécifiques du traitement post-combustion, mais surtout pour l'allègement des véhicules. En effet, la réduction de CO<sub>2</sub> passe par la réduction de consommation dont un facteur important est le poids du véhicule. L'environnement, c'est aussi la pollution sonore émise vers l'extérieur, et c'est encore le traitement des véhicules en fin de vie. Dans ce dernier cas, c'est au niveau des matériaux tous les problèmes liés au recyclage de la matière ou à sa valorisation énergétique, sans oublier les matériaux interdits (du type amiante), qu'il faut prendre en compte.

### Les attentes du client

Certaines sont identiques à celles évoquées dans le cadre de la réglementation comme les attentes en matière de sécurité et d'environnement. On retrouve également les problèmes de coût d'achat déjà évoqués dans le chapitre concurrence, auquel il faut ajouter le coût d'utilisation : en particulier, la vulnérabilité et les coûts de réparation correspondent de plus en plus à des classes

d'assurance. Il faut y ajouter la qualité qui rassemble des notions de fiabilité et de durabilité, ce dernier paramètre obligeant à étudier des mécanismes de dégradation tels que l'usure, la fatigue, la corrosion, mais surtout oblige le concepteur à prendre en compte l'existence ou la non-existence des méthodes prédictives de durabilité. Et, bien entendu, il ne faut pas oublier les exigences de confort et d'habitabilité.

## Les conséquences en termes de matériau

En termes de produit, l'ensemble des contraintes conduit à des évolutions dont les principales sont l'augmentation des dimensions et de l'habitabilité, l'augmentation des puissances, l'augmentation des niveaux d'équipement, l'augmentation des garanties en service, et l'augmentation du poids, conséquence de l'amélioration du confort et de la sécurité.

En termes de matériau, il est évident que les contraintes de choix vont être spécifiques aux différents cahiers des charges. Suivant que la pièce est une pièce mécanique, une pièce de structure, une pièce de peau, une pièce de sécurité..., les contraintes liées au matériau seront plus de type résistance, déformabilité, durabilité, etc. Mais, de façon transversale, le concepteur devra toujours avoir le souci de l'**allègement**, de la **fiabilité**, du **recyclage** et bien entendu du **coût**.

Ces contraintes de choix conduisent à des compromis délicats entre coût/poids/performance qui peuvent être modifiés par des paramètres d'industrialisation (taille de série, fabrication interne ou externe, stratégie de développement). Ceci explique la continue compétition entre matériaux et les choix différents faits par les constructeurs pour une pièce répondant à une même fonction.

Mais ces contraintes expliquent aussi pourquoi le scénario d'évolution continue prédomine devant le scénario de rupture. En effet, le matériau le plus performant est celui qui répond au plus juste pour toutes ces caractéristiques. Mais peu de matériaux nouveaux obéissent à la totalité des critères et, surtout, la durée de développement nécessaire à leur

introduction est souvent de plus de dix années. Le nombre de paramètres à considérer conduit alors à privilégier une démarche d'optimisation progressive.

Cependant, ces mêmes contraintes, par exemple en termes d'allègement, en termes de coût pour les petites séries, vont être un facteur prédominant pour conduire un scénario de rupture relatif aux nouveaux matériaux ou plutôt, aux matériaux nouveaux pour l'automobile. Voyons quelques exemples :

### Allègement

L'allègement est un facteur indispensable pour la réduction de la consommation (diminution des polluants et de la production de CO<sub>2</sub>). Le scénario de continuité correspond aux progrès réalisés par la meilleure utilisation des aciers grâce au calcul, et par les progrès réalisés dans les propriétés de ces matériaux. Un programme piloté par les grands sidérurgistes mondiaux (Ultra Light Steel Auto Body) a ainsi montré qu'un allègement de 25 % était possible. Concernant le scénario de rupture, dans le domaine des polymères, on peut citer des exemples pour des véhicules de petite et moyenne séries : ressort composite du véhicule Trafic, carrosserie SMC (voir *glossaire*) de l'Espace, capot SMC de l'Alfa Roméo, hayon SMC/thermoplastique de la Mercedes classe A... sans oublier, en 1955, le pavillon polyester de la DS, en 1982, le volet arrière et la custode de la BX Citroën. En grande série, il faut noter l'application de l'aile plastique de la Scénic et de la Clio2 qui permet un allègement, une résistance aux petits chocs grâce au développement d'un alliage thermoplastique (PA/PPO de GEP) conducteur et résistant à haute température (montage sur véhicule avant cataphore). L'aluminium a aussi son véhicule phare avec l'Audi A8 fabriquée en petite série à partir d'une structure en cage d'oiseau réalisée en profilés d'aluminium recouverte de panneaux en tôle d'aluminium. Un véhicule de moyenne série - l'A2 - toujours fabriqué par Audi est aussi aujourd'hui commercialisé. Le magnésium, déjà présent sur les « Coccinelles VW » (18 kg), fait à nouveau une entrée en force : supports de colonne de direction, carters, armatures de volants,

traverses de planches de bord, armatures de sièges.

### Sécurité passive

La maîtrise des déformations se fait en recherchant la meilleure dissipation de l'énergie suivant plusieurs zones correspondant chacune à plusieurs vitesses d'impact. Par exemple, la zone parking correspond à un non-dommage jusqu'à 4-5 km/h. C'est l'action du bouclier que l'on appelait pare-chocs ou même enjoliveur. Du matériau métallique chromé, il est passé en 1971 en SMC sur la Renault 5 regroupant ainsi la fonction mécanique et la fonction esthétique. L'évolution « design » vers des boucliers lisses, ton caisse, ont conduit à utiliser une peau PP + EPDM sur poutre SMC, puis sur un caisson en PP. La sensibilisation au vieillissement a fait encore évoluer le matériau vers un copolymère polypropylène éthylène hétérophasique mais qui, difficile à peindre, nécessite un traitement de surface par flammage, rayonnements ultraviolets ou traitement plasma. Il s'agit là d'une compétition entre matériaux polymères. Pour les vitesses supérieures, on renforce l'avant du véhicule par des poutres en acier ou aluminium, en plaçant de plus des absorbeurs en mousse. Les mousses sont le plus souvent en PU, en alliage PPO-PS, en PP, mais les mousses en aluminium pourraient être envisagées. Ajoutons que toutes ces mousses peuvent être largement utilisées dans des paddings, des panneaux de porte, des revêtements de pied milieu...

### Environnement

Considérons deux exemples, celui de la perméabilité des réservoirs d'essence et l'élimination du PVC dans le gainage des fils électriques. Les réservoirs sont en PEhd fluorés pour combattre la perméabilité à l'essence du PEhd. Les normes de plus en plus sévères ont conduit, outre l'amélioration de la fluoruration, au développement de nouveaux matériaux. C'est le cas de l'incorporation de lamelles imperméables de PA ou de EVOH (éthylène alcool polyvinylique) entre deux couches de PEhd. L'évolution du gainage des fils basse tension a été conduite à la fois, pour uniformiser la nature du matériau de gainage et pour

éliminer le PVC. Une première solution a consisté à développer du PE-X FR réticulé par irradiation. Ce matériau cher a ensuite été remplacé par un PP compound de polypropylène copolymère stabilisé, avec retardateur de flamme polybrome/oxyde d'antimoine.

De nombreux autres exemples auraient pu être donnés dans le domaine du confort (tissus, toucher, couleur, odeur, verres athermiques), du recyclage, de la fiabilité (résistance à la corrosion, au vieillissement des plastiques)...

### Conclusion

L'importance de la chimie pour les matériaux de l'automobile apparaît clairement dans les progrès réalisés par les matériaux conventionnels et le développement de matériaux nouveaux. Nous savons que l'évolution des matériaux se

fait plus pas à pas que par rupture, car il est vrai que des freins puissants à la nouveauté existent : freins techniques (durée de validation, réparabilité), freins économiques (coût des matériaux, investissements déjà en place), freins culturels (les concepteurs et fabricants ont une culture acier, les clients sont très conservateurs). Cependant, les contraintes d'allègement et de sécurité, la limitation des tailles de série sont des facteurs puissants de révolution pour les matériaux. Et l'on peut penser raisonnablement que la chimie ne verra pas ses efforts vains et que les étagères ne seront plus remplies de produits innovants, ou trop chers ou arrivés trop tard dans le développement du produit automobile. De nombreux véhicules en cours de commercialisation, comme l'Avantime (figure 3) préfigurent cette utilisation multiple de matériaux conventionnels et nouveaux.



Figure 3 - Un véhicule innovant - l'Avantime - qui fait appel à des matériaux « nouveaux » : carrosserie plastique (SMC), toit en verre, aluminium...

### Glossaire

- EPDM : terpolymère d'éthylène propylène et d'un diène
- GEP : General Electric Plastics
- PA : polyamide
- PEhd : polyéthylène haute densité.
- PP : polypropylène
- PPO : polyoxyde de phénylène
- PS : polystyrène
- PU : polyuréthane
- PVC : polychlorure de vinyle
- SMC : sheet molding compound : polymérisation d'un mélange de prépolymère et de divers renforts et charges, dans un moule sous presse

# Chimie et pneumatiques

**Claude Janin\*** directeur de recherche matériaux, Michelin

**Summary :** *Chemistry and tire*

The performances expected from a tire are described. The contribution of chemistry in reaching these performances is presented with several examples. Thus, elastomeric structures, filler types, antioxydant characteristics, vulcanisation systems, and rubber and steel cord or textile fiber interfaces are related to the different performances grip, wear, rolling resistance, endurance and aesthetics. The fundamental contribution of analytical chemistry is mentioned for the understanding of phenomena and for the introduction of new tire components. The importance of rubber science and professional know-how is noted.

**Mots clés :** *Pneumatiques, élastomères, charges, antioxydants, vulcanisation, caoutchouterie.*

**Key-words :** *Tire, elastomers, fillers, antioxydants, vulcanisation, rubber science.*

Qu'attend un client lorsqu'il achète un pneumatique ?

Il attend tout d'abord de la sécurité, c'est-à-dire de l'adhérence sur tout type de sols et également de l'endurance, un pneumatique ne doit pas poser de problèmes avant sa fin de vie sur usure.

Il attend ensuite que le pneumatique ne soit pas un objet qui lui coûte cher. A ce titre, il veut une durée de vie la plus longue possible, donc une performance usure. Il souhaite également que le pneumatique apporte sa contribution à une moindre consommation de carburant, donc que la résistance au roulement soit la plus faible possible.

Il attend aussi que le pneumatique lui procure une certaine satisfaction, un comportement pour le plaisir de la conduite, du confort à travers un amortissement des aspérités des sols et à travers un moindre bruit à l'intérieur du véhicule, voire un côté esthétique de l'objet.

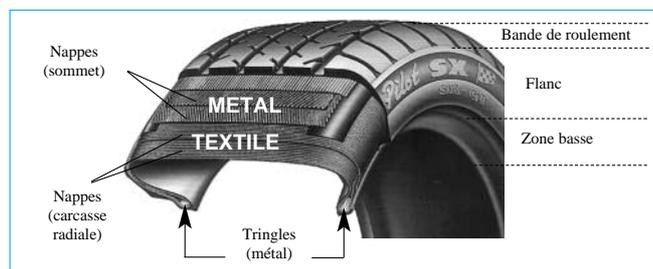
Enfin, le pneumatique doit bien s'intégrer dans l'environnement à travers la contribution qu'il doit apporter à la réduction des émanations de gaz de combustion par sa performance en résistance au roulement, à travers sa performance en bruit extérieur et, bien sûr, par le soin apporté à son traitement en fin de vie.

Il est bien évident que les attentes des clients se sont accrues au cours du siècle. Dans les années 1900, un pneumatique parcourait quelques centaines de kilomètres, aujourd'hui la durée de vie de certains pneumatiques poids lourds frôle le million de kilomètres.

Cette évolution impressionnante des performances des pneumatiques ne se serait pas faite sans une contribution capitale de la chimie. Les quelques exemples ci-après sont là pour illustrer cette contribution.

Toutefois, avant de décliner ces exemples, il convient de bien intégrer la complexité de cet objet constitué d'un nombre important de différents produits, mélanges de caout-

chouc, tissus composites textiles et métalliques et tringles comme illustré sur la *figure 1*.



*Figure 1 - Le pneumatique : ses composants.*

## Les élastomères - L'adhérence et la résistance au roulement

Pour un pneu tourisme, la performance d'adhérence sous toutes ses formes, sol humide ou sol sec, au freinage, en virage, est la performance la plus attendue par l'utilisateur. Pour bien adhérer, un pneumatique doit maximiser les pertes d'énergie lors de sa déformation au contact des indenteurs du revêtement routier (macro et microrugosité). A l'inverse, minimiser la contribution du pneumatique à la consommation de carburant par le biais de la résistance au roulement revient à minimiser les pertes d'énergie lors de son écrasement répété à chaque tour de roue. Les températures et les fréquences de sollicitation ne sont pas les mêmes dans ces deux types de sollicitation. C'est ce qui est illustré sur la *figure 2* où est représentée la tangente de l'angle de perte en fonction de la température. Compte tenu des lois de superposition temps/température, une courbe du même type pourrait être tracée en fréquence en notant bien qu'une augmentation de fréquence est équivalente à une diminution de température.

Pour travailler sur cette opposition, le caoutchoutier a à sa disposition toute une panoplie de polymères illustrés sur la *figure 3*.

\* Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, place des Carmes, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9.  
Tél. : 04.73.10.75.29. Fax : 04.73.10.96.00.  
E-mail : Kevin.WALLACE@fr.michelin.com

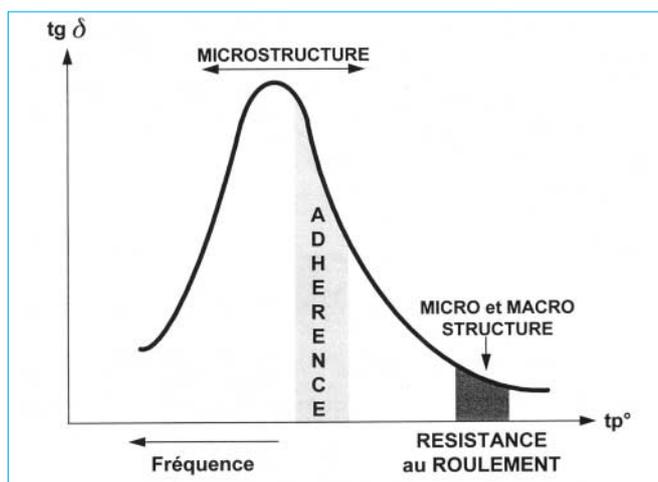


Figure 2 - Variation de la tangente de l'angle de perte avec la température (tp°) ou la fréquence.

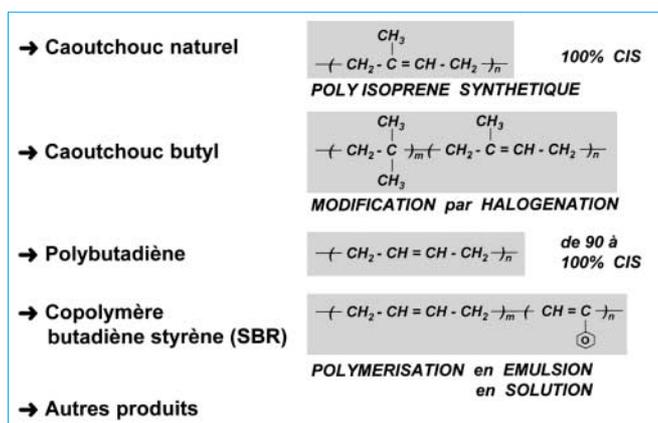


Figure 3 - Les polymères du pneu.

Dans les bandes de roulement de pneumatiques tourisme, l'utilisation de copolymères butadiène styrène (SBR) réalisés en solution par polymérisation anionique se généralise de plus en plus. Comme illustré sur la figure 4, le polymériste peut jouer sur la microstructure de l'élastomère (enchaînement styrène/butadiène, conformation des enchaînements butadiène - cis, trans ou vinyl -) ou sur sa macrostructure (distribution de masse moléculaire, étoilage, fonctionnalisation). Ainsi, « l'ingénierie moléculaire » permet d'ajuster au mieux les caractéristiques des élastomères aux besoins de performance du pneumatique.

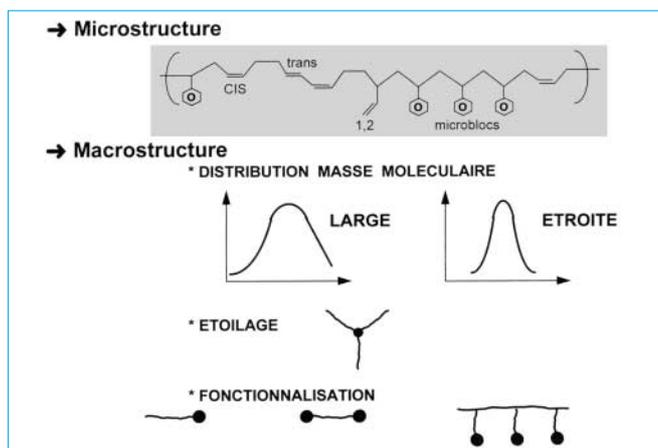


Figure 4 - Copolymères styrène butadiène.

En jouant avec ces différents matériaux offerts par le polymériste, le caoutchoutier peut mettre au point ses formulations pour avoir des courbes de propriétés viscoélastiques appropriées permettant de réconcilier la contradiction apparente qui semble exister entre les performances d'adhérence et de résistance au roulement.

### Les charges La résistance au roulement

Pendant près de 100 ans, la charge renforçante utilisée dans les pneumatiques a été le noir de carbone. Cette charge présente une affinité naturelle avec les élastomères. Au bout d'un temps aussi long, l'optimisation du compromis de performance atteignait une limite malgré les progrès réalisés dans le contrôle de la morphologie, des surfaces spécifiques, des activités de surface des noirs de carbone.

L'introduction d'une nouvelle charge, la silice, dans les bandes de roulement de pneus tourisme a permis de déplacer les asymptotes de performances auxquelles conduisaient les formulations à base de noir de carbone.

Mais la nouvelle charge ne suffisait pas en tant que telle. Il a fallu associer à cette nouvelle charge, un élastomère particulier, un agent de liaison et un procédé tout à fait original. En effet, si les interactions physiques entre le noir et les élastomères sont suffisantes pour assurer la liaison entre la gomme et la charge, il n'en est pas de même avec la silice où un agent de liaison est nécessaire. Comme montré sur la figure 5, cet agent de liaison possède un « pied » triéthoxysilane pour se lier à la charge et une « tête » soufrée pour se lier avec l'élastomère.

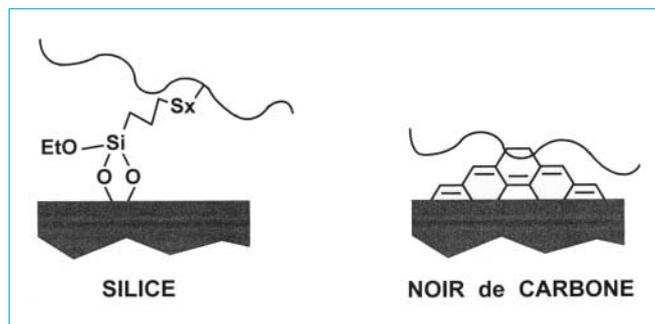


Figure 5 - Liaison élastomère/charge.

Il est bien évident que la compréhension et la maîtrise de ces réactions au cours du procédé ne sont pas triviales. C'est bien cette connaissance chimique qui a ainsi permis la naissance de ce que l'on a appelé le pneu vert. Ce pneumatique permet une économie de carburant de l'ordre de 5 % contribuant aussi à la diminution des rejets de gaz carbonique dans l'atmosphère.

### Les interfaces caoutchouc/renforts L'endurance

La performance endurance est celle qui conduit à ce que le pneumatique ne pose pas de problèmes avant sa fin de vie

par usure. Il faut bien noter que la performance usure d'un pneumatique s'est considérablement améliorée dans les dernières années par l'utilisation d'élastomères, de charges, d'auxiliaires de formulation de plus en plus performants. Aujourd'hui, certains pneumatiques tourisme sont garantis 80 000 miles aux États-Unis et les équipements en poids lourds peuvent faire plus de 300 000 km dans une première vie et être rechapés deux fois.

A partir de ces simples constatations, il est bien évident que les exigences en terme d'endurance ont été repoussées à des niveaux très élevés.

Le pneumatique est un composite constitué de mélanges renforcés par des câbles métalliques dans les carcasses poids lourds et dans les ceintures tourisme et poids lourds ou renforcés par des fibres textiles pour les carcasses tourisme. Il est bien évident que la tenue des interfaces est un point clef dans l'endurance des pneumatiques.

Le mode d'élaboration des câbles métalliques qui fait appel à la métallurgie et à l'électrochimie est présenté sur la *figure 6*. Pour avoir une bonne interface, il est bien sûr nécessaire d'avoir un câble dont la conception et l'élaboration ont été bien conduites. La *figure 7* illustre le mode de liaison entre les mélanges de caoutchouc et les renforts métalliques. Aussi bien l'élaboration du laiton déposé sur l'acier (taux de cuivre, structure cristalline du laiton, épaisseur de la couche d'oxyde de zinc) que la formulation du mélange de caoutchouc en particulier à travers son système de sulfuration et un additif organométallique spécifique, souvent à base de cobalt, vont avoir une contribution capitale à la tenue de l'interface, donc à la performance du pneu en endurance.

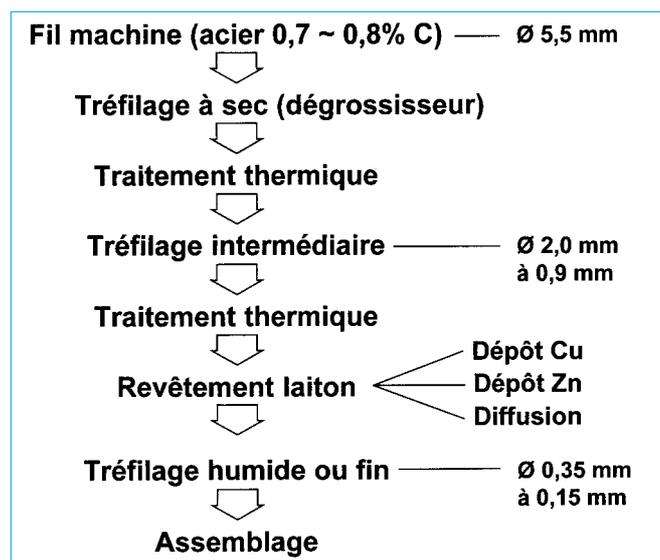


Figure 6 - Procédé d'élaboration des câbles métalliques.

La problématique est la même avec les renforts textiles même si les mécanismes réactionnels sont complètement différents. La *figure 8* montre les principaux renforts utilisés dans le pneumatique. Le mode de liaison entre les mélanges de caoutchouc et les textiles est illustré sur la *figure 9*. Le mode de liaison utilise dans ce cas un adhésif. La formulation des colles nécessite également une attention toute particulière pour atteindre les performances attendues pour les carcasses des pneus tourisme.

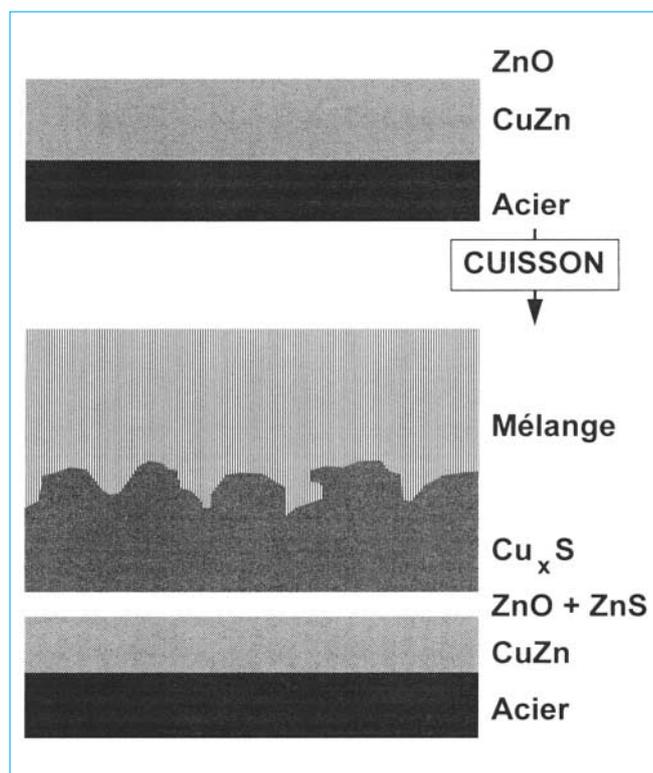


Figure 7 - Liaison mélange – acier laitonné.

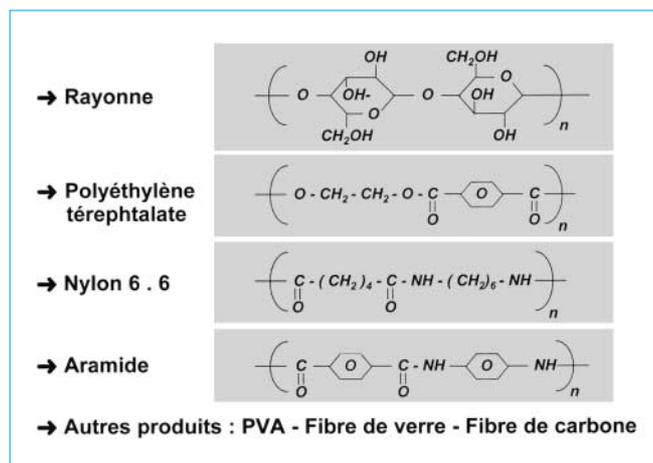


Figure 8 - Les renforts textiles.

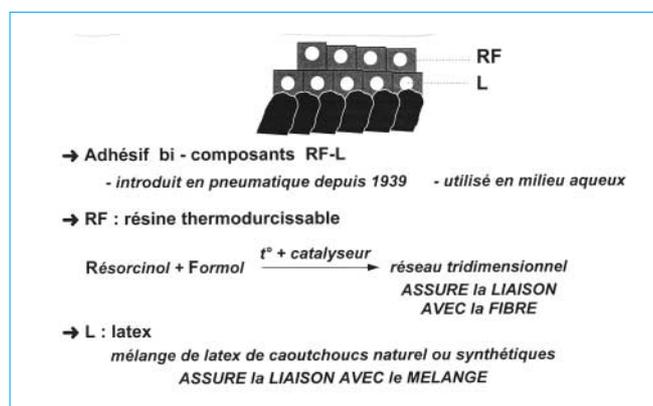


Figure 9 - Encollage fibres textiles RFL.

## Les antioxydants, les antiozonants - L'endurance

Le caoutchouc, matériau particulièrement passionnant dans son comportement viscoélastique, a une sensibilité particulière aux agressions extérieures dues à l'oxygène et à l'ozone. Cette sensibilité se traduit par une modification des propriétés mécaniques, modification qui peut être préjudiciable à la performance endurance. D'où la nécessité de limiter ces réactions d'oxydation pour assurer la pérennité des propriétés mécaniques du matériau.

Les mécanismes de dégradation des élastomères utilisés dans les mélanges sont présentés sur la *figure 10*. On voit le caractère radicalaire des réactions qui interviennent. Les antioxydants doivent avoir la vertu de limiter ces réactions radicalaires. On trouvera donc parmi les antioxydants utilisés dans le pneumatique des piègeurs de radicaux comme montré sur la *figure 11*.

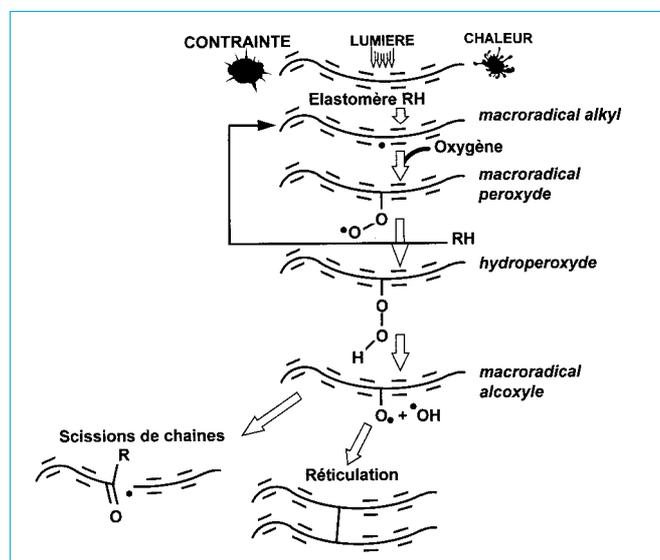


Figure 10 - Dégradation des élastomères.

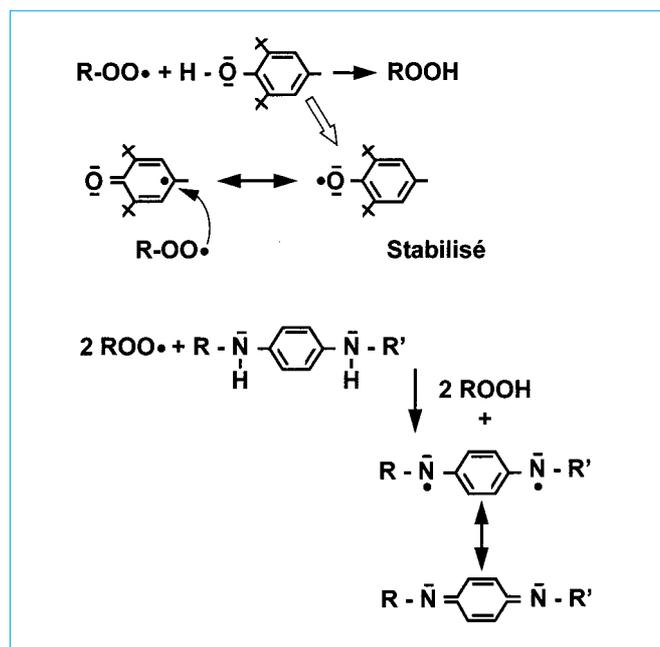


Figure 11 - Les antioxydants interrupteurs de chaînes.

Là encore, les progrès de la chimie, à la fois à travers la compréhension des mécanismes réactionnels et la création de nouveaux produits, ont permis de donner naissance à des additifs capables de décaler les performances du pneumatique.

## La vulcanisation Toutes les propriétés

Lors de son élaboration, le pneumatique subit, dans la phase ultime de sa préparation, une opération de cuisson. Cette opération permet le moulage du pneumatique, c'est-à-dire lui donne sa forme finale avec la sculpture de sa bande de roulement et son marquage. Mais, surtout, elle permet la réaction de vulcanisation qui donne à la fois les propriétés finales de chaque mélange constituant le pneumatique et la liaison entre ces différents mélanges.

Les réactifs utilisés pour assurer la vulcanisation sont bien entendu le soufre, mais également des activateurs de vulcanisation (oxyde de zinc, acide stéarique) et des accélérateurs (sulfénamides, thiurames, etc.).

La réaction de vulcanisation se traduit par une évolution importante des propriétés mécaniques comme le montre la *figure 12* où est présentée l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de cuisson. Sur cette même figure, on voit que le type de liaison soufre peut être très variable, pont monosulfure, pont disulfure, pont polysulfure, réticulation intrachaîne, soufre hors réseau. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont présentés sur la *figure 13*. Il est bien évident que les propriétés mécaniques ultimes des mélanges vont dépendre du type de liaisons S ainsi créées et que le type de liaisons soufre va dépendre de la formulation du système de vulcanisation que mettra en œuvre le caoutchoutier.

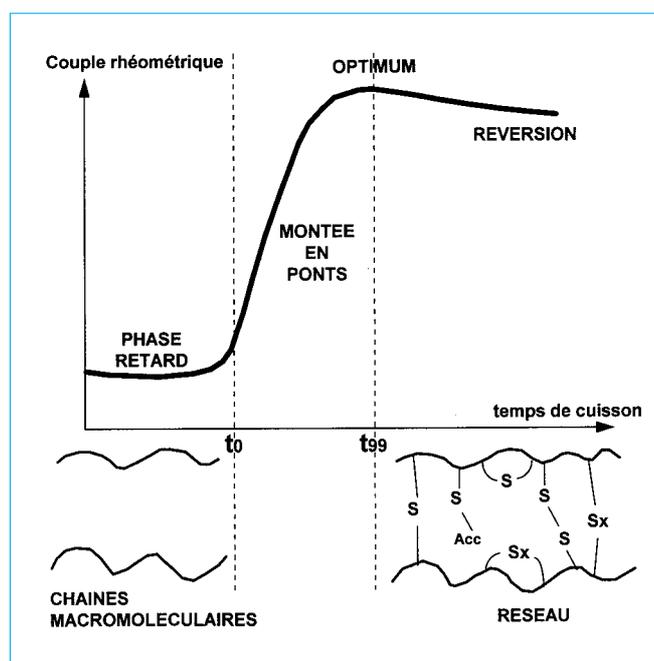


Figure 12 - Vulcanisation.

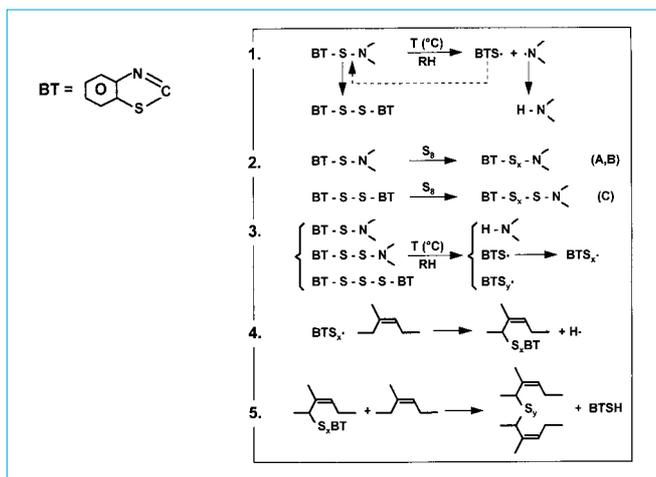


Figure 13 - Mécanisme de la vulcanisation.

### Les charges et les antioxydants L'esthétique du pneu

Le dernier exemple présenté sort un peu des propriétés classiques attendues d'un pneu. Il a trait à l'esthétique du pneu et plus spécifiquement à l'introduction de la couleur dans le pneu. Ce dernier exemple illustre bien les défis imposés à la chimie pour répondre au cahier des charges performance d'un pneumatique.

Comme mentionné plus haut, l'introduction d'une charge blanche, la silice, a offert une opportunité que ne permettait pas le noir de carbone, faire des pneus en couleur.

Le challenge pouvait paraître facile. En effet, les mélanges silices qui, classiquement, conservent quelques % de noir de carbone étaient bien maîtrisés, et enlever ces quelques % de noir de carbone semblait facile. C'était oublier deux points importants, le noir dans les mélanges silice est un excellent agent antiUV et tous les antioxydants

utilisés dans les formulations des pneumatiques sont des produits « tâchants », c'est-à-dire qu'ils se colorent lorsqu'ils sont sous leur forme oxydée.

Le défi n'était plus aussi évident. Il fallait trouver des agents antiUV et des antioxydants non tâchants. Les premiers résultats obtenus ne permettaient pas de proposer des produits assurant des performances suffisantes en endurance.

La chimie est une nouvelle fois venue à l'aide du pneumatique. Des progrès significatifs ont été faits par les chimistes pour proposer des ingrédients permettant de conférer au pneu couleur devienne une réalité ; toutefois, c'est encore un domaine où des progrès devront être réalisés.

\* \*  
\*

Ces quelques exemples montrent la contribution fondamentale qu'a apporté la chimie à l'évolution des performances du pneumatique. On pourrait en prendre de nombreux autres qui seraient tout autant parlant.

Au-delà de ces exemples, il est très important de souligner la diversité de chimie qui est mise à contribution. Les polyméristes, les métallurgistes, les électrochimistes, les organiciens, les minéralistes sont tous associés dans l'élaboration des divers constituants pour faire un pneumatique. Il serait fâcheux d'oublier, dans cette liste, la contribution fondamentale apportée par les physico-chimistes analystes, par leur mise en évidence des mécanismes réactionnels moteur fondamental, à la création de nouveaux produits.

Enfin, il a été fait allusion plusieurs fois, dans cet article, à l'intervention du caoutchoutier. Le caoutchoutier est le formulateur qui associe tous les constituants d'un mélange pour lui conférer les propriétés nécessaires aux performances du pneumatique. Aujourd'hui, la caoutchouterie est une science qui nécessite des compétences en chimie, en physico-chimie et en mécanique. Ne doutons pas que cette science permettra de conférer des performances encore meilleures au pneumatique du futur.

# Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux

**Roger Naslain\*** professeur à l'Université Bordeaux I

**Summary :** *Materials for aeronautic craft : towards more and more structural and thermostructural composites*

*More and more structural composites (e.g. carbon/epoxy or aramid/epoxy) are used in secondary and primary structures of military and civil aircraft, in place of light metal alloys. Attempts are made to introduce thermostructural composites in jet engines with a view to reduce their weight and improve their efficiency. This evolution is slow owing to technical and economical considerations.*

**Mots clés :** *Fibres, composites, céramiques, structures, turboréacteurs.*

**Key-words :** *Fibers, composites, ceramics, structures, jet-engines.*

En un peu plus d'un siècle, l'évolution des aéronefs a été profondément marquée par celle des **matériaux de structure**, dont les performances mécaniques ramenées à la densité ont été considérablement accrues, ainsi que par celle des **moteurs**, auxquels on demande maintenant d'avoir un rendement très élevé (dans une optique d'économie de carburant et de réduction des coûts d'exploitation) et d'être moins polluants (en termes de niveau sonore et de contamination de l'atmosphère). La chimie a joué un rôle essentiel dans cette évolution.

## Les matériaux structuraux : un certain retour aux sources

Il est intéressant de rappeler ici que les premiers aéronefs avaient des structures, y compris les structures primaires (ailes, fuselages, empennages), qui étaient constituées d'une armature en bois (composites naturels) sur laquelle étaient tendues des toiles encollées (matériaux fibreux) et faisaient largement appel à des raidisseurs sous forme de câbles. Les hélices des moteurs

étaient également en bois. De telles structures assuraient les fonctions aérodynamiques de sustentation mais étaient naturellement extrêmement fragiles : on était assuré de « casser du bois » lors de tout atterrissage intempêtif.

L'utilisation massive des alliages métalliques, et notamment des alliages légers, a permis de construire des structures beaucoup plus fiables (avec des durées de vie se comptant en dizaines, voire centaines de milliers d'heures) mais aussi beaucoup plus lourdes (la densité de l'aluminium est de 2,7 alors que celle du bois est inférieure à 1). Elle a également ouvert à l'aéronautique le domaine du transport de masse subsonique (la capacité des gros porteurs est actuellement de 400-500 places) et celui du transport supersonique (les structures primaires étant encore majoritairement à base d'alliages légers). Ce fut l'ère de la métallurgie fine, des matériaux aux compositions et microstructures soigneusement optimisées et des assemblages rivetés. On développa les alliages **ultralégers Al-Li** pour diminuer la densité (celle du lithium est de 0,53) et les **alliages de titane** pour augmenter la rigidité (le module d'Young du titane est de  $\approx 120$  GPa contre seulement  $\approx 70$  GPa pour l'aluminium), la résistance à rupture et la température

d'emploi (au prix toutefois d'un accroissement significatif de la densité, *i.e.* 4,51 pour le titane pur).

On assiste, depuis une vingtaine d'années, au remplacement très progressif des alliages légers par des **matériaux composites** fibreux, à matrice polymère, *i.e.* à un certain retour aux sources, mais avec des matériaux exclusivement de synthèse (alors que ceux utilisés par les pionniers étaient d'origine naturelle) et aux propriétés mécaniques infiniment plus élevées (voir *encadrés 1 et 2*). La substitution a d'abord porté sur les structures secondaires (capots, trappes, aménagements intérieurs) et ce n'est que très récemment qu'elle a été étendue à certaines parties des structures primaires (voilures, gouvernes). Elle a, dans un premier temps, concerné les aéronefs militaires puis l'aviation civile. Dans le meilleur des cas, les composites ne représentent qu'une fraction encore modeste de la masse totale des structures des aéronefs actuels (*figure 1*) [1].

Les composites présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques (*i.e.* ramenées à la densité) inégalées et une excellente tenue à la fatigue. C'est ainsi qu'un composite carbone/époxyde a une rigidité comparable à celle d'un acier, une résistance à rupture très supérieure, pour une densité quatre fois plus faible. Par ailleurs, certains composites

\* Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR CNRS 5801 (CNRS-Snecma-CEA-UB1), domaine universitaire, 3, allée de La Boétie, 33600 Pessac.  
Tél. : 05.56.84.47.06. Fax : 05.56.84.12.25.  
E-mail : naslain@lcts.u-bordeaux.fr

### Encadré 1 - Matériaux composites

Sous sa forme usuelle, un matériau composite est constitué de fibres mécaniquement très performantes enrobées dans une matrice polymère. Dans un composite, il y a synergie entre les constituants par le biais des interfaces entre fibres et matrice, le matériau présentant un ensemble de propriétés (*i.e.* rigidité, résistance à rupture **et** légèreté) que ne possèdent pas les constituants pris isolément. Les composites sont élaborés couche par couche, *i.e.* par **stratification**, souvent à partir de demi-produits (les pré-impregnés), ce qui permet d'orienter les fibres dans les directions de forte sollicitation mécanique. Dans les structures des avions, les fibres les plus utilisées sont celles de carbone et d'aramides (*i.e.* le Kevlar de DuPont). Elles sont généralement enrobées dans une matrice époxyde qui est ensuite durcie (réticulée) à l'étuve en présence d'un catalyseur.

### Encadré 2 - Un matériau fascinant : les fibres de carbone

L'intérêt des fibres de carbone réside dans leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, en terme de rigidité  $E$  et de résistance à rupture  $\sigma_R$ , couplées à une faible densité (1,7 à 2). Les fibres de carbone sont élaborées par filage d'un précurseur organique suivi d'une carbonisation en atmosphère inerte et éventuellement d'un traitement de graphitisation. Suivant la nature du précurseur et les conditions de traitement thermique, divers types de fibres sont obtenus. Les fibres à haute résistance HR ( $\sigma_R = 3$  à 7 GPa) sont préparées à partir d'un précurseur de type **polyacrylonitrile** fortement étiré (pour aligner les chaînes macromoléculaires dans l'axe de la fibre). Les fibres à haut (ou très haut) module d'élasticité, HM ou UHM ( $E = 500 - 900$  GPa ;  $\sigma_R = 2,5$  à 4 GPa) le sont à partir de **brais mésophasiques** filés à l'état cristallin, carbonisés puis graphitisés à 2 500 – 3 000 °C. Ces dernières ont, par ailleurs, un coefficient de dilatation négatif et une conductivité thermique et électrique très élevée. Inversement, les fibres de carbone issues de précurseurs **cellulosiques** et, utilisées pour la fabrication des tuyères en composite carbone/carbone des boosters d'Ariane V, sont thermiquement isolantes.

a permis d'éliminer en partie les solvants lors de la mise en œuvre et de robotiser la stratification (machines à draper). En revanche, ce choix de matrices implique un passage prolongé dans des autoclaves de grandes dimensions (caissons de voilure) qui est pénalisant en termes d'investissement et de temps. La durée de l'étape de durcissement pourrait être réduite par un choix approprié de la résine et de son système catalytique voire en remplaçant le passage à l'autoclave par une réticulation sous rayonnement. L'utilisation des composites - matériaux dont les constituants sont coûteux - a été également rendue possible par une diminution massive du nombre de pièces (intégration des fonctions) et en changeant les modes d'assemblage (adhésifs structuraux).

### Vers des moteurs plus performants à base de composites thermosturcturaux

Améliorer le rendement des turbo-réacteurs et les rendre moins polluants constituent un formidable défi à la chimie et à la science des matériaux. On admet que ceci suppose, entre autres, une élévation de leur température de fonctionnement. Actuellement, les parties les plus chaudes d'un turbo-réacteur, *i.e.* les aubes de la turbine, sont réalisées en superalliages base nickel dont la composition chimique - complexe - a été soigneusement optimisée. Leur température de fonctionnement est proche de 1 000 °C (avec un système de refroidissement interne). Même sous forme monocristalline (ce qui représente une prouesse technologique), ces alliages semblent avoir atteint leur limite d'emploi en température. Passer à 1 300-1 500 °C supposerait qu'on fasse appel à une autre classe de matériaux, les **céramiques**, par exemple. Les céramiques sont en effet très réfractaires (l'alumine ou le carbure de silicium fondent au-dessus de 2 000 °C), rigides mais fragiles, donc peu fiables. Les céramiques massives présentent une rupture brutale, ce qui interdisait jusqu'ici leur emploi dans les moteurs.

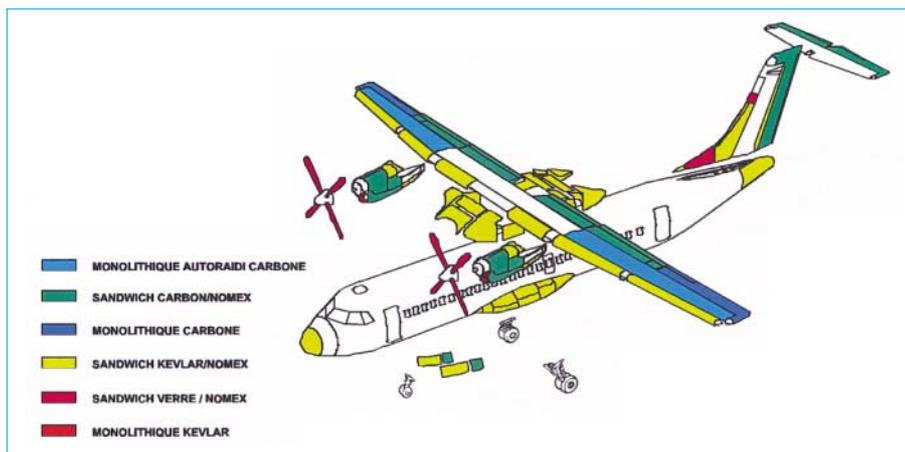


Figure 1 - Matériaux entrant dans les structures de l'ATR-72 (document Aérospatiale Matra reproduit avec l'autorisation de la société).

ont une faible signature radar et constituent l'une des composantes de la furtivité dans les avions militaires. L'utilisation massive des composites dans les structures soulève toutefois de nombreux problèmes techniques et économiques, dont la résolution implique fortement la chimie, et qui expliquent la progression relativement lente des composites dans ce domaine. Il en est ainsi

pour l'élaboration des fibres (voir *encadré 2*), l'optimisation du couplage fibre/matrice (qui suppose le développement de traitements de surface des fibres) et, bien entendu, la composition des matrices. Actuellement, la préférence va aux matrices **thermodurcissables** (*i.e.* les époxydes). Le développement des **pré-impregnés** (sous la forme de nappes unidirectionnelles ou de tissus)

C'est cette fois d'un mariage entre mécanique et chimie du solide que devrait venir la solution à ce problème via à nouveau une approche composite (*encadré 3*) [2-5].

L'introduction des composites à **matrice céramique** (CMC) dans un turboréacteur est en cours mais de façon prudente et limitée. Elle concerne actuellement des pièces peu sollicitées mécaniquement et thermiquement, *i.e.* les volets froids situés à l'extrême arrière de moteurs d'avions militaires. Compte tenu du niveau modeste de température (moins de 650 °C) et de considérations de coût et de densité, le

choix s'est porté sur des composites à fibres de carbone enrobées dans une matrice de carbure de silicium (SiC) par voie gazeuse (*figure 2*) [4]. Le gain par rapport aux alliages de titane est essentiellement au niveau de la masse. L'arrivée, sur le marché, de fibres SiC performantes et le développement de matrices base SiC dites **autocicatrisantes** (autoprotection contre l'oxydation par formation de verres silicatés), ont permis d'élaborer des composites SiC/SiC dont la longévité sous charge à hautes températures, en atmosphère oxydante, se compte en centaines (voire en milliers d'heures) (*encadré 4*) [6].

### Encadré 3 - Une avancée majeure dans le domaine des céramiques : les composites thermostructuraux

Un composite à matrice céramique (CMC) est constitué de fibres céramiques enrobées dans une matrice elle-même céramique. Les plus classiques sont les composites C/C, C/SiC et SiC/SiC. Ces composites sont dits **inverses** - par rapport aux composites à matrice polymère - en ce sens que, sous charge croissante, c'est la matrice qui cède la première. Si la liaison fibre/matrice est suffisamment faible - ce qui suppose généralement l'emploi d'une interphase - la fissuration de la matrice n'entraîne pas la rupture prématurée des fibres, les fissures matricielles se trouvant déviées dans l'interphase. Il en résulte qu'un CMC peut avoir un comportement mécanique en traction **non linéaire** et une rupture **non fragile**, ce qui est tout à fait inhabituel pour un matériau céramique. L'interphase est généralement un film mince d'un matériau à structure (ou microstructure) en feuillets (un pyrocarbone, par exemple) déposé chimiquement à la surface des fibres avant leur enrobage dans la matrice. La matrice est à son tour déposée (ou infiltrée) au sein de l'architecture fibreuse (généralement multidirectionnelle), chimiquement, à partir d'un précurseur gazeux ou liquide (*e.g.* un hydrocarbure pour la matrice de carbone). La découverte du concept de **renforcement par fibres** des céramiques a permis de supprimer leur tendon d'Achille, *i.e.* leur fragilité, et constitue une avancée majeure dans ce domaine.



Figure 2 - Volets froids en composites thermostructuraux C/SiC sur un turboréacteur Snecma, testés en vol au Salon aéronautique du Bourget, en 1989 (photo Snecma, reproduite avec permission).

Ceci laisse à penser que, dans un second temps, des pièces chaudes ( $\approx 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ), comme les volets chauds ou les anneaux accroche-flamme, situées en aval de la turbine, pourraient à court terme être réalisées en CMC [4]. L'étape suivante, *i.e.* la céramisation des chambres de combustion semble également à portée des matériaux existants (ou de ceux qui en découleront) [4, 7]. Celle visant la céramisation de la turbine est, en revanche, beaucoup plus lointaine.

L'introduction de matériaux composites à **matrice métallique** (CMM) dans les étages de compression (en amont de la chambre de combustion) est également envisagée. Les matériaux visés sont ici des composites à base de filaments de SiC dans une matrice d'alliage de titane. Leur utilisation, dont la faisabilité est établie, permettrait de simplifier le dessin des pièces. Elle est dépendante des progrès qui seront faits pour abaisser le coût d'élaboration de ces matériaux, donc de la chimie [1, 3].

### Encadré 4 - Matériaux autocicatrisants

Les CMC les plus performants à haute température sont à base de céramiques non-oxydes (carbone, SiC). Il n'existe, en effet, pas de fibres d'oxydes pouvant être utilisées sous charge et de façon prolongée au-dessus de  $\approx 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ . Comme les CMC se microfissent (composites inverses) et sont utilisés en atmosphère oxydante, ils doivent être protégés. Il faut notamment éviter (ou au moins retarder) la diffusion de l'oxygène vers l'interphase et les fibres. Une méthode de protection appropriée repose sur le concept d'**autocicatrisation**. Les matrices ou/et les interphases de cette classe sont déposées couche par couche, par voie gazeuse. On y introduit des éléments (tels que Si, B, etc.) dont l'oxydation conduit à la formation de verres (à base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , etc.) plus ou moins fusibles suivant leur composition. Ces verres remplissent par capillarité les microfissures initialement présentes ou qui se forment sous charge, ralentissant la pénétration en profondeur de l'oxygène. La longévité des matériaux se trouve ainsi améliorée.

## Références

- [1] Chawla K.K., *Composite Materials : Science and Engineering* (2nd edition), Springer, **1998**.
- [2] Chawla K.K., *Ceramic Matrix Composites*, Chapman et Hall, **1993**.
- [3] Naslain R., *Introduction aux matériaux composites, 2- Matrices métalliques et céramiques*, Éditions du CNRS/Institut des Matériaux Composites, **1985**.
- [4] Spriet P., Habarou G., Applications of CMCs to turbojet engines : overview of SEP experience, *Key Engineering Mater.*, Trans Tech Publ., **1997**, vol. 127-131, p. 1267-1276.
- [5] Beesley C.P., The application of CMCs in high integrity gas turbine engines, *Key Engineering Mater.*, Trans Tech Publ., **1997**, vol. 127-131, p. 165-174.
- [6] Carrère P., Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC, *Thèse n° 1592*, Univ. Bordeaux I, **1996**.
- [7] Nishio K., Igashira K., Okazaki S., The development of ceramic matrix composites (CMC) for combustors of gas turbine engine, *Proc. 5th Japan Int. SAMPE Symp.*, p. 1159-1164, Japan SAMPE, **1997**.

# L'apport de la chimie dans la préparation des carburants

## De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000

**Jean-Claude Guibet\*** ancien coordonnateur-carburants à l'Institut Français du Pétrole, ancien professeur à l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs

**Summary :** *The contribution of chemistry in engine fuel formulation : a survey of events from World War II to now*  
*Engine fuels are no more products coming from the distillation of crude oil. Their formulation requires chemical operations, namely transformation of different hydrocarbon chemical families, adding organic oxygenated compounds, using of various additives.*  
*A short story of engine fuels is presented here with emphasis on different events where the contribution of chemistry was noticeable :*

- evolution of refining since 1930,
- management of raw materials during and after the Second World War,
- development and decline of lead alkyl additives,
- growth of oxygenated fuels market,
- production of reformulated fuels in relation with environment protection criteria.

**Mots clés :** *Raffinage, additifs, carburants de substitution, catalyse d'échappement, alkyles de plomb, désulfuration.*  
**Key-words :** *Refining, additives, alternative fuels, exhaust catalysis, lead alkyls, desulphurization.*

L'histoire des carburants est évidemment associée à celle des moteurs thermiques qui accompagnent notre vie quotidienne depuis maintenant plus d'un siècle.

Quel fut et quel est maintenant l'apport de la chimie dans la fabrication et la distribution des carburants ?

Dès la naissance des moteurs, l'originalité était de mise. Sait-on, par exemple, que la première voiture ayant circulé sur route, en 1886, près de Rouen, était une Delamare-Deboutteville alimentée avec... du gaz d'éclairage ? Se souvient-on aussi qu'en 1903, une voiture Gobron-Brillie atteignait une vitesse record de 177,5 km/h avec un carburant constitué... d'éthanol ?

Bien que le début de ce siècle ait été fertile en d'autres initiatives hardies où la chimie tenait une large place, notre rétrospective se limitera uniquement ici à la période s'étendant de la Seconde

Guerre mondiale à la fin des années 1990.

Pendant plus de 60 ans, en effet, la chimie a toujours été présente, avec les aspects les plus divers et parfois les plus inattendus, dans la constitution des carburants.

### Les années 1930 : l'aube du raffinage

A cette époque, la source essentielle de carburants était la séparation de différentes coupes hydrocarbonées par simple distillation du pétrole brut sous pression atmosphérique.

Dans les essences, la caractéristique essentielle était la volatilité qui devait être suffisante pour assurer une carburation satisfaisante. Le gazole, quant à lui, souvent lourd et riche en soufre (ne l'appelait-on pas mazout !), assurait un fonctionnement correct de moteurs Diesel peu exigeants.

La fin des années 1930 vit toutefois l'avènement de deux grands procédés

de raffinage : le craquage catalytique et le reformage catalytique. Le premier fut à l'origine de la présence d'oléfines dans les essences, jusqu'à des concentrations de 20 à 30 % ; le second permit d'accroître la teneur en aromatiques et d'élever l'indice d'octane de ces essences. Malheureusement, ces percées techniques allaient être provisoirement anéanties par le fléau mondial...

### La Seconde Guerre mondiale et ses conséquences

Dès 1940, pendant que l'Allemagne développait son procédé de synthèse Fischer-Tropsch des essences, à partir de charbon, via le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ , la France s'efforçait de gérer la pénurie de carburants classiques, en recourant à de nouvelles sources d'énergie : le charbon de bois utilisé dans les gazogènes et l'éthanol d'origine agricole, incorporé dans les essences. Cette dernière stratégie était d'ailleurs appliquée depuis 1921 et fut poursuivie jusqu'en

\* 5 bis, rue Quinault,  
78100 Saint-Germain-en-Laye.

1954. On a ainsi consommé, en France, près de 400 000 m<sup>3</sup> d'éthanol-carburant en 1936, 200 000 m<sup>3</sup>/an de 1941 à 1944 et encore 100 000 m<sup>3</sup> en 1951.

Cette époque vit également de nombreuses recherches, souvent suivies de réalisations plus ou moins artisanales, autour de carburants considérés aujourd'hui comme très exotiques.

C'est le cas, par exemple, de l'acétylène qui eut de chauds partisans mais aussi... de l'acétaldéhyde, obtenu par hydratation de l'acétylène, qui fut diffusé sous le pseudonyme discret d'essence de Savoie !

On a également utilisé le benzol – mélange d'hydrocarbures aromatiques très riche en benzène et provenant des cokeries – dans la préparation des carburants à base d'éthanol. Le benzol jouait le rôle « d'unisseur » et permettait de pallier les risques de démixtion. Ainsi, le « Tri-Super-Azur » distribué par la Société Antar, au début des années 1950, contenait 75 % d'essence, 15 % d'éthanol et 10 % de benzol.

### De 1955 à 1970 : la course à l'octane

Les pénuries ont disparu ; les performances des véhicules suivent la courbe ascendante de la croissance économique. Il faut distribuer des « supercarburants » d'indice d'octane élevé qui seront utilisés, sans risque de cliquetis, sur des voitures à fort taux de compression.

Le raffinage, malgré ses progrès (reformage et craquage remis en activité), ne peut permettre de produire des essences d'indice d'octane RON (research octane number) supérieur à 90-92. Pour atteindre des niveaux de 98-99 souhaités par les constructeurs automobiles, on a recours à des additifs très efficaces et peu coûteux : les dérivés alkylés du plomb, plus précisément le plomb tétraéthyle (PTE) et le plomb tétraméthyle (PTM).

Les doses d'additifs utilisées sont alors comprises entre 0,4 g et 0,6 g de plomb par litre d'essence. Le PTE et le PTM sont accompagnés de produits appelés « scavengers », destinés à évacuer le plomb des chambres de combustion lorsqu'il a rempli son rôle d'inhibiteur d'auto-inflammation. Les scavengers sont des mélanges de

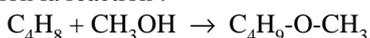
dichloro-éthane et de dibromoéthane transformant l'oxyde de plomb PbO, réfractaire, en halogénures PbCl<sub>2</sub> et PbBr<sub>2</sub> beaucoup plus volatils et donc aisément rejetés avec les gaz d'échappement.

### Années 1970 : carburants avec ou sans plomb ?

La réduction de la pollution atmosphérique d'origine automobile devient un objectif prioritaire.

Les États-Unis, le Canada et le Japon adoptent la technique du pot d'échappement « catalytique » qui est – on le sait – incompatible avec la présence de plomb dans les carburants. Ces pays vont donc rapidement diffuser des essences sans plomb, d'indice d'octane modéré, mais cependant plus élevé que celui obtenu auparavant avant adjonction de plomb.

C'est à ce moment que se développe le procédé d'éthérification de l'isobutène en méthyltertiobutyléther (MTBE) selon la réaction :



Le MTBE présente un indice d'octane très élevé (RON proche de 120) qui le rend très précieux dans la formulation des carburants sans plomb. Ainsi, via le MTBE et le méthanol, le gaz naturel rentre alors dans la composition du pool carburant.

Au cours des années 1970, on a également recherché assidûment des additifs ayant la même action bénéfique que le plomb sur les indices d'octane, mais qui n'empoisonnent pas les catalyseurs d'échappement. Le seul produit de substitution possible du plomb qui soit parvenu à un débouché industriel est le méthylcyclopentadiénylmanganèse-tricarbonyle CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Mn(CO)<sub>3</sub> ou MMT, préconisé par la Société Ethyl. Le MMT a été utilisé dans certains pays, notamment au Canada et aux États-Unis ; cependant, il ne s'est pas développé car son innocuité, en matière de toxicité et de détérioration éventuelle des catalyseurs, n'a pas été totalement prouvée.

Notons qu'en Europe, l'avènement des carburants sans plomb n'est intervenue qu'à la fin des années 1980, lorsque les normes anti-pollution sont devenues suffisamment sévères pour

impliquer la généralisation des pots catalytiques.

### De 1980 à 1990 : quels carburants de substitution ?

Le second choc pétrolier provoque une floraison de travaux sur l'éventuelle pénétration de carburants de substitution.

Dans le domaine des moteurs à essence, le méthanol est préconisé, soit à faible teneur dans les bases de raffinage classiques, soit en forte concentration ou même tel quel sur des véhicules spécialement adaptés. Une réglementation européenne sur les carburants oxygénés voit le jour en 1985 ; elle précise les quantités maximales d'alcools ou d'éthers autorisées dans les essences commerciales (3 % pour le méthanol, 5 % pour l'éthanol, 15 % pour les éthers).

En France, les milieux agricoles tentent d'imposer l'addition systématique d'éthanol. Cependant, les tests de validation montrent qu'il est préférable d'utiliser l'éthanol sous forme d'éthyltertiobutyléther (ETBE).

La filière éther s'impose également progressivement en ce qui concerne le méthanol et le MTBE devient, peu à peu, partout dans le monde, un constituant habituel des essences.

C'est également au cours des années 1980 que sont conduits de nombreux travaux sur l'adjonction de dérivés d'huiles végétales (principalement de colza) dans le gazole. Les esters méthyliques de colza (EMC) sont ainsi autorisés à rentrer, à hauteur de 5 % maximum, dans la formulation des gazoles classiques.

On cherche aussi d'autres constituants oxygénés possibles pour le gazole, en particulier des éthers et des polyéthers. Ces études vont conduire à proposer, quelques années plus tard (1995), des produits du type diméthyléther (DME), diméthoxyméthane (DMM) ou diméthoxybutane (DMB). Ces derniers ne sont encore, actuellement, qu'au stade de l'instruction.

### Années 1990 : les carburants reformulés

Sous l'impulsion des États-Unis dans le domaine des essences, puis de

Tableau I – Principaux types d'additifs incorporés dans les essences et le gazole.

Fonction	Produit récepteur		Exemples de composition chimique	Dose maximale (mg/kg)
	Essence	Gazole		
Colorants	x	-	Composés azoïques	4
Anti-oxydants	x	x	Alkylphénols, p.phénylène diamines	50
Inhibiteurs de corrosion	x	x	Acides carboxyliques, esters, dérivés d'amines	50
Détergents-tensioactifs	x	x	Polyisobutènes, succinimides, polyéther amines	1 000
Démulsifiants	x	x	Copolymères d'oxyde de propylène et d'éthylène	30
Protecteurs des sièges de soupapes	x	-	Composés organométalliques (alcalins)	200
Agents de lubrification (pompes d'injection diesel)	-	x	Esters, dérivés d'acides gras, acides carboxyliques	500
Procétanes	-	x	Nitrates d'alkyle (isooctyle)	500
Fluidifiants à froid	-	x	Copolymères éthylène-acétate de vinyle	1 000
Biocides	-	x	Quinoléine, amines cycliques, imidazolines, N-alkylpropane, diamines	1 000
Anti-mousse	-	x	Silicones	50
Masques d'odeur	x	x	Cétones, esters synthétiques	100
Dissipateurs de charges électriques	x	x	Polymères azotés et sulfurés	20

x : présence, - : absence

l'Europe en ce qui concerne le gazole, on oriente la formulation des carburants de façon à minimiser la concentration et la toxicité des polluants rejetés par les véhicules.

Cette stratégie, souvent appelée reformulation, implique les opérations suivantes :

- désulfuration profonde, jusqu'à moins de 50 ppm de soufre, aussi bien dans l'essence que dans le gazole, afin d'améliorer le fonctionnement des catalyseurs d'échappement et de réduire les émissions de particules des véhicules Diesel ;

- choix des caractéristiques et de la composition chimique des carburants (teneur en oléfines, aromatiques, produits oxygénés), de façon à réduire la quantité et la réactivité des polluants, notamment en matière de formation d'ozone troposphérique ;

- limitation de la teneur en certains constituants générateurs de produits toxiques à l'échappement (abaissement de la teneur en benzène des essences à 1 %, et en polyaromatiques dans le gazole à 8 %).

Ces contraintes conduisent à recourir, de plus en plus, à des procédés de raffinage sophistiqués :

- alkylation, isomérisation, éthérification, dimérisation suivie d'hydrogénation, dans le cas des essences,

- hydrodésulfuration, hydrogénation des aromatiques en naphthènes, oligomérisation, éventuellement synthèse Fischer-Tropsch, dans le cas du gazole.

### Les carburants des années 2000 : une gamme très étendue d'additifs

Compte tenu des évolutions qui viennent d'être citées, on pourrait penser que, dans un avenir proche, les carburants deviendront de plus en plus d'origine pétrochimique (synthèse à partir du mélange CO + H<sub>2</sub> ou d'oléfines légères).

Ces filières sont certes intéressantes, mais coûteuses, aussi bien en termes d'investissement que de dépenses énergétiques, de sorte que les procédés traditionnels de raffinage (distillation, reformage, craquage) conserveront encore une place importante dans la préparation des carburants.

La chimie ne sera pas, pour autant, absente dans ce domaine, car le recours aux additifs, déjà réalisé systématiquement depuis de nombreuses années, va certainement s'accroître encore.

Les additifs permettent en effet d'atteindre plusieurs objectifs :

- respect au moindre coût de certaines spécifications de qualité (com-

portement à froid et indice de cétane du gazole),

- prévention des risques d'encrassement de différents organes du moteur (produits détergents, tensioactifs),

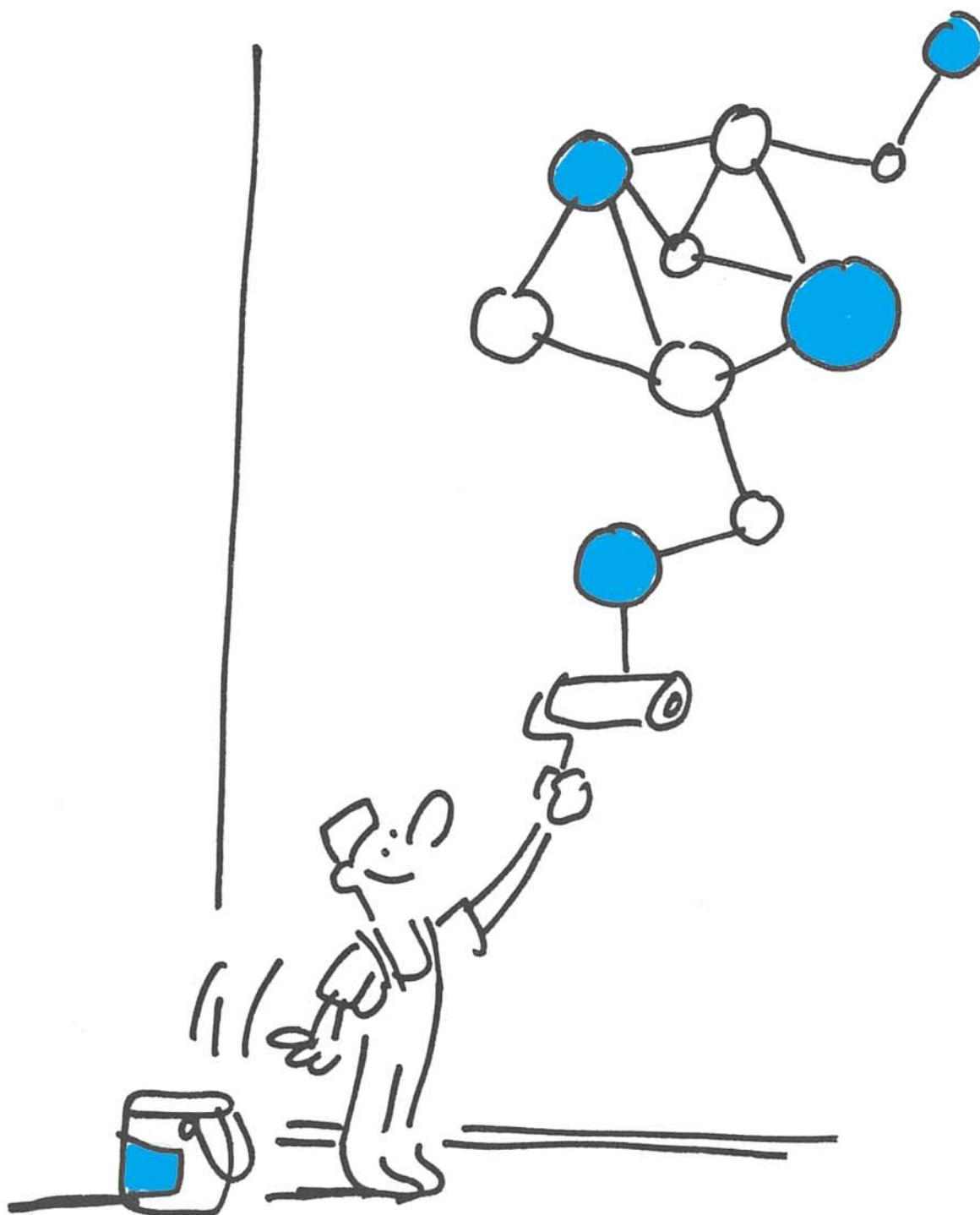
- maintien de la qualité et de la sécurité d'emploi des produits au cours du temps (anti-oxydants, inhibiteurs de corrosion, agents de lubrification),

- meilleur agrément d'utilisation (anti-mousse, masquant d'odeur, démulsiifiant).

Un carburant commercial peut aujourd'hui contenir près de 10 additifs différents comme l'indique le *tableau I*. Bien que les doses soient faibles, généralement inférieures à 1 g/kg, les marchés sont très actifs et la concurrence sévère entre les différents fournisseurs. Cette situation persistera certainement dans les prochaines années.

### Conclusion

Depuis l'origine des moteurs, et en particulier au cours des 50 dernières années, la chimie a toujours été présente dans la formulation des carburants. Ceux-ci sont devenus, au fil du temps, de plus en plus nobles, afin d'assurer aux utilisateurs une fiabilité totale et de minimiser, de façon spectaculaire, les atteintes à l'environnement.



GABS.

□ Chimie et évolution des peintures, par M. Joly

# Chimie et évolution des peintures

**Michel Joly\*** directeur des Affaires techniques et réglementaires de la FIPEC

**Summary :** *Chemistry and evolution of paints*

*Paints and varnishes are the most looked at yet the most overlooked products around. The level of performance they have reached is due to the evolution and continuous improvement of raw materials and formulation techniques. Practically every industrial sector now relies on coatings for decoration and improvement of the durability of its products.*

**Mots clés :** *Peintures et vernis, formulation, décoration, protection, produits industriels.*

**Key-words :** *Paints and varnishes, formulation, decoration, protection, industrial products.*

Lorsque nous sommes sur la route, nous avons sous les yeux des voitures, des camions, des motos, des vélos, des panneaux de signalisation, des lignes blanches continues ou non, mais ce que notre regard rencontre, en fait, ce sont des peintures et des vernis qui non seulement décorent mais également protègent d'innombrables surfaces contre une multitude d'agressions, ou bien assurent la signalisation de sécurité. On peut, sans crainte de se tromper, dire que les peintures et vernis (tout comme d'ailleurs leurs proches cousines, les encres d'imprimerie), constituent les produits industriels les plus présents dans notre environnement quotidien, mais aussi ceux que l'on remarque le moins.

Que ce soit à la maison, au bureau ou dans la rue, la majorité des objets ou des surfaces est protégée et décorée grâce à un film de quelques microns à quelques dizaines de microns, voire quelques centaines dans des cas d'exigence extrême (protection contre la corrosion dans des milieux particulièrement agressifs).

De cette mince couche, on attend des propriétés extraordinaires :

- embellir notre environnement (couleur, décoration),
- protéger notre patrimoine immobilier pendant des années, voire des décennies (protection des maçonneries, des structures en bois ou en métal),
- protéger nos produits industriels contre les agressions mécaniques, chimiques, biologiques, les rayonnements... durant toute leur vie (peintures et vernis pour l'automobile, l'électroménager, l'ameublement),
- voire même protéger notre santé (peintures intumescentes contre les risques d'incendie, évitant la prolifération d'organismes pathogènes sur les surfaces en milieu hospitalier ou dans les industries agro-alimentaires, revêtements antidérapants en milieu industriel...).

Ces produits, aujourd'hui si performants, se sont fondus dans notre environnement au point que nous ne les remarquons même plus. Ils sont le fruit d'une évolution qui a

débuté avec l'ère industrielle. Le fer ou l'acier n'auraient jamais atteint leur importance dans nos sociétés si l'on n'avait pas trouvé le moyen de les protéger efficacement, et à bon marché, contre la corrosion. L'industrie automobile n'aurait jamais connu son essor s'il avait fallu continuer à peindre des carrosseries manuellement, au pinceau, avec quatre ou cinq couches de peinture, en attendant douze heures entre chaque couche.

C'est depuis un demi-siècle que l'évolution a été la plus rapide, et ceci principalement sous l'impulsion de trois facteurs : les demandes techniques des utilisateurs, les pressions économiques et les contraintes d'hygiène, de sécurité et d'environnement.

Les demandes techniques ont porté sur la durabilité, la qualité de l'aspect, la facilité et la rapidité de mise en œuvre ou le niveau des performances de protection.

Sur le plan économique, le renchérissement ou la raréfaction des matières premières a conduit à la recherche de substituts (durant la seconde guerre mondiale, après les chocs pétroliers).

Enfin, les critères d'hygiène, sécurité ou environnement ont conduit à éliminer ou à restreindre l'emploi de matières premières connues ou suspectées pour leur impact négatif : limitation d'emploi de certains éléments toxiques, réduction des teneurs en composés organiques volatils.

Face à ces multiples demandes, les solutions ont été apportées tout à la fois par les chimistes, les physico-chimistes et les constructeurs de matériel d'application.

• **La chimie** a su mettre à disposition du formateur des substituts ou de nouvelles familles de pigments, d'additifs et de polymères de plus en plus performants. Les possibilités ouvertes par les multiples combinaisons de réactions chimiques ont ouvert la voie à l'optimisation des réactivités, des résistances, des performances. Par exemple, les résines acryliques n'absorbant pratiquement pas d'énergie dans l'ultraviolet ont fourni des liants dont la durabilité en exposition extérieure permet d'atteindre les performances de constance d'aspect, recherchées par les constructeurs automobiles.

\* FIPEC (Fédération des Industries des Peintures, Encres, Couleurs, Colles et Adhésifs), 42, avenue Marceau, 75008 Paris.  
Tél. : 01.53.23.00.00. Fax : 01.47.20.90.30. E-mail : dirtech@fipec.org

- **La physico-chimie**, notamment grâce à une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans les films minces, du rôle des interfaces, de l'évaluation des interactions des constituants entre eux et avec le support peint, a conduit à des formulations apportant des performances sans cesse améliorées. C'est ainsi qu'on dispose aujourd'hui de systèmes de protection anticorrosion, sans plomb ni chrome VI, grâce à l'optimisation du choix des composants et de la bonne connaissance de leurs interactions.

- **Les traitements de surface**, dont l'évolution a permis de préparer les matériaux à peindre de façon à optimiser les performances des revêtements. Ici encore, c'est l'industrie automobile qui peut fournir un exemple : la phosphatation tri-cation avant cataphorèse autorise l'augmentation des garanties anticorrosion dans des proportions que l'on n'imaginait pas il y a une quinzaine d'années

- **Les techniques d'application**, qui conduisent à des économies de matière, de main d'œuvre, qui réduisent ou éliminent les rejets dans l'environnement et les déchets : électrodéposition, assistance électrostatique, application des poudres...

Quelques exemples permettront de se faire une idée des performances obtenues avec ces films de quelques microns à quelques dizaines de microns.

## Le prélaquage ou coil coating

Des bobines de tôles de 0,2 à 2 mm d'épaisseur sont déroulées et peintes au moyen de machines spéciales. Des épaisseurs de film de 20 à 30  $\mu\text{m}$  sont déposées et réticulées en moins d'une minute dans des fours pouvant atteindre 280 °C. La tôle peinte est rembobinée (*figure 1*) pour être ensuite découpée, pliée, emboutie ou mise en forme pour conduire à une grande variété de pièces ou d'objets. Les peintures doivent avoir une grande souplesse et l'élasticité nécessaire pour résister à l'ensemble des déformations du métal, sans fissuration ni perte de protection. Dans le cas des finitions sur la base de polymères fluorés, on peut obtenir des protections qui peuvent durer jusqu'à 20 ans en extérieur, avant réfection, tout en conservant une excellente qualité d'aspect.



Figure 1 - Bobines de tôles prélaquées (Herberts Bichon).

## L'emballage métallique

Plusieurs dizaines de milliards de boîtes métalliques sont fabriquées annuellement dans le monde pour l'emballage de conserves alimentaires ou de boissons. La face intérieure du métal est protégée par un film de moins de 10 microns d'épaisseur contre l'agressivité du contenant, tout en préservant ses qualités organoleptiques et bactériologiques. Les vernis époxy-phénoliques permettent ces performances. On utilise également des plastisols dont la souplesse rend possible des déformations importantes lors d'emboutis profonds ou de sertissage (bouton d'accrochage des anneaux des boîtes à ouverture facile). On peut donc dire que c'est grâce à ces revêtements que l'ouvre-boîtes est rangé désormais au rayon des accessoires dépassés.

## L'automobile

La peinture des carrosseries automobiles constitue aujourd'hui un système complexe particulièrement performant : la protection contre la corrosion est apportée par une synergie très pointue entre la galvanisation des tôles, le traitement de conversion de surface et l'application d'un primaire en phase aqueuse par cataphorèse. Un film de moins de 20 microns en tout assure la protection d'une carrosserie contre la corrosion pendant au moins une dizaine d'années. Les sous-couches (*figure 2*), éventuellement diluables à l'eau, permettent de parfaire l'état de surface de la tôle tout en protégeant le système anticorrosion contre les agressions mécaniques et chimiques. Enfin, la finition peut utiliser une base métallisée à l'eau qui contient les paillettes d'aluminium et les pigments colorés transparents, lesquels assurent un aspect flatteur et durable. Le tout est finalement recouvert par un vernis acrylique, renforcé par des absorbeurs UV et des pièges à radicaux libres, qui apporte brillant et résistance aux agressions photochimiques. Si par malheur survient un accrochage, une réparation sera effectuée avec un système fondé sur une chimie radicalement différente, puisqu'il n'est pas question d'étuver à 180 °C une automobile toute équipée ; mais le contre-typage de l'aspect et de la durabilité sont d'une telle qualité qu'il est impossible de faire la différence avec l'original et ceci pour les 15 000 dif-



Figure 2 - Application automatique d'une base colorée (Renault, Sandouville).

férentes teintes environ que l'on retrouve sur les véhicules qui parcourent les routes d'Europe.

Dans le domaine de la protection de notre environnement, l'opinion et les politiques ciblent particulièrement les composés organiques volatils, précurseurs de la formation d'ozone photochimique. On a aujourd'hui tout un éventail de solutions à la substitution des solvants organiques qui va des peintures où les composés organiques volatils :

- sont remplacés par l'eau (peintures hydrosolubles ou à liant en émulsion aqueuse),

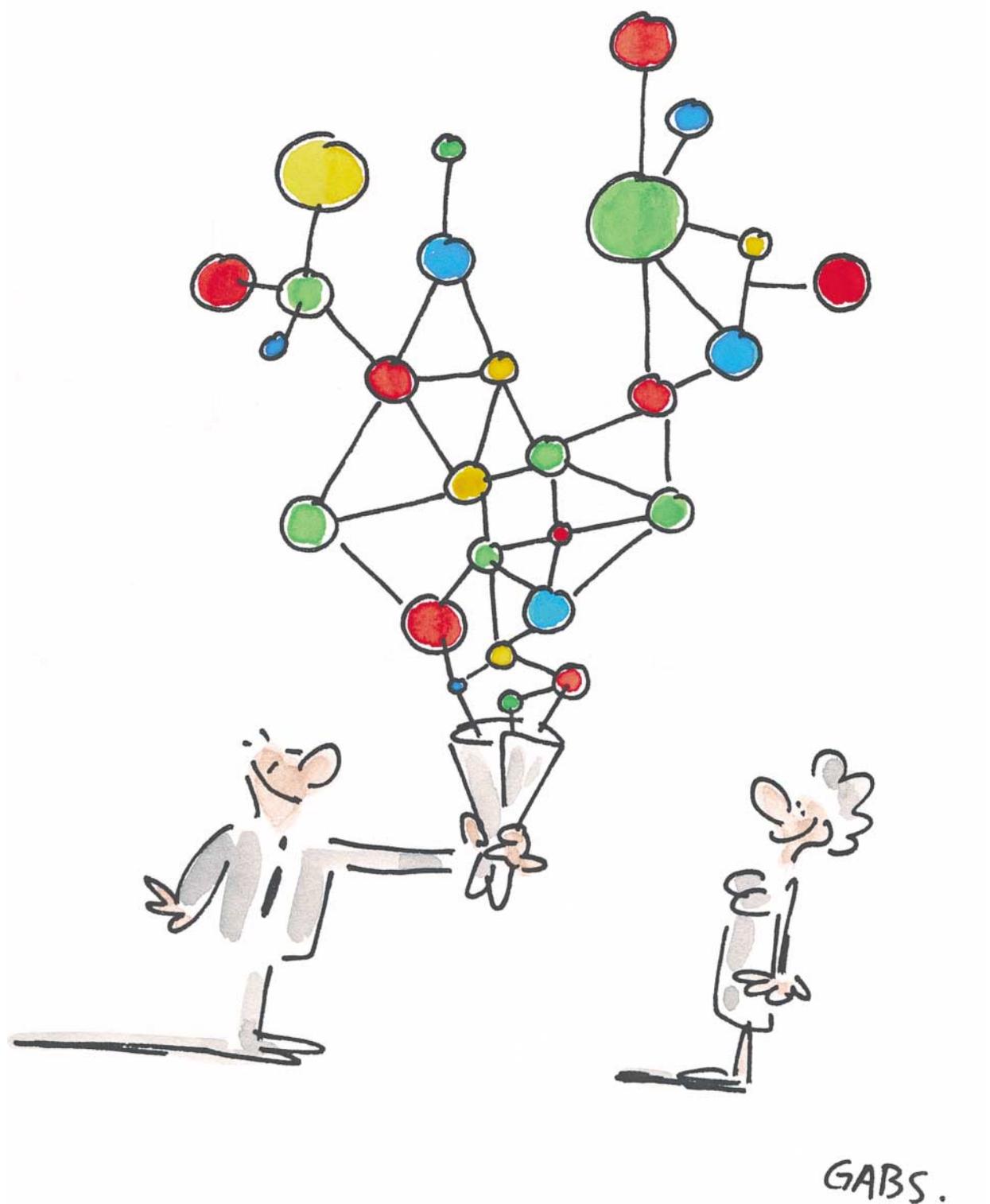
- ou bien réagissent après l'application et participent à la formation du film de peinture (revêtements photopolymérisables sous UV ou bombardement électronique),

- voire ne sont plus nécessaires parce que les résines sont suffisamment liquides à la température d'application pour en assurer la mise en œuvre (produits bicomposants sans sol-

vants, époxydiques ou polyuréthanes), ou encore des peintures qui fondent à basse température après l'application avant de réticuler en étuve sur la pièce à peindre (peintures en poudres).

On pourrait multiplier les exemples dans tous les domaines où les revêtements apportent une contribution souvent insoupçonnée aux performances des produits industriels ou à la protection des biens et des personnes : revêtements conducteurs pour l'aéronautique et l'espace ou la protection électromagnétique des instruments électroniques, revêtements marins réduisant le frottement de l'eau sur la coque des navires, protection contre les effets du feu sur les structures métalliques, etc.

Réapprenons à voir et à apprécier ces auxiliaires indispensables de toute notre activité industrielle, si visibles et pourtant si méconnus que sont les peintures et vernis !



- ❑ Principales évolutions des formulations d'encre et des procédés d'impression, par J.-P. Philibert, Y. Fruchon, J.-P. Gallet
- ❑ Chimie et électronique, par J.-C. Dubois
- ❑ Télécommunications optiques. Gigabits/s et ppb, par C. Le Sergent
- ❑ Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi, par G. Boulon

# Principales évolutions des formulations d'encre et des procédés d'impression

**Jean-Pascal Philibert\*** enseignant-chercheur, Laboratoire peintures - encres, **Yves Fruchon\*** directeur département chimie de formulation, **Jean-Pierre Gallet\*** directeur ITECH

## Summary : *Main evolutions of ink formulations and printing processes*

*Rapidity, security, protection of man and environment, productivity and colour are the 5 motivations for the development of ink formulation.*

*Faster, thanks to the development of computer networks ; increased security to guaranty the reproducibility and the print's everlastingness ; health safe for increased protection and compliance to industrial legislation ; increased productivity because the time between conception of a decoration and its achievement is reduced and because the machines turn faster ; and finally colourful to add value to the prints and guarantee a faithful reproduction of the original.*

*All these constraints allow formulators to propose inks with very high technical performances, whatever the printing process is.*

**Mots clefs :** *Encre, séchage ultraviolet, couleur, offset, sérigraphie.*

**Key-words :** *Ink, radcure technology, colour, offset, screen printing.*

Traiter de l'évolution des encres en quelques lignes est un exercice fort complexe car le domaine des encres est extrêmement vaste, puisqu'il couvre l'imprimerie (papier), la décoration d'objet (emballage, cosmétique, automobile), le marquage (traçabilité, numéro de lot...) ainsi que quelques niches technologiques comme l'identification sécuritaire, l'inviolabilité ou l'impression d'effets particuliers (odeur, toucher, variation de couleur...), etc.

Cependant, nous aborderons dans les lignes qui suivent et de façon non exhaustive les évolutions qui nous semblent les plus marquantes associées aux procédés d'impression. En effet, l'évolution technologique des encres est depuis toujours étroitement liée au développement des machines utilisées pour l'impression.

Ces dernières années, l'explosion des méthodes informatiques, le besoin toujours plus pressant de productivité et de rapidité d'exécution, de même que

l'obligation de produire des séries originales donc plus petites en quantités, ont généré un développement ou une adaptation de procédés et de leur fournitures. Les formulateurs d'encre ont donc dû accompagner cette rapide progression avec une contrainte supplémentaire : supprimer ou limiter au maximum la pollution, tant au niveau de la fabrication qu'au niveau de l'imprimeur et ce, sans interférer sur le recyclage éventuel du papier ou de l'objet décoré.

Nous débiterons par l'offset, procédé roi de l'impression papier, qui évolue essentiellement selon trois axes :

- la fabrication de plaques d'impression,
- la maîtrise du calage et du process en cours de tirage à vitesse élevée,
- la formulation des bacs de mouillage ou leur suppression.

Nous pouvons citer en exemple les CTP (computer to plate), les systèmes de gravures sans chimie (thermique, UV), les presses à grande vitesse (Sunday®) et les plaques d'impression Waterless (Toray®).

Les formulations des encres grasses doivent s'adapter à ces évolutions qui modifient :

- les caractéristiques rhéologiques

(tack, rigidité) pour éviter les problèmes de voltige ou de transfert, à grande vitesse,

- les propriétés d'émulsionnabilité (mouillage sans alcool),
- les relations complexes tension superficielle-énergie de surface et viscosité (offset sans eau).

D'autre part, des développements sont toujours en cours sur l'élaboration d'encre grasse à base de résine 100 % naturelle, alors que les encres à séchage par rayonnements ultraviolets sont en constante progression sur les presses équipées des lampes appropriées.

En marge de l'offset, se développent des presses numériques qui éliminent la phase de préparation des plaques offset et qui sont adaptées à des tirages courts ou de volume moyen. Les formulations se présentent dans ce cas sous la forme d'encre solide (toner) ou liquide à faible viscosité (Presse Xeikon®, Indigo®...).

Les encres pour l'héliogravure et la flexographie, plus particulièrement destinées au marché de l'emballage, sont traditionnellement des formules à faible taux de matières sèches et en phase solvant. L'évolution de ces produits est donc particulièrement sensible aux modifications de la législation concer-

\* ITECH, Institut Textile et Chimique de Lyon, 181-203, avenue Jean-Jaurès, BP 7034, 69342 Lyon Cedex 07. Tél. : 04.78.72.28.31. Fax : 04.78.61.03.33. E-mail : itech@asi.fr

nant les COV (composés organiques volatils) et les développements importants sont la mise au point de produits en phase aqueuse ou des encres à réticulation par rayonnement (flexographie). Nous pouvons noter de plus des améliorations très sensibles de la qualité des clichés flexographiques photopolymères ainsi que la mise au point de CTP flexo, ce qui permet d'envisager des prises de part de marché, au dépend de l'offset en particulier.

Enfin, parmi tous les autres procédés d'impression ou de décoration comme la sérigraphie, la tampographie, l'offset sec ou le cubic, il est indispensable de souligner l'importance grandissante de l'impression numérique, qui regroupe des techniques aussi variées que le transfert thermique, la sublimation ou le jet d'encre. Les technologies « digital printing » permettent de répondre rapidement à la demande d'impression de document ou de décoration d'objets pour des tirages courts (exemple : carte de crédit PVC, affiche, codage...).

Ces procédés, qui utilisent des encres liquides, solides ou des films de transfert, sont d'une simplicité apparente toute relative. En effet, il est nécessaire de parfaitement connaître les relations physico-chimiques entre l'encre et les supports afin de garantir une adhérence ou une tenue dans le temps répondant au cahier des charges de l'utilisateur. Il est obligatoire de pré-

voir des essais de validation avant tout changement de support ou d'encre, comme pour tous les autres procédés, et ce d'autant plus que le personnel ayant en charge ces nouvelles machines d'impression n'a pas toujours une formation en rapport avec l'impression ou la décoration.

Pour conclure et en parallèle aux évolutions des procédés et des formulations d'encres, nous devons noter la progression rapide de la gestion couleur au niveau de toute la chaîne graphique. Le multimédia, la diffusion des microordinateurs personnels ainsi que la circulation de tous types d'information par le Web ont bouleversé les habitudes des imprimeurs. En effet, la réalisation d'une impression, en partant par exemple d'une photographie papier, va subir de multiples transformations : scannérisation, visualisation sur écran d'ordinateur (station de PAO), préimpression sur imprimante (jet d'encre, thermique...) et finalement impression en série. Afin de pouvoir réellement imprimer ce qui sera vu à l'écran, tout en respectant l'original, seule la colorimétrie, associée à la calibration de la chaîne graphique et à une large diffusion des profils de calibration permettront la maîtrise totale de la couleur, point fort de toute nouvelle technologie d'impression ou de décoration. La mesure de la couleur et l'expression des résultats dans des espaces couramment

utilisés dans d'autres secteurs d'activités (textile, peinture, plasturgie...) comme le CIE L\*, a\*, b\*, C\*, h remplacera ou complétera les mesures de densité optique ou les évaluations visuelles couramment utilisées actuellement.

En résumé, nous pouvons affirmer que l'évolution des formulations d'encre suit les mêmes tendances que tous les autres secteurs des revêtements filmogènes soit une diminution des émissions polluantes par la généralisation des produits en phase aqueuse ou des encres à haut extrait sec réticulant par rayonnement. Les procédés de séchage UV sont très intéressants car il s'inscrivent parfaitement dans le schéma de réduction des émanations tout en garantissant une productivité très élevée. Leur développement est fonction du renouvellement des machines ou de leur modernisation mais aussi des efforts de formulations pour proposer des encres manipulables facilement, sans risque d'irritation ou de photosensibilisation du personnel et sans odeur résiduelles après transfert.

Les encres en phase aqueuse restent une voie d'avenir, même si leur utilisation peut être plus délicate, tant lors de leur utilisation sur machine (séchage, encrassement) que pour leur propriétés d'adhérence et de mouillabilité sur les multiples supports, en particulier les matériaux plastiques.

# Chimie et électronique

Jean-Claude Dubois\* professeur

**Summary :** *Chemistry and electronic*

*This article describes some aspects of the materials and chemistry for electronics. One can divide the great functions of electronics in signal treatment with the semiconductors, recording and storage systems (magnetic or optical), displays, and batteries for energy providing. In each of these functions and components, examples of materials are given and some aspects of their development are involved. The photoresist and microlithography allow the manufacture of high performances integrated circuits since new semiconductors with higher carriers mobilities are appearing. Liquid crystal are currently developed in displays or the « electronic paper » using new materials is appearing. The ceramics participate to the development of actuators, sensors, and others passive components. The DVD uses the high optical quality polymers such as polycarbonate and the different storage medias acquire higher capacity. Some aspects of the market of these materials are given.*

**Mot clés :** *Matériaux, chimie, électronique, semiconducteurs, photoresists, microlithographie, visualisation, cristaux liquide, tube cathodique, électroluminescence, mémoires optiques, mémoires magnétiques, DVD, polymères conducteurs, batteries, piles à combustible.*

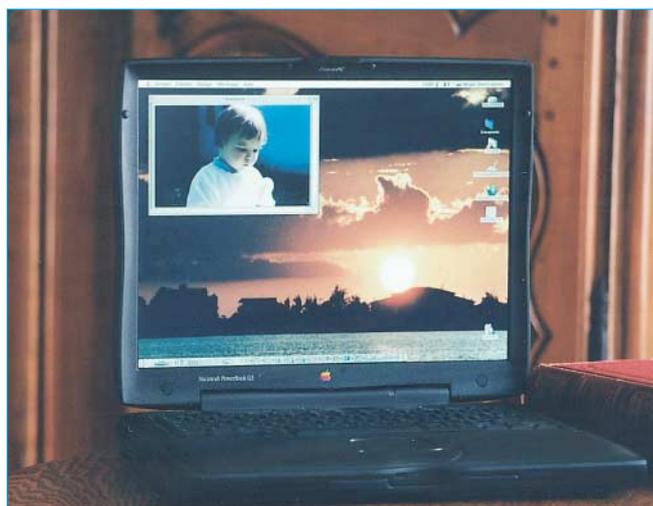
**Key-words :** *Materials, chemistry, electronic, semiconductors, photoresists, microlithography, displays, liquid crystals, cathode ray tube, electroluminescence, optical memory, magnetic memory, DVD, conducting polymers, batteries, fuel cells.*

Sans chimie, pas d'électronique ! Donc pas d'informatique, de bureautique et autres termes en « ique » qui participent à notre vie de tous les jours. A l'interface de la chimie et de l'électronique, les matériaux pour l'électronique occupent une place de choix. Notre objectif est de montrer comment la chimie est indispensable aux fonctions de traitement du signal, de visualisation et de stockage des données, domaines qui constituent une grande partie des technologies de l'information. Bien sûr, il ne s'agit pas d'une revue exhaustive mais de quelques exemples arbitrairement choisis pour illustrer comment les matériaux interviennent dans la construction des composants de l'électronique. Par exemple, les progrès dans le tube cathodique couleur sont dus avant tout aux progrès sur les luminophores (les produits cathodoluminescents), et on pourrait trouver beaucoup d'autres exemples analogues.

Nous sommes en train de vivre une révolution des moyens de traitement de l'information, en particulier grâce à l'électronique nomade. Un exemple type représentatif des systèmes nomades est l'ordinateur portable (figure 1). Dans cet appareil, on peut distinguer un certain nombre d'ensembles ou composants réalisant des fonctions :

- le microprocesseur pour le traitement des données,
- le système d'enregistrement des données,
- le système de visualisation,
- la batterie qui apporte l'énergie.

\* Université P. et M. Curie, Laboratoire de chimie macromoléculaire, tour 44, 1<sup>er</sup> étage, case 185, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
E-mail : jcdubois@cc2.jussieu.fr



**Figure 1** - L'ordinateur portable illustre quelques grandes fonctions et composants de l'électronique nomade : microprocesseur, visualisation, enregistrement de données et source d'énergie (photo de l'auteur).

La plupart des appareils de l'électronique nomade comportent tout ou partie de ces fonctions : téléphones, agendas électroniques, caméra vidéo ou appareils photos numériques dont on voit les développements fulgurants.

Tous ces équipements deviennent de plus en plus puissants, de plus en plus sophistiqués, de même que les composants actifs ou passifs qui entrent dans leur fabrication.

Cette augmentation de puissance et de complexité se traduit d'ailleurs par une augmentation de densité des composants, donc une diminution de volume.

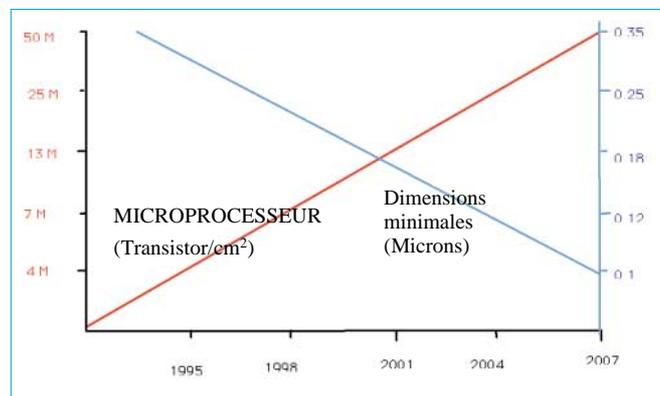
## Le traitement du signal et les semi-conducteurs (composants actifs)

Le cœur de notre ordinateur, c'est le microprocesseur qui réalise le traitement du signal avec l'exploitation de l'effet transistor dans les semi-conducteurs tels que le silicium. D'autres semi-conducteurs (III-V, comme l'arséniure de gallium ou le phosphore d'indium) sont utilisés dans d'autres domaines tels que l'optoélectronique ou les hyperfréquences car les mobilités des porteurs étant plus élevées, les vitesses de transfert et les fréquences de fonctionnement le sont donc aussi. Pour ces composants (dits actifs), la chimie fournit les produits et les plaquettes taillées dans des monocristaux de très haute pureté. La chimie fournit les gaz spéciaux pour la fabrication des couches minces de ces semi-conducteurs par différentes méthodes de dépôts physiques.

La chimie fournit également les gaz de grande pureté permettant le dépôt de couches minces diélectriques (de silice avec les silanes avec Rhodia par exemple) ou de nitrure de silicium. De même, la chimie fournit les gaz spéciaux pour tous les traitements de gravure sèche ou gravure plasma tels que l'oxygène plus ou moins dopé pour obtenir des gravures sélectives (la société Air Liquide par exemple).

L'association sur une même plaquette de plusieurs transistors constitue un circuit intégré, par exemple notre microprocesseur d'ordinateur. L'augmentation continue du niveau d'intégration (very large integrated circuits, VLSI), c'est-à-dire du nombre de dispositifs élémentaires par unité de surface, a permis non seulement la miniaturisation des composants électroniques mais aussi l'amélioration d'autres paramètres caractéristiques : diminution de la puissance consommée, augmentation de la vitesse de fonctionnement, accroissement de la fiabilité. Des circuits intégrés constituent également les mémoires vives ou DRAM (dynamic random access memory).

La loi de Moor (*figure 2*) traduit cette évolution des circuits VLSI qui deviennent de plus en plus rapides avec des dizaines de millions de composants au  $\text{cm}^2$ . Les microprocesseurs les plus récents de nos ordinateurs atteignent des fréquences de travail de 500 MHz et des dimensions minimales de 0,13 micron et ce n'est probablement pas terminé (à titre de comparaison, le diamètre du cheveu est de l'ordre de 10 microns).



**Figure 2** - La loi de Moor traduit une diminution de la taille minimale des éléments de circuits intégrés (en microns) et de l'augmentation de la densité en million d'unités par  $\text{cm}^2$  de transistors discrets.

Le marché mondial des composants actifs est de l'ordre de 100 000 M\$, les matériaux représentent environ quelques % de ces chiffres.

## Les photopolymères ou « photoresists »

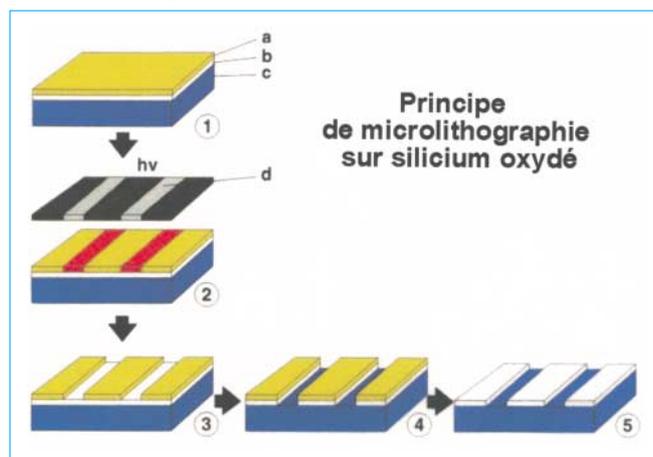
Cette évolution des circuits intégrés a pu se faire grâce à la chimie et à la méthode de gravure appelée microlithographie (de lithos : pierre, micro écriture sur pierre). Cette méthode utilise des photopolymères que l'on appelle photoresists pour réaliser des masques (*figure 3*) permettant la gravure du motif par voie sèche ou par voie humide. C'est la chimie qui fournit ces produits élaborés ainsi que les gaz et liquides utilisés pour la gravure.

Deux paramètres particulièrement importants caractérisent une résine de masquage :

- La sensibilité  $\sigma$  qui traduit l'aptitude de la résine à subir des modifications de structure sous l'effet du rayonnement. Plus la dose de rayonnement requise est faible, plus la résine est dite sensible.

- Le contraste  $\gamma$  qui traduit l'aptitude de la résine à présenter des flancs verticaux et dont dépend en partie la résolution obtenue (nombre de traits/unité de longueur et donc plus petit motif réalisable).

Les photoresists positifs possèdent, en général, un bon contraste et une sensibilité moyenne. C'est l'inverse pour les photoresists négatifs.



**Figure 3** - Principe de réalisation des masques de gravure par des photoresists positifs ou négatifs. Les photoresists négatifs sont réticulés par insolation et deviennent insolubles alors que c'est l'inverse pour les photoresists positifs. Dans la figure ci-dessus, dans l'étape 1, le photoresist a est déposé sur un substrat de silicium c portant une couche de silice b. L'insolation est faite à travers le masque d dans l'étape 2. Dans l'étape 3 se fait le développement de la résine, puis la gravure de la silice dans l'étape 4. Dans l'étape 5, on réalise l'élimination de la résine. On peut ensuite réaliser différentes opérations nécessaires à la fabrication du composant.

La résolution minimale de ces photoresists dépend de la longueur d'onde utilisée pour les irradier (c'est la tache de diffraction qui donne la limitation dimensionnelle). Pour obtenir des motifs de plus en plus petits, les chercheurs sont passés du masquage dans les longueurs d'onde visible (le bleu vers 400 nm) à la lithographie en UV lointain (200-300 nm) qui est de plus en plus utilisée industriellement. Les rayons X et les électrons permettent de réaliser des motifs atteignant moins de 0,1 micron.

La mise au point de nouveaux photoresists permet la lithographie en longueur d'onde UV (figure 4).

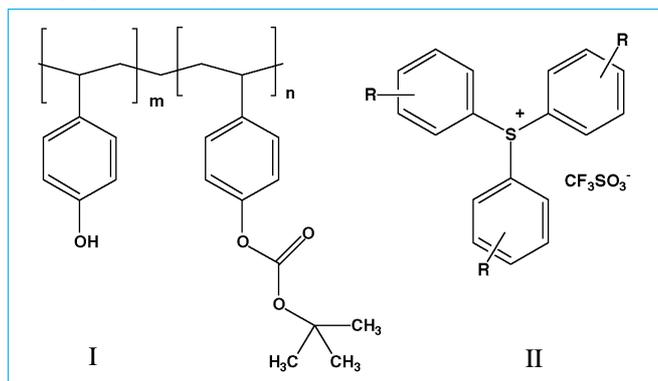


Figure 4 - Un exemple de photoresist positif mis au point par IBM : l'APEX-E (tBOC-PHS), constitué d'un photogénérateur d'acide (le triflate de triphényl sulfonium) II et d'un polymère porteur d'un groupement tertio-butoxy carbonyl I. L'action des UV sur II va fournir l'acide sulfonique qui va libérer le tBOC de I en donnant une fonction phénol. Le polymère est alors soluble dans un révélateur basique.

## Les composants passifs

Les composants passifs sont mis au point avec différents matériaux spéciaux céramiques, polymères ou métalliques, ils représentent un marché équivalent au marché des composants actifs.

Les matériaux céramiques pour l'électronique participent à la réalisation de composants aussi variés que les capteurs, les condensateurs ou les boîtiers de protection.

Les ferro/piézoélectriques à base d'oxydes métalliques présentent des effets mécaniques réversibles sous l'action d'un champ électrique. Ces matériaux sont utilisables dans des capteurs (de pression, d'accélération...) pour l'aéronautique ou l'automobile ou dans des actuateurs. On assiste d'ailleurs à un développement considérable des études dans ce domaine dans des pays tels que les États-Unis, le Japon, l'Allemagne, dans la conception de systèmes « intelligents » à l'échelle macroscopique (amortissement de vibrations, composites auto-déformables) ou mésoscopiques (microsystèmes). Les ferro-électriques sont également utilisés dans les condensateurs céramiques (figure 5) en raison de leur grande constante diélectrique.

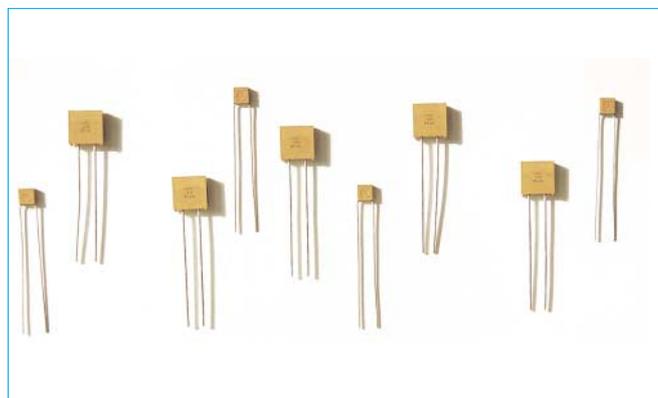


Figure 5 - Un exemple de composant passif : les condensateurs. Les condensateurs font appel à des céramiques ou des polymères spécifiques ainsi qu'à des boîtiers ou des résines de grande pureté. Quelques sociétés sont spécialisées dans la fourniture de produits pour l'électronique tels que polymères conducteurs chargés ou résines d'encapsulation (photo Protaviv).

Le marché des matériaux pour condensateurs céramiques est important avec 1,8 Md \$. Les céramiques piézoélectriques représentent environ (1 Md \$), puis les capteurs de gaz (0,2 Md \$), important pour l'environnement, (il existe aussi des ferroélectriques polymères et moléculaires).

Les ferrites, matériaux magnétiques « durs » ou « mous », sont utilisés, par exemple, dans les bagues pour tube télévision ou les alimentations à découpage et représentent un CA de 0,7 Md

## L'acheminement du signal et la connectique

Les liaisons (ou connections) entre les VLSI est faite par des circuits imprimés souples ou rigides qui sont également classés dans les composants passifs. Ils utilisent également des matériaux de grande technicité. Les photoresists sont également utilisés pour effectuer la gravure les circuits imprimés (gravure du cuivre). On estime que, dans un proche avenir, les limitations, en capacité de traitement du signal pour certains équipements viendront moins des capacités des circuits intégrés, processeurs ou mémoires, que des techniques d'interconnexion telles qu'elles sont mises en œuvre actuellement. Dans ces domaines, non seulement les propriétés diélectriques mais aussi les propriétés thermomécaniques et la stabilité dimensionnelle, particulièrement pour les substrats, ont une grande importance. L'absorption d'eau doit être faible, particulièrement dans le cas de l'encapsulation. Dans tous les cas, la résistance au feu et la tenue en température sont de plus en plus importantes.

Les polymères thermostables sont particulièrement intéressants dans ce domaine et, en particulier, les polyimides, non seulement en raison de leur stabilité thermique qui leur permet de résister au flux de soudure, mais aussi en raison de leur stabilité thermomécanique. Les polyimides permettent la réalisation de circuits imprimés multicouches ou des circuits souples utilisés dans tous les appareils grand public. Les polyimides dérivés de l'acide pyromellitique et de diamines aromatiques sont particulièrement intéressants. Une grande variété de dianhydrides ou de diamines (aliphatiques ou aromatiques) peuvent être utilisés, mais les composés aromatiques sont principalement employés. De nouvelles générations de polyimides apparaissent dont la mise en forme est plus aisée, elles sont thermoplastiques et/ou solubles (figure 6).

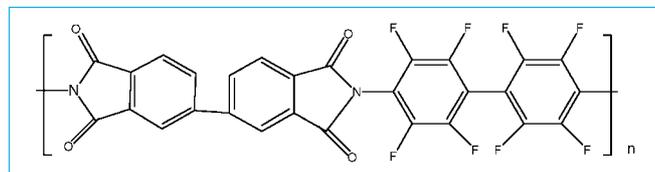


Figure 6 - Les polyimides présentent, avec d'autres matériaux thermostables [poly(sulfones) PES, poly(éther-éther cétone) PEEK], des propriétés de stabilité dimensionnelle et thermiques. Ils sont utilisés dans l'électronique comme substrats ou produit d'encapsulation. Le polyimide représenté ici est utilisé (Matsushita) dans les cellules à cristaux liquides comme couche d'orientation.

Il faut faire mention ici des polyimides photoréticulables (photoresists négatifs) bien que ces produits ne soient pas directement utilisables pour la fabrication des VLSI. Ce sont des produits intéressants pour réaliser des couches d'isole-

ment de formes définies. Ces résines sont toutes constituées en utilisant un groupement photoréactif (acrylique) sur l'acide polyamique. Après photoréticulation et développement, la couche résiduelle est chauffée et transformée en polyimide avec départ du groupe acrylique.

Plusieurs polyimides de ce type sont commercialement disponibles (Hoechst).

Les circuits hybrides, destinés également à la connectique des différents composants utilisent essentiellement des substrats et des pâtes céramiques. Le marché des matériaux pour hydrides et des boîtiers céramiques représente environ plusieurs Md \$ auxquels il faut ajouter les produits nécessaires à leur fabrication. D'autres produits récents ont ou vont changer les techniques de la connectique, par exemple les communications optiques ou les supraconducteurs. En effet, l'utilisation de la lumière comme vecteur de l'information en remplacement de l'électron permet de gagner encore dans la vitesse de transmission et de traitement du signal.

Ce sont surtout les transmissions par fibres optiques utilisant des diodes lasers qui retiennent l'attention, c'est ainsi que les fibres optiques de silice/silice dopée permettent d'acheminer les informations avec de grands débits sur des distances importantes mais aussi dans les appareils grand public. Quant aux fibres plastiques, elles sont utilisables pour les liaisons de courtes distances.

La découverte de céramiques supraconductrices à des températures de plus en plus élevée (90 K-120 K) est une véritable révolution technique. Les produits à base d'oxydes métalliques (yttrium, baryum, cuivre) permettent d'obtenir une résistance nulle à la température de l'azote liquide. Il sera peut-être possible de bâtir une électronique beaucoup plus rapide que l'électronique actuelle si l'on arrive à améliorer certaines propriétés. Les applications potentielles en hyperfréquence et dans le domaine des capteurs sont aussi très importantes.

## Les matériaux de l'enregistrement et du stockage des données

La nécessité de stocker de plus en plus d'informations a conduit à la mise au point de différents médias dans lesquels les matériaux et la chimie jouent un rôle clé. Les médias magnétiques traditionnels sont concurrencés de plus en plus par les médias optiques ou magnétooptiques.

Les **magnétoscopes** et les magnétophones sont de grands consommateurs de bandes magnétiques. L'ensemble du CA pour les médias magnétiques (bande magnétique audio et vidéo, floppy disc et disques durs) dépasse les 10 Md \$. Pour les fabrications de bandes magnétiques, on utilise un polymère, des pigments magnétiques et des liants. Le polymère support est le PET (polyéthylène glycol téréphtalate, marques : Mylar, Terphane...).

Les performances des disques durs des ordinateurs évoluent parallèlement vers la miniaturisation et la densité de stockage. Par exemple, le dernier disque dur d'IBM (le Microdrive) ne mesure que 2,5 cm<sup>2</sup> et peut stocker 340 mégaoctets (MO).

Le **disque optique audio ou vidéo** (figure 7) utilise des polymères de haute pureté et de grande transparence (le poly-



Figure 7 - Le disque compact à lecture optique (audio ou vidéo) a évolué très rapidement depuis sa création. Le DVD (digital versatile disc) permet de stocker un film complet sur un disque de diamètre 2,5 (photo de l'auteur).

carbonate) et des photopolymères. La figure 8 représente le principe de réalisation d'un disque optique ; là aussi, différents matériaux spécifiques et la chimie interviennent. Le « compact disc » (CD), support de logiciels de toutes sortes dont les jeux, est en croissance rapide et accompagne le développement des ordinateurs individuels et du cinéma à domicile. Le dernier média arrivé sur le marché est le DVD (digital versatile disc) ; celui-ci, disque classique (2.5''), permet de stocker la durée d'un film entier.

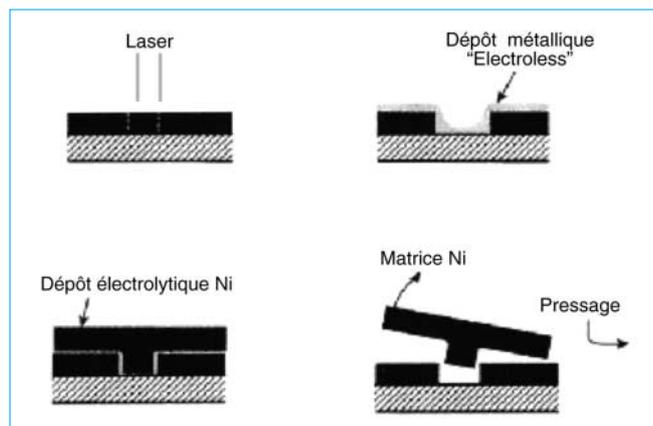


Figure 8 - Schéma de réalisation d'un disque compact. L'inscription est effectuée par un laser modulé sur un photoresist. Un dépôt métallique « electroless » puis un dépôt électrolytique permettent de réaliser une matrice de nickel qui permettra le pressage ultérieur. Différents produits chimiques de spécialité sont utilisés au cours de ces opérations.

Là aussi, une évolution très rapide des médias d'enregistrement est en train de se produire. Une âpre compétition a lieu entre les trois types de média : le disque optique, le disque et la bande magnétique et les mémoires silicium, les DRAM. Les capacités de stockage ne cessent de croître. Si les DRAM sont encore loin, les disques optiques permettent de stocker plusieurs Gbytes (un byte = un octet,) soit plusieurs encyclopédies et les médias magnétiques ne cessent d'évoluer vers de plus grande densités de stockage (figure 9).

Les nouveaux matériaux permettent le développement de nouvelles sources de lumière telles que lasers solides bleus à base de nitrure d'aluminium (sociétés Nichia, Sony) qui permettent des inscriptions-lectures de plus grande densité.

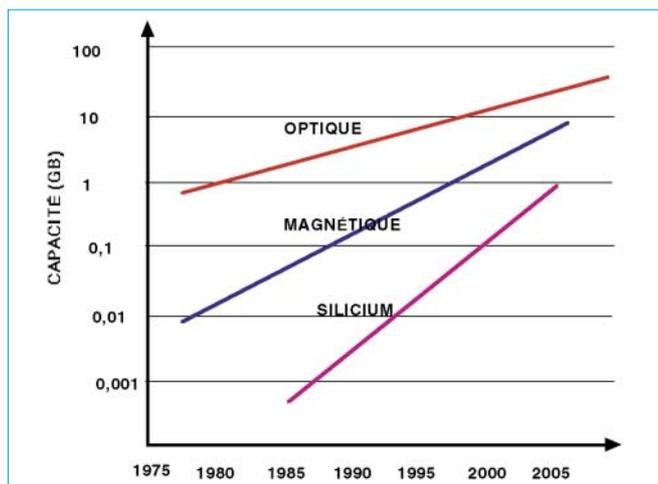


Figure 9 - Évolution prévisible des capacités mémoires (GB = gigabytes) dans les différents médias : optique (disque optique, DVD ou CDROM), magnétiques (bande et disque), silicium (DRAM).

## Matériaux pour visualisation

Toutes ces informations doivent être visualisées, les écrans de visualisation sont constitués, par exemple, d'un tube cathodique ou, dans le cas des appareils portables, par un écran à cristaux liquides. Dans les deux cas, la chimie a permis la préparation des luminophores (ou « phosphors ») de la cathode du tube cathodique ou encore la synthèse des cristaux liquides et la mise en forme des cellules de visualisation.

### Tube cathodique

Que ce soit dans le domaine de la télévision ou de l'ordinateur, le tube cathodique représente toujours le système de visualisation le plus développé et le moins cher. Il est sans cesse perfectionné et représente de loin le chiffre d'affaires le plus important dans ce domaine. Son perfectionnement a pu se faire grâce aux matériaux cathodoluminescents (les phosphors ou luminophores) pour lesquels la chimie des terres rares joue un rôle important (Rhodia en est le 1<sup>er</sup> fournisseur) : le luminophore rouge le plus efficace est un oxy-sulfure d'yttrium dopé à l'euporium.

Le tube cathodique sera peut-être concurrencé par un nouveau venu : le tube plasma. Cependant, la difficulté d'obtenir une luminance suffisante et le prix élevé de ce produit constituent encore un obstacle important à son développement. Il est probable que, là encore, les progrès des matériaux et de la chimie permettront d'abaisser les coûts de fabrication et d'améliorer les rendements et les performances.

### Les cristaux liquides

Ce sont des molécules allongées qui donnent des phases intermédiaires entre les cristaux et les liquides. Ils sont liquides et anisotropes, et s'orientent sous champs électriques (figure 10).

Ils contribuent à la réalisation d'une nouvelle génération d'écrans plats. Ils constituent l'écran de visualisation idéal

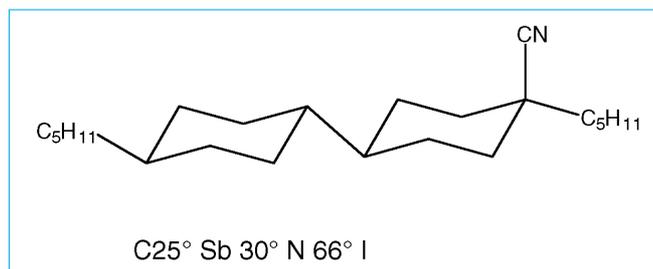


Figure 10 - Un exemple de molécule cristalline liquide utilisée dans les écrans de visualisation. Celle-ci présente plusieurs phases cristalline (ou mésophases) : smectique B (S<sub>B</sub> de 25-30 °C et nématique (N) de 30 à 66 °C. La phase C symbolise la phase cristalline.

pour l'électronique nomade (téléphone, ordinateurs, jeux...) car ils consomment très peu d'énergie. La chimie fine a permis la mise au point de ces cristaux liquides avec des propriétés parfaitement adaptées. De même, les produits de traitement de surface tels que les polyimides ont permis l'orientation de surface dans les cellules de visualisation (figure 11).

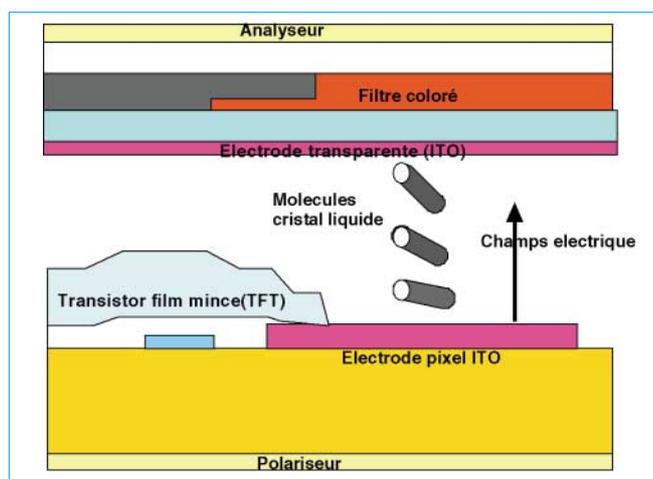


Figure 11 - Coupe d'une cellule de visualisation à cristaux liquides à matrice active. Les matériaux contribuent à la réalisation, depuis le cristal liquide jusqu'aux filtres colorés, en passant par les électrodes transparentes en oxyde d'étain-indium, les transistors, les couches d'alignement du cristal liquide et les polariseurs.

### Électroluminescence organique

Les composés organiques porteurs de doubles liaisons conjuguées, polymères ou petites molécules présentent des propriétés de conductivité et semiconductrices intéressantes. Par exemple, des polymères insaturés tels que le polypyrrole et le polythiophène deviennent conducteurs après dopage. Ils peuvent atteindre des conductivités de deux ordres de grandeur en-dessous du cuivre et peuvent également être oxydés ou réduits par voie électrochimique.

Ces produits sont activement étudiés pour la réalisation des diodes lasers électroluminescentes (LED) (voir *L'Actualité chimique*, n° 6, juin 1999). Le poly(paraphénylènevinylène) (PPV) ou ses dérivés, par exemple MEH-PPV, sont étudiés par différents laboratoires. Des LED rouge, verte et bleue ont été préparées, Pioneer développe un écran de ce type.

## La visualisation n'a pas terminé son évolution

L'avènement de la TVHD est un aspect de la tendance de l'augmentation de la résolution et du nombre lignes-colonnes qui augmentent de plus en plus. Pour la télévision, la taille des écrans augmente également. Le tube cathodique trop lourd pour les dimensions au-dessus de 34'' sera sans doute remplacé par des systèmes de projection ou des tubes plasma. Les différents écrans de visualisation occupent des créneaux différents.

### Le livre, l'écran et le « papier électronique »

#### Le papier est-il appelé à disparaître ?

L'ordinateur simplifié fournit depuis peu un nouveau produit commercial : le « livre électronique ». De la taille d'un livre de Jules Verne, un livre électronique peut stocker jusqu'à l'équivalent de 10 livres papier, voir plus si l'on ajoute des extensions mémoire. Nul besoin de se rendre dans une librairie pour feuilleter un nouvel ouvrage : il suffit de se brancher sur Internet et de télécharger le titre désiré. Plus qu'une alternative au livre papier traditionnel, le livre électronique ouvre de nouvelles possibilités de lecture tout en améliorant le confort des utilisateurs. De plus, il peut être doté d'un dictionnaire et se lire dans sa langue maternelle ou afficher le journal du jour. Il possède un écran (Everybook) ou deux écrans (Dedicated Reader) comme un vrai livre.

L'écran plat va-t-il remplacer le papier et son agréable contact physique ?... On voit déjà apparaître ce qui est appelé par leurs créateurs du « papier électronique ». Ces écrans souples sont basés sur des effets de champs électriques : par exemple, Xerox utilise la rotation de microsphères noires d'un côté et blanches de l'autre. Un autre procédé, issu du MIT (E-ink), utilise le déplacement d'un pigment noir (noir de carbone) et d'un pigment blanc ( $\text{TiO}_2$ ). Pour l'instant, seuls existent des afficheurs simples, tels que des posters.

Alors que dans ce numéro de *L'Actualité chimique*, on parle du papier et des encres, on peut débattre de ce que sera l'avenir en terme philosophique ou environnemental. Le papier est-il appelé à disparaître ? Le symbole d'une société telle que Nokia qui fabriquait du papier et qui s'est entièrement reconverti dans le téléphone portable et les produits de l'information est-il prémonitoire ?

On ne peut parler de papier et d'électronique sans rappeler la place énorme de la **reprographie** qui permet la photocopie.

Les photoconducteurs, matériaux de base de la reprographie présentent une variation de conductivité sous l'action de la lumière. Ce, sont des semi-conducteurs organiques ou minéraux qui sont utilisés. Le sélénium a constitué la base du premier produit commercial de reprographie (xérographie) ; d'autres matériaux (polymères ou hybrides), issus de la recherche de la chimie, sont maintenant utilisés dans les poudres de « toners » noires ou colorées.

## Les polymères conducteurs ioniques et l'énergie

### Les batteries

Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des batteries, les propriétés des matériaux et des polymères conducteurs, en particulier, sont des plus prometteuses. En effet, on cherche de plus en plus, spécialement pour l'électronique nomade, à stocker de grandes densités d'énergie avec des formes adaptables. On connaît bien les inconvénients de prix et de poids des batteries au plomb ou des batteries Cd-nickel.

Les batteries au lithium utilisant des composés d'insertion ( $\text{LiCoO}_2$ /graphite) avec des polymères conducteurs ioniques ont des performances qui les rendent tout à fait intéressantes et qui viennent d'ailleurs d'être développées avec des densités volumiques de 130 Wh/kg (batteries lithium-ion NEC, Saft, Sony).

### Les piles à combustible

Elles constituent également un moyen de fournir de l'énergie dans l'électronique nomade et aussi dans bien d'autres domaines. Elles transforment directement les combustibles (hydrogène, méthane, méthanol) en énergie électrique avec un excellent rendement. Elles utilisent entre autres (pour certains types) comme les batteries lithium, des polymères conducteurs ioniques sous forme de membranes (voir *L'Actualité chimique*, n° 1, janvier 1999).

## Conclusion

L'évolution technologique amorcée depuis plusieurs années va s'amplifier : augmentation des performances, (c'est-à-dire rapidité de traitement du signal), augmentation des capacités mémoires des composants à semi-conducteurs. Cette évolution va se faire dans les deux domaines de réduction de taille et d'adaptation continue des matériaux semi-conducteurs ou non.

La participation de nouveaux semi-conducteurs résultant de l'association ou de la combinaison du silicium avec d'autres éléments permettra d'obtenir de nouvelles performances. L'association de ces éléments, en couches très minces, c'est-à-dire à l'échelle de quelques atomes, permet d'ailleurs d'obtenir une nouvelle génération de composants « quantiques ».

Dès maintenant apparaissent des matériaux complètement différents des matériaux traditionnels pour le traitement du signal et la photonique, par exemple les matériaux pour la microlithographie ou la visualisation.

Les céramiques évoluent également dans les domaines des composants passifs, de l'encapsulation et ouvrent la voie à des microsystèmes associés aux circuits intégrés dont on ne connaît pas encore les limites. Les procédés sol-gel permettent d'obtenir des précurseurs de céramiques en couches minces.

De nouveaux matériaux commandables permettront sans doute, dans le futur, de créer de nouveaux produits pour le bien-être de chacun de nous.

## Références

- Dubois J.C., Diélectrique plastiques, *Les Techniques de l'ingénieur*, E1850 et E3140.
- Dubois J.C., Les matériaux pour l'électronique, *Encyclopédie de la chimie*, Masson, **1992**.
- Abadie J.M., Sillion B., Photosensitive polyimides, *Polyimides and other high temperature polymers*, STEPI 2, Elsevier, **1991**.
- Eranian A., Dubois J.C., Résines pour microlithographie, *Revue Tech. Thomson-CSF*, **1987**, vol. 19, 1.
- Dubois J.C., *Propriétés électriques des polymères*, GFP Editeur, août **1992**, vol. 8.
- Dubois J.C., Michel P., Polymères conducteurs, *Les techniques de l'ingénieur*, **1993**, E1860.
- Dubois J.C., Rabilloud G., Les polymères hétérocycliques thermostables, *Les Techniques de l'ingénieur*, **1994**, E 1855.
- Dubois J.C., Faure J., Les matériaux moléculaires organisés, C.R. Colloque SEE, ENS-Cachan, *L'Onde Électrique*, juillet-août **1994**, vol. 74, n° 4.
- Dubois J.C., Electrooptical properties of polymers, Frontier polymers, Kuala-Lumpur, **1995**, conférencier invité.
- Dubois J.C., Robin P., Ferroelectric polymers and ir detection, *Ferroelectrics*, **1995**, vol. 171, p. 253-258.
- Dubois J.C., Bouteiller L., Le Barny P., Robin P., Polymer dispersed liquid crystals for electronic applications, *Advanced New Materials and Emerging New Technologies*, **1995**.
- Dubois J.C., Le Barny P., Mauzac M., Noel C., Behavior and properties of side group thermotropic liquid crystal polymers, *Handbook of Liquid Crystals*, **1995**, vol. 3 chapitre 4, p. 207-302.
- Dubois J.C. *et al.*, Organic electroluminescence and applications, NATO Advanced Research Workshop « Photoactive Organic Materials », Avignon, **1995** ; Kajzar F., *Photoactive Organic Materials*, Gluwer Publ., **1996**.
- Dubois J.C., Polymer dispersed liquid crystals and applications, ICAPT 96, Montréal., conférencier invité.
- Dubois J.C., Les piles à combustible et la voiture électrique, *L'Actualité Chimique*, **1999**, 1, p. 19-26.
- Dubois J.C., Électroluminescence organique et applications, séminaire Visu 99, Grenoble.

# Télécommunications optiques

## Gigabits/s et ppb

**Christian Le Sergent\*** responsable groupe Fibres composants, Alcatel

**Summary :** *The present optical fiber Telecom boom has been made possible by the progress made since the early seventies in terms of high purity – ultratransparent silica glass synthesis. Chemical vapor deposition from chloride precursors has proved to be the most efficient.*

**Mots clés :** *Ultrapurité, verre de silice, fibres optiques.*

**Key-words :** *Ultra purity, silica glass, optical fibers.*

L'avènement des télécommunications optiques est largement responsable de l'actuelle explosion des échanges d'informations à travers le monde.

Les signaux sont maintenant transmis sous forme d'impulsions infrarouges dans des fibres de verre ultratransparentes de 125  $\mu\text{m}$  de diamètre, sur des milliers de kilomètres, avec des débits de plusieurs Gbit/s (environ 100 000 conversations simultanées).

La réamplification du signal nécessaire après une cinquantaine de kilomètres est elle-même réalisée par un court tronçon de fibre, dopé avec  $\text{Er}^{3+}$ .

Cette évolution majeure a été rendue possible par les progrès parallèles réalisés à partir des années 70 dans le domaine des lasers semi-conducteurs et dans celui des verres ultratransparents, c'est-à-dire ultrapurs.

La suite de ce texte essaie de mettre en lumière quelques points essentiels de notre marche vers l'ultra transparence. On y trouvera une unité familière aux analystes, la ppb et une unité « télécom », le dB/km (DO = 1 pour 10 dB !)

### L'ultra transparence

Il s'agit de transmettre le signal aussi loin que possible, et non de l'atténuer par des processus d'absorption ou de diffusion ; au début de cette aventure, l'atténuation des bons verres d'optique

\* Centre d'Alcatel, 91460 Marcoussis.  
Tél. : 01.69.63.12.57. Fax : 01.69.63.15.39.  
E-mail : Christian.Lesergent@ms.alcatel.fr

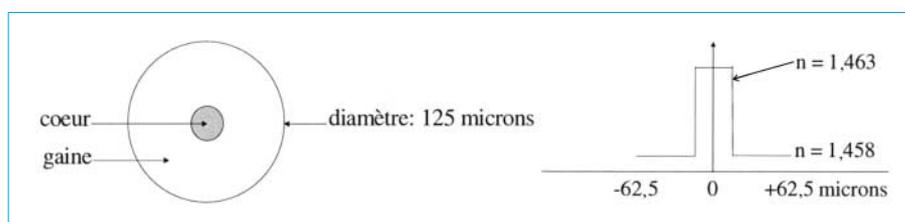


Figure 1 - Fibre optique : structure radiale d'indice de réfraction (exemple).

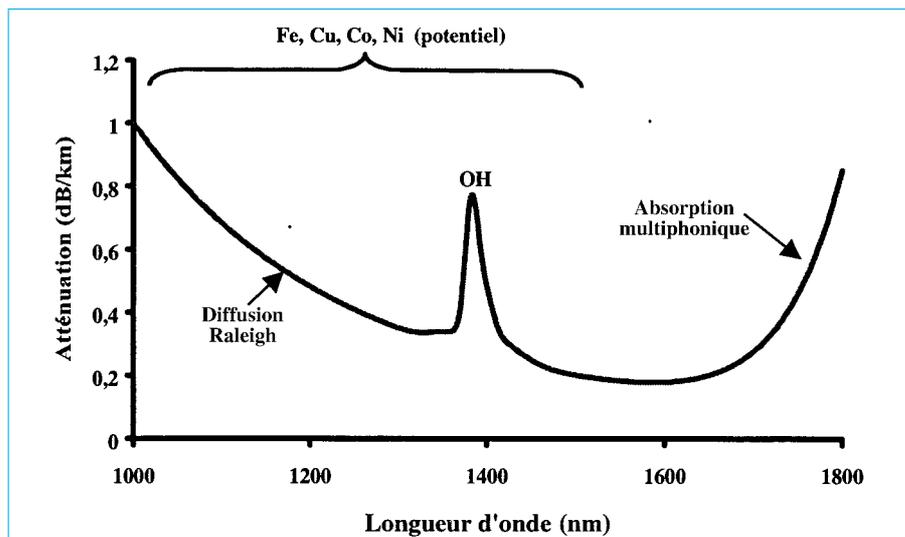


Figure 2 - Spectre d'atténuation d'une fibre en verre de silice dopée  $\text{GeO}_2$ .

est d'environ 2 000 dB/km et l'on considère que le « fil de verre » pourrait concurrencer le fil de cuivre au-dessous de 10 dB/km !

La fibre optique ne peut d'ailleurs assurer un bon guidage des photons que si elle présente une zone centrale, le cœur, d'indice de réfraction un peu plus élevé que la zone externe, la gaine (figure 1).

Le domaine de longueur d'onde *a priori* le plus favorable se situe bien entendu dans l'infrarouge proche,

domaine spectral où la somme des pertes par diffusion Rayleigh et absorption multiphonique peut être minimisée (figure 2).

C'est aussi là, malheureusement, que sévissent des espèces absorbantes comme OH, et différents éléments de transition (Fe, Cu, Cr, Co, etc.) caractérisés par des coefficients d'extinction de 0,05 à 1 dB/km/ppb.

Une vingtaine de laboratoires de par le monde ont cherché la meilleure réponse à toute une liste de questions :

- Quelle composition de verre ? sodocalcique ? borosilicate ? ou silice ?

- Quels précurseurs pour les différents constituants du verre et de dopant ?

- Quelles techniques de purification, d'analyse ?

- Quelle technique de préparation du verre et de la fibre ?

L'objectif étant bien sûr l'ultratransparence, mais aussi la facilité de réaliser des profils d'indice variés, le faible coût, etc.

Deux facteurs essentiels concernant l'analyse et la synthèse des matériaux ont successivement contribué à la construction des réponses actuelles.

### Les techniques analytiques

Les possibilités de doser les traces métalliques au niveau ppb se sont considérablement élargies au début des années 70 avec l'apparition de l'absorption atomique four graphite, puis de l'ICP ; ces techniques se sont substituées à la spectrométrie de masse à étincelle ou à l'activation neutronique beaucoup plus lourdes à mettre en œuvre.

Elles ont été appliquées au niveau 1-10 ppb au contrôle des différents précurseurs considérés et en particulier à  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ , au cours de leurs traitements de purification par échange d'ion, extraction, distillation, hydrolyse, etc.

Est ainsi apparue la première génération de verres ultrapurs de composition sodocalcique ou borosilicate synthétisés par technique de fusion verrière en creusets de platine ou de silice dans des conditions opératoires rigoureuses ; l'atmosphère d'affinage des verres est

choisie de façon à favoriser les états de valence les moins absorbants des impuretés ( $\text{Cu}^+$ , mais  $\text{Fe}^{3+}$  !). La différence d'indices est obtenue en intervenant sur les proportions respectives des composants.

Ces verres ont permis de réaliser la première génération de fibres « crédibles télécom » au niveau 5-10 dB/km par étirage d'ensembles barreau-tube ou bien de verres fondus dans un double creuset percé.

Ce succès sera relativisé, dès 1974, par les premiers résultats de techniques CVD.

### Les techniques CVD (chemical vapor deposition)

Ces techniques utilisent des précurseurs qui sont des chlorures liquides et, en particulier,  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{GeCl}_4$  (pour le dopage du cœur).

Ces réactifs ont des tensions de vapeur élevées et sont faciles à transférer avec un gaz porteur.

La technique la plus simple qui est appelée modified chemical vapor deposition (figure 3) réalise l'oxydation des précurseurs à l'intérieur d'un tube de silice vitreuse qui constituera lui-même la partie externe de la future fibre.

Le tube est chauffé à 1 800 °C suivant un protocole de dépôt passe par passe qui permet un ajustement très commode du profil de composition.

Après dépôt d'une vingtaine de couches de silice vitreuse, d'une épaisseur totale de quelques centaines de microns, le tube est retreint (réduction de diamètre) par chauffage au-dessus de 2 000 °C et l'on obtient un barreau, la préforme, qui sera étiré pour donner la fibre.

On peut citer des variantes externes suivant lesquelles les précurseurs réagissent directement dans la flamme oxydrique ou le plasma pour former un dépôt de silice dopée plus ou moins poreux sur une cible animée de mouvements de rotation et de translation (exemples : outer vapor deposition, vapor axial deposition, etc.).

Tous ces procédés, après des étapes éventuelles de densification, aboutissent à la préforme barreau de quelques centimètres de diamètre, qui a le même profil de composition-indice que la fibre après étirage.

Les techniques CVD ont donné, dès leurs balbutiements, des atténuations largement inférieures à 10, voire 1 dB/km, ce qui correspond à des teneurs de quelques ppb en éléments de transition et quelques centaines de ppb en OH.

### Quelques définitions

**Fibre optique** (cf. figure 1)

- Cheveu de verre utilisé pour transmettre la lumière, en particulier dans les domaines du médical et des télécommunications.

- Comporte un cœur et une gaine optique (diamètres respectifs en télécommunications 8 et 125 microns).

- Guidage de la lumière sur le principe d'une réflexion totale par la différence d'indice à l'interface cœur-gaine.

**Diffusion Rayleigh**

- Diffusion de lumière provoquée par des inhomogénéités électroniques, de dimensions bien plus petites que la longueur d'onde de la lumière.

- Évolue en  $\lambda^{-4}$ .

- Phénomène exacerbé par le désordre intrinsèque des verres.

**Absorption multiphonique**

- L'énergie électromagnétique du photon est convertie en énergie mécanique de vibration du « réseau vitreux » (phonons).

**Dopage de cœur**

- Modification de composition permettant d'avoir un cœur d'indice un peu plus élevé que celui de la gaine optique pour assurer le guidage de la lumière.

Cette modification est de l'ordre de quelques % de la masse du verre.

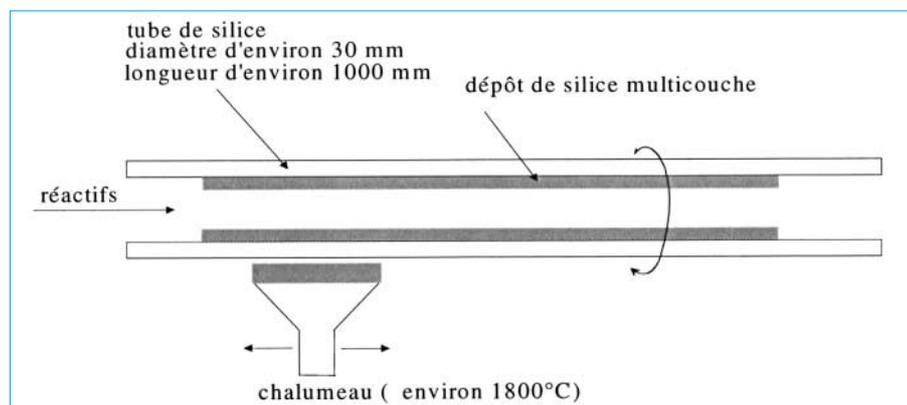
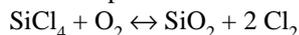


Figure 3 - Réalisation d'une préforme par MCVD (phase de dépôt).

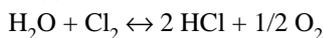
Comment un tel résultat peut-il être obtenu dans des conditions d'expérimentation aussi « ordinaires » incluant l'utilisation de circuits métalliques pour les précurseurs corrosifs et n'excluant pas systématiquement et explicitement toute présence de vapeur d'eau ?

Apparaît ici le rôle particulièrement bénéfique du chlore :

- chlore produit par la réaction d'oxydation du précurseur choisi :



- chlore qui décompose  $\text{H}_2\text{O}$  au-dessus de  $500^\circ\text{C}$  :



- chlore qui forme des chlorures volatils avec des éléments comme le fer.

Il suffit donc de se placer en atmosphère chlorée pour éliminer l'essentiel des impuretés les plus gênantes.

Dans le cas particulier de variantes techniques comportant des étapes finales sans génération de chlore, on ajoutera délibérément un composé chloré ou fluoré à l'atmosphère de traitement à haute température !

**La supériorité des techniques CVD**, s'est ainsi établie au cours des années, basée en particulier sur l'absence de creuset, la disponibilité de précur-

seurs volatils chlorés et le rôle purificateur du chlore.

Les fibres actuelles ont des atténuations inférieures à  $0,2 \text{ dB/km}$  et l'heure est à la production de centaines de millions de kilomètres... avec l'interrogation récurrente : quel est le niveau de pureté strictement nécessaire ?

L'heure est aussi aux compositions exotiques pour applications spéciales, en verres fluorés, sulfures, vitrocéramiques, etc...

« *Mère Nature* » nous sera-t-elle aussi favorable ?

### La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

**Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.**

# Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi

**Georges Boulon\*** professeur à l'université Claude Bernard Lyon 1, directeur du GDR 1148 CNRS matériaux laser

**Summary :** *The luminescent inorganic materials : a successful doping*

*The development of advanced technologies in optical communications, light sources, laser sources, detectors, since 60 years, has been allowed by the synthesis and the spectroscopic studies of both luminescent ion-doped polycrystalline, cristalline or vitreous inorganic materials.*

**Mots clés :** *Matériaux inorganiques dopés, luminophores, lasers à solide, activateurs, ions terres rares, ions de transition.*

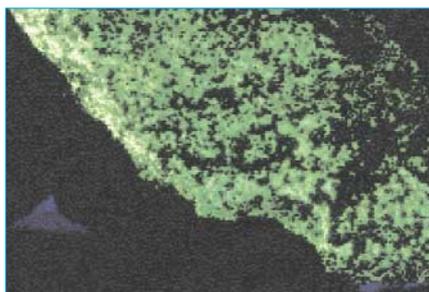
**Key-words :** *Doped-inorganic materials, luminophors, solid-state lasers, activators, rare earth ions, transition metal ions.*

L'apport de la chimie des matériaux inorganiques pour l'optique depuis le début des années 60, a été tout à fait déterminant dans le développement des technologies avancées, principalement celles de la communication et de la détection des informations, ainsi que celles des sources d'éclairage et des sources laser, donc, on le voit, à des parties essentielles de notre vie quotidienne.

Une partie importante des applications utilise généralement ces matériaux comme convertisseurs de lumière aux performances bien contrôlées dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Malheureusement, les solides luminescents à l'état naturel sous excitation ultraviolette des lampes à vapeur de mercure, tels que la scheelite, tungstate de calcium  $\text{CaWO}_4$  (émission bleue, *figure 1*), du tungstate de magnésium  $\text{MgWO}_4$  (émission blanche-bleutée) ou la willémitte, silicate de zinc  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant des traces de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  (émission verte, *figure 2*) ou encore les rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant du chrome  $\text{Cr}^{3+}$  en petites quantités (émission rouge, *figure 3*) ne peuvent pas répondre à toutes les exigences de couleur, de finesse spectrale, d'intensité et de rendement lumineux recherchées pour des applications bien ciblées.



**Figure 1** - Fluorescence bleue d'un minéral naturel de scheelite  $\text{CaWO}_4$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.



**Figure 2** - Fluorescence verte d'un minéral naturel de willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant des traces de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.

C'est pourquoi il est fait appel, en chimie du solide, aux synthèses de matériaux polycristallins et cristallins. L'objectif était, d'abord, de reproduire des composés naturels comme ceux déjà mentionnés plus haut ; l'exemple le plus connu étant probablement le

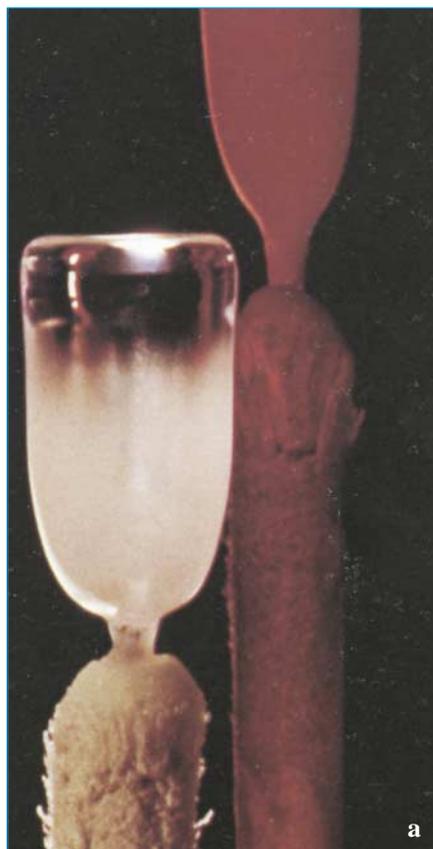


**Figure 3** - Fluorescence rouge d'un rubis naturel, oxyde d'aluminium contenant des traces de chrome  $\text{Cr}^{3+}$  excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure.

rubis synthétique rouge dont la couleur dépend de la teneur en chrome, pour ses applications laser, comme on peut l'observer sur la *figure 4*.

Un autre objectif s'est rapidement imposé : celui d'élaborer de nouveaux matériaux comme les cristaux laser de grenats contenant des ions divers tel que le composé YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) (*figure 5*), dont la couleur témoigne de la présence de l'ion néodyme. On doit avant tout être capable de gérer les propriétés d'absorption et d'émission par l'introduction de centres activateurs luminescents dilués dans le réseau cristallin, appelés impuretés comme dans les minéraux naturels. L'impureté joue alors le rôle décisif, à petite dose homéopathe, c'est-à-dire en quantité infime. C'est typiquement un dopant. Dans ces conditions, les ions luminescents n'interagissent pas l'un sur l'autre, ce qui provoquerait l'extinction de la fluorescence, par des mécanismes plus ou moins complexes qui ont été de mieux en mieux maîtrisés ces dernières années.

\* Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, UMR 5620 CNRS, université Claude Bernard Lyon 1, Domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.82.71. Fax : 04.72.43.11.30. E-mail : boulon@pcml.univ-lyon1.fr



**Figure 4** - Cristaux de corindon (oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sans dopant, donc incolore, et dopé par le chrome  $\text{Cr}^{3+}$ , c'est le rubis rouge, tirés par la méthode de A. Verneuil à l'aide d'un chalumeau oxyhydrique (photo La pierre synthétique, Djeva-Monthey, Suisse).



**Figure 5** - Monocristal de rubis tiré par la méthode de Verneuil.

L'avantage de la matière condensée (encadré 1) prend alors tout son sens puisque, même à faible concentration (1 %), le nombre d'ions actifs par centimètre cube reste très élevé (près de  $1,38 \cdot 10^{20}$  ions néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  par  $\text{cm}^3$ ) dans le réseau de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  montré sur la boule de la figure 5, contrairement aux gaz où leur densité est beaucoup plus petite.

Avec les solides inorganiques, on associe tout naturellement compacité, solidité, bonne tenue au flux excitateur et des teneurs élevées des ions activateurs dans un faible volume, ce qui assure des rendements de fluorescence importants. On cherche, on s'en doute,

à extraire le maximum d'énergie lumineuse de l'excitation, désignée par le terme plus imagé de pompage, soit sous forme d'émission spontanée, dans les luminophores, ou phosphores, et les scintillateurs, soit sous forme d'émission stimulée dans les lasers et les amplificateurs.

Les matériaux luminescents (encadré 2), dont il est question dans cet article, sont parfois désignés « pour l'optique », c'est-à-dire en relation avec le domaine lié à la vision directe de l'œil et, par extension, dans celui de l'ultraviolet proche et de l'infrarouge proche. Lumière et matière sont ainsi étroitement associées, tout à fait naturellement, comme il se doit en physique et en chimie. On trouve ces matériaux, soit sous forme de poudres dans les tubes luminescents, les ballons fluorescents, les écrans de télévision et d'ordinateurs ainsi que sur les écrans renforceurs de rayons X, soit sous forme de monocristaux et de verres, dans les sources laser à solide, dans les fibres optiques vitreuses amplificatrices de lumière, ou encore dans les scintillateurs qui détectent les rayonnements en physique des particules et qui sont aussi appliqués en tomographie dans les scanners [1-4].

### Les autoroutes de l'information utilisent des matériaux luminescents

Les changements apportés par ces nouveaux outils photoniques se sont avérés révolutionnaires dans les sciences, l'industrie, la médecine, y compris dans le domaine des relations sociales. Prenons l'exemple des autoroutes de l'information en cours de construction à travers le monde, qui ambitionnent de lier instantanément les hommes dans le cadre d'une interaction multimédia à très grande échelle.

Plusieurs des éléments de l'autoroute utilisent des matériaux pour l'optique. L'un des éléments de la voie optique est l'onde laser issue d'une source à l'état solide, une diode laser, constituée de semi-conducteurs émettant à 1,32 ou 1,54 microns dans l'infrarouge, véhicule les informations, entre autres par modulation de son amplitude « à la vitesse de la lumière » le long de fibres optiques de silice  $\text{SiO}_2$ , et les minimums d'atténua-

tion théoriques, donc les meilleures fenêtres de transmission, sont justement situées à 1,32 et 1,54 microns.

Les améliorations des synthèses des fibres optiques ont rapidement permis d'abaisser les teneurs en impuretés, sources d'absorptions parasites, et d'atteindre la valeur théorique de 0,157 dB/km dans les années 80 pour l'onde à 1,54 micron, ce qui correspond à une atténuation de 99 % du signal lumineux au bout de 127 km. Ce point de valeur minimale de l'absorption correspond à l'intersection des absorptions intrinsèques du verre de silice liées, d'une part, aux vibrations des atomes Si-O dans l'infrarouge et, d'autre part, à l'excitation électronique des atomes de silicium dans l'ultraviolet.

Aujourd'hui, les efforts sont concentrés sur des fibres d'halogénures, surtout de fluorures de haute pureté qui permettront d'abaisser ce seuil théorique, donc de transmettre sur de plus grandes distances sans amplificateur, et de décaler la transmission spectrale vers l'infrarouge de plus grandes longueurs d'ondes à quelques microns, mais à un coût qui reste malheureusement encore trop élevé par rapport à la silice. Il faut, cependant, régénérer le signal environ toutes les centaines de km. La meilleure solution est récente (connue depuis 1988) en dopant une partie de fibre par l'ion terre rare amplificateur erbium  $\text{Er}^{3+}$  : l'une de ses transitions laser (figure 7) apparaissant par une heureuse coïncidence, à la même longueur d'onde de 1,535 micron (1 535 nm) !

Enfin, à l'autre extrémité, les luminophores des écrans d'ordinateurs retranscrivent en couleur les informations par modulation des faisceaux électroniques de leurs tubes cathodiques, à partir des émissions de fluorescence bleue du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  dopé par l'ion argent  $\text{Ag}^+$ , verte du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  dopé par l'ion cuivre  $\text{Cu}^+$  et, enfin, rouge de l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé par l'ion europium  $\text{Eu}^{3+}$ .

### Luminescence cristalline : nature des réseaux hôtes et ions dopants

L'histoire des matériaux synthétiques luminescents appartient en réalité à la période des cinquante dernières

années, au cours de laquelle les laboratoires de recherche universitaires et industriels, publics et privés, ont créé des milliers de luminophores polycristallins et des centaines de monocristaux laser optimisés selon les propriétés d'absorption et d'émission attendues.

Les principaux matériaux commercialisés pour les lasers et les luminophores sont indiqués *tableaux I et II*. Ils sont, en fait, le résultat d'une sélection très sévère entre toutes les propriétés physico-chimiques, pas uniquement celles des propriétés optiques.

### Les ions dopants

D'une manière générale, les ions

dopants recherchés appartiennent aux familles suivantes :

- des ions de transition de configuration électronique 3d comme le titane  $Ti^{3+}(3d^1)$ , le chrome  $Cr^{2+}(3d^4)$  ou  $Cr^{3+}(3d^3)$  ou encore  $Cr^{4+}(3d^2)$  qui émettent dans le rouge et le proche infrarouge, et comme aussi le cuivre  $Cu^+$  et l'argent  $Ag^+(3d^{10})$  émettant dans le vert et le bleu ;

- des ions de terres rares trivalents ou lanthanides de configuration 4f, interne à l'ion, caractérisée par des raies fines identiques en absorption et en émission puisque cette couche électronique est protégée de l'environnement par les autres couches externes de l'atome. Les principaux ions sont le praséodyme  $Pr^{3+}$

(émission visible), le néodyme  $Nd^{3+}$  (émissions infrarouges), l'euporium  $Eu^{3+}$  (émission visible surtout rouge), le gadolinium  $Gd^{3+}$  (émission ultraviolette), le terbium  $Tb^{3+}$  (émission verte), l'holmium  $Ho^{3+}$ , l'erbium  $Er^{3+}$  et le thulium  $Tm^{3+}$  (émissions visible et infrarouge) et, enfin, l'ytterbium  $Yb^{3+}$  (émission infrarouge). On observe parfois les bandes de la configuration 4f-5d des terres rares, la couche 5d subsistant, quant à elle, l'action de l'environnement, ce qui a pour effet de décaler le spectre d'absorption par rapport à celui d'émission. C'est le cas des ions trivalents cérium  $Ce^{3+}$  dont la *figure 17* montre les propriétés optiques dans la matrice laser  $LiYF_4$ , mais qui peut émettre de l'ultraviolet au jaune selon l'environnement cristallin, et des ions divalents europium  $Eu^{2+}$  (émissions ultraviolette ou violette) dont on donne les variations des maximums des bandes d'émission de l'ultraviolet au rouge sur la *tableau II* ;

- des ions lourds, de configuration électronique  $n s^2$  comme les ions du type mercure ( $Ga^+, In^+, Tl^+$ ), ( $Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ ), ( $As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ), qui émettent dans l'ultraviolet et le visible.

Cette diversité est due au nombre élevé des compositions chimiques susceptibles de former des solutions solides avec des concentrations variées de dopants. Ces solutions doivent même être multiples lorsque l'on souhaite bénéficier des transferts d'énergie entre des ions sensibilisateurs qui absorbent l'énergie du pompage, donnant lieu à une fluorescence réabsorbée par les ions activateurs lesquels, à leur tour, émettent la couleur attendue.

On comprend ainsi pourquoi les travaux de recherche récents ont été florissants dans le domaine de la dynamique des états excités des ions luminescents.

Les exemples de transferts d'énergie sont nombreux avec les ions terres rares, les ions de transitions ou les ions lourds :

- cérium  $Ce^{3+} \rightarrow$  terbium  $Tb^{3+}$  ou cérium  $Ce^{3+} \rightarrow$  gadolinium  $Gd^{3+} \rightarrow$  terbium  $Tb^{3+}$  pour le transfert de l'absorption ultraviolette de l'émission des raies du mercure excité par la décharge électrique des tubes luminescents, afin de générer l'émission verte de l'ion terbium inséré dans les solides.

- ytterbium  $Yb^{3+} \rightarrow$  erbium  $Er^{3+}$  pour

**Tableau I** - Les luminophores avec leurs principales utilisations.

<b>Tubes fluorescents trichromatiques</b>	$BaMgAl_{10}O_{17}(Eu^{2+}), CeMgAl_{11}O_{19}(Tb^{3+}), Y_2O_3(Eu^{3+}), CeGdMgB_5O_{10}(Tb^{3+})$
<b>Lampes compactes nouvelle génération</b>	$3 Sr_3(PO_4)_2-CaCl_2(Eu^{2+}), LaPO_4(Ce^{3+}, Tb^{3+}), Y_2O_3(Eu^{3+})$ .
<b>Écrans TV</b>	$ZnS(Ag^+, Al^{3+}), ZnS(Cu^+, Al^{3+}), Y_2O_2S(Eu^{3+})$
<b>Écrans haute résolution</b>	$Y_3Al_5O_{12}(Ce^{3+})$ .
<b>Écrans renforceurs de rayons X</b>	$CaWO_4, Gd_2O_2S(Tb^{3+})$
<b>Couches électroluminescentes</b>	$SrS(Ce^{3+}), ZnS-TbF_3, ZnS-SmF_3, ZnS(Mn^{2+})$

**Tableau II** - Matériaux laser avec mention des cations substitués, de leurs rayons ioniques, de leurs coordinences et, enfin, des ions activateurs susceptibles d'être insérés.

$Al_2O_3$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}$ (0.62) $Ti^{3+}$ (0.67)	$Eu^{3+}$ (1.05)
$BeAl_2O_4$	$Be^{2+}$	0.27 (4)		
$YAlO_3$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}, Ti^{3+}$	$Nd^{3+}$ (1.12), $Er^{3+}, Tm^{3+}$
	$Y^{3+}$	1.12 (12)		
$Y_3Al_5O_{12}$	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Ti^{3+}, Cr^{3+}$	$Nd^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$
	$Y^{3+}$	1.02 (8)		
	$Al^{3+}$	0.53 (6)	$Cr^{3+}$ (0.53) $Cr^{4+}$ (0.44)	
$Gd_3Ga_3O_{12}$	$Gd^{3+}$	1.06 (8)		$Nd^{3+}$
	$Ga^{3+}$	0.62 (6)	$Cr^{3+}$	
$Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$	$Gd^{3+}$	1.06 (8)		$Nd^{3+}$
	$Sc^{3+}$	0.75 (6)	$Cr^{3+}$	
	$Al^{3+}$	0.39 (4)	$Cr^{4+}$	
$Mg_2SiO_4$	$Mg^{2+}$	0.72 (6)		
	$Si^{4+}$	0.26 (4)	$Cr^{4+}$	
$YVO_4$	$V^{5+}$	0.36 (4)		
$CaWO_4$	$Y^{3+}$	1.02 (8)		$Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}$ $Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$
	$Ca^{2+}$	1.00 (6)		
	$W^{6+}$	0.42 (4)		
$KY(WO_4)_2$	$W^{6+}$	0.42 (4)		$Nd^{3+}$
	$Y^{3+}$	1.02 (8)		
$Ca_5(PO_4)_3F$	$Ca^{2+}$	1.00 (6)		$Nd^{3+}, Ho^{3+}$
	$P^{5+}$	0.17 (4)		
	$Li^+$	0.59 (6)		
$LiNbO_3$	$Nb^{5+}$	0.64 (6)		$Nd^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$
	$Nd^{3+}$	1.12 (8)		
$NdP_5O_{14}$	$Nd^{3+}$	1.12 (8)		$Nd^{3+}$

le transfert de l'ytterbium, après pompage infrarouge par des diodes laser à 970 nm, générant l'émission laser infrarouge de l'erbium à 1 540 nm (1,54  $\mu\text{m}$ ). Mentionnons aussi le transfert ytterbium  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow$  thulium  $\text{Tm}^{3+}$  qui émet vers 1 800 nm (1,8  $\mu\text{m}$ ) ou encore  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+} \rightarrow$  holmium  $\text{Ho}^{3+}$  à 2 100 nm (2,1  $\mu\text{m}$ ).

- chrome  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow$  néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  lorsque l'on peut absorber tout le spectre visible des lampes au xénon ou même du soleil au moyen de parabole solaire, par les bandes larges du chrome, suivi de l'émission laser du néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  à 1 064 nm (1,064  $\mu\text{m}$ ) dans le cristal  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Ce sont les mêmes processus qui régissent les transferts  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ .

### Les réseaux hôtes

C'est essentiellement la structure cristallographique du solide qui conditionne ses propriétés optiques, d'où l'importance de la maîtrise des connaissances sur la chimie des solides, la synthèse cristalline et les propriétés physiques qui en découlent. Les matériaux mis en jeu sont des oxydes, des sulfures ou des fluorures inorganiques pour des raisons de stabilité chimique, mécanique et thermique. Ainsi, les oxydes sont des aluminates, gallates, silicates, phosphates, tungstates, vanadates. Il est particulièrement significatif, parmi les cristaux laser, que ceux qui ont émergé sont finalement, en majorité, des cristaux synthétiques qui reproduisent des pierres précieuses commercialisées par les bijoutiers comme le rubis, l'émeraude, le saphir, l'alexandrite, les grenats dont les couleurs si convoitées sont, rappelons-le ici, dues à la présence d'impuretés d'ions de transition comme le chrome, le titane ou le vanadium.

Les matériaux pour l'optique doivent être exploitables par leurs propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission optiques associées, en fait, à la substitution de certains cations des réseaux cristallins utilisés par de très petites quantités d'ions luminescents, souvent de l'ordre de 1 %, lors de l'opération de dopage. Par exemple, le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  n'est stable qu'en symétrie octaédrique avec 6 anions oxygènes voisins (figure 8), alors que le chrome



Figure 6 - Cristaux de grenats purs (transparents) et dopés par l'ion néodyme (rose violacé) ou codopés par le chrome et le thulium (vert) tirés par la méthode de Czochralski. On peut observer des barreaux laser cylindriques prêts à être utilisés dans les cavités laser (photo Crimatec-Gières, France).

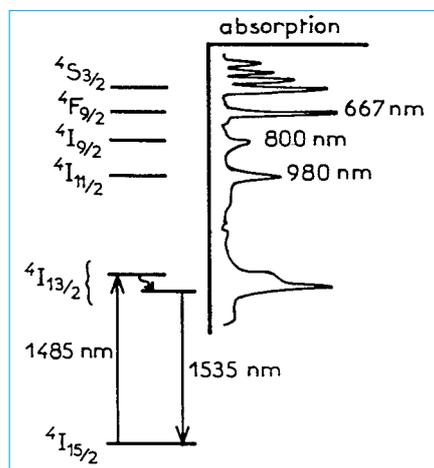


Figure 7 - Spectre d'absorption et diagramme correspondant des niveaux d'énergie de l'ion erbium inséré dans la silice  $\text{SiO}_2$ . L'émission laser à 1 535 nm résulte du pompage à 1 485 nm par une diode laser.

$\text{Cr}^{4+}$  n'est stabilisé qu'en symétrie tétraédrique (figure 9). L'approche des cristaux dopés chrome consiste à trouver des réseaux cristallins contenant des cations en symétries octaédriques ou tétraédriques (figures 8 et 9), pouvant

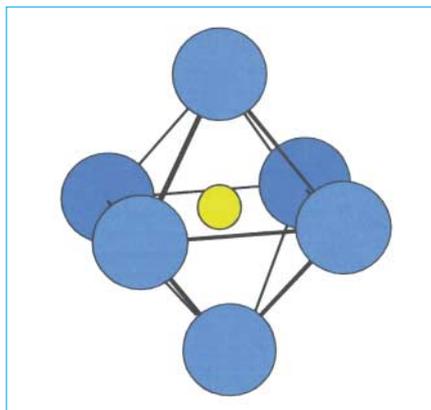


Figure 8 - Site de symétrie octaédrique occupé par un ion  $\text{Cr}^{3+}$  entouré des 6 anions oxygènes dans un réseau.

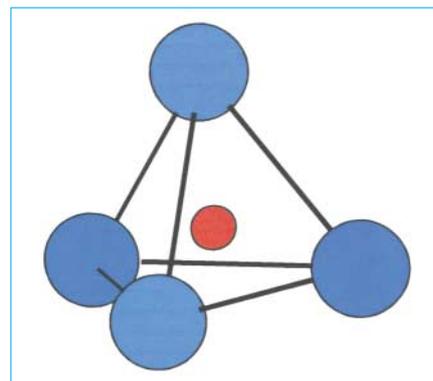


Figure 9 - Site de symétrie tétraédrique occupé par un ion  $\text{Cr}^{4+}$  entouré des 4 anions oxygènes dans un réseau.

accueillir respectivement les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ . Le tableau II illustre les possibilités de substitution des cations des principaux cristaux d'oxydes laser par les ions luminescents. Outre les rayons d'ions en angstroms ( $10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ ), on a précisé les nombres d'anions oxygène les plus proches voisins, appelés coordinences, qui conditionnent la nature de l'ion luminescent à substituer. On voit sur la figure 10, à titre d'exemple, que la structure cubique des oxydes de grenats de formule générale  $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$  peut recevoir des ions de substitution à la fois sur les sites dodécédriques C, octaédriques A et tétraédriques D. Les terres rares trivalentes Nd, Ce, Tm, Ho, Yb, Er peuvent occu-

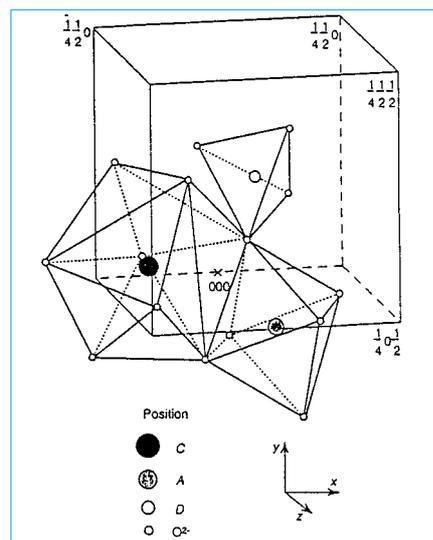


Figure 10 - Structure cubique des grenats avec mise en évidence des 3 types de sites dodécédrique (C), octaédrique (A) et tétraédrique (D).

per le site C, le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  le site A, et le chrome  $\text{Cr}^{4+}$  le site D.

Un autre exemple est donné sur la figure 11 par la structure de la langasite

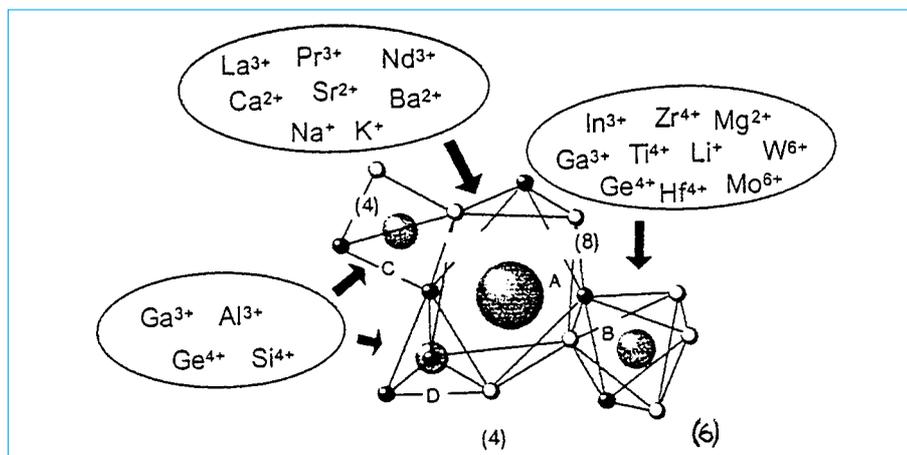


Figure 11 - Les 4 types de symétries des sites rencontrés dans la langasite avec toutes les possibilités d'insertion de cations activateurs.

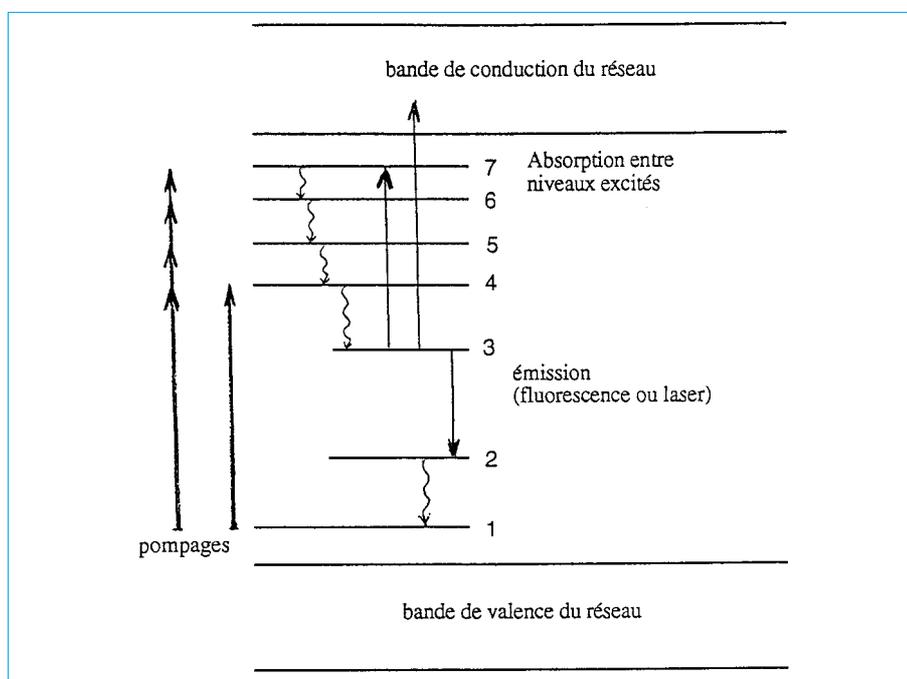


Figure 12 - Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un ion activateur luminescent localisés dans la bande interdite du réseau cristallin entre la bande de valence et la bande de conduction. La flèche ascendante 1 → 4 symbolise le pompage sélectif d'un laser (une diode-laser par exemple) alors que les flèches ascendantes 1 → 5 à 1 → 7 symbolisent le pompage bande spectrale large (une lampe au xénon par exemple). Les flèches ondulées schématisent les transitions non radiatives entre niveaux par production de phonons. Les flèches 3 → 7 et 3 → bande de conduction montrent les possibilités d'absorption entre états excités à partir de niveau métastable, générateur d'émissions « anti-stokes » par rapport à l'émission attendue habituellement 3 → 2 appelée émission « Stokes ».

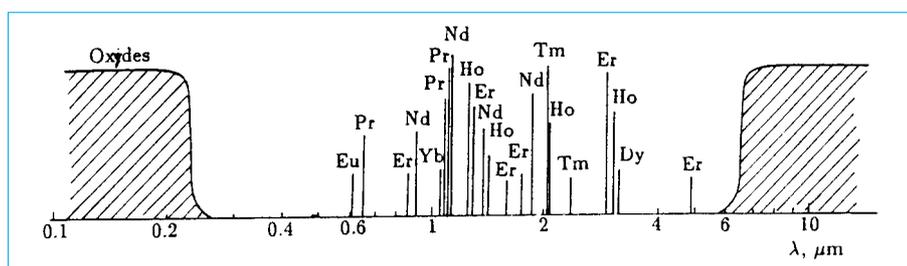


Figure 13 - Quelques positions des raies d'émission d'ions terres rares insérés dans des oxydes. Les émissions ne peuvent exister que dans la fenêtre de transmission des réseaux, en l'absence de toute absorption.

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  qui peut recevoir toute une série de cations sur les sites A, B, C et D, étudiée non seulement pour ses propriétés optiques après substitution par l'un ou l'autre de ces cations, mais aussi comme substrat de semi-conducteurs, par l'adaptation de ses paramètres de maille cristallines, qui sont une fonction de la nature des cations introduits, avec celles des semi-conducteurs.

### Fonctionnement d'un matériau luminescent

Parce que l'on désire extraire uniquement les propriétés optiques des dopants en excitant uniquement leurs électrons, et non pas ceux des ions des réseaux cristallins, ces matériaux sont plutôt des isolants au sens électrique, évitant la diffusion électronique à travers les éléments de la matrice, confinant ainsi l'absorption optique et les émissions de fluorescence au sein de ces ions. Cela se traduit dans le modèle des bandes de niveaux d'énergie, en physique du solide, par une bande interdite large entre la dernière bande occupée par les électrons des ions (bande de valence) et la première bande inoccupée (bande de conduction) (figure 12). La figure 13 donne les positions des principales raies d'émission de quelques terres rares localisées dans la fenêtre de transmission des oxydes. Précisons au passage que la largeur de la bande interdite du réseau est évaluée par le seuil d'absorption fondamental du côté de l'ultraviolet en-dessous de 0,2-0,3 microns (200-300 nm).

Les principaux facteurs qui agissent sur les propriétés de luminescence sont nombreux. Outre la nature du réseau, de caractère isolant, et la sélection de l'ion luminescent, il faut connaître l'énergie des photons (voir figure 14) du faisceau de pompage nécessaire au passage des électrons du niveau fondamental, où ils sont localisés en l'absence d'excitation extérieure, vers les niveaux excités supérieurs vides, donc susceptibles de les accueillir. Après un séjour caractérisé par une durée de vie moyenne variant de la nanoseconde à quelques millisecondes, ils retournent sur leur niveau fondamental en émettant les photons de fluorescence. On comprend la liaison très forte entre chimie du solide et optique du solide, avec une inter-

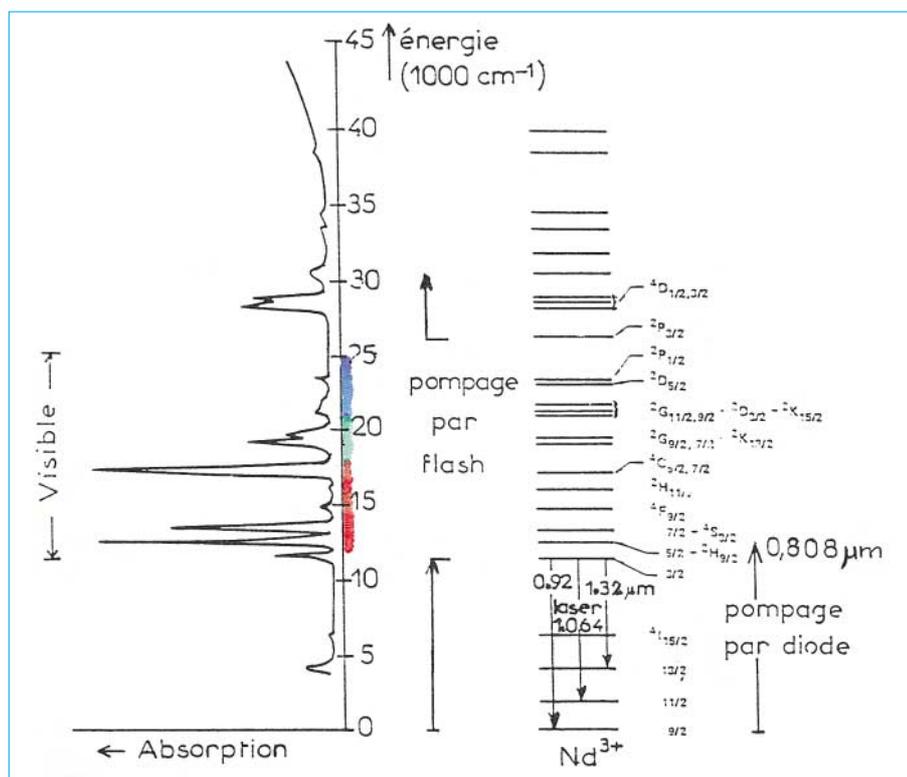


Figure 14 - Spectre d'absorption de l'ion néodyme  $Nd^{3+}$  dans la matrice de YAG. Les trois principales raies d'émission laser ont été montrées sur le diagramme des niveaux d'énergie ainsi que les deux types de pompages.

vention prépondérante de la dynamique des états excités, donc de la spectroscopie en général des ions luminescents.

Quant à la température, il est entendu que l'on retient les bons systèmes à la température ambiante, mais que les recherches spectroscopiques ne peuvent pas se passer d'expériences entre l'hélium liquide (4,2 K ou  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et l'ambiante, jouant ainsi avec l'action du bain thermique. Celui-ci a pour effet de répartir les électrons sur les différents niveaux selon la statistique de Boltzman, puisque la matière condensée permet de mettre en jeu des populations prodigieuses d'électrons ; à raison d'un électron par ion dopant, cela représente par exemple  $1,38 \cdot 10^{20}$  électrons disponibles dans le cristal laser le plus connu de YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopé par 1 % de néodyme  $Nd^{3+}$ . Aux très basses températures, seule la composante de plus basse énergie du niveau fondamental est occupée, ce qui permet de sélectionner, avec précision, uniquement les transitions d'absorption issues de ce niveau et d'éliminer les autres à partir des niveaux situés juste au-dessus du fondamental. De même, après pompage, seule la composante de plus basse énergie du niveau excité est peuplée

aux basses températures, laissant apparaître des transitions de fluorescence parfaitement reconnaissables par rapport à celles enregistrées à l'ambiante.

C'est bien la récolte de l'ensemble de ces données expérimentales recueillies dans les laboratoires de recherche qui permet la sélection des matériaux en vue de leur développement.

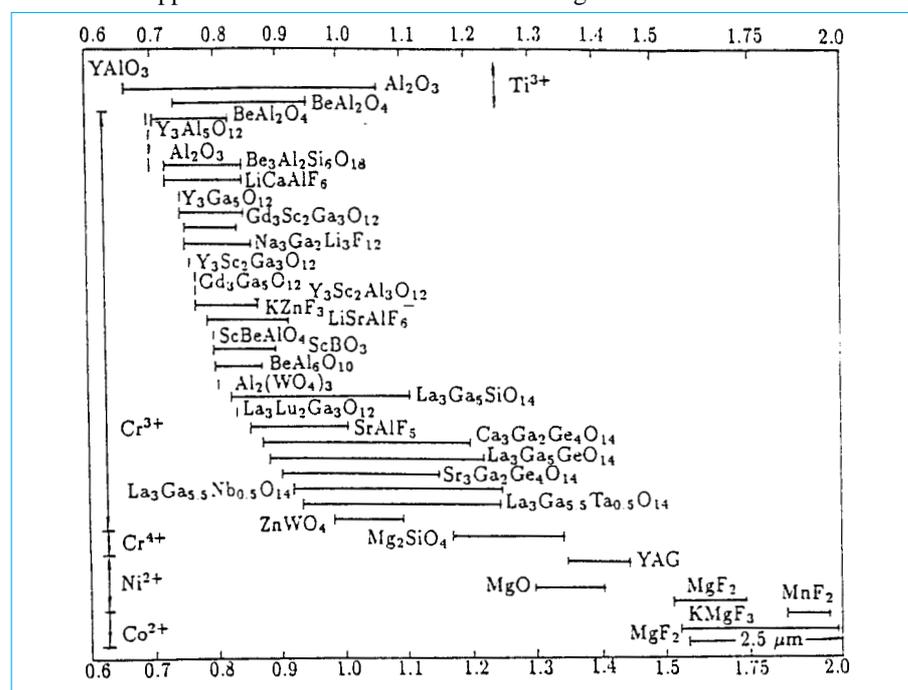


Figure 15 - Principaux matériaux accordables dopés par des ions de transition.

## Matériaux laser

Parmi les multiples possibilités des matrices laser, le cation yttrium  $Y^{3+}$ , inactif optiquement, est souvent retenu en raison de la similitude de son rayon d'ion avec ceux des ions terres rares. Les matrices laser les plus commercialisées sont le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), la pérovskite  $YAlO_3$ , le fluorure  $LiYF_4$ , l'orthovanadate  $YVO_4$ . La matrice hôte YAG est la plus utilisée, bénéficiant de près de 30 ans de développement depuis sa découverte en 1964 par Geusic et van Uitert aux États-Unis, puisque l'on trouve maintenant des cristaux laser aussi bien dopés par les ions néodyme  $Nd^{3+}$ , holmium  $Ho^{3+}$ , erbium  $Er^{3+}$ , thulium  $Tm^{3+}$  ou ytterbium  $Yb^{3+}$ . Pour les ions de transitions comme le chrome, on cherche à substituer l'aluminium  $Al^{3+}$  en site octaédrique comme, par exemple, dans le rubis  $Al_2O_3$ , l'alexandrite  $BeAl_2O_4$ , l'émeraude  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ , les fluorures  $LiSrAlF_6$  et  $LiCaAlF_6$  par l'ion  $Cr^{3+}$ , ou encore le gallium dans les grenats du type  $Gd_3Ga_5O_{12}$  et  $Y_3Ga_5O_{12}$ .

## Dopage par les ions de transitions

La figure 15 illustre la variété de possibilités d'utilisation de cristaux laser dopés par des ions de transition accordables dans le rouge et le proche infrarouge.

• Le titane  $Ti^{3+}$  possède la configuration  $3d^1$  la plus simple des ions de transitions. La cristallogénèse a réussi à produire, il y a une dizaine d'années, des boules de grande dimension et d'excellente qualité optique de saphir  $Al_2O_3$  dopé  $Ti^{3+}$ , en symétrie octaédrique en substitution du cation  $Al^{3+}$  sans qu'il soit possible d'ailleurs d'éliminer les paires  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  dont l'absorption dans le rouge limite les performances du cristal laser. L'électron optique absorbe fortement le visible sous la forme d'une bande large et son émission à bande aussi large dans le rouge et le proche infrarouge (figure 16) est exploitée comme laser

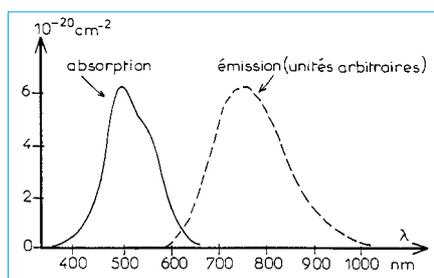


Figure 16 - Spectres larges d'absorption dans le visible et d'émission dans le rouge et le proche infrarouge du cristal de saphir ( $Al_2O_3$ , donc corindon) dopé par le titane  $Ti^{3+}$  de configuration  $3d^1$ .

accordable, d'utilisation beaucoup plus facile que les lasers accordables à colorants organiques, mais onéreux puisque pompés par des lasers à argon continus.

• Le chrome  $Cr^{3+}$  à configuration  $3d^3$  dans le site octaédrique de la même matrice  $Al_2O_3$  (figures 4 et 8), c'est le rubis, première matrice laser de tous les temps, mise au point par T. Maiman aux États-Unis en mai 1960. Il émet une raie rouge à 693 nm dont, rappelons-le, la disposition des niveaux d'énergie correspond à un modèle à 3 niveaux, le plus difficile à exploiter ! C'est dire l'importance de la maîtrise de l'ensemble cristal-ion dopant pour optimiser les propriétés optiques et donc laser. On rencontre aussi  $Cr^{3+}$  dans le site octaédrique du fluorure  $LiCaAlF_6$  avec une intensité plus faible du champ cristallin constitué par  $Cr^{3+}$  et les 6 anions oxygène les plus proches voisins, les distances  $Cr^{3+}-O^{2-}$  étant plus grandes que celles du rubis dont la raie traduit un champ cristallin plus fort. Son émission est une bande large qui est accordable dans le rouge.

- Le chrome  $Cr^{4+}$  en symétrie tétraédrique (figure 9) dans l'olivine appelée forstérite  $Mg_2SiO_4$ , permettant des transitions d'intensités beaucoup plus fortes qu'en symétrie octaédrique en raison de l'absence d'un centre d'inversion. Son émission s'étale de 1 130 nm à 1 367 nm dans l'infrarouge proche.

• Le chrome  $Cr^{2+}$  dans ZnSe, le cobalt  $Co^{2+}$  dans  $MgF_2$  sont aussi des ions laser émettant dans l'infrarouge plus lointain.

### Dopage par les ions de terres rares

C'est probablement l'ion laser néodyme  $Nd^{3+}$  qui est le plus connu du public en raison de son utilisation dans les sources laser pour applications scientifiques, industrielles, médicales, principalement lorsqu'il est inséré dans  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) émettant à 1 064 nm, dans l'infrarouge, donc invisible, ce qui justifie les mesures de sécurité lors de leurs diverses utilisations comme lasers continus pouvant atteindre quelques kW, ou comme lasers à impulsions délivrant 1 joule en 10 nanosecondes. La plupart des cristaux taillés sous forme de barreaux cylindriques (voir figure 5) sont pompés par des lampes spectrales au xénon riches en radiations à la fois dans le visible et l'ultraviolet, induisant des transitions non radiatives intenses entre niveaux excités (figure 14).

L'un des sujets en plein développement est la recherche de cristaux dopés ytterbium  $Yb^{3+}$  pompés par diodes laser sur le seul niveau excité appartenant à

la configuration  $4f^{13}$ , émettant dans le même domaine que le néodyme  $Nd^{3+}$ , caractérisé par une durée de vie plus longue, proche de la milliseconde. Cette durée de vie permet facilement le stockage des électrons avec l'avantage de ne produire que peu de transitions non radiatives, les énergies d'excitation et d'émission n'étant pratiquement pas décalées en énergie. Tous ces avantages favorisent le développement des sources laser pompées par diodes. Les matrices qui émergent sont les grenats YAG et GGG( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ), les apatites  $Ca_5(PO_4)_3F$ , les tungstates doubles de potassium  $KGd(WO_4)_2$ . Les ions  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ , quant à eux, sont recherchés pour les émissions à sécurité oculaire vers 1 540, 1 800 et 2 100 nm, les deux dernières étant ainsi utilisées pour les mesures atmosphériques.

Un autre ion donne lieu à des travaux approfondis pour ces émissions de raies assez larges dans l'ultraviolet, c'est l'ion cérium  $Ce^{3+}$  dans les cristaux de fluorures comme  $LiYF_4$  dont on montre les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission sur la figure 17 avec insertion du diagramme des niveaux d'énergie. L'électron  $4f^1$  atteint, dans ce cas, la configuration  $4f-5d$  avec une section efficace beaucoup plus importante que celle des électrons de la configuration  $4fn$  des autres terres rares. En outre, en physique quantique, les transitions interconfigurationnelles ( $4f-5d$ ) sont plutôt permises alors que les transitions intraconfigurationnelles ( $4f-4f$ ) sont plutôt interdites, ce qui renforce l'intérêt d'utiliser l'ion  $Ce^{3+}$ .

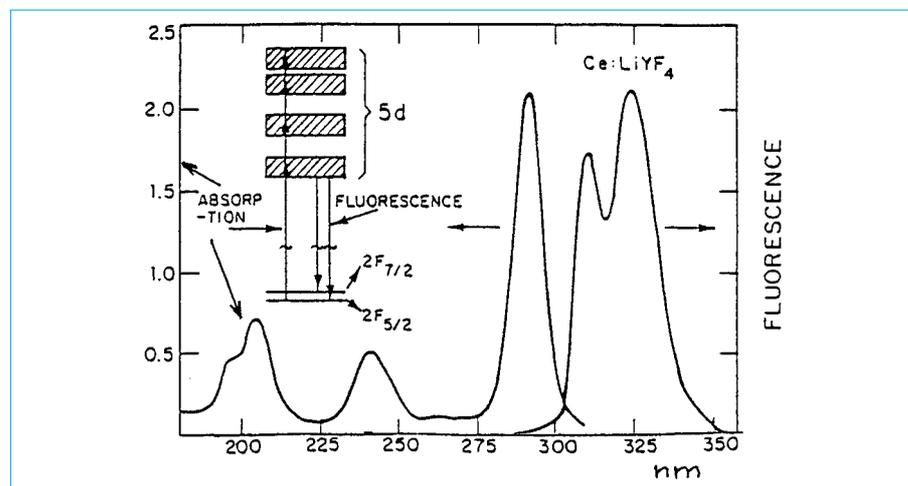


Figure 17 - Spectres larges d'absorption et d'émission de l'ion  $Ce^{3+}$  dans le fluorure  $LiYF_4$  associés à la configuration  $5d$ .

## Luminophores

### Lampes fluorescentes

Si Becquerel décrit, en 1859 dans son ouvrage *La Lumière*, comment il observa la fluorescence d'un phosphore dans un tube à décharge électrique basse pression, il a fallu attendre 1896 pour voir sortir le premier brevet déposé par Edison sur une lampe contenant le composé  $\text{CaWO}_4$  fluorescent par son groupement  $\text{WO}_4^{2-}$ , et surtout 1937, date de la première démonstration par la société française Claude de lampes à décharges contenant des gaz à faibles pressions fonctionnant avec des phosphores émettant dans le bleu et le vert. A partir de 1938, la compagnie anglaise General Electric annonce la production de plusieurs phosphores dopés comme la willémitte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  contenant du manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CaWO}_4$  dopé plomb  $\text{Pb}^{2+}$ . C'est le début de l'ère de la chimie des luminophores pour lampes fluorescentes.

Les fluoroapatites de phosphates de calcium  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  dopées manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  et antimoine  $\text{Sb}^{3+}$  à émission blanche apparaissent en 1951 et sont utilisés tels quels jusque vers 1980. La formation de centres colorés réduisant les performances de ces composés, il fallut introduire du cadmium, élément toxique et cher et, finalement, envisager d'autres solutions. Les chimistes du solide ont alors travaillé la voie des terres rares conduisant à ce que l'on peut appeler « l'ère des terres rares ». Le bleu est émis par l'euporium à l'état divalent  $\text{Eu}^{2+}$  dans l'hexaaluminate  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ , le vert par l'ion terbium  $\text{Tb}^{3+}$  dans la structure magnétoplombite de  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  et, enfin, le rouge par l'euporium mais à l'état trivalent  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Tous ces composés sont réfractaires, stables en présence du flux d'excitation, présentent un bon rendu des couleurs, une absorption élevée du pompage ultraviolet des raies 253 nm et 185 nm du mercure, de l'ordre de 90 % (à l'exception du rouge), un rendement quantique supérieur à 90 % et un pouvoir d'arrêt du flux suffisant grâce aux éléments à numéro atomique élevé.

A titre d'exemple, le *tableau III* montre l'approche de la recherche de matériaux dopés  $\text{Eu}^{2+}$  par l'évolution des

**Tableau III** - Influence de l'environnement chimique sur le maximum de la bande d'émission en nm de l'ion euporium  $\text{Eu}^{2+}$  associé à la transition 5d-4f.

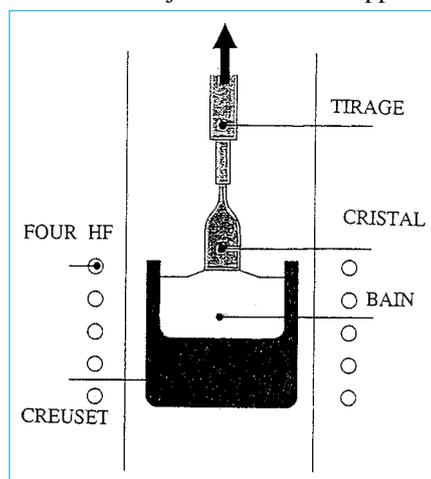
	Émission max. (nm)
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{B}_4\text{O}_7$	365
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{MgP}_2\text{O}_7$	392
$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	438
$(\text{Sr},\text{Eu})\text{MgSi}_2\text{O}_8$	462
$(\text{Ba},\text{Eu})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	500
$(\text{Ba},\text{Eu})\text{Al}_2\text{O}_4$	505
$(\text{Ca},\text{Eu})\text{S}$	630

bandes d'émission associées à la transition 5d→4f en fonction de l'environnement chimique. La différence d'énergie entre les électrons d et f est modifiée par l'électronégativité de l'environnement chimique et par la force du champ cristallin, les spectres d'émission s'étalant de l'ultraviolet au rouge.

## Conclusion

### L'apport de la chimie des matériaux et des caractérisations optiques

La révolution évoquée précédemment dans l'évolution des matériaux pour l'optique est manifeste avec les matériaux synthétiques dopés par des ions luminescents. La maîtrise de plus en plus affirmée des techniques de chimie des matériaux, de croissance cristalline principalement par la méthode de Czochralski (*figure 18*), de caractérisations structurales par diffractométrie de rayons X et microscopie électronique, et, bien sûr, de caractérisations spectroscopiques, a contribué à une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu. C'est bien l'applica-



**Figure 18** - Schéma d'un montage de type Czochralski pour tirer les boules monocristallines des cristaux laser.

tion de l'ensemble de disciplines complémentaires qui est à l'origine de ce succès. Toutefois, soulignons que c'est d'abord, et avant tout, l'élaboration de matériaux à propriétés optiques, chimiques, thermiques et mécaniques spécifiques qui a conditionné ce développement. Les connaissances les plus précises des compositions des réseaux cristallins, de leurs diagrammes de phases souvent complexes, ternaires et quaternaires, de leurs structures cristallographiques permettent de prévoir quels types d'ions luminescents peuvent être insérés, les dimensions des rayons d'ions substitués et les distances interatomiques étant, on s'en doute, des paramètres essentiels.

Aujourd'hui, le succès rencontré par les matériaux laser est tel que la tendance est de construire des sources laser dit « tout solide » : pompage par des diodes laser dans le rouge ou proche infrarouge d'un cristal laser, dopé en général par des terres rares, suivi d'un autre cristal, absorbant saturable pour produire les impulsions laser et, de plus en plus fréquemment maintenant, d'un cristal non linéaire doubleur de fréquences ou additionneur de fréquences, afin de produire des émissions laser dans le visible et même dans l'ultraviolet. En effet, on ne sait pas atteindre directement l'ultraviolet à cause de la création de centres colorés sous l'irradiation des sources de pompage caractérisées par des énergies de photons plus élevées que celles de l'émission recherchée, destructrices de la luminescence par l'apparition de bandes d'absorption qui recouvrent les bandes ou raies d'émission des ions activateurs.

L'approche du laser tout solide a même montré qu'il était possible de créer des émissions laser directement convertibles par les cristaux qui engendrent l'effet laser à partir de composés non linéaires  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_4)\text{O}$  dopés néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  présent dans le réseau cristallin dont la symétrie ponctuelle est dépourvue de centre d'inversion. Taillés dans les directions d'accord de phase, ils sont auto-doubleurs de fréquences de l'émission de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  ou auto-sommeurs des fréquences de l'émission laser du dopant  $\text{Nd}^{3+}$  et de celle du faisceau de pompage.

## Encadré 1 - Qu'est-ce qui rend la lumière et son interaction avec la matière aussi importantes pour notre prospérité ?

### La lumière

En un mot d'abord, la lumière, c'est de l'énergie. A. Einstein l'a simplement démontré en 1905. Interprétant l'expérience de l'effet photoélectrique, il introduisit l'idée du photon ou grain d'énergie, sans masse, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence de l'onde qui se propage. Chaque radiation du spectre visible visualisé sur la *figure 19*, que l'œil perçoit comme une couleur, est caractérisée par un photon dont on exprime l'énergie en joule ou plutôt en électron-volt. On explique les interactions matière-lumière en physique atomique par une collision électron-photon. Lors du pompage optique, il y a interaction entre le photon et un électron de l'ion à la condition que l'énergie de ce photon soit suffisante pour atteindre l'un des niveaux d'énergie excités de l'ion. On a été ensuite amené à admettre le dualisme onde-corpuscule qui permet d'expliquer les phénomènes physiques selon les conditions expérimentales en appliquant les modèles ondulatoires ou corpusculaires.

L'onde lumineuse, qui s'avère être une vibration sinusoïdale et périodique d'un champ électrique, voyage à la vitesse de 300 000 km par seconde dans le vide ou dans l'air, un peu moins vite dans la matière selon l'indice de réfraction. Sa longueur d'onde  $\lambda$  varie selon le domaine spectral, 400 nm dans le violet, 750 nm dans le rouge profond (*figure 19*). La vitesse étant la même pour ces ondes, la relation simple  $\lambda = cT$  ( $c$  = vitesse de l'onde,  $T$  = période du mouvement vibratoire) permet de montrer que la fréquence de ce mouvement est très grande  $f = 1/T$  de l'ordre de  $10^{14}$  hertz (seconde<sup>-1</sup>). Cette valeur élevée de  $f$  justifie l'utilisation de ce moyen de transport rapide qui peut entraîner avec lui un nombre élevé d'informations par modulation d'amplitude par rapport aux autres moyens qui utilisent des ondes de plus faibles fréquences, comme la téléphonie par câble métallique de l'ordre de  $10^{10}$  hertz. On relie onde et photon en écrivant que l'intensité de cette onde est proportionnelle au nombre de photons véhiculés. A titre d'exemple, un faisceau laser YAG : Nd<sup>3+</sup> de 1 watt, c'est-à-dire de 1 joule par seconde, qui émet à 1 064 nm (1,064  $\mu$ m) dans l'infrarouge, transporte  $5,3 \cdot 10^{18}$  photons par seconde, compte tenu que l'énergie d'un photon est  $W = hf = hc/\lambda = 18,66 \cdot 10^{-20}$  joule ( $h$  est la constante de Planck,  $f$  la fréquence,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde).

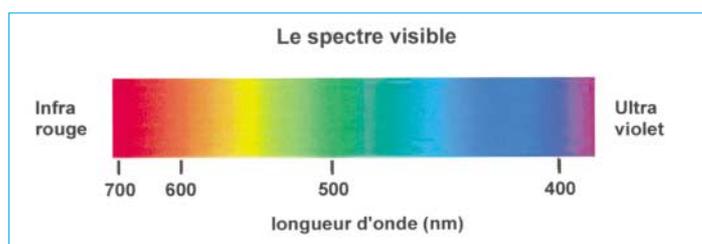


Figure 19 - Le spectre visible de la lumière solaire avec mention des longueurs d'ondes en nm.

### Action de la lumière sur la matière condensée

Quant à la matière, ce sont les électrons et les noyaux de chacun des atomes qui la constituent qui subissent d'abord l'influence du champ électrique de l'onde extérieure. Son action, opposée pour les charges positives et négatives, a pour but de créer des dipôles. Si la force de liaison électrostatique, ou force de Coulomb, entre électrons et noyaux est de nature élastique, alors le champ de l'onde appliquée déforme le nuage électronique dans la même direction. Si l'action du champ extérieur tend vers zéro, la liaison électrostatique de l'atome restaure le nuage électronique vers son équilibre naturel. Cette situation recrée un problème bien connu de mécanique classique de l'oscillateur harmonique forcé.

L'analogie permet de formuler des explications classiques pour un très grand nombre d'effets physiques dans les matériaux, étant en présence d'oscillateurs atomiques pilotés par le champ électrique alternatif de l'onde extérieure. Chaque atome vibrant, par exemple, à la même fréquence que celle du champ extérieur devient une source secondaire de lumière de même fréquence et peut être considéré comme un dipôle oscillant qui rayonne dans toutes les directions perpendiculaires à la direction du champ appliqué. L'énergie du photon exciteur, donc la fréquence et la longueur de l'onde associée, permet ainsi de prévoir les réactions du solide : absorption, réflexion, transmission. Selon les cas, le matériau est transparent, coloré ou opaque.

Au sens large, la matière condensée répond sélectivement aux radiations électromagnétiques des rayons X, aux ondes radio, avec une combinaison d'absorption, d'émission, de réflexion et de transmission. Prenons l'exemple d'un cristal d'émeraude si facilement reconnaissable, par sa couleur verte, sous l'éclairage naturel de lumière blanche. Cette couleur est liée aux ions chrome Cr<sup>3+</sup> qu'il contient en plus ou moins grandes quantités qui absorbent sélectivement toutes les autres couleurs violette, bleue, indigo, jaune, orangée et rouge du spectre visible et que seule la bande spectrale autour du « vert émeraude » est transmise comme fenêtre de transmission étroite, c'est-à-dire comme un filtre. En plus de cette absorption et de cette transmission sélectives, les cristaux réfléchissent aussi directement mais partiellement, sur leurs facettes, la lumière excitatrice. Enfin, l'émeraude émet une fluorescence dans le rouge et le proche infrarouge difficile à mettre en évidence sous l'éclairage naturel. Il n'est possible de la visualiser qu'en focalisant le faisceau d'excitation. L'œil perçoit donc l'ensemble de ces processus mais en réalité ne détecte que ceux de plus forte intensité, ici la transmission spectrale dans une partie précise du vert qui est d'ailleurs responsable du succès de ce bijou. Ajoutons qu'un pompage optique intense peut induire une émission stimulée accordable dans le rouge et l'infrarouge, ce qui classe l'émeraude parmi les matériaux laser.

## Encadré 2 - Le matériau luminescent

C'est essentiellement un convertisseur d'énergie lumineuse, on peut dire aussi un convertisseur d'ondes ou encore un convertisseur de photons.

Les mécanismes physiques mis en jeu peuvent être modélisés à l'aide de la *figure 12*. C'est tout d'abord l'absorption créée par le pompage optique d'électrons disponibles dans les atomes du solide qui peuvent être transférés sur des niveaux d'énergie excités liés aux ions activateurs insérés dans le réseau cristallin. Les énergies des ondes excitatrices (ou des photons excitateurs) appartiennent aux domaines spectraux de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet. Ces niveaux étant instables, les électrons vont revenir spontanément sur le niveau fondamental par toutes les possibilités offertes par la présence des niveaux d'énergie intermédiaires. Il y a alors création de phonons dissipés sous forme de transitions non radiatives, ce qui se traduit par un échauffement du matériau et il peut y avoir aussi création de photons de plus faible énergie que celle du pompage optique liés aux domaines d'ondes infrarouge, visible ou ultraviolette : c'est la luminescence que l'on appelle fluorescence lorsque l'émission est uniquement visible par l'œil entre 400 et 750 nm.

On comprend ainsi l'intérêt d'insérer des ions dopants au sein des matériaux inorganiques du type isolant pour lesquels l'absorption fondamentale intervient au-delà de 300 nm (0,3  $\mu\text{m}$ ) dans l'ultraviolet proche, comme nous l'avons illustré sur la *figure 13*. On comprend aussi pourquoi il est possible d'observer des mécanismes optiques même dans les réseaux isolants non dopés à partir du pompage d'électrons de la bande de valence vers les niveaux de bande de conduction, mais, dans ce cas, les électrons auront tendance à se délocaliser dans le réseau à travers cette bande de conduction, donc synonymes de pertes d'énergie et de réduction des rendements, puis à revenir vers les niveaux de la bande de valence en émettant aussi une luminescence de courte longueur d'onde dans les isolants. Celle-ci pourra être de plus grande longueur d'onde dans les matériaux du type plutôt semi-conducteurs.

Le rôle des dopants ou autres activateurs isolés dans le réseau cristallin est ainsi essentiel pour concentrer la fluorescence dans le visible et l'ultraviolet, avec des intensités d'émission notables et donc exploitables dans les applications.

C'est l'association du composé inorganique et de l'ion dopant qui permet de contrôler avec précision les propriétés optiques d'absorption et d'émission du matériau luminescent inorganique.

Quant aux luminophores, malgré ces succès, la recherche continue parce que, d'une part, les terres rares sont chères et que, d'autre part, on pourrait à longue échéance remplacer dans les lampes fluorescentes le mercure par du xénon, donc déplacer les raies d'absorption dans l'ultraviolet avec des objectifs identiques à la recherche de phosphores pour écran à plasma, ce qui nécessite de reprendre complètement les études de luminophores. Des considérations analogues auraient pu permettre d'analyser les applications des luminophores aux écrans de télévision dont la mise au point est excellente à l'exception des phénomènes de saturation rencontrés avec les projecteurs de haute puissance, ainsi que les applications des luminophores aux écrans renforceurs de rayons X et aux écrans plats des systèmes électroluminescents pouvant être numérisés.

Parmi les critères de qualité qui restent à maîtriser, figurent les processus chimiques de dégradation de l'ensemble des matériaux pour l'optique,

que ce soit les lasers, les luminophores, les scintillateurs, les cristaux non linéaires. Ils sont liés à la présence d'impuretés inattendues même en petite quantité, souvent des ions de transitions difficiles à éliminer complètement, ainsi qu'aux changements d'états d'oxydation des dopants et des cations du réseau sous l'impact de radiations ionisantes ou des sources de pompes elles-mêmes dans l'ultraviolet proche, l'ultraviolet lointain, les rayons X ou les rayons cathodiques. A ce titre, on trouve dans les mêmes réseaux  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{4+}$ - $\text{Cr}^{6+}$ , y compris  $\text{Cr}^{5+}$  observé récemment,  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{2+}$ , et bien d'autres cas de cations appartenant aux réseaux hôtes. Ces centres génèrent des absorptions parasites qui réduisent notablement les rendements lumineux des ions luminescents. Là aussi, l'association de la chimie du solide avec les caractérisations optiques seront des éléments incontournables pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en

jeu en vue de l'optimisation des matériaux pour l'optique du futur.

## Références

- [1] Shionoya S., Yen W., *Phosphor Handbook*, CRC press, **1998**.
- [2] Gan F., *Laser materials*, World scientific publishing Co., **1995**.
- [3] De Notaristefani F., Lecoq P., Schneegans M., *Heavy scintillators for scientific and industrial applications*, Ed. Frontières (Gif-sur-Yvette), **1993**.

Quelques références en français :

- [4] Boulon G., *Matériaux pour laser à solide, dans les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Les Éditions de Physique (Les Ulis), Ed. C. Fabre et J.P. Pocholle, **1996**, p. 259-285/L'état solide, source de lumière laser, *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/L'Actualité Chimique n° 3, mars **1998**, p. 18-23/Les conquêtes des lasers à solide de l'UV à l'IR, *Lettre SPM* n° 32, juin **1998**, p.7-10/Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications, *Revue Phys. appl.*, **21**, **1986**, p. 689-707.



- La chimie et l'environnement, par P. Vermeulin
- Chimie des eaux naturelles, par P. Behra, L. Sigg
- Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles, par G. Mabilon
- Restauration des eaux et sols pollués, par M. Bolte
- L'analyse des traces en environnement, par B. Schnepf
- Chimie verte et catalyse, par C. Bruneau

# La chimie et l'environnement

**Pierre Vermeulin\*** ancien chargé de mission du programme Environnement, vie et société

**Summary :** *Chemistry and environment*

Chemistry is not only a science, it is also an industry. Many people see in chemistry a risk for environment or human health. However the chemical industry has striven for decreasing atmospheric or aqueous rejections. Above all, chemistry, with other sciences, contributes efficiently to studies on the propagation of pollutants, on rehabilitation of polluted soils or waters, on pollutants emission reduction.

**Mots clés :** *Chimie, industrie, environnement, produits chimiques, chimie analytique.*

**Key-words :** *Chemistry, industry, environment, chemical products, analytical chemistry.*

Pour beaucoup la cause est jugée et ce n'est pas en criant à l'injustice que les chimistes, académiques ou industriels, renverseront le verdict en appel. Le chimique au sens commun est ce qui n'est pas naturel, transformé ou créé par l'action de l'homme, qui pénètre (certains diront envahit) notre vie quotidienne dans tous les domaines, notamment l'habitat, le vêtement, l'alimentation, la santé... La chimie accompagne une part importante de l'activité, de la manière d'être individuelle et sociale de l'homme et partant elle contribue à les modifier, à changer aussi les rapports de l'homme et de son environnement. Ce peut être ressenti par certains comme inquiétant. En tout cas, la liaison de la chimie avec l'environnement de l'homme est un vrai problème qui mérite mieux que des sentences sommaires, positives ou négatives.

## La chimie est une science et une industrie

Il y a belle lurette que l'homme modifie par son activité son environnement ; il n'y a guère en France de paysages que l'on pourrait qualifier de naturels. L'industrie pas encore chimique, bien avant que la chimie se soit constituée en science, a laissé des traces

et des œuvres, fours à chaux, hauts-fourneaux, fabrications des verres... Ce qui est fondamentalement nouveau, c'est la phénoménale augmentation de l'impact de la chimie dans la vie quotidienne depuis le XIX<sup>e</sup> siècle. La chimie est la science de la construction d'édifices moléculaires, cristallins, amorphes, pour leur originalité ou leur beauté peut-être, mais surtout pour leurs propriétés et leurs usages. Par nature la chimie en tant que science est liée à la production et donc à l'industrie. La chimie est pour beaucoup l'archétype de l'industrie en développement accéléré avec ses conquêtes, bien illustrées par ce numéro spécial, et ses nuisances dont il faut bien parler aussi.

L'industrie chimique pollue-t-elle ? La question est mal posée. Ce n'est pas l'activité industrielle en elle-même qui est facteur ou non de pollution, mais plutôt les conditions dans lesquelles elle s'exerce : l'organisation de la production, la rigueur des contrôles, la qualification des intervenants, la prise en compte de tous les impacts potentiels sur l'environnement et les moyens matériels et humains engagés pour les minimiser. Y a-t-il des pollutions liées à l'industrie chimique ? Des exemples bien connus apportent la réponse. Mais il ne peut être question de s'abandonner à quelque fatalisme, bien commode car il exonérerait les entreprises d'une bonne part de leur responsabilité. L'industrie chimique peut lutter contre

ses propres pollutions ; la preuve en est qu'elle le fait.

Les rejets dans l'eau, dans l'atmosphère, de l'industrie chimique, au moins dans les pays développés, ont considérablement décliné dans les dernières décennies. Les risques liés à des scénarios catastrophiques, incendies, explosions, pertes de confinement ont diminué également. Ces résultats ne peuvent venir que d'analyses de sûreté plus systématiques et plus approfondies. Ces efforts, payants, sont certainement motivés par une meilleure prise de conscience de la responsabilité sociale des entrepreneurs. Mais ils sont aussi étayés par une analyse des avantages qu'ils apportent. La conscience sociale de la nécessité de lutter contre les atteintes à l'environnement de l'homme confère, aux entreprises qui y participent, une image de marque qui participe à leur développement ; la publicité faite sur ce thème en est une preuve. Plus fondamentalement, de façon plus pérenne car porteuse de profit, le développement de procédés moins polluants est directement lié à l'augmentation de la qualité des produits et à l'économie d'énergie et de matières premières. La protection de l'environnement, la qualité et la fiabilité de la production, les développements technologiques vont généralement de pair. C'est une raison d'être relativement optimiste à condition de persévérer dans la vigilance.

L'industrie chimique fournit des pro-

\* 2, rue Passerelle, 92370 Chaville.  
Tél./Fax : 01.47.50.54.54.  
E-mail : pierre.vermeulin@cnrs-dir.fr

duits pour des usages qui correspondent en principe à des besoins. Outre les propriétés recherchées pour répondre à ces besoins, il peut en être d'autres qui présentent un risque environnemental. Ce risque peut être lié au produit lui-même et aux conditions de son utilisation.

Les risques liés au produit, l'industriel a intérêt bien sûr à les évaluer avant même la production. Des batteries de tests, en écotoxicologie particulièrement, lui donnent des indications utiles mais jamais des certitudes absolues. S'il peut donner des indications et des recommandations sur les conditions d'usage qui permettraient de rester dans des limites de risque acceptable, il ne peut garantir qu'elles seront suivies. Le devenir dans l'environnement des produits chimiques ou de leurs dérivés d'utilisation reste donc un problème majeur et récurrent.

### Le devenir des contaminants chimiques dans l'environnement

Les rejets effectifs ou potentiels de composés chimiques dans l'environnement sont inhérents à beaucoup d'activités humaines, industrielles, agricoles, de transport, de production d'énergie, etc. Ils peuvent être volontaires (traitements des plantes) ou accidentels (pollutions par des hydrocarbures), ou acceptés dans des limites réglementaires comme conséquences d'activités jugées indispensables à un moment donné. Évaluer leur devenir et leur impact dans l'environnement est donc une tâche qui doit être considérée comme prioritaire.

Ce n'est pas tellement parce que les composés sont chimiques que la chimie a un rôle dans cette étude, mais plutôt parce que cette étude requiert, parmi d'autres, des connaissances que seuls les chimistes peuvent apporter. Pour ne prendre que quelques exemples, celui du cadmium (résidu de la métallurgie du zinc), du cuivre (utilisé pour le traitement des vignes) ou des pesticides (employés en agriculture), les contaminants de l'environnement vont être transportés dans les sols ou dans les eaux, fixés ou relargués, complexés par des constituants des sols ou des eaux, ou métabolisés par des micro-organismes. Ce n'est pas un transport liné-

aire, mais un trajet où le composé change plusieurs fois de nature chimique, se fixe plus ou moins durablement dans des sols ou dans des boues, entre dans des chaînes trophiques. La forme sous laquelle il devient biodisponible pour l'homme ou les autres composants des biosystèmes est rarement celle de départ. Le rôle de la chimie dans ce type d'études apparaît clairement : il faut connaître à chaque étape la nature des espèces chimiques, ce qui est du ressort de la chimie analytique ; il faut comprendre les mécanismes de transformation de ces espèces, biotiques et abiotiques, ce sont des études de réactivité.

La chimie analytique doit fournir des données précises sur la nature et la quantité du produit d'origine et de tous ses dérivés, les différents complexes des métaux lourds (leur spéciation) et les molécules issues des dégradations. Les problèmes posés étant presque toujours originaux, par la nature des molécules et des matrices qui les contiennent, c'est d'une recherche analytique qu'il s'agit et non de l'application de techniques et de méthodes déjà bien établies. Pour répondre aux besoins des études environnementales, la chimie et les autorités institutionnelles qui la gèrent se doivent de renforcer encore, humainement et matériellement, la discipline. Autrement dit la chimie analytique ne saurait être uniquement en la matière une science de service.

Les interactions entre les molécules contaminantes et celles des milieux où elles transitent, avec les macromolécules ou les colloïdes des sols et des eaux, avec les particules minérales solides, sont tout un secteur de la géochimie et de la physico-chimie. L'étude des dégradations sous l'action des micro-organismes ou par photolyse aux interfaces avec l'atmosphère, mobilise aussi bien les chimistes organiciens que les biochimistes, les photochimistes ou les catalyistes. Ce sont donc plusieurs sous-disciplines de la chimie, au sens large du terme, qui doivent concourir pour expliciter les phénomènes de transport.

Souligner la place de la chimie n'est surtout pas sous-estimer celle des autres disciplines. La physique des milieux poreux, la géologie, la pédologie, l'hydrologie, la biologie sont tout

autant indispensables. Une étude chimique déconnectée de l'apport des autres disciplines serait peut-être intéressante en soi mais elle ne traiterait rien le problème environnemental posé. La chimie ne peut tirer, en la matière, sa force et son originalité que de son insertion dans un complexe pluridisciplinaire. Toute la difficulté est de faire converger le système vers le but affiché, mais l'expérience des groupes de recherche pluridisciplinaires qui se sont créés sur des problèmes concrets (pollution par le mercure des écosystèmes guyanais, contamination des sols par les xénobiotiques, par exemple) montre qu'elle peut être surmontée de façon fructueuse.

Il conviendrait aussi de ne pas oublier que la raison sociale de telles études, et leur financement, ne peut se trouver en dehors de l'estimation des risques encourus par l'homme et les écosystèmes qui l'environnent. Elles doivent donc déboucher sur des études d'impact sur l'homme et son environnement qui recourent l'intervention de la toxicologie et de l'écotoxicologie.

### Restreindre les pollutions, y remédier

La sagesse populaire dit qu'il vaut mieux prévenir que guérir. Elle a doublement raison en matière de pollution pour des raisons thermodynamiques, économiques et sociales.

Les rejets industriels, dans l'atmosphère, sur les sols, dans les eaux sont l'objet d'une réglementation stricte qui pousse à des procédés plus propres et à une politique de gestion des déchets. S'il n'est pas possible de supprimer complètement les rejets et les déchets, il faut se poser le problème de la diminution de leur nuisance.

Pour les déchets, l'action vise à en limiter la quantité par le recyclage quand il est possible (réemploi des plastiques par exemple), par leur transformation chimique ou biochimique quand leurs produits de transformation sont utiles (compostage) ou moins nuisibles (incinération). Il restera toutefois, à la fin, des déchets sans réemploi possible dans les conditions technologiques ou économiques du moment, les déchets ultimes, qu'il convient de stocker. C'est

là où la problématique des transferts de contaminants réapparaît en amont de toute mesure de stockage.

Stocker des déchets, c'est s'assurer que tout transfert, notamment de métaux lourds, sera nul ou maintenu dans des limites réglementaires nécessairement très faibles sur le long, même le très long terme. Ce sont donc des études dominées par la géologie et la géochimie des sites de stockage, mais qui doivent pour être complètes reprendre la problématique des interactions chimiques et des transformations chimiques et biochimiques des composants des matériaux stockés dans ces sites. Les études sur le stockage des déchets nucléaires intègrent bien cette nécessité. Il doit en être de même pour les déchets « ordinaires ». C'est un domaine d'action des chimistes, dans un ensemble pluridisciplinaire.

Diminuer la nuisance des rejets, involontaires ou consécutifs à des usages domestiques, agricoles ou industriels est un secteur d'activité en grande expansion. Trois exemples traités dans ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* donnent bien la mesure du rôle de la chimie dans ce domaine.

La remédiation des eaux et des sols pollués est devenue une activité économique majeure qui mobilise de grandes entreprises. Les sols gardent la trace d'activités industrielles menées, naguère encore, sans grande attention aux conséquences sur l'environnement ; on les trouve généralement dans des friches industrielles qui faut assainir avant de les réoccuper. Traces de métaux lourds ou d'hydrocarbures, notamment, présentent un danger potentiel pour les futurs occupants et une possibilité de transfert dans les nappes phréatiques. Les aptitudes importantes des composants organiques et minéraux des sols à complexer et à fixer les polluants limitent souvent, dans un premier temps, le problème aux couches superficielles et autorisent

ainsi une action curative, comme on le verra.

Les eaux usées doivent être traitées, celles destinées aux usages humains, particulièrement à l'alimentation, nécessitent presque partout en France des traitements complexes de potabilisation. La pollution microbienne doit être détruite, ainsi que les molécules et macromolécules apportées par l'activité humaine ou naturellement par les sols dans lesquels l'eau transite. Se pose même de plus en plus le problème de diminuer la quantité des ions présentant un danger pour la santé, notamment les nitrates. La physico-chimie et la chimie des eaux est un secteur disciplinaire qui nécessite un réinvestissement scientifique. L'intérêt scientifique est grand, l'enjeu social et politique plus grand encore si l'on veut bien considérer que l'accès à l'eau consommable est déjà un problème géopolitique.

Le transport automobile, que tout le monde voudrait bien restreindre mais que personne ne songe à supprimer, est un facteur de pollution qui provoque des pointes de risque sanitaire périodiques.

C'est un exemple de source de pollution à la fois diffuse (car les émetteurs sont nombreux et mobiles, leur densité est cependant statistiquement bien connue) et contrôlable car les véhicules sont répertoriés et bien caractérisés. C'est un cas où il est possible, sinon facile, de réaliser une réduction des pollutions à la source. Le traitement catalytique des gaz d'échappement des véhicules s'est développé en quelques années au point où on peut espérer une prochaine généralisation de ce traitement. La chimie catalytique a été capable d'apporter rapidement des solutions efficaces, techniquement et économiquement acceptables. Tout autant que l'illustration du rôle central que la chimie peut jouer dans le traitement d'un problème majeur d'environnement, c'est une démonstration de la connexion étroite

de la science chimique avec son aval industriel.

## La chimie et l'environnement, c'est encore bien d'autres choses

Dans ce numéro spécial ce n'est pas l'exhaustivité qui est recherchée mais la focalisation sur quelques problèmes où la chimie joue un rôle central. Nous en avons laissé bien d'autres tout aussi intéressants, par leur contenu scientifique et par leur impact social.

Nous avons concentré la réflexion sur un environnement assez proche du citoyen et sur des sujets dont la perception est immédiate. La chimie de l'atmosphère, homogène et hétérogène, avec ses répercussions sur l'étude de l'effet de serre et du trou de la couche d'ozone n'est pas présentée. Les matériaux biodégradables pas davantage. Nous aurons à y revenir.

Les chimistes qui contribuent à la solution de problèmes environnementaux peuvent travailler dans des contextes scientifiques et institutionnels variés, du nucléaire à la biologie, des universités aux instituts. Ce qui les rapproche, ce qui leur donne à la fois leur originalité et leur raison, et leur possibilité de s'intégrer dans un travail pluridisciplinaire, c'est leur partage d'une démarche fondamentalement chimique : connaître qualitativement et quantitativement les espèces, étudier leur réactivité et leur transformation, relier leur structure et leurs propriétés.

L'environnement a donc besoin de chimistes résolument chimistes, fortement intégrés dans leur communauté, mais toujours ouverts aux problématiques des scientifiques des autres disciplines qui œuvrent comme eux et avec eux à des problèmes qui sont toujours pluridisciplinaires.

# Chimie des eaux naturelles

Philippe Behra\* chargé de recherche, Laura Sigg\*\* professeur

**Summary :** *Chemistry of natural waters*

A set of complex chemical, biological, geological and physical mechanisms controls the hydrogeochemical cycles of many elements and chemical compounds in natural systems. The chemical composition of oceans, fresh waters and the atmosphere is also controlled by these processes in which living organisms play a key role. It is thus necessary to consider all the interactions between the different compartments (waters, biosphere, atmosphere, soils and rocks) in order to understand the composition of natural waters. Moreover, it is important to take into account the change in fluxes of matter due to human activities which can strongly disturb the cycles and thus the chemical composition of natural waters of large reservoirs.

**Mots clés :** *Eaux naturelles, pouvoir tampon, réservoirs, composition chimique, cycles géochimiques, biosphère.*

**Key-words :** *Natural waters, buffering, reservoirs, chemical composition, geochemical cycles, biosphere.*

Dans cet article, nous allons donner un aperçu sur les processus biologiques, chimiques et physiques qui régulent les écosystèmes ainsi que la composition chimique des eaux naturelles. Certains processus chimiques les plus importants comme la dissolution des roches, la précipitation des minéraux, les échanges entre l'atmosphère et l'eau, seront présentés. Un écosystème aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie, grâce à l'énergie fournie par le soleil. Dans les cycles des roches et du milieu vivant, l'eau est considérée non seulement comme un réactif chimique et un solvant, mais aussi comme un vecteur.

Afin d'exprimer notre préoccupation face aux dangers menaçant les eaux en tant qu'écosystèmes, nous montrerons, par une analyse simple, que les eaux douces ainsi que l'atmosphère, sont des

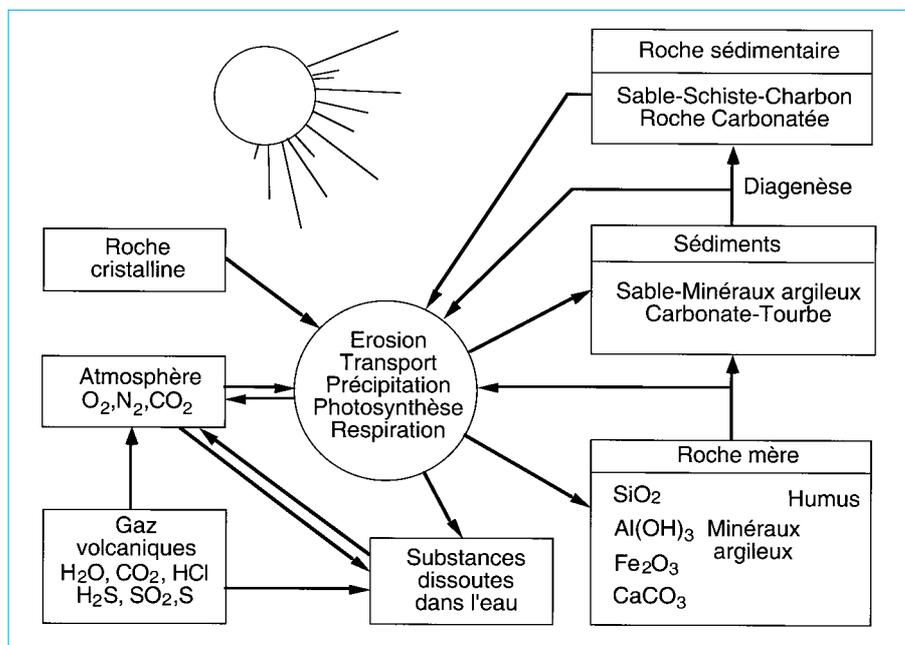


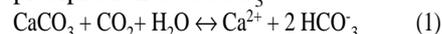
Figure 1 - Interactions entre le cycle des roches et celui des eaux. L'eau représente le vecteur, le solvant et le réactif chimique. Lors de son interaction avec les roches (dissolution-précipitation) vont naître les sols, les sédiments et les roches sédimentaires ; en contrepartie, les substances dissoutes parviennent dans l'eau [1].

systèmes particulièrement sensibles aux atteintes causées par l'homme.

La composition des eaux naturelles est déterminée par quelques processus importants qui sont exposés dans la figure 1 [1]. Dans la nature, la régulation de O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> se fait lors de la photosynthèse et de la respiration des organismes vivants et au cours de l'altération des roches.

Les processus d'altération consistent en des réactions de dissolution des roches les plus abondantes (silicates,

oxydes, carbonates). La composition de l'eau résulte de ces réactions et se comprend facilement à partir d'un modèle d'équilibre, comme la dissolution et la précipitation de CaCO<sub>3</sub> :



A partir des constantes d'équilibre et pour une atmosphère composée entre autres de CO<sub>2</sub> à 0,03 %, il est possible de calculer les concentrations suivantes, pour le système (CaCO<sub>3</sub>)<sub>(s)</sub>, CO<sub>2(g)</sub> (pCO<sub>2</sub> = 3 x 10<sup>-4</sup> atm) en solution aqueuse à 25 °C :

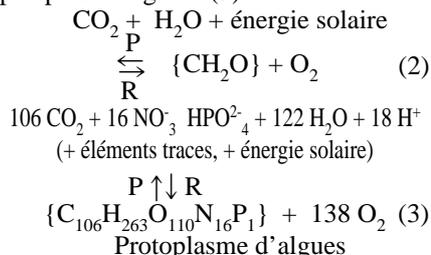
\* CNRS, Institut de Mécanique des Fluides, UMR 7507, Université Louis Pasteur, 2, rue Bousisingault, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.65.63/65.65. Fax : 03.88.61.43.00. E-mail : behra@imf.u-strasbg.fr

\*\* École Polytechnique Fédérale de Zurich, EAWAG, Überlandstr. 133, 8600 Dübendorf, Suisse. Tél. : +41 1 823 5494. Fax : +41 1 823 5028. E-mail : sigg@eawag.ch

$$\text{pH} = 8,3 ; [\text{HCO}_3^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M} ;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La photosynthèse, P, et le processus de respiration, R, sont représentés de manière fortement simplifiée par la réaction (2). De nombreuses substances nutritives sont nécessaires pour la photosynthèse ; la stœchiométrie satisfait à peu près à l'égalité (3) :



Le flux d'énergie nécessaire au système est couplé aux cycles des nutriments et à ceux des éléments traces. Même si la stœchiométrie de la réaction (3) est différente pour chaque système aquatique et pour chaque algue, la dynamique photosynthèse-respiration (P-R) pour ces différents organismes est représentée par des relations simples  $\Delta\text{C} : \Delta\text{N} : \Delta\text{P} \approx 106 : 16 : 1$ . Les différences de concentrations des substances nutritives en fonction de la profondeur, aussi bien dans la mer que dans les lacs, sont dues au fait que les éléments C, N, P sont en même temps assimilés lors de la photosynthèse puis libérés dans les mêmes proportions lors de la respiration par les organismes.

### Le pouvoir tampon dans les eaux naturelles

La nature et la teneur des substances chimiques présentes dans l'eau semblent *a priori* fortuites. Elles peuvent cependant être expliquées par une approche plus précise du cycle de l'eau, par les processus chimiques à l'interface roche-eau et atmosphère-eau ainsi que par les processus biologiques (photosynthèse-respiration). Il vient intuitivement que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  proviennent des carbonates,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  des feldspaths et des micas, le sulfate du gypse ou de l'oxydation de la pyrite, le phosphate et le fluorure de l'apatite [2]. Les processus de dissolution correspondent à des réactions acide-base. Ainsi, la composition des mers s'interprète comme le résultat du titrage entre les

**Tableau I** - Composition chimique moyenne des eaux naturelles (d'après Stumm et Morgan [1]).

	Eaux des rivières Eau de surface moyenne - log M	Eau de mer - log M
$\text{HCO}_3^-$	3,0 ( $\pm$ 0,6)	2,6
$\text{Ca}^{2+}$	3,4 ( $\pm$ 0,9)	2,0
$\text{H}^+$	6,5 - 8,5	8,1
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	3,7 ( $\pm$ 0,5)	4,1
$\text{Mg}^{2+}$	3,8 ( $\pm$ 1,0)	1,3
$\text{Cl}^-$	3,7 ( $\pm$ 1,0)	0,3
$\text{Na}^+$	3,6 ( $\pm$ 1,0)	0,3

acides émis lors des éruptions volcaniques et les bases des roches comme les silicates, les oxydes, ou les carbonates (*figure 1*). La composition des eaux de rivière peut être aussi considérée comme la résultante de l'effet du  $\text{CO}_2$  atmosphérique sur les minéraux (*tableau I*). Malgré des différences de composition chimique, de nombreuses eaux naturelles ont la même concentration en certains éléments. Les eaux des rivières ont généralement des pH compris entre 6,5 et 8,5. La concentration des autres co posants varie également mais jamais de plus d'un facteur 100 (*tableau I*). La composition de l'eau de mer reste remarquablement constante ; les eaux provenant de différentes mers et océans ne diffèrent que faiblement. Le pouvoir tampon représente cette capacité d'un système à maintenir une composition constante.

Les réactions d'échanges entre l'atmosphère et l'eau contribuent de manière significative à ce pouvoir tampon. En effet, les gaz et autres substances volatiles sont échangés à l'interface eau-atmosphère. Il s'ensuit un équilibre dans les processus d'absorption à la surface de l'eau. La solubilité des gaz dans l'eau est estimée à l'aide de la loi de Henry [3].

Les réactions de sorption (adsorption et désorption) régulent la concentration en de très nombreuses substances comme les métaux lourds ou les composés organiques présents dans les eaux [4, 5]. En effet, les substances dissoutes des sols et les particules solides en suspension et être ensuite désorbées. De plus, les minéraux argileux ou colloïdes en suspension, en tant que substances adsorbantes, servent à la fois de moyen

de transport et de réservoir de polluants. De tels processus d'adsorption sont également traités par le modèle de l'équilibre chimique (échange d'ions, complexation de surface...) [1, 5, 6].

### Composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines

A partir du *tableau II*, nous pouvons observer qu'il existe un rapport entre la composition géologique des bassins versants et la composition chimique de l'eau. Alors que le magnésium, le calcium et les bicarbonates ne sont présents que dans les cours d'eau qui s'écoulent au travers de sédiments, les concentrations dans les cours d'eau qui s'écoulent au travers de roches cristallines sont plus élevées en acide silicique et plus faibles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Par contre, la concentration en sulfates n'est que partiellement corrélée aux teneurs en sulfates contenus dans les roches, car elle dépend des activités humaines. Les émissions de gaz dues à la combustion des énergies fossiles sont à l'origine des pluies et dépôts acides chargés en sulfates. Concernant le lac du Bourget, la concentration en phosphates a diminué après la mise en place de stations d'épuration. L'exemple de la Thur (Alsace) illustre l'impact des activités humaines ainsi que celui du substratum sur la qualité de l'eau. En effet, les valeurs mesurées à Ensisheim reflètent le passage de cette rivière à travers le bassin potassique.

Le pouvoir tampon des eaux naturelles est dominé par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, les ions carbonates dissous dans l'eau, le  $\text{CaCO}_3$ , et par d'autres minéraux (dolomite, aluminosilicates), qui déterminent leur composition chimique minérale. Un examen des processus chimiques dans les eaux naturelles montre qu'il est surtout nécessaire de comprendre le système carbonaté et, par là, toutes les relations acide-base qui s'y rattachent.

### L'eau et ses propriétés particulières

Une molécule d'eau est représentée en trois dimensions sous la forme d'un tétraèdre déformé. Les deux liaisons O-H forment un angle de  $104,5^\circ$  (au

**Tableau 2** - Exemples de composition d'eaux de surface et souterraines (d'après Sigg et al. [5]).

Type d'eau	Eaux de surface			Eaux souterraines (1)		Eau souterraine (1) Eau de surface (1)	
	Eau de lac (2)	Cours d'eau (3)		Sable en environnement calcaire	Sable provenant de roches primaires	Gravier à inclusions d'argiles	Gravier à inclusions d'argiles
Lieu d'échantillonnage	Lac du Bourget (prof. 140 m) avant 1980 été	Thur à Fellingering « non polluée » 20.02.1991	Thur à Ensisheim « polluée » 20.02.1991	Verdun puits n° 1 12.07.1989	Haybes 08.11.1983	Bischwiller (nappe alluviale de la Moder) 04.12.1982	Moder à Haguenau étiage 23.08.1982
Température °C	5,3	2,4	3,8	12,5		11,5	16,0
pH	7,3	6,7	8,4	7,35	7,08	7,06	7,53
Dureté totale meq L <sup>-1</sup>	3,24 (16,2)*	0,79 (3,95)*	1,28 (6,4)*	6,1 (30,5)*	2,13 (10,65)*	4,24 (21,2)*	
Dureté des carbonates meq L <sup>-1</sup>		0,31 (1,55)*	1,84 (9,2)*				
Calcium mg L <sup>-1</sup>	55	11	21	112,2	36,50	73,6	18,8
Magnésium mg L <sup>-1</sup>	6	2,9	2,8	4,9	3,7	6,7	5,3
Sodium mg L <sup>-1</sup>	6	3,0	101	5,0	12,5	8,0	26,6
Potassium mg L <sup>-1</sup>	2	0,6	20,4	1,2	0,6	2,4	6,2
Fer mg L <sup>-1</sup>	(0,02)***			0,00	< 0,01	1,14	
Manganèse mg L <sup>-1</sup>				0,004	0,016	6,7	
Sulfates mg L <sup>-1</sup>	25	2,5	42	53,0	21,6	33,0	27,0
Chlorures mg L <sup>-1</sup>	6	14	116	13,0	15,6	14,6	30,5
Nitrites mg N L <sup>-1</sup>	< 0,01	0,02	0,06	0,00	< 0,01	0,00	0,27
Nitrates mg N L <sup>-1</sup>	0,85 (0,6)***	0,77	1,04	17,7	4,1	0,00	9,5
Ammonium (Ammoniaque) mg N L <sup>-1</sup>	< 0,05			0,00	< 0,05	0,07	0,33
O-Phosphate mg P L <sup>-1</sup>	(< 0,02)***	0,02 (< 0,001)	0,96 (0,11)				
Phosphate total mg P L <sup>-1</sup>	0,15 (0,07)***	0,02	0,51				
Oxygène mg L <sup>-1</sup>	0,17 (0,08)***	0,04	0,78	0,02		0,05	
Acide silicique mg L <sup>-1</sup>		12,0	11,2	4,8		1,0	9,6
COD** mg L <sup>-1</sup>	3						
DCO** mg L <sup>-1</sup>	(2,5)***	8	14				

\* Degré de dureté français.

\*\* COD : Carbone organique dissous ; DCO : demande chimique en oxygène.

(1) d'après l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (Metz).

(2) d'après le Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, groupement de Lyon (\*\*\*) mesures effectuées après 1980).

(3) d'après le Service Régional de l'Aménagement des Eaux d'Alsace (Colmar).

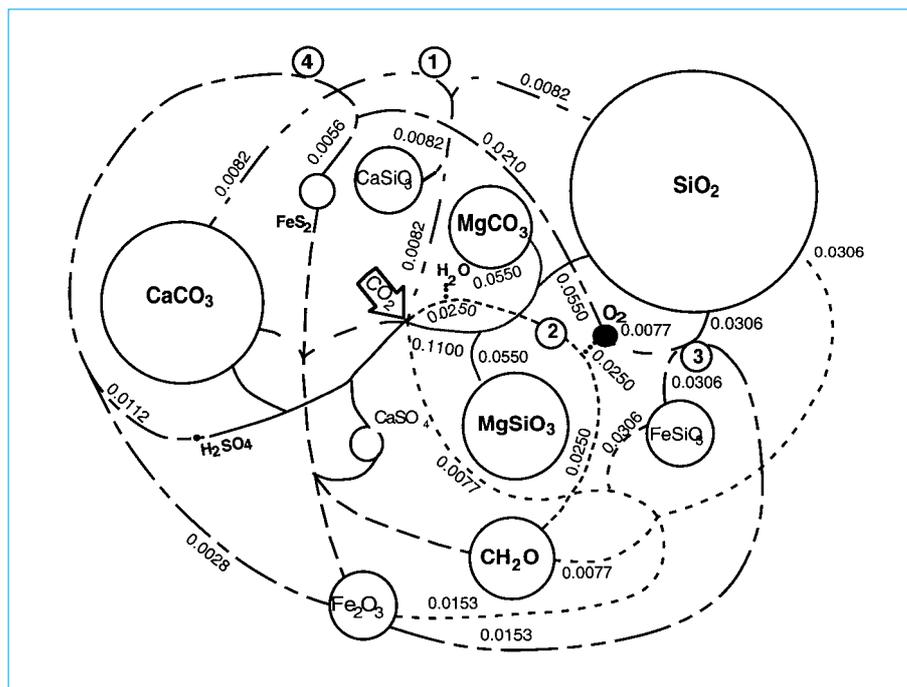
lieu de 109,5° dans un tétraèdre régulier). La molécule d'eau se comporte comme un dipôle ; le pôle oxygène, avec des paires d'électrons libres, est chargé négativement, tandis que les deux atomes d'hydrogène portent la charge positive du dipôle. Cette distribution inégale permet la formation d'associations entre molécules d'eau grâce à des liaisons hydrogène. L'énergie des liaisons H est de 10 à 50 fois plus faible que celles des liaisons covalentes O-H. Les liaisons H, et en partie le désordre tétraédrique, font que l'eau, comparée avec d'autres liquides dépourvus de liaisons H, possède des propriétés particulières (tableau III). Ces liaisons sont détruites lors de l'évaporation. Le maximum de densité de l'eau à 4 °C est à l'origine de la différence de stratification en hiver et en été dans les lacs.

### Court aperçu sur les cycles hydrogéochimiques

La figure 2 illustre les liens entre les différents cycles géochimiques du car-

bone, du soufre et de l'oxygène qui déterminent notre environnement. Elle représente les réservoirs géochimiques

globaux les plus importants, ceux qui tout au moins au cours des 600 derniers millions d'années ont joué un rôle

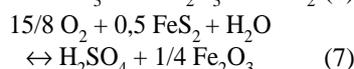
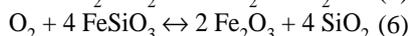
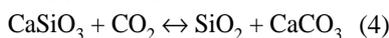


**Figure 2** - Cycle du carbone, du soufre et de l'oxygène. Le réseau du cycle géochimique global reflète l'état quasi stationnaire qui a déterminé notre environnement au cours des 600 derniers millions d'années. La taille des cercles est proportionnelle à l'importance du réservoir en moles. Les données chiffrées pour les interconnexions correspondent aux flux de matières en 10<sup>14</sup> moles par an. Les numéros font référence aux réactions décrites dans le texte (d'après Garrels et Perry [9]). DR.

**Tableau III** - Les propriétés physiques de l'eau [7, 8].

Propriétés	En comparaison avec d'autres liquides	Signification pour l'environnement
Densité	Maximum vers 4 °C, détente lors des gelées	Difficultés en cas de gelées, donne lieu à des stratifications saisonnières
Point de fusion et d'ébullition	Exceptionnellement élevés	Possibilité d'eau sous forme liquide à la surface de la terre
Capacité calorifique	Capacité calorifique la plus élevée de tous les fluides, exception faite de NH <sub>3</sub>	Tampon face aux températures extrêmes
Chaleur d'évaporation	Extrêmement forte	Tampon face aux températures extrêmes
Tension superficielle	Élevée	Importante pour la formation des gouttes dans les nuages et les pluies
Absorption lumineuse	Élevée dans le domaine des infrarouges et des UV, moins forte dans le domaine de la lumière visible	Importante pour la régulation de l'activité biologique (photosynthèse) et pour la température atmosphérique
Propriétés en tant que solvant	A cause de la propriété dipolaire, l'eau convient à la dissolution des sels (ions) et des molécules polarisées	Transport de substances dissoutes dans le cycle hydrologique et dans la biomasse

important. La surface des cercles est proportionnelle à l'importance des réservoirs. Les plus importantes interconnexions concernent les interactions entre les réservoirs tels les sédiments et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'eau (H<sub>2</sub>O) et l'oxygène (O<sub>2</sub>), la matière organique (CH<sub>2</sub>O) avec par exemple les réactions suivantes :



Réaction (4) : altération des silicates.

Réaction (5) : représentation simplifiée de la réaction photosynthèse-respiration.

Réactions (6) et (7) : oxydation des composés du fer(II) et du soufre en oxyde de fer(III) et en sulfate par de l'oxygène libéré par la photosynthèse.

Ces exemples montrent la complexité des réservoirs à O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> relativement petits et particulièrement importants pour notre écomilieu (le réservoir en CO<sub>2</sub> gazeux est si petit que le réservoir n'apparaît que sous la forme d'un point dans la *figure 2*) et leurs interconnexions à des réservoirs gigantesques. Si l'on utilise l'image des roues dentées, les petites roues à CO<sub>2</sub> et à O<sub>2</sub> tournent relativement vite, et sont

reliées aux gigantesques roues extrêmement lentes des composants des sédiments. Les cycles hydrogéochimiques et la nature de leur synchronisation régulent la composition des mers et sont largement responsables du maintien d'une atmosphère et de climats constants.

Les différents cycles liés par des réactions donnent une énorme stabilité. L'homme influence aujourd'hui la composition des petits réservoirs, il peut accélérer les petites roues mais pas les grandes ; lorsque les grandes roues ne freinent plus les petites, les différents cycles sont dissociés.

### Évolution et état stationnaire actuel de la biosphère

Comme il est admis aujourd'hui, la vie sur terre fut d'abord anaérobie. Lors de l'apparition de la photosynthèse, de l'oxygène a été émis contribuant ainsi à maintenir des conditions redox dans l'atmosphère et à la surface de la terre. Ceci correspond à l'équilibre (5) qui, pour chaque molécule organique (CH<sub>2</sub>O) produite lors de la photosynthèse, va former une molécule d'oxygène (O<sub>2</sub>). Le réservoir de CH<sub>2</sub>O dans les sédiments est presque 50 fois plus grand que le réservoir à O<sub>2</sub> car la majeure partie de l'oxygène produit lors de la

photosynthèse a été utilisée pour oxyder les éléments réduits de la croûte terrestre comme les silicates ferreux (réaction 6) ou les pyrites (réaction 7).

Actuellement, les conditions entre vitesse des processus d'oxydation et de réduction (consommation et libération d'électrons, e<sup>-</sup>, ainsi que production et libération de protons, H<sup>+</sup>) sont globalement dans un état stationnaire. Il s'ensuit la formation d'une atmosphère et d'une mer à composition constante, d'une part grâce à une gigantesque réaction acide-base (les acides émis par les volcans réagissant avec les bases contenues dans les roches) et, d'autre part, grâce à la photosynthèse. Cet état stationnaire dépend des flux des différents composants dans l'atmosphère et dans les océans, de sorte que les concentrations moyennes globales des composants redox et acide-base dans ces réservoirs sont constantes.

De ce fait, le pE et le pH (*paramètres caractérisant l'activité de l'ion H<sup>+</sup> et de l'électron, e<sup>-</sup> ; pH = -log {H<sup>+</sup>} et pE = -log {e<sup>-</sup> ; un faible pE représentant une forte activité de l'électron, c'est-à-dire un environnement anaérobie et réducteur*) de notre environnement sont caractéristiques des conditions d'oxydo-réduction et du réservoir en protons qui correspondent aux sources d'altération des sédiments. Il existe de nombreuses différences locales et des perturbations pour les bilans de H<sup>+</sup> et de e<sup>-</sup>. Il en est ainsi du problème des précipitations acides fortement liées aux activités humaines qui perturbent localement ou globalement ces bilans et modifient le fonctionnement des écosystèmes.

### Forêt, eau et atmosphère : des réservoirs très menacés

Dans la *figure 3*, sont comparés quelques réservoirs particulièrement importants. Pour chacun d'eux, le temps de séjour moyen des molécules (atomes) est donné. Une molécule H<sub>2</sub>O, apportée par un cours d'eau dans la mer, va y rester en moyenne 40 000 ans, jusqu'à ce qu'elle en ressorte par évaporation. Les réservoirs comparativement grands - H<sub>2</sub>O dans la mer, SiO<sub>2</sub> et le carbone organique dans les sédiments (*CH<sub>2</sub>O dans la réaction (5) et la figure 2 ; toute la matière organique de*

ces réservoirs est due à la photosynthèse ; une faible partie est exploitée sous forme de carbone fossile) - sont opposés aux réservoirs plus petits (et par là même plus exposés comme l'atmosphère, les eaux douces de surface), et à l'ensemble des organismes vivants. La majeure partie de la biomasse est contenue dans les forêts.

La combustion du carbone fossile (cf. figure 2) issu des réservoirs carbonés des sédiments conduit à l'augmentation du réservoir CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. De même, un déboisement des forêts (notamment les forêts tropicales) et la combustion du bois augmentent le contenu en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. Par ailleurs, cette augmentation accroît la productivité de la biomasse. D'autre part, l'accélération du cycle du phosphore lié aux apports d'engrais phosphatés et de phosphate des détergents affecte surtout les petits réservoirs, plus particulièrement les eaux de surface.

La composition de l'atmosphère est très sensible aux activités humaines car, d'un point de vue quantitatif, ce réservoir est petit à côté des autres. Lors de la combustion des combustibles fossiles, de nombreux éléments et composés traces sont émis (soufre, métaux lourds, métalloïdes, hydrocarbures). Selon la nature de la combustion, les composés de l'azote sont transformés en oxydes d'azote. Par ailleurs, la concentration en CO<sub>2</sub> a augmenté globalement alors que les concentrations en CO, NO, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont augmenté localement. Les temps de séjour pour les oxydes d'azote, l'ammoniac et les composés du soufre dans l'atmosphère sont très courts ; après quelques jours seulement, ils sont éliminés de l'atmosphère. L'atmosphère, comme maillon dans les cycles géochimiques de nombreux éléments, est un important convoyeur pour les polluants qui peuvent porter atteinte aux écosystèmes terrestres et aquatiques.

### Quel avenir ?

Les émissions globales et locales de CO<sub>2</sub> ainsi que des composés de S et de N sont actuellement bien connues. Actuellement, environ 5,4 milliards de

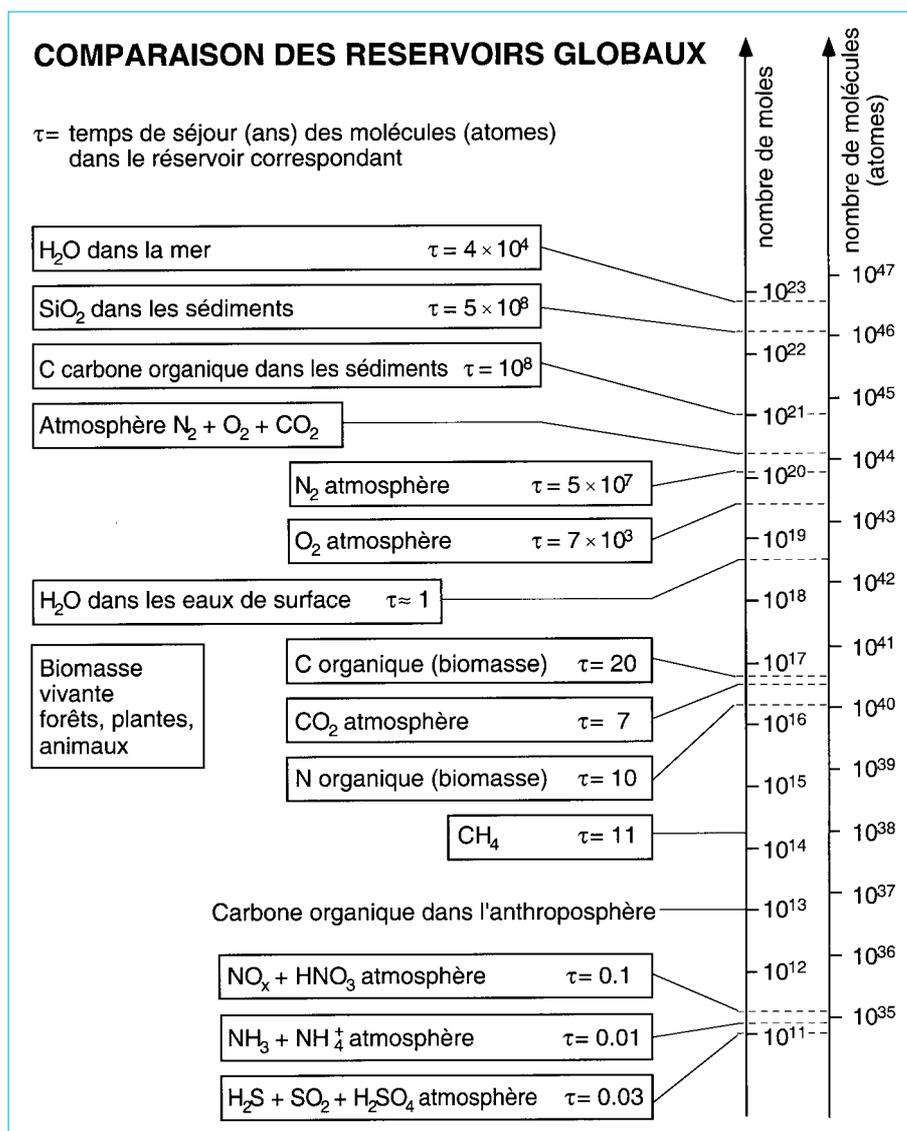


Figure 3 - Comparaison des réservoirs globaux. La comparaison entre quelques-uns des réservoirs les plus importants, mesurés en quantité moléculaire (ou atomique) ou en moles, montre que les trois réservoirs atmosphère, eaux douces de surface et biomasse vivante (la plus grande partie constituant les forêts), sont plus petits que les réservoirs sédimentaires ou la mer. De ce fait, l'atmosphère, la forêt et l'eau sont des réservoirs particulièrement exposés. Ils peuvent être influencés par l'exploitation humaine des grands réservoirs comme le carbone sédimentaire ou fossile. Suite à de nouvelles estimations, l'inventaire de la biomasse vivante pourrait être encore plus petit que les quantités fournies ici [10]. Les temps de séjour approximatifs donnés en années, c'est-à-dire le temps que passe en moyenne une molécule dans ce réservoir, est une mesure de la réactivité : l'azote est plutôt inerte dans l'atmosphère, alors que le dioxyde de carbone atmosphérique, après un temps de séjour moyen de 7 ans, participe à nouveau à l'activité de la photosynthèse. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub> et HNO<sub>3</sub>), l'ammoniac et les composés du soufre (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont présents en très faibles quantités dans l'atmosphère ; leur temps de séjour y est très court.

tonnes ( $4,5 \times 10^{14}$  moles) de carbone fossile sont brûlés chaque année. Jusqu'à présent, il a en été brûlé 216 milliards de tonnes ( $1,8 \times 10^{16}$  moles C). Ceci aurait élevé la concentration en CO<sub>2</sub> du réservoir atmosphérique d'environ 30 %. Un peu moins de la moitié de ce CO<sub>2</sub> a disparu à nouveau de l'atmosphère, principalement après absorption dans les océans. A ce stade, quelques questions subsistent : jusqu'où l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> favorise-t-elle une production végétale,

ou jusqu'à quel point la diminution des forêts – déboisement des forêts tropicales – contribue-t-elle à l'augmentation du réservoir en CO<sub>2</sub> atmosphérique ? L'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub>, qui devrait doubler dans le prochain siècle, devrait modifier significativement les climats (augmentation de la température et modification de la répartition des pluies) mais aussi la composition chimique des eaux naturelles. Une meilleure connaissance de ces modifications ainsi que de leurs

effets sur les temps de séjour dans les différents compartiments des hydrosystèmes constituera à n'en pas douter un des enjeux des recherches à venir.

### Remerciements

Cet article est dédié à la mémoire de Werner Stumm (professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Zurich et directeur de l'EAWAG de 1970 à 1992), qui a fortement contribué à une meilleure connaissance de la chimie des eaux naturelles. Merci à Jérôme Carayrou et Élisabeth Jamet pour leurs critiques constructives.

### Références

- [1] Stumm W., Morgan J.J., *Aquatic Chemistry*, 3e édition, Wiley-Interscience, New York, **1996**.
- [2] Drever J.I., *Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 3e édition, **1997**.
- [3] Seinfeld J.H., Pandis S., *Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, **1997**.
- [4] Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1993**.
- [5] Sigg L., Behra Ph., Stumm W., *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 3e édition, Dunod, Paris, **2000**.
- [6] Morel F.M.M., Hering J.G., *Principles and applications of aquatic chemistry*, Wiley Interscience, New York, 2e édition, **1993**.
- [7] Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H., *The Oceans*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1942**.
- [8] Berner E.K., Berner R.A., *Global Environment : Water, air, and geochemical cycles*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1996**.
- [9] Garrels R.M., Perry E.A.j., dans *The Sea*, vol. 5, éd. E.D. Goldberg, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [10] Bolin B., *The major biogeochemical cycles and their interactions*, Scope 21, Wiley-Interscience, New York, **1984**.

# Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles

Gilles Mabilon\* adjoint du directeur cinétique et catalyse, IFP

## Summary : Catalytic depollution of automotive exhaust

Automotive exhausts contain pollutants whose emissions are severely regulated. Precious metal catalysts enable to speed reactions between carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides and oxygen. The formulation of the catalysts involves selection of active metals, oxide carriers, promoters and stabilizers. The catalytic converter is designed to limit the backpressure in the exhaust line and to rapidly reach the catalyst light-off temperature. The efficiency for pollutant emission reduction is very high. This technology is progressively adapted to all types of fuel powered vehicles.

**Mots clés :** Monoxyde de carbone, hydrocarbures, oxydes d'azote, catalyseurs à base de métaux précieux.

**Key-words :** Carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides, precious metal catalysts.

Le XX<sup>e</sup> siècle a été marqué par le formidable développement du parc automobile dans les pays industrialisés. Ceci a contribué à la progression des émissions de polluants particulièrement en zone urbaine (« smog » des grandes villes californiennes dans les années 60-70). Le législateur y a fait face en imposant des limitations de plus en plus sévères sur les rejets de polluants. La réponse des industries automobile et pétrolière a été multiple : amélioration de la formulation des carburants, amélioration de la combustion dans les moteurs et dépollution catalytique des gaz d'échappement ont permis de réduire la consommation des véhicules et de satisfaire les réglementations environnementales les plus sévères.

## Formation des polluants

Dans un moteur à combustion interne, la combustion du carburant dans l'air provoque la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Cependant, les hautes températures dans le front de combustion sont responsables de la formation de monoxyde de carbone (favorisée si le mélange est enrichi en carbu-

rant) et de monoxyde d'azote par combinaison directe de l'oxygène et de l'azote de l'air [1]. En outre, la combustion du mélange n'étant pas totale, une fraction des hydrocarbures reste imbrûlée.

La composition des gaz d'échappement dépend de nombreux paramètres comme le type de moteur et les conditions d'utilisation (tableau I). Outre les produits de l'oxydation totale comme H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, on trouve essentiellement des composés réducteurs (CO, HC, H<sub>2</sub>) et oxydants (O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>). La température des gaz d'échappement est géné-

ralement comprise entre 300 et 600 °C pour un moteur à allumage commandé avec des pointes à 1 000 °C. Elle est sensiblement plus faible pour un moteur Diesel (100-450 °C et maximum vers 650 °C).

## Réglementation des émissions

Les polluants, dont les émissions sont réglementées, sont le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les particules (moteurs Diesel). Dans la zone d'émission, ils

**Tableau I** - Composition type des gaz d'échappement de moteurs à allumage commandé ou par compression.

Composés	Allumage commandé	Allumage par compression
<b>Oxydants</b>		
• oxygène (O <sub>2</sub> )	0,2 à 2 %	5 à 15 %
• oxydes d'azote (NO, NO <sub>2</sub> )	400 à 4 000 ppm	30 à 600 ppm
<b>Réducteurs</b>		
• monoxyde de carbone (CO)	0,1 à 6 %	100 à 800 ppm
• hydrogène (H <sub>2</sub> )	0,3 à 2 %	(30 à 300 ppm)
• hydrocarbures (HC)	0,5 à 1 %	50 à 300 ppm
<b>Autres</b>		
• azote (N <sub>2</sub> )	70 à 75 %	70 à 80 %
• vapeur d'eau (H <sub>2</sub> O)	10 à 12 %	1,8 à 10 %
• dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	10 à 13,5 %	2 à 12 %
• dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> )	2 à 20 ppm	10 à 30 ppm

\* Institut Français du Pétrole (IFP),  
1-4, avenue de Bois-Préau,  
92852 Rueil-Malmaison Cedex.  
Tél. : 01.47.52.60.18. Fax : 01.47.52.60.55.  
E-mail : gil-mabilon@ifp.fr

sont à l'origine de troubles respiratoires. Ils sont aussi impliqués dans des problèmes plus étendus géographiquement tels que la formation d'ozone (intervention combinée des hydrocarbures et des oxydes d'azote) et les pluies acides (les oxydes d'azote sont les précurseurs des acides nitreux et nitrique).

La première réglementation sévère ayant obligé l'adoption des pots catalytiques a été adoptée en 1974 en Californie. En Europe, ce n'est qu'en 1992 que les normes sévères ont concerné l'ensemble des véhicules légers (VL) à essence. Elles ont été renforcées pour les échéances 1996 et 2000. En 40 ans, les limites d'émission ont été abaissées d'un facteur proche de 100.

### Transformation chimique des polluants et rôle du catalyseur

L'élimination des polluants dans la ligne d'échappement repose sur des transformations chimiques relativement simples telles que [2] :

- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + (x + y/4) \text{O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2 \text{N}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + (2x + y/2) \text{NO} \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O} + (x + y/4) \text{N}_2$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{CO} + (x + y/2) \text{H}_2$

(CO pouvant lui-même être oxydé selon l'équation précédente).

D'autres réactions sont possibles telles que :

- $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $5/2 \text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Ces réactions sont gênantes car elles consomment des réactifs capables d'éliminer les polluants ou elles engendrent des produits secondaires non recherchés ;  $\text{N}_2\text{O}$  est un gaz à effet de serre et  $\text{NH}_3$  est un composé toxique.

Les réactions recherchées sont toutes possibles d'un point de vue thermodynamique mais leur cinétique est lente dans les conditions de température et de concentration des gaz d'échappement. L'implantation d'un catalyseur dans la ligne d'échappement permet d'accélérer les réactions pour les rendre pos-

sibles à basse température, c'est-à-dire rapidement après la mise en marche du moteur. Ce catalyseur doit aussi être sélectif pour favoriser les réactions recherchées et non celles qui conduisent à des produits secondaires.

### Sélection des phases actives du catalyseur

#### Oxydation de CO par O<sub>2</sub>

Sur les métaux, la molécule de CO est généralement adsorbée dès les basses températures de manière forte et non dissociative [2]. Elle empêche l'adsorption de l'oxygène : CO inhibe sa propre oxydation. Il est nécessaire de chauffer légèrement pour provoquer la désorption d'une partie du CO et permettre l'adsorption dissociative de O<sub>2</sub>. La réaction  $\text{CO} + \text{O}$  a lieu en phase adsorbée et conduit à la formation de CO<sub>2</sub> qui désorbe rapidement de la surface.

Les métaux précieux (Pd, Rh, Pt) sont les plus actifs en oxydation de CO.

#### Réduction de NO par CO

Sur une surface de rhodium, NO se décompose dès la température ambiante et engendre la formation d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène en phase adsorbée. La recombinaison des atomes d'azote adsorbés conduit à la formation de molécules N<sub>2</sub> qui désorbent facilement. L'oxygène adsorbé est éliminé par réaction avec une molécule de CO [4].

Le rhodium est très actif pour cette réaction. Le palladium est un peu moins actif que le rhodium et plus sensible à l'empoisonnement par le soufre. En revanche, il est moins cher et moins sensible aux températures élevées.

#### Oxydation des hydrocarbures

Les gaz d'échappement contiennent des hydrocarbures imbrûlés provenant directement du carburant (alcane, alcènes, aromatiques, cycloalcane, composés oxygénés) et d'autres formés par craquage (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>...), désalkylation ou oxydation partielle dans la chambre de combustion.

Les métaux nobles, en particulier le platine et le palladium, sont très actifs en oxydation des hydrocarbures. De manière similaire à CO, l'adsorption forte des hydrocarbures polyinsaturés en particulier des alcynes inhibe leur propre oxydation à basse température [5].

### Formulation des catalyseurs

Les catalyseurs pour moteurs à allumage commandé sont appelés catalyseurs 3-voies car ils réalisent simultanément l'oxydation de CO, l'oxydation des HC et la réduction des NO<sub>x</sub>. Leur phase active est à base de Pt, Pd, Rh. Ils présentent une efficacité maximale quand le gaz d'échappement a les mêmes pouvoirs oxydant et réducteur, ce qui impose un fonctionnement du moteur à la richesse 1 : admission d'une quantité d'air égale à la quantité stœchiométrique d'oxydation du carburant.

Les catalyseurs d'oxydation utilisés sur les moteurs Diesel contiennent surtout du platine ou du palladium. Le rhodium n'est pas utilisé car il ne permet pas de réduire les NO<sub>x</sub> dans les gaz d'échappement oxydants.

La catalyse étant un phénomène de surface, il est nécessaire d'obtenir un très grand état de division des métaux nobles pour que leur activité spécifique soit élevée, ce qui est d'autant plus important que leur coût élevé exige une utilisation optimale. Pour cela, les métaux nobles sont déposés sur des supports oxydes de grande surface spécifique.

La température à l'intérieur des catalyseurs 3-voies peut dépasser 1 000-1 100 °C, ce qui impose l'usage d'un support stable. Les alumines de transition répondent à ces exigences car elles présentent tout à la fois une grande surface spécifique (100-300 m<sup>2</sup>/g) et une bonne stabilité thermique (1 000-1 100 °C). Pour les moteurs Diesel, la température nettement moins élevée permet d'utiliser la silice ou l'oxyde de titane.

Outre les métaux dispersés, il est nécessaire d'ajouter des promoteurs capables d'optimiser le fonctionnement des catalyseurs en conditions réelles. Les propriétés oxydo-réductrices du cérium dans la cérine (CeO<sub>2</sub>) sont mises à profit pour élargir la fenêtre de richesse de fonctionnement des catalyseurs 3-voies. En catalyse d'oxydation

diesel, l'oxyde de vanadium permet de limiter l'activité du platine en oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  ; ce dernier se retrouvant adsorbé sur les suies.

Outre les métaux, le support et les promoteurs, il peut être nécessaire de rajouter des stabilisants comme le lanthane, le baryum ou le zirconium qui ralentissent le frittage de l'alumine et de la cérine.

### Du catalyseur au système de dépollution

Les composants du catalyseur sont déposés sur des structures céramiques ou métalliques appelées monolithes (figures 1 et 2). Sur les parois de ces canaux sont déposés les constituants du catalyseur sous la forme d'une ou plusieurs couches de quelques dizaines de microns d'épaisseur ; certains procédés de fabrication permettent d'obtenir des couches de compositions différentes pour limiter les interactions entre composants. Le catalyseur monolithique est implanté dans une enveloppe métallique étanche pour former un pot catalytique (figure 2) implanté sur la ligne d'échappement, soit sous le plancher véhicule, soit à la sortie du collecteur d'échappement. Les structures monolithiques étant très ouvertes, elles ne développent qu'une très faible résistance à l'écoulement du gaz d'échappe-



Figure 1 - Monolithe céramique (photo IFP).



Figure 2 - Monolithes métalliques entier et vue en coupe. Pot catalytique (photo IFP).

ment, ce qui évite de dégrader le rendement du moteur.

Pour les moteurs à allumage commandé, l'efficacité du catalyseur est maximale pour un fonctionnement à la richesse 1. En pratique, ce fonctionnement est assuré par une chaîne de régulation comportant :

- un capteur (sonde lambda) qui mesure le pouvoir oxydo-réducteur du gaz d'échappement,
- le calculateur électronique qui utilise l'information de la sonde lambda et du débitmètre d'air à l'admission pour piloter,
- l'injecteur de carburant.

### Vieillessement du catalyseur

Les catalyseurs de post-combustion sont sensibles au vieillissement thermique et à l'empoisonnement.

Le vieillissement thermique comprend les phénomènes de frittage (croissance des cristallites de phase active), d'encapsulation ou de combinaison des phases actives entre elles. Les cristallites de platine ont, par exemple, une taille initiale de quelques nm. Après mise en œuvre au environ de 1 000 °C, leur taille peut dépasser plusieurs dizaines de nm. Cette croissance cristalline entraîne une perte de surface active, donc une augmentation de la température de mise en action et une diminution de la conversion maximale des polluants. Dans le cas du rhodium, la croissance des cristallites est aussi observée mais, le phénomène le plus néfaste, est la combinaison du rhodium et de l'alumine : l'oxyde mixte formé n'a pas d'activité catalytique. Pour y remédier, il faut déposer le rhodium sur un oxyde avec lequel il ne se combine pas comme la zircone [6].

Les métaux précieux sont très sensibles à l'empoisonnement par les composés du plomb d'où la suppression du plomb tétraéthyl (dope d'octane) dans les essences. A un degré moindre, le soufre limite les performances des catalyseurs métalliques. Pour améliorer l'efficacité des systèmes de dépollution (catalyseurs et pièges à  $\text{NO}_x$ ), la teneur limite en soufre des carburants sera ramenée à 50 voire 30 ppm en 2005. Le gaz d'échappement contient aussi des composés issus des huiles lubrifiantes : les additifs anti-usure à base d'alkyldi-

thiophosphates de zinc génèrent sur le catalyseur des dépôts qui limitent la diffusion des réactifs ou empoisonnent les sites actifs.

### Une technologie efficace

L'efficacité des catalyseurs dépend de leur délai d'amorçage après le démarrage du moteur et de la conversion des polluants après l'amorçage. Le délai d'amorçage est fonction de la température d'amorçage du catalyseur (température dite de light-off) et de sa vitesse d'échauffement par le gaz d'échappement. La température d'amorçage d'un catalyseur 3-voies Pt-Rh est de l'ordre de 300 °C. Si ce catalyseur est placé sous le plancher véhicule, il met de l'ordre de 2 minutes pour entrer en action (figure 3). Ce délai est fortement raccourci en rapprochant le catalyseur (ou un précatalyseur) du moteur ou en préchauffant par effet Joule le catalyseur déposé sur un support métallique. Après l'amorçage, la conversion des polluants est nettement supérieure à 90 %.

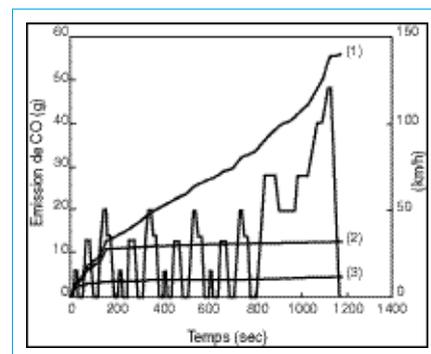


Figure 3 - Émissions cumulées de CO pour un véhicule testé sur cycle normalisé européen simulant un roulage urbain et autoroutier jusqu'à 120 km/h ; (1) sans catalyseur, (2) avec catalyseur sous le plancher, (3) = (2) + précatalyseur en sortie du collecteur d'échappement.

### Perspectives futures

L'efficacité des catalyseurs de post-combustion entraîne la généralisation de leur utilisation à l'ensemble des véhicules : véhicules légers (VL) et utilitaires (VU), bientôt 2-roues puis poids lourds (PL). Des solutions adaptées existent pour les moteurs à gaz (GPL, GNV). Une percée technologique récente concerne l'élimination des  $\text{NO}_x$  dans les gaz d'échappement oxydant des moteurs à allumage

commandé à réglage pauvre : piégeage des  $\text{NO}_x$  sous forme de nitrates par un matériau basique puis régénération par de courts passages du moteur en fonctionnement stœchiométrique ou riche. Le système piège + catalyseur est aussi appelé catalyseur 4-voies. Certains travaux visent son extension à la dépollution des gaz d'échappement diesel.

D'autre part, la catalyse est utilisée dans la régénération des filtres à particules diesel. Les additifs (à base de cérium, de fer ou de métaux alcalins) incorporés dans le gazole se combinent aux suies dont ils abaissent la température de combustion.

### Consommation de métaux précieux

La concentration en métaux précieux des catalyseurs 3-voies est de

l'ordre de 1 g/L alors que le volume de catalyseur est de l'ordre de la cylindrée moteur. La plupart des VL contiennent donc environ 1-2 g d'un mélange à base de Pt, Pd, Rh. La généralisation de la dépollution catalytique et l'étendue du marché automobile conduisent à consommer 30 % du Pt, 50 % du Pd et 90 % du Rh produits dans le monde [7], ce qui justifie le recyclage des métaux à partir des catalyseurs usagés.

### Conclusion

La dépollution des gaz d'échappement automobiles met en œuvre des catalyseurs à base de métaux précieux très actifs pour les réactions d'oxydoréduction totale. L'efficacité de cette technologie conduit à en généraliser l'usage. L'adoption de réglementations

toujours plus sévères nécessite une amélioration continue des catalyseurs.

### Références

- [1] Degobert P., *Automobiles and pollution*, Technip, Paris, **1995**.
- [2] Taylor K.C., Automobile catalytic converters, *Catal. Sci. Tech.* **1984**, 5, p. 119.
- [3] Engel T., Ertl G., *Phys. Lett.*, **1978**, 54, p. 95.
- [4] Harrison B., Diwel A.F., Hallet C., *Platinum Metals Review*, **1988**, 32, p. 73.
- [5] Mabilon G., Durand D., Courty Ph., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 96, p. 775.
- [6] Barbier J. Jr, Duprez D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 96, p. 73.
- [7] *Platinum*, **1999**, Johnson Matthey.

# Restauration des eaux et sols pollués

**Michèle Bolte\*** directeur de recherche au CNRS (photochimie aqueuse et environnement)

**Summary :** *Remediation of polluted waters and soils*

*The remediation of polluted sites, neglected for long time appears to be of imperative necessity in the modern society. The depollution processes have been largely developed and diversified. However the progress and the implementation of the methods are not similar for soils and waters. For soils, the complete depollution is a very heavy process and sometimes only an incomplete depollution is achieved. On the contrary, the treatment for water reuse is under control and the advanced oxidation technologies (AOT's) permit to meet the continuously increasing standards of water quality.*

**Mots clés :** *Dépollution, eau, sol.*

**Key-words :** *Depollution, water, soil.*

La pollution des eaux et des sols ainsi que leur restauration est un sujet extrêmement vaste et qui a de plus un impact important dans l'opinion publique. Les méthodes de traitement aussi bien actuelles qu'en devenir sont très nombreuses et une description détaillée nécessiterait plusieurs ouvrages. Il est cependant possible de dégager les principales voies de rémédiation sans pour autant avoir la prétention d'être exhaustif.

## Qu'est-ce qu'un site pollué ?

C'est un site où, soit le sol, soit les eaux souterraines, ont été pollués par d'anciens dépôts de déchets ou par des infiltrations de substances chimiques polluantes [1]. De telles pollutions sont liées à des pratiques sommaires d'élimination des déchets ou à des fuites, à des épandages fortuits ou accidentels de produits indésirables. L'objectif premier a été, pendant longtemps, d'éloigner les eaux polluées le plus rapidement possible des lieux habités et de les renvoyer dans le milieu naturel. Cependant, cette vision du milieu naturel et notamment du cours d'eau comme épurateur sans fin a montré ses

limites lors du développement spectaculaire de l'activité technologique observée au XX<sup>e</sup> siècle et de la très grande diversité des pollutions qu'elle engendre.

Ces pollutions sont d'autant plus perceptibles aujourd'hui que leur détection est de plus en plus efficace et que la société a des exigences toujours croissantes pour un environnement propre. De plus, il faut signaler que, si la notion de pollution est bien évidemment liée à la toxicité, il existe d'autres types de pollution qui, bien que non toxiques, doivent également être pris en compte. Ainsi, la pollution visuelle, coloration des eaux par exemple, ou olfactive, est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. Le traitement des eaux et sols pollués est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. Cette constatation débouche sur un problème économique : il faut savoir que selon l'Institut Français de l'Environnement (IFEN), la dépense a atteint, en 1995, 56 milliards de francs pour le seul traitement des eaux usées, et que l'on note une augmentation de 6 % par an [2]. La mise au point de méthodes de traitement aussi efficaces que peu coûteuses est donc l'objet d'un nombre considérable de travaux.

## Traitement des eaux polluées

Actuellement, le procédé le plus couramment utilisé pour dépolluer les

eaux est le traitement biologique. Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec pour conséquence la production de dioxyde de carbone et de méthane et/ou un accroissement de la population de micro-organismes. Cependant, ce processus de dégradation a ses limites, un certain nombre de polluants ne peut pas être dégradé par voie biologique.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination de polluants réfractaires au traitement biologique sont des méthodes physiques de transfert de masse. En général, la floculation, l'adsorption sur charbon actif sont employées pour dépolluer les eaux. Mais ces méthodes déplacent simplement le problème car de grandes quantités de boues sont ainsi créées. Aussi, il convient de passer de méthodes dites physiques à des procédés de destruction chimique.

Les procédés d'oxydation chimique utilisant le chlore ou l'ozone peuvent être employés pour dégrader des polluants. Cependant, la décharge de composés chlorés dans l'environnement est toujours indésirable. L'oxydation par l'ozone apparaît comme étant plus propre, mais l'instabilité chimique de l'ozone nécessite sa production sur le lieu de traitement entraînant un coût élevé dû à la puissance électrique mise en œuvre. De plus, la question de l'oxydation partielle opposée à l'oxydation complète prend une grande importance

\* Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.  
Tél. : 04.73.40.71.71, Fax : 04.73.40.77.00.  
E-mail : Michele.BOLTE@univ-bpclermont.fr

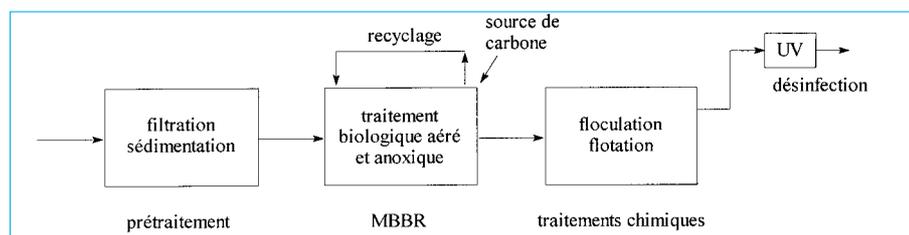


Schéma 1.

dans le traitement des eaux. En effet, certains composés partiellement oxydés peuvent être plus toxiques que le polluant parent.

De nombreux travaux sont faits pour améliorer l'efficacité des processus biologiques, notamment la mise en place de traitements utilisant des « lits mouvants » (moving bed bioreactor, MBBR), et les couplant avec d'autres techniques. Le mouvement est provoqué par le bullage dans les zones oxygènes et une agitation mécanique dans les zones anoxiques. La biomasse croît sur des éléments porteurs (billes de polyéthylène) qui se déplacent avec l'eau dans le réacteur. Le système simplifié est représenté dans le schéma 1.

### Nouvelles techniques : les techniques d'oxydation avancée (AOT)

Des techniques allant dans le sens d'une oxydation totale de la matière organique avec pour produit final du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels minéraux sont en voie d'étude.

Ces techniques sont regroupées sous le nom de techniques d'oxydation avancée. En alliant la lumière UV et un oxydant, il est possible de générer dans le milieu des entités très réactives de type radicalaire capables d'oxyder rapidement et non sélectivement les polluants. Les AOT sont fondées presque exclusivement sur des réactions de dégradation oxydante dans lesquelles des radicaux organiques sont formés, par réaction soit avec des radicaux hydroxyles issus de la photolyse d'un composé oxygéné, soit avec d'autres espèces actives. La photolyse dans l'ultraviolet a été employée pour éliminer les composés aromatiques chlorés et nitrés, les phénols, des composés aliphatiques halogénés présents dans l'eau, mais il n'est pas possible par cette méthode de minéraliser la matière organique. La photolyse dans l'ultraviolet est en général un

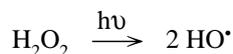
procédé de dégradation peu efficace comparé aux méthodes produisant des radicaux hydroxyles.

Tous les procédés d'oxydation avancée en phase homogène, actuellement en développement, sont basés sur la production de radicaux hydroxyles, comme méthode d'amorçage de la dégradation oxydante. Ce sont des oxydants puissants ( $E_0 = 2,7$  V NHE en milieu acide) capables d'attaquer quasiment tous les substrats organiques ou organométalliques. Ils réagissent soit par arrachement d'hydrogène, soit par addition sur les doubles liaisons ou noyaux aromatiques. Certains de ces procédés utilisent des précurseurs de radicaux hydroxyles, eux-mêmes oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) activé ou non par le fer ou l'ozone ( $O_3$ ). Il existe d'autres voies de production de radicaux hydroxyles, comme l'oxydation photocatalytique de l'eau et la photolyse de l'eau dans l'ultraviolet lointain (V-UV).

### Procédés impliquant $H_2O_2$

#### UV - $H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène absorbe jusqu'à 260 nm et donne naissance sous irradiation à deux radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$  [3] :

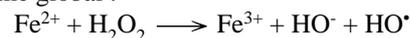


Cette réaction est plus efficace en milieu basique en raison d'une absorption de la lumière par l'anion supérieure à celle de  $H_2O_2$ . Ce procédé, déjà appliqué industriellement, est en concurrence avec un procédé chimique, le réactif de Fenton.

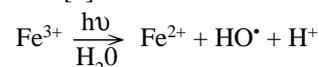
#### Réactif de Fenton

Il y a plus d'un siècle, Fenton établissait que l'ion ferreux accélérât l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène [4]. Depuis lors, cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux et le mécanisme généralement

adopté est celui décrit par Haber et Weiss, complété par Barb puis Walling [5]. La réaction de Fenton produit des radicaux hydroxyles selon le mécanisme global :

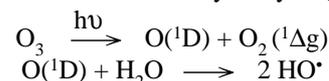


Ce procédé devient inopérant après la consommation totale des ions  $Fe^{2+}$ . Il a donc été modifié sous le nom du processus de photoFenton qui permet la régénération des ions  $Fe^{2+}$  sous irradiation selon [6] :



### Procédé avec l'ozone

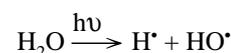
Depuis de nombreuses années, l'ozone est utilisée pour la stérilisation de l'eau potable mais c'est un traitement relativement lent et peu efficace. Il est donc couplé avec une irradiation UV : l'ozone présente un maximum d'absorption à 254 nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé ( $\epsilon = 3\,300$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Un processus faisant intervenir l'oxygène singulet ( $^1\Delta_g$ ) et l'oxygène atomique ( $^1D$ ) conduit à la formation de radicaux hydroxyles [7].



Ce procédé est actuellement largement utilisé dans l'industrie.

### Photolyse de l'eau

On utilise l'absorption de longueurs d'ondes très courtes ( $\lambda < 190$  nm) pour provoquer la coupure homolytique de l'eau :



La technique porte le nom de V-UV (vacuum-UV), car elle nécessite de faire le vide dans les réacteurs ; l'air (oxygène) absorbe également dans ce domaine de longueur d'onde. Le développement récent des lampes à excimères (le xénon permet une excitation à 172 nm) rend cette méthode particulièrement attractive [8]. Il reste, cependant, à optimiser les réacteurs utilisés. En effet l'absorption de la lumière est totale dans le premier millimètre de solution à traiter.

### Dépollution photocatalytique

La détoxification par voie photocatalytique utilisant des semi-conducteurs

comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a été présentée dans la littérature scientifique comme une méthode alternative de dépollution propre des eaux usées dès 1976 et un article revue très documenté a été publié en 1999 [9]. Cette méthode de détoxification a été combinée à des technologies utilisant l'énergie solaire pour obtenir la complète minéralisation des toxiques présents dans les eaux. Ce but a pu être atteint lors d'expériences de laboratoire comme de terrain. Si la stœchiométrie globale est bien comprise, les détails de ce mécanisme complexe ne sont pas encore totalement établis. Le mécanisme de la photocatalyse peut cependant être schématisé (d'après [9]) (voir schéma 2).

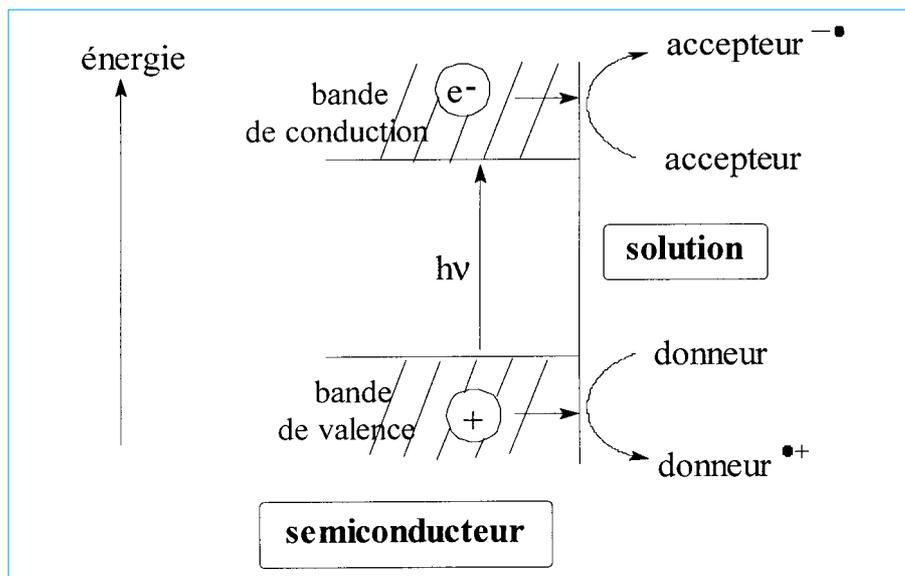
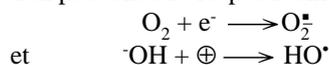
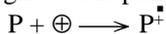


Schéma 2.

Le semi-conducteur le plus largement utilisé est  $\text{TiO}_2$ , les accepteurs et donneurs réagissant avec la paire électron-trou créée lors de l'irradiation peuvent être respectivement :



Le trou positif peut également directement réagir avec le polluant



L'application de semi-conducteurs irradiés à la dégradation des contaminants a été utilisée avec succès pour une très grande variété de composés, alcanes, alcools aliphatiques, acides carboxyliques, alcènes, phénols, colorants, PCB, etc.

Dans la plupart des cas, la complète minéralisation a été observée. Durant ces dernières années, un effort important de recherche a été fait pour l'optimisation de l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ , traitements en température, utilisation de procédés sol-gel pour l'élaboration du photocatalyseur, dopages avec des métaux et principalement le fer sous différentes formes, etc.

### Restauration des sols pollués

Les sols pollués sont dans la majorité des cas le résultat d'activités industrielles passées. Une politique efficace et raisonnable du traitement des sols pollués doit s'appuyer à la fois sur une recherche systématique de sites potentiellement concernés (plusieurs milliers de sites sont à ce jour considérés comme suspects) et sur la définition de

la restauration désirée. En effet, le traitement d'un site devra être fonction de l'impact qu'il provoque et de l'usage auquel il est destiné [10].

Une situation fréquemment rencontrée est celle des friches industrielles : on y retrouve des résidus solides enfouis ou des sols contaminés par des déversements de liquides polluants.

Selon les cas, différents traitements peuvent être envisagés : la calcination, la désorption, le lavage, le landfarming et la stabilisation. Ce dernier point n'élimine pas la contamination mais la confine dans un volume discret possédant une stabilité à plus ou moins long terme.

- **Calcination** : des fours industriels spéciaux sont utilisés pour calciner des sols pollués. Cependant, cette méthode ne peut concerner des cubages très importants et nécessite un traitement hors site, elle est donc relativement onéreuse.

- **Désorption lavage dégazage** : l'emploi d'un solvant combiné à un chauffage permet l'élimination de polluants solubles et notamment des hydrocarbures polyaromatiques résultant des usines à gaz et de la pyrolyse du charbon. Le lavage du sol par des cycles d'injection d'eau-pompage est également utilisé. Les tests sont ensuite faits sur les lixiviats, les déchets ayant été au préalable broyés et lavés pendant 8 heures, ceci plusieurs de fois de suite. Dans le cas de composés volatils, un cycle dégazage/aération peut-être employé.

- **Landfarming** : des bactéries capables d'utiliser le polluant comme source de nourriture sont cultivées avec, selon le cas, un ajout de source de carbone. Les cultures sont faites, soit directement sur le terrain souillé, soit sur du terrain prélevé et ensemencé sur une surface bâchée (cuvette de rétention).

De nouveaux procédés, basés en particulier sur l'électrochimie, sont en cours d'étude. Enfin, pour un certain nombre de déchets, notamment les déchets ultimes, on utilise les techniques de stabilisation.

Le législateur a défini dans un arrêté du 18 décembre 1992, les déchets ultimes comme « des déchets résultant ou non du traitement des déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. De tels déchets sont essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles ».

L'objectif de la stabilisation est l'obtention d'un état relativement pérenne. Les méthodologies mises en jeu sont basées principalement sur des traitements avec des liants minéraux (ciments, pouzzolanes, silicates, argiles), des liants organiques (bitumes, polyéthylène, polypropylène et PVC) et sur la vitrification [11].

Dans les deux premiers cas, les déchets préalablement broyés sont dispersés dans la matrice. Le mélange est ensuite passé au malaxeur d'où il ressort pour être stocké soit sous forme de blocs, soit de couches. La vitrification consiste en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse obtenue par la fusion à haute température des composants propres des déchets et d'éventuels ajouts.

La limitation des procédés de stabilisation est tout d'abord liée à la compatibilité du déchet avec la technique. D'autre part, et au-delà des bilans matière et économie, la plus grande préoccupation demeure l'évolution à long terme des déchets stabilisés. De

nombreuses recherches sont actuellement engagées, notamment sur la connaissance des procédés de stabilisation et des caractéristiques du déchet stabilisé, ainsi que sur l'acquisition de données de référence dans le domaine des impacts environnementaux du confinement.

### Références

- [1] Copigneaux F., La fin des points noirs, *La lettre de l'ADEME*, mars **1994**.
- [2] *Les Échos*, 17 mars **1997**, p. 13.
- [3] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65, p. 899.
- [4] Hunt J.P., Taube H., The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, Quantum yields, traces and fractionation effects, *JACS*, **1952**, 74, p. 5999.
- [5] Walling C., Fenton's reagent revisited, *ACC. Chem. Res.*, **1975**, 8, p. 125.
- [6] Zepp R.G., Faust B., Hoigne J., Hydroxyl radicals formation in aqueous solution (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide : the photoFenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, p. 313.
- [7] Getoff N., Schenk G.O., *Photochem. Photobiol.*, **1968**, 8, p. 167.
- [8] Gonzalez M.C., Braun A.M., Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrates : effects of organic matter. I. Phenol, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **1996**, 93, p. 7.
- [9] Banhemann D., Photocatalytic detoxification of polluted waters, *Handbook of Environmental Photochemistry*, P. Boule (Ed.), Springer Verlag, **1999**, p. 285.
- [10] Sites pollués, *La lettre de l'ADEME*, mars **1994**.
- [11] Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux, *ADEME Industrie*, avril **1996**.

# L'analyse de traces en environnement

**Bruno Schnepf** \* président-directeur général Carso

**Summary :** *The trace analysis in environment*

*Trace analysis identifies and quantifies pollutants in our environment. It relies on analytical techniques which are in constant development and on standardization that is supported strongly by the European Union.*

*Trace analysis participates to a better environment by helping the administration to take steps and to control their implementation.*

**Mots clés :** *Analyse, traces, environnement, polluants.*

**Key-words :** *Analysis, traces, environment, pollutants.*

L'analyse chimique de traces en environnement a pour objectif d'identifier la présence d'un ou plusieurs composés polluants dans l'environnement (l'air ambiant, les eaux de rivières ou lacs, les eaux souterraines, les sols, l'habitat, les aliments, les produits de consommation...) et de quantifier ces composés préalablement identifiés.

Une analyse se compose de plusieurs étapes :

- en amont de l'analyse elle-même, il y a le prélèvement d'un échantillon d'eau, d'air, de sol qui doit être le plus représentatif possible du milieu que l'on veut tester ;

- l'analyse elle-même débute par une phase de préparation de l'échantillon afin d'extraire de l'échantillon les composés polluants que l'on cherche à doser. Naturellement, en même temps que l'on extrait ces composés, viennent également d'autres composés indésirables qui risquent d'interférer dans l'analyse. C'est pour cela que l'analyste purifie l'extrait par différentes techniques afin d'obtenir un extrait final dans un solvant approprié ne contenant pratiquement que les composés polluants que l'on cherche à analyser ;

- l'extrait final est alors injecté dans un appareil analytique qui va effectuer

une séparation des composés recherchés et leur identification et quantification.

Les méthodes analytiques évoluent rapidement en s'appuyant à la fois sur les évolutions techniques des appareils analytiques et sur des couplages de différentes techniques (ICP-MS, LC-MS...) pour améliorer la séparation et l'identification ainsi que le seuil de détection et de quantification des composés que l'on recherche (photo 1).

Tout cela représente beaucoup de savoir-faire et nécessite le respect strict des exigences des bonnes pratiques de laboratoire et des normes en matière d'assurance qualité appliquées aux laboratoires.

L'apport de la chimie analytique à l'environnement se situe à plusieurs niveaux :



**Photo 1** - HRGC-HRMS pour l'analyse des dioxines et furanes.

- Apporter au législateur des informations pertinentes sur la présence de certains polluants non encore réglementés dans l'environnement, afin que le législateur, assisté de spécialistes en toxicologie, puisse prendre des mesures protégeant la santé publique.

L'analyse des dioxines est une des analyses chimiques les plus complexes faisant appel à la spectrométrie de masse haute résolution : il s'agit par exemple de mesurer des picogrammes (10-12 g) de dioxines et furanes dans 1 g de matière grasse de laits, viandes, œufs, poissons...

De même, la présence de métaux toxiques (mercure, plomb, cadmium...) est régulièrement contrôlée dans l'alimentation (photo 2).

- Contrôler le respect par les industries des réglementations en matière de rejets dans l'environnement (air, eau...) de composés polluants.

La chimie analytique permet à l'administration de surveiller les rejets liquides des industries dans l'environnement et de protéger ainsi la qualité des eaux des fleuves, rivières, lacs et des eaux souterraines :

- Les « 132 substances » (métaux et composés organiques) considérées comme toxiques par l'Union européenne sont mesurées régulièrement dans ces rejets et la qualité des eaux des fleuves, rivières, lacs et eaux souterraines s'améliore d'année en année.

- L'arrêt du 2 février 1998 et du 17 août 1998 relatif « aux prélèvements et

\* Carso, Centre d'analyse de traces, 321, avenue Jean-Jaurès, 63362 Lyon Cedex 07. Tél. : 04.72.76.16.00. Fax : 04.78.72.12.11. <http://www.carso.fr>

à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation » dresse une liste de composés inorganiques et organiques à surveiller. Là aussi, la chimie analytique, en aval de la partie échantillonnage et prélèvement, est mise à contribution.

- Apporter aux industriels une aide à la conception, l'élaboration, l'industrialisation de nouveaux procédés ou produits.

La chimie analytique est une discipline très reconnue dans les pays anglosaxons (analytical chemistry) et également au niveau de l'Union européenne. La DG XII-Science, research and development a créé un « Standards, Measurements, Testing Programme » qui joue un rôle important dans le développement de mesures exactes et fiables par les laboratoires pour améliorer la qualité de vie.

Ce programme se décline à plusieurs niveaux :

- aide à la normalisation et à l'application des politiques communautaires,
- lutte contre les fraudes,
- amélioration de la qualité,



Photo 2.

et s'applique à l'instrumentation, les méthodologies pour les mesures et les essais et le développement de matériaux de références certifiés pour les laboratoires.

Ces quelques exemples du rôle de l'analyse chimique en environnement montrent l'importance de cette disci-

pline dans notre vie quotidienne et son impact dans l'amélioration de notre environnement. L'Union européenne l'a bien compris avec son programme spécifique de recherche et de développement technologique consacré à la normalisation, aux mesures et aux essais.

# Chimie verte et catalyse

**Christian Bruneau\*** Dr, ingénieur de recherche CNRS

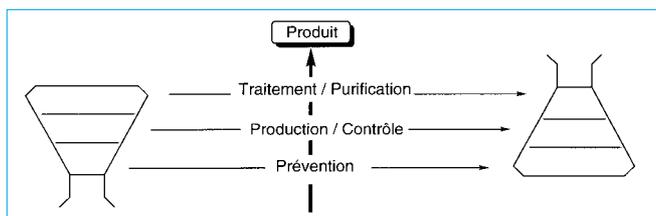
**Summary :** *Green chemistry and catalysis*

*The respect of environment in the production of bulk compounds or chemical specialties is a requirement for the chemistry of the future. Because it is one of the best means to generate selective reactions producing a few byproducts and induce new reactivities, and because it is sparing of energy and matter, catalysis in all its forms represents a major asset for clean chemistry.*

**Mots clés :** *Chimie propre, catalyse, environnement.*

**Key-words :** *Clean chemistry, catalysis, environment.*

Le concept de « **chimie verte** » est lié à une volonté nouvelle des chimistes d'exercer une action préventive et durable sur l'environnement. Il s'agit non seulement d'avoir un contrôle sur l'utilisation de réactifs non toxiques, mais aussi de repenser les procédés connus en termes de sélectivité, d'économie d'énergie et de matière, et d'en créer de nouveaux qui répondent à ces critères. Le traitement des déchets et le recyclage des solvants constituent pour l'industrie chimique un problème crucial car il implique des coûts de procédés importants, la destruction de ressources et la protection de l'environnement. Il est temps de substituer à cette vision essentiellement curative de la chimie une stratégie préventive basée sur l'élaboration de procédés de synthèse propres, économes en matière et en énergie et respectueux de l'environnement (*figure 1*).



**Figure 1** - Prévention/production et contrôle/purification et traitement : il faut inverser l'importance de ces trois étapes de la production industrielle du produit chimique pour protéger l'environnement.

Il faut donc imaginer de nouveaux procédés permettant d'éliminer l'intervention de produits nocifs, concevoir de nouvelles réactions chimiques plus sélectives, opérant dans des conditions douces, limitant les opérations de séparation et de traitement des sous-produits ou utilisant des matières premières nouvelles.

La **catalyse** représente une alternative pour résoudre de nombreux problèmes vers la chimie verte :

- utilisation de réactifs de départ non toxiques,
- coût énergétique plus faible lié à l'activation des molécules par les catalyseurs,

\* Université de Rennes I, Laboratoire de chimie de coordination et catalyse, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.62.83. Fax : 02.99.28.69.39. E-mail : Christian.Bruneau@univ-rennes1.fr

- combinaison sélective de molécules avec un haut rendement pour ne fournir que le seul produit désiré sans déchet.

Les possibilités de la synthèse chimique par catalyse doivent aussi s'enrichir des possibilités de réactions sans solvants ou en milieu aqueux et de l'utilisation des solvants de nouvelle génération comme les fluides supercritiques et les sels fondus (solvants ioniques) faciles à récupérer ou à éliminer, et tirer le meilleur parti de technologies en émergence telles que les ultrasons ou les micro-ondes.

L'utilisation de produits naturels et de molécules simples et abondantes dans notre environnement comme matières premières non toxiques représente également une voie vers la chimie propre. La catalyse, par son aptitude à activer des petites molécules (hydrogène, gaz carbonique, eau, éthylène, propylène...) de façon sélective, permet leur transformation en produits à forte valeur ajoutée, tels que des intermédiaires à propriétés biologiques pour la pharmacie ou les produits de grande consommation comme les polymères organiques.

La découverte de nouveaux catalyseurs enrichit chaque jour la panoplie du chimiste pour la mise au point de nouveaux produits inaccessibles jusqu'alors par la chimie traditionnelle et l'amélioration des procédés existants pour le respect de l'environnement.

## La catalyse et l'utilisation de réactifs non toxiques sans production de déchets

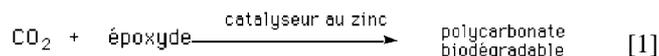
Le manque de tolérance vis-à-vis de l'environnement de certains procédés de synthèse de produits de grande utilité nécessite d'innover pour ouvrir de nouvelles voies d'accès à ces produits indispensables, mettant en œuvre des procédés propres.

### Sans utilisation de réactifs toxiques

Des efforts sont entrepris pour découvrir des voies de synthèse qui remplacent celles impliquant des réactifs toxiques. Des exemples se rencontrent dans la valorisation

du CO<sub>2</sub> pour remplacer les dérivés du phosgène. On sait mettre à profit en chimie fine le dioxyde de carbone pour la synthèse d'intermédiaires de synthèse optiquement actifs ou à la préparation de polycarbonates (matériaux transparents).

*Exemple 1 :*



La valorisation de CO<sub>2</sub> en synthèse organique est particulièrement intéressante car elle permet d'utiliser une matière première non toxique et bon marché, et contribue à en diminuer les rejets dans l'atmosphère (effet de serre).

### Sans production de déchets

La production de produits secondaires dans un procédé nécessite toujours la séparation du produit utile des sous-produits et entraîne un coût en énergie (distillation) ou en solvant (chromatographie, recristallisation...) avec perte de matière, de temps et d'argent. Ce type de procédé doit être réétudié avec la nécessité de n'utiliser que des matières premières appropriées sans consommation inutile des ressources.

## La catalyse : un outil d'économie et de sélectivité

### Catalyse : économie d'énergie

La catalyse a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction donnée. La conséquence directe est une économie globale de l'énergie fournie dans le procédé de synthèse.

### Catalyse : sélectivité et économie de matière

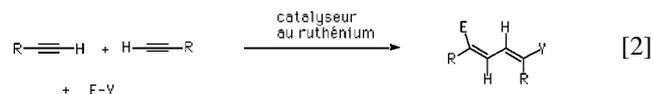
La diminution de l'énergie à fournir dans un procédé a aussi l'avantage de permettre des réactions chimiques à plus basse température et d'augmenter la sélectivité des procédés pour la formation des produits désirés, ce qui limite la formation de produits secondaires et par conséquent les séparations coûteuses.

Une sélectivité particulièrement intéressante en chimie fine est l'énantiosélectivité qui, grâce à des procédés catalytiques performants, donne accès à des molécules optiquement actives présentant des applications dans les domaines de la santé, des parfums et arômes.

Des efforts sont entrepris pour la découverte de réactions impliquant la combinaison de réactifs multiples en un seul dérivé, si possible sans solvant, de type : A + B → C sans déchets. De telles réactions catalytiques se font avec rétention de tous les atomes mis en jeu, donc avec économie de matière, ce qui implique absence de séparation, économie d'énergie, de temps et d'équipement.

Par exemple, la maîtrise des combinaisons multiples de trois réactifs en un seul par catalyse (A + B + C → D) en est à ses débuts [2] et ouvre la voie aux réactions catalytiques multi-composants.

*Exemple 2 :*

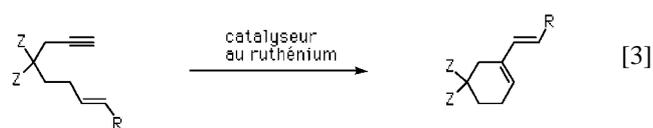


### Catalyse : création de réactions nouvelles

La motivation des chimistes pour atteindre des molécules ou matériaux utiles par des procédés propres les a entraînés vers la création de nouvelles combinaisons de réactifs en présence d'un catalyseur, combinaisons que la chimie classique ne pouvait imaginer il y a seulement une décennie.

C'est le cas, par exemple, de l'activation de liaisons carbone-hydrogène ou carbone-carbone inertes qui ont conduit à des créations de liaisons et à des réarrangements carbonés inusuels [3].

*Exemple 3 :*



Les développements s'orientent vers les réactions *en cascade* :

- par la réalisation de plusieurs réactions catalytiques successives sous l'impact de plusieurs catalyseurs dans le même réacteur,

- par la création de plusieurs liaisons successivement réalisées par la même espèce catalytique. De récents exemples de chimie fine ont été réalisés notamment en présence de catalyseurs du palladium [4]. Ces nouvelles combinaisons impliquent généralement des étapes élémentaires dont la succession est rendue possible par la formation d'intermédiaires réactionnels communs (réaction de Heck-carbonylation [5], réaction de Heck-activation allylique [6]...). Elles ouvrent un accès à des molécules inédites, éliminent les étapes de protection des fonctions chimiques et permettent de raccourcir les synthèses multi-étapes.

### Catalyse en milieux inusuels

La nécessité de diminuer l'utilisation des solvants organiques et les séparations conduit à rechercher des processus d'activation dans des milieux et conditions inusuels.

- Les milieux ioniques (sels fondus tels que des sels d'imidazolium [7], des organoaluminates [8]) permettent de réaliser les réactions catalytiques et offrent des conditions de séparation avantageuses par simple séparation de phases.

- Les solvants en phase supercritique tels que l'eau, l'ammoniac, certains organofluorés, le dioxyde de carbone... offrent l'avantage de solubiliser les partenaires catalytiques, de conduire à une récupération simple des produits, et parfois d'améliorer les performances du catalyseur et de permettre son recyclage à moindre coût [9]. Des exemples d'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique, par exemple, ont été décrits dans des réactions de type hydroformylation d'oléfines [10], hydrogénation énantiosélective [11]..., et dans des réactions où le solvant est aussi réactif comme dans le cas de la synthèse de formiates, d'amides [12] ou de carbonates cycliques [9] à partir de CO<sub>2</sub>.

## Récupération du catalyseur

Le recyclage d'un catalyseur très actif donnant l'accès sélectif à un produit à forte valeur ajoutée peut ne pas être une obligation si son prix de revient représente un coût modeste par rapport à la valeur du produit formé. C'est le cas de certains catalyseurs optiquement actifs utilisés en catalyse asymétrique. Même si la synthèse du catalyseur est coûteuse, la catalyse permet de produire, en une étape et en grande quantité, un intermédiaire pharmaceutique optiquement actif, sans dédoublement du mélange racémique. Des rapports produit/catalyseur chiral dépassant 2 000 000 viennent d'être obtenus [13]. La récupération du catalyseur ne s'impose pas non plus lorsqu'une très faible quantité de catalyseur est tolérée dans le composé final produit en fort tonnage comme par exemple les matières plastiques obtenues par polymérisation des oléfines en présence de catalyseurs métalliques de type métallocènes.

Cependant, dans la majorité des cas, il est nécessaire de trouver des voies de récupération du catalyseur, soit pour faciliter la séparation produit-catalyseur pour que les traces de catalyseur résiduel ne constituent pas une impureté du produit, soit pour recycler le catalyseur.

- Une voie consiste à fixer le catalyseur sur un polymère dont l'ensemble peut être solubilisé ou précipité à volonté, ce qui permet d'associer les conditions de catalyse homogène à la récupération ultérieure.

- Une autre voie en pleine expansion consiste à fixer le catalyseur sur un solide ou mieux à l'incorporer dans un solide poreux. Dans ce cas, on crée ainsi un nouveau catalyseur hétérogène qui offre des possibilités de séparation faciles.

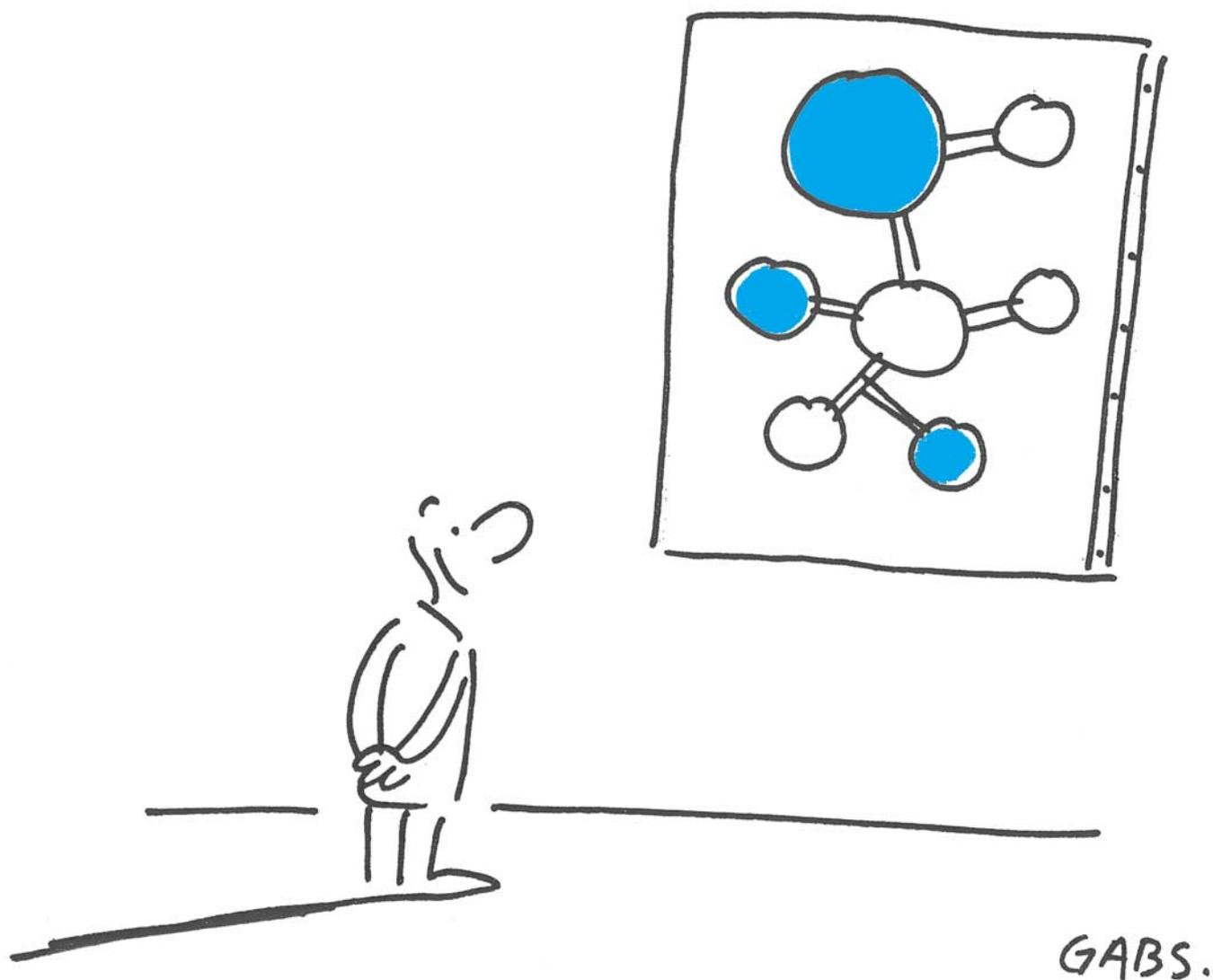
## Conclusion

Par sa capacité à transformer sélectivement dans des conditions douces des molécules en produits utiles sans pro-

duction de déchets, la catalyse sous toutes ses formes représente une voie incontournable vers la chimie propre et contribue à restaurer l'image de la chimie.

## Références

- [1] Cheng M., Lobkovsky E. B., Coates G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 11018-11019 ; Inoue S., Fixation and Activation of Carbon Dioxide, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon - Biochemical and Chemical Uses*, Aresta M., Forti G. ed., NATO ASI Series C 206, Dordrecht, **1987**, p 321-329.
- [2] Le Pailh J., Dérien S., Dixneuf P.H., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1437-1438.
- [3] Chatani N., Morimoto T., Muto T., Murai S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 6049-6050.
- [4] Grigg R., Sridharan V., Palladium-Catalyzed Molecular Queuing Processes : Relay Switches and the Maximization of Molecular Complexity, *Transition Metal Catalyzed Reactions*, Murahashi S.-I., Davies S.G. ed., Blackwell Science, Bodmin, **1999**, p. 81-97.
- [5] Grigg R., Redpath J., Sridharan V., Wilson D., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, p. 7661-7664.
- [6] Grigg R., Sridharan V., Xu L.-H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 1903-1904.
- [7] Dullius J.E.L., Suarez P.A.Z., Einloft S., de Souza R.F., Dupont J., *Organometallics*, **1998**, 17, p. 815-819 ; Chauvin Y., Musmann L., Olivier H., *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 2698-2700.
- [8] Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, p. 1715-1716.
- [9] Ikariya T., Noyori R., Organic Reactions in Supercritical Fluids, *Transition Metal Catalyzed Reactions*, Murahashi S.-I., Davies S. G. ed., Blackwell Science, Bodmin, **1999**, p 1-28 ; Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Science*, **1995**, 269, p. 1065-1069.
- [10] Rathke J.W., Klingler R.J., Krause T.R., *Organometallics*, **1991**, 10, p. 1350-1355 ; Bach I., Cole-Hamilton D.J., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 1463-1464.
- [11] Xiao J., Nefkens S.C.A., Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 2813-2816.
- [12] Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 707-708 ; Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 8851-8852.
- [13] Doucet H., Ohkuma T., Murata K., Yokozawa T., Kozawa M., Katayama E., England A.F., Ikariya T., Noyori R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 1703-1707.



- ❑ Chimie et patrimoine, par J.-P. Mohen
- ❑ La chimie dans les fards de l'Égypte ancienne, par P. Walter
- ❑ Chimie, couleurs et sociétés, par M. Chastrette
- ❑ Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels, par P. Cœuré, Q. K. Tran

# Chimie et patrimoine

**Jean-Pierre Mohen\*** directeur du centre de recherche et de restauration des Musées de France (CR2RMF) et Laboratoire de recherche des Musées de France (LRMF), UMR 171 du CNRS

L'intérêt des chimistes pour les objets du passé commence à la fin du siècle des lumières, quand Martin Heinrich Klaproth, professeur à l'académie de Berlin étudia les bronzes antiques, en particulier les monnaies en utilisant la méthode de la chimie des liquides. A Paris, Chaptal publie en 1807 un livre intitulé « *La chimie appliquée aux Arts* ». M. Berthelot rassemble, en 1888, un certain nombre d'études qu'il intitule « *Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen-âge* ». Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, la chimie sous la forme le plus souvent de physico-chimie apporte régulièrement son vocabulaire, ses méthodes et son expérience scientifique pour identifier les matériaux du patrimoine, en découvrir les techniques de mise en œuvre et en suivre les transformations dans les processus d'altération. La chimie est également sollicitée pour trouver les moyens de sauvegarder les vestiges souvent fragiles provenant de fouilles. Ainsi, Friedrich Rathgen, fondateur du laboratoire du musée de Berlin avait-il installé, dès 1928, des dizaines de cuves emplies d'eau pour dessaliniser les milliers de briques recueillies à Babylone.

De nos jours, la reconnaissance de la spécificité des matériaux du patrimoine entraîne des découvertes qui suscitent des dialogues entre chimistes et historiens des techniques. Cette originalité des matériaux anciens par rapport aux matériaux actuels, sources de nos savoirs scientifiques modernes, peut révéler des techniques mal connues et périmées, des matériaux souvent composites, rarement purs comme les cuivres antiques comparés aux cuivres

modernes. L'interaction complexe des matériaux entre eux, dans une couche picturale par exemple, faite de plusieurs niveaux, permet d'obtenir des effets subtils de transparence, très difficiles à analyser, à expliquer et à sauvegarder, de certaines formations opaques. Ces matériaux souvent très élaborés, comme ceux qui résultent d'une synthèse chimique artificielle (cosmétiques antiques, pigments bleu et vert égyptiens entre autres) intriguent les chercheurs contemporains étonnés des performances anciennes obtenues sans les fondements théoriques de la connaissance ! D'autant que ces produits peuvent répondre à des fonctions multiples comme les cosmétiques égyptiens, fonction esthétique et fonction thérapeutique par exemple (cf. article de Philippe Walter de l'UMR 171).

Une autre particularité de la relation entre chimie et patrimoine vient de ce que les objets ou chefs d'œuvre du passé, souvent précieux, ne peuvent être échantillonnés. Il n'est pas question de prélever la moindre parcelle d'un papyrus célèbre, d'une émeraude ou d'un rubis, d'un tableau de Rembrandt ou de Léonard de Vinci ! Il faut donc inventer des appareils d'analyses élémentaires aux méthodes non destructives, comme le faisceau extrait sous hélium, de l'accélérateur Aglaé du Laboratoire de recherche des Musées de France au Louvre, ou le raman ou encore une fluorescence X portable, mise au point spécialement pour réaliser des études élémentaires *in situ*, sur des peintures murales de tombes égyptiennes récemment découvertes, par exemple.

Lorsque l'échantillonnage est possible, la matière disponible est souvent tellement réduite qu'il convient d'adapter la recherche à ces faibles quantités : il en est ainsi des études de Martine Regert de l'UMR 171, qui prend en compte les traces de matière organique

piégée dans la porosité des tessons des vases néolithiques et antiques pour en déterminer des recettes de préparations culinaires à base de miel, de céréales, de légumineuses et de matières grasses.

Les contraintes imposées par la complexité et l'unicité des objets patrimoniaux sont stimulantes pour l'innovation des méthodes d'examen et d'analyse.

L'examen attentif du bleu égyptien par Sandrine Pagès (UMR 171) lui a ainsi permis d'isoler un pigment vert synthétique jusqu'à présent confondu avec le premier. La couleur verte, qui rappelle celle de la turquoise et de la malachite, se fabrique comme le bleu égyptien mais avec des ingrédients dans des proportions différentes, avec plus de roches calcaires et de fondant sodique et moins de cuivre. La phase cristalline associe la cuprowollastonite,  $(Ca, Cu)SiO_3$  caractéristique du pigment, à du quartz et parfois à des résidus métalliques. Le vert est utilisé à partir de la VI<sup>e</sup> dynastie (2350-2200 av. J.-C.) pour représenter la végétation. Une étude de ce genre est accompagnée d'une phase expérimentale qui teste la compréhension de la technique de fabrication.

Les études sur les processus physico-chimiques du vieillissement des matériaux des œuvres constituent un autre domaine privilégié du dialogue entre la chimie et le patrimoine. La compréhension des mécanismes d'altération en temps réel (souvent plusieurs siècles), si différents de ceux obtenus dans les conditions artificielles des laboratoires, est non seulement essentielle pour la conservation des œuvres, mais s'avère également utile pour prédire la durabilité de matériaux technologiques contemporains de composition similaire, dans des conditions environnementales précises et sur de longues périodes. Les agents d'altération qu'ils soient naturels ou anthropiques, chi-

\* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 6, rue des Pyramides, 75001 Paris Cedex 01. Tél. : 01.40.20.56.50. Fax : 01.47.03.32.46. E-mail : mohen@culture.fr

miques, physiques ou biologiques, sont multiples et les causes se conjuguent presque toujours. Plusieurs cas de figures se présentent :

- Les altérations « naturelles » sont provoquées sur les objets dans des conditions de vie ordinaires et sont d'autant plus destructrices que ces objets sont fragiles et sensibles aux agents corrosifs. Toute une discipline appelée la « tracéologie » étudie ainsi à partir des usures ou des patines, la fonction des outils, des ustensiles, des parures et des bâtiments.

- Les altérations subies en milieu aggravant atteignent les objets immergés, enfouis, incendiés comme la plupart des vestiges archéologiques.

- Les altérations qui apparaissent en milieu apparemment surprotégé comme un dépôt de fouilles, un musée, une réserve sont les plus pernicieuses car, le plus souvent, elles ne sont pas prévues.

La conservation appelée « préven-

tive » et celle dite « curative » interviennent comme leur nom respectif l'indique pour éviter et pour soigner les effets de ces altérations. Les études fondamentales et expérimentales sont nécessaires pour comprendre le phénomène, pour intervenir sur le contexte environnemental et pour proposer des stabilisations. Les émaux limousins ont été étudiés par Isabelle Biron du Laboratoire de recherche des Musées de France, depuis 1995 lors de la préparation d'une exposition au Louvre puis au Metropolitan Museum de New York. Les techniques de ces émaux ont été précisées à partir des analyses confrontées aux textes médiévaux relatant les pratiques des artisans-verriers utilisant d'abord des verres sodiques de tradition méditerranéenne comme les plaques de Jean de Chanlay à base de natron puis de cendres. La tradition du Nord, illustrée par les plaques émaillées de Cluny, rassemble depuis le X<sup>e</sup> siècle des verres

rouge au potassium et des émaux vert et jaune translucide au plomb. Les altérations de certains de ces verres sont bien analysées en fonction des variations hygrométriques. Des propositions de contrôle de l'environnement permettent de mieux conserver ces émaux.

Des solutions curatives, plus délicates à établir, sont en cours de mise au point. La recherche en chimie pour les matériaux du patrimoine représente un véritable défi qui fait la synthèse entre l'histoire des techniques et l'appréhension de la transformation et de l'interaction des matériaux. Les technologies les plus avancées sont nécessaires à la connaissance des phénomènes, mais sont aussi stimulées par l'originalité de ceux-ci et souvent par l'urgence de sauvegarder des trésors menacés de l'humanité.

# La chimie dans les fards de l'Égypte ancienne

**Philippe Walter\*** chargé de recherche au CNRS

**Summary :** *Chemical analysis of Egyptian cosmetics shows that since ancient times men and women have created various preparations to make themselves more beautiful and to protect themselves from the effects of the environment. Beyond the presence of two well-known natural lead-based compounds - crushed ore of galena (PbS) and cerussite (PbCO<sub>3</sub>) - quantitative crystallographic and chemical analysis revealed that two compounds, laurionite (PbOHCl) and phosgenite (Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), had to be produced using wet chemistry ; the fine white powders thereby obtained were added to other make-up preparations. Greco-Roman authors described the processes used to synthesize these two compounds in the first century A.D.*

**Mots clés :** *Cosmétique, Égypte, analyse chimique, composés de plomb, chimie des solutions.*

**Key-words :** *Cosmetics, Egypt, chemical analysis, lead compounds, wet chemistry.*

La parure et les soins du corps ont toujours motivé la recherche de matériaux variés, dotés de propriétés décoratives et parfois pharmaceutiques, et issus de préparations chimiques et physiques. L'observation des représentations humaines préhistoriques et l'analyse des vestiges archéologiques associés a ainsi permis de recueillir une multitude d'informations ténues sur les peintures liées aux arts du corps, il y a 10 000 à 40 000 ans [1]. Les pigments rouges et jaunes à base de fer (hématite et goethite), noirs à base de carbone ou d'oxyde de manganèse étaient broyés et mélangés afin de disposer des différentes teintes utiles pour décorer rituellement ou symboliquement son corps à l'aide de tatouage et de peinture.

Après les périodes du paléolithique et du néolithique, l'importance du maquillage peut être mise en évidence en étudiant les récipients parfois remplis encore de poudre cosmétique, découverts lors de fouilles en Mésopotamie ou en Égypte. Ces coquillages, vases en pierre, boîtes en bois ou simples roseaux nous permettent de révéler les habitudes de maquillage et la recherche de formulation dès le troisième millénaire avant J.-C.

Nous présenterons, dans cet article, les techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser la matière minérale et identifier les recettes de préparation des fards égyptiens, certains étant issus de procédés chimiques précis.

## Une chimie analytique pour identifier les matières minérales

Retrouver à l'aide de la chimie analytique les matériaux cosmétiques employés et les procédés mis en œuvre n'est pas une idée nouvelle. Différents chercheurs ont ainsi

démonstré, à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, l'emploi par les anciens Égyptiens de fards variés et complexes, très souvent à base de plomb. La galène (sulfure de plomb), la cérusite (carbonate de plomb), la pyrolusite (bioxyde de manganèse), la chrysocolle (silicate de cuivre hydraté) et la malachite (carbonate basique de cuivre) avaient ainsi été identifiées à partir de l'observation microscopique et de l'analyse microchimique de plus d'une centaine de prélèvements [2, 3].

Aujourd'hui, de minuscules échantillons (de l'ordre de mm<sup>3</sup>) sont observés avec un microscope électronique à balayage doté d'un dispositif de microanalyse X : la morphologie et la composition chimique de chaque grain de la poudre permettent d'identifier les composants de mélanges complexes, de retrouver les conditions de broyage des minéraux, d'observer des altérations, etc. Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés à partir de sources classiques et en utilisant le rayonnement synchrotron au Laboratoire d'Utilisation des Rayonnements Électromagnétiques (LURE, Orsay), et à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble), permettent ensuite l'identification minéralogique et parfois la quantification précise des phases pour déterminer les différentes formulations recherchées [4]. Certains résultats ont également montré que l'on pouvait retrouver les traces d'un broyage dans les échantillons de galène archéologique (apparitions de microdistorsions dans le réseau cristallin lors de la préparation) et l'existence d'un tri granulométrique, pour ne garder que des grains cubiques de 50 µm environ qui confèrent à la poudre un éclat gris métallique [5].

La complexité des mélanges élaborés par les Égyptiens (*figure 1*) est observée à partir de l'étude de prélèvements effectués dans des flacons à fard conservés au Musée du Louvre. Les trois quarts des produits sont à base de plomb, associant quatre phases principales : la galène pour les tons foncés et trois matières blanches : la cérusite PbCO<sub>3</sub>, la phosgénite Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et la laurionite PbOHCl.

Ces mélanges témoignent de la volonté de formuler des cosmétiques dotés de propriétés spécifiques qui sont décrites

\* Laboratoire de recherche des musées de France, UMR 171 du CNRS, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 6, rue des Pyramides, 75041 Paris Cedex 01. Tél. : 01.40.20.59.89. Fax : 01.47.03.32.46. E-mail : p.walter@culture.fr



**Figure 1** - Nuances de couleur et formulation cosmétique de l'Égypte ancienne : Sénnefer, chef de bureau du roi, et sa femme. L'analyse physico-chimique de fard permet de retrouver la composition et les méthodes de préparation des produits cosmétiques dotés de vertus esthétiques et thérapeutiques. Musée du Louvre, vers 1500 avant J.-C. © RMN Chuzeville.

par ailleurs dans certains manuscrits anciens : le papyrus médical Ebers [6], daté d'environ 1550 avant J.-C., associe parfois médecine et cosmétologie, indiquant des recettes pour teinter les cheveux, modifier la couleur de la peau, embellir le corps. Il détaille les recettes de collyres, d'emplâtres et de fards pour les yeux et les paupières qui devaient être prescrits pour soigner différentes maladies. Les dosages étaient indiqués par référence à une mesure de volume, avec des proportions parfois aussi faibles que 1/64. Certains fards avaient des compositions très simples, associant le minéral noir à un liant (Ebers 401) :

*galène : 2, graisse d'oie : 2, eau : 4*

et d'autres nécessitaient le mélange d'un plus grand nombre de matières, certaines restant difficiles à traduire (Ebers 391)

*galène : 1, bois pourri : 1/8 ; suc de baumier : 1/16 ;*

*calamine : 1/16 ; ocre rouge : 1/64 ; oliban sec : 1/64 ;*

*graines de la plante-tenti : 1/64.*

Grâce au développement de méthodes d'analyse nécessitant de très faibles prises d'échantillons parmi les résidus contenus dans des flacons, on peut aujourd'hui espérer pouvoir mieux comprendre les motivations qui ont conduit les Égyptiens à choisir et à assembler des matières aussi diverses. Ils ne souhaitaient pas seulement obtenir des produits colorés avec des textures agréables qui pouvaient adhérer à la peau ; ils ajoutaient dans leurs fards des composés synthétiques dotés de vertus thérapeutiques ou prophylactiques.

## Une chimie égyptienne des solutions pour préparer les fards

L'existence de trois matières minérales blanches, parfois présentes simultanément dans les fards, démontre la volonté de rechercher des substances permettant d'obtenir plus qu'une simple teinte grise. La cérusite, minéral blanc retrouvé en association avec la galène, est un pigment facilement accessible. Par contre, la laurionite et la phosgénite sont très rares dans la nature, en quantité trop faible pour qu'elles aient pu être intensément utilisées comme base cosmétique pendant une longue période. Comme aucun mécanisme d'altération ne permet d'expliquer cette présence, il faut considérer que les Égyptiens ont synthétisé ces produits [4].

Cette présomption est renforcée par l'existence de recettes décrites par Pline l'Ancien et Dioscoride au I<sup>er</sup> siècle après J.-C. Ces auteurs expliquent comment l'« *écume d'argent purifiée* » (en fait le monoxyde de plomb) était broyée puis mélangée dans l'eau avec du sel gemme et parfois du natron (carbonates de sodium principalement) et enfin filtrée ; la procédure était répétée quotidiennement pendant une à six semaines. Les différentes « *écumes d'argent lavées* » servaient à l'époque gréco-romaine à soigner les maladies des yeux et de la peau et à laver les cheveux. Elles entraient dans la formulation de nombreux collyres.

Ces réactions chimiques ont été reconstituées au laboratoire en mélangeant des poudres de monoxyde de plomb, de chlorure de sodium et de carbonate de sodium dans l'eau et en étudiant la stabilité des phases à base de plomb dans le système pH-pCl-pCO<sub>3</sub> à température ambiante. On comprend ainsi que les recettes conduisent à une lente réaction de transformation de l'oxyde faiblement soluble, produisant une solution alcaline ramenée à un pH proche de la neutralité par des remplacements fréquents de l'eau. Dans ces conditions, de la laurionite et de la phosgénite se forment dans des proportions variables selon la concentration en carbonates dissous.

La présence dans les fards de ces produits dès le début du deuxième millénaire avant J.-C. amène à considérer que leurs synthèses ont dû être mises en œuvre - et peut-être inventées - par les Égyptiens pour conférer à leurs maquillages des propriétés thérapeutiques semblables à celles reconnues dans les textes gréco-romains. Cette interprétation permet de mieux comprendre les analyses de fards et les papyrus médicaux et elle illustre la transmission jusqu'à l'époque romaine d'un savoir chimique et ophtalmologique mis au point en Égypte, un pays réputé dans l'Antiquité pour ses traitements des yeux et sujet à de nombreuses maladies oculaires (conjonctivites, leucomes, trachome, etc.), notamment lors de la crue du Nil.

La présence de phases synthétisées par voie aqueuse démontre de nouvelles connaissances chimiques dans l'ancienne Égypte. Les technologies utilisant les arts du feu ont été très tôt maîtrisées pour mettre en forme des objets en cuivre (dès le cinquième millénaire) et synthétiser des pigments comme le bleu égyptien (durant le troisième millénaire). La preuve de la synthèse de la laurionite et de la phosgénite démontre que la chimie des solutions était égale-

ment employée dès 2000 avant J.-C. pour la fabrication de matériaux nouveaux, répondant cette fois à des motivations cosmétiques et thérapeutiques. Les réactions chimiques mises en jeu étaient relativement simples, mais le procédé, incluant des opérations répétitives, devait être difficile à mettre au point. On peut toutefois remarquer que l'Égypte est un pays qui offre, du fait de la présence des crues du Nil et du désert, la possibilité d'observer de nombreuses minéralisations exceptionnelles. Ainsi les lacs salés du Ouadi Natroun fournirent le natron indispensable dans les procédés de momification des corps. L'eau salée du lac produit, en réagissant avec le substrat calcaire du fond, des carbonates de sodium. On a avancé que cette réaction est rendue possible du fait que les deux produits sont continuellement éliminés du milieu réactionnel, le chlorure de calcium étant drainé à travers les sols et les carbonates précipitant sur les rives. C'est notamment à partir de ces observations en Égypte durant la campagne dirigée par Bonaparte que Claude-Louis Berthollet a été conduit à exprimer, il y a deux cents ans, les notions d'affinité et d'équilibre chimique, proposant une explication aux réactions de précipitation des sels.

Les Égyptiens anciens semblent avoir découvert d'une manière empirique l'intérêt des préparations par voie aqueuse. Il reste maintenant à rechercher les raisons du choix de composés chlorés de plomb et à dresser la liste des

substances pharmaceutiques minérales qui ont pu être synthétisées.

### Remerciements

La recherche sur les habitudes cosmétiques et la formulation des produits de maquillage durant l'Antiquité fait l'objet d'un accord de collaboration scientifique entre L'Oréal-Recherche et le CNRS.

### Références

- [1] Walter P., La peinture des femmes préhistoriques, *La Dame de Brassempouy*, E.R.A.U.L., **1995**, 74, p. 259.
- [2] Florence A., Loret V., Le collyre noir et le collyre vert du tombeau de la princesse Noub-Hotep. J. de Morgan, *Dahchour, mars-juin 1894*, Vienne, Holzhausen, **1895**, p. 153-164.
- [3] Lucas A., Harris J.R., *Ancient Egyptian Materials and Industries*, Ed. Edward Arnold Ltd., London, **1963**, p. 80-97.
- [4] Walter P., Martinetto P., Tsoucaris G., Bréniaux R., Lefebvre M.A., Richard G., Talabot J., Dooryhee E., Making make-up in Ancient Egypt. *Nature*, **1999**, 397, p. 483-484.
- [5] Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Analysis of X-ray diffraction line profile of galena powders : a clue to some practices of mineral crushing in ancient Egypt, *Proceedings of the 6th European Conference on Powder Diffraction (EPDIC6)*, Materials Science Forum, sous presse.
- [6] Bardinet T., *Les papyrus médicaux de l'Égypte pharaonique*, ed. Fayard, Paris, **1995**, 591 p.

# Chimie, couleurs et sociétés

**Maurice Chastrette\*** professeur honoraire à l'Université Lyon I

**Summary :** *Chemistry, colour and cultures*

*The development of scientific and technological knowledge on colour is described using a few examples (indigo, alizarin, mauvein, etc.). The impact of this knowledge on both perception and use of colours in a given society is discussed. Recent uses of dyes in reprography and medicine are briefly described.*

**Mots clés :** *Couleur, colorants, pigments, histoire, culture.*

**Key-words :** *Colour, dyes, pigments, history, cultures.*

Dans les sociétés anciennes ou modernes, la couleur imprègne plus ou moins fortement la vie quotidienne des individus, et son statut est en relation avec les connaissances scientifiques et technologiques de l'époque. La chimie a joué, aux différentes périodes de l'histoire, un rôle considérable dans le développement des matières colorantes qui influe à son tour sur l'économie, la vie quotidienne et l'art.

## Quelques aspects de la perception des couleurs

La couleur résulte d'une interaction entre la lumière provenant d'un objet et plusieurs ensembles de molécules situés dans la rétine, suivie d'un important traitement par le cerveau des signaux émis par ces molécules réceptrices. Les caractéristiques physico-chimiques des récepteurs expliquent l'étendue du spectre visible et les différences entre espèces et entre individus. Parmi les mammifères, dont la plupart n'ont que deux types de récepteurs, l'espèce humaine, qui en possède trois, semble privilégiée et certains auteurs invoquent l'avantage ainsi procuré dans la détection des fruits dont se nourrissaient nos ancêtres [1].

Cependant, comme pour d'autres systèmes sensoriels, les perceptions des individus sont largement déterminées

par des caractéristiques culturelles, en particulier le langage (le nombre de mots pour décrire les couleurs varie énormément selon les cultures). On peut attribuer une partie de ces différences aux idées dominantes sur la couleur, qui sont liées à la nature et à la variété des matières colorantes connues dans une société donnée. Ainsi, la notion de lumière décomposable n'a été introduite qu'en 1666 par Newton, à la suite de qui nous distinguons, assez arbitrairement, sept couleurs dans le spectre.

## La production des couleurs

On a répertorié [2] jusqu'à quinze moyens différents de produire des couleurs, mais seuls les pigments et les colorants, qui jouent le rôle de loin le plus important, seront mentionnés ici.

## Les pigments

Les pigments, matières solides et insolubles, sont connus et utilisés par les humains depuis des milliers d'années. Si, dans les débuts, les pigments naturels comme les ocres ont été privilégiés, les humains ont assez vite appris à les transformer par chauffage, utilisant ainsi l'une des premières techniques de la chimie. Avec la civilisation égyptienne, l'ampleur des connaissances techniques disponibles était déjà très importante. Cependant, il est intéressant de comparer le petit nombre de pigments utilisés pendant 3 millénaires [3] (environ une trentaine dont

quelques uns obtenus par synthèse, comme le bleu égyptien) au nombre de pigments commerciaux actuels qui doit être, selon une estimation approximative [4, 5], d'un millier environ.

De nos jours, les pigments sont tellement omniprésents, dans les peintures, les écrans de télévision, les automobiles et bien d'autres objets, qu'ils passent souvent inaperçus. Toutes ces applications supposent une industrie chimique complexe et performante, qui produit environ cinq millions de tonnes de pigments par an. L'oxyde de titane en représente à lui seul les deux tiers tandis que les oxydes de fer et le noir de carbone en représentent un quart.

Le développement historique assez irrégulier qui a conduit à la richesse d'aujourd'hui, peut être illustré par quelques exemples. Le bleu de Prusse, obtenu par hasard en 1704, continue d'être utilisé de nos jours. Le bleu outremer naturel, excellent pigment importé de l'Afghanistan, a toujours été d'un prix très élevé. C'est pourquoi la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale a ouvert en 1824 un concours pour la fabrication d'un bleu outremer de synthèse, remporté en 1828 par Guimet, dont le procédé a permis de fournir du bleu outremer à un prix environ dix fois inférieur à celui de l'outremer naturel. L'oxyde de titane, si courant dans notre environnement, n'est apparu sur le marché que beaucoup plus tard, en 1919.

À côté de la synthèse proprement dite des pigments, une contribution importante de la chimie concerne ce qu'on appelle aujourd'hui la formula-

\* Laboratoire de neurosciences et systèmes sensoriels, Université Lyon I, CNRS ESA 5020, 43, bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.85.84. E-mail : chastret@copsgg.univ-lyon1.fr

tion, c'est-à-dire la mise en œuvre des matériaux. On peut noter que la mise au point assez laborieuse de la peinture en tubes vers 1840 a permis de supprimer le broyage à la main des pigments, parfois toxiques, pratiqué dans les ateliers des peintres, et ouvert la voie à l'impressionnisme.

## Les colorants

Comme les pigments, les colorants sont utilisés par l'humanité depuis la préhistoire, et leur rôle dans notre vie quotidienne est très important. La synthèse par W.H. Perkin, en 1856, du premier colorant synthétique, la mauvéine (figure 1), et l'énorme succès commercial de cette substance ont déclenché le développement de la chimie industrielle et à travers lui des bouleversements sociaux considérables. De nos jours, une industrie des colorants très concentrée offre aux utilisateurs plus de 10 000 colorants synthétiques. Ce chiffre est à comparer avec celui des colorants naturels, issus de quelques centaines de plantes, d'une douzaine de mollusques et d'une dizaine d'insectes [6].

L'histoire des colorants illustre de manière saisissante l'interaction entre les techniques et les connaissances chimiques et le développement de certaines sociétés. Alors que les premiers colorants avaient été préparés en Angleterre et en France (avec la fuchsine de Verguin), l'Allemagne a réussi très rapidement à prendre la tête dans une compétition déjà très dure et à asseoir la puissance jamais démentie de sociétés basées au départ sur les colorants, telles que Hoechst ou BASF.

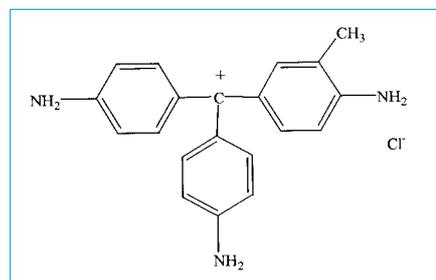


Figure 1 - Mauvéine de Perkin.

## Colorants d'origine animale

Le plus célèbre est certainement la pourpre de Tyr (figure 2), obtenue à partir de coquillages marins, qui donne

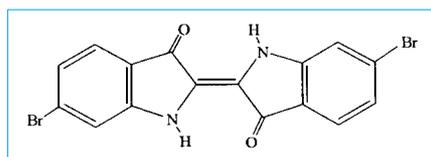


Figure 2 - Pourpre de Tyr.

des teintes très belles et très solides. Les Phéniciens ont conservé le secret et le monopole de sa fabrication pendant des siècles. Le processus de préparation comportait de longs temps de chauffage accompagnés parfois d'une intense pollution olfactive. La pourpre, extraordinairement coûteuse, était réservée au culte des dieux et aux vêtements des empereurs. La chute de l'empire Byzantin en 1453 a mis fin à cette industrie.

Une autre série de colorants est constituée par les colorants rouges tels que le kermès et la cochenille. Le kermès, obtenu à partir d'insectes parasites du chêne, a connu sa plus grande faveur durant le Moyen Age et bénéficié du déclin de la pourpre. Il permettait d'obtenir les teintes vermeil (du latin *vermiculus*, petit vers) et écarlate. Les pièces d'écarlate (laine teinte avec le kermès) n'étaient accessibles qu'aux personnages très riches. En 1464, le pape Paul I décida que les robes des cardinaux seraient teintes au kermès [7], ce qui relativise l'expression de « pourpre cardinalice ».

Cependant, le triomphe du kermès sera de courte durée car la découverte de l'Amérique entraîne l'apparition sur le marché de la cochenille, qui va faire la fortune des Vénitiens, des Espagnols et des Hollandais. Elle sera à son tour chassée par les colorants synthétiques et le marché disparaîtra pratiquement à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle.

## Colorants d'origine végétale

Parmi les nombreux colorants de ce type, les plus célèbres sont l'indigo, le pastel et la garance, tous connus depuis très longtemps.

### Le pastel et l'indigo

Les plantes appelées pastel et indigo fournissent la même matière colorante, l'indigo, mais avec des rendements différents. Dans l'un des procédés classiques, les feuilles de la plante subissent une macération pendant laquelle

des réactions enzymatiques libèrent un précurseur de l'indigo qui s'oxyde à l'air en indigo insoluble qu'on peut isoler.

L'indigo a le désavantage d'être insoluble dans l'eau mais, bien avant l'avènement de la chimie moderne, plusieurs procédés astucieux avaient été inventés pour tourner cette difficulté. La teinture par l'indigo nécessite un traitement dans un bain alcalin et réducteur qui conduit à un dérivé soluble (qu'on appelle leucodérivé) capable de se fixer sur les fibres du tissu (figure 3). Lorsque le tissu est sorti du bain, l'oxydation par l'air transforme ce dérivé en indigo. La teinte obtenue dépend de la plante utilisée et du procédé choisi.

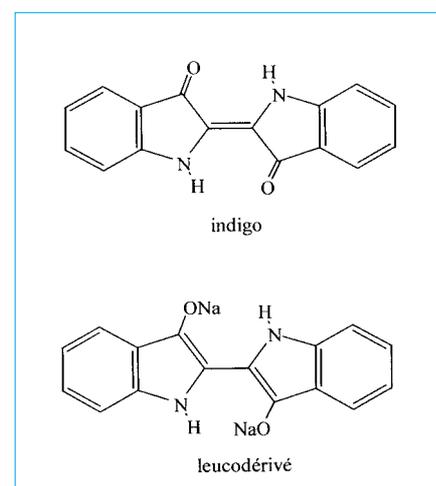


Figure 3 - Structure de l'indigo et de son leuco-dérivé.

Les anciens devaient utiliser des agents naturels (sucres, chaux, urine) et des procédés (voir encadré) qui se distinguaient par une odeur repoussante et valaient aux teinturiers une certaine impopularité. La reine Elisabeth fit interdire en 1587 la préparation du pastel à moins de cinq miles de Londres et des grandes villes, à cause de la puanteur dégagée.

La plante *Isatis tinctoria* L., connue dans le nord de la France sous le nom de guède ou vouède et dans le midi sous le nom de pastel, était utilisée au Moyen Age pour teindre en bleu les draps. Dans une des étapes de la fabrication, les feuilles étaient broyées et formées en une pâte (pasta, d'où pastel) qui était ensuite pressée à la main en boules de 15 cm de diamètre qu'on appelait cocaignes ou cocagnes. Le nom de pays de cocagne est resté dans

### La puanteur des ateliers des teinturiers

Avant l'introduction de réducteurs chimiques, au cours du siècle dernier, la teinture à l'indigo nécessitait une cuve de fermentation pour le passage au leucodérivé. Une publication récente [9] montre que la réduction durant la période médiévale était effectuée par une bactérie anaérobie de la famille des *Clostridium*. En reprenant des recettes médiévales, les auteurs ont montré que la solubilisation par réduction s'effectuait avec dégagement de gaz et acidification du milieu. Parmi les gaz dégagés, la chromatographie en phase gazeuse a permis d'identifier le sulfure de méthyle (45 %), le disulfure de méthyle (24 %) et le méthane thiol (18 %) dont la présence justifie pleinement la mauvaise réputation déjà signalée des ateliers de teinture. Les contraintes de la fermentation étaient bien prises en compte par les teinturiers anciens qui ajoutaient de la cendre pour maintenir le pH autour de 9, de la mélasse pour nourrir les bactéries et maintenaient une température voisine de 50 °C, convenable pour une bactérie thermophile.

D'autres auteurs [10] remarquent que la réduction d'un kg d'indigo demande près de 700 g de dithionite de sodium dont les produits d'oxydation posent des problèmes d'environnement et proposent de revenir à l'utilisation des méthodes anciennes.

la langue française pour désigner un pays riche, en même temps qu'il indique la source de la richesse.

L'importation sur le marché européen, à partir du XVI<sup>e</sup> siècle, de l'indigo obtenu à partir de l'indigotier (*Indigofera tinctoria*) et provenant de l'Inde puis de l'Amérique va bouleverser l'économie de ces régions qui vont réagir, selon les règles du protectionnisme, en déclarant l'indigo dangereux et en interdisant son importation. Un arrêt rendu par Henri IV en 1609 interdisait son utilisation sous peine de mort.

Ceci n'empêcha pas la culture de l'indigotier de prospérer jusqu'à atteindre probablement plus de deux millions d'hectares cultivés dans le monde. Au Bengale éclata en 1860 la Révolte de l'Indigo, due à ce que la culture intensive de l'indigotier avait concurrencé la culture du riz et provoqué une disette.

Un des problèmes de l'indigo naturel est que sa composition dépend de son pays d'origine et de la récolte, ce qui imposait aux teinturiers de faire face à cette variabilité. La société BASF avait acquis la technique de raffinage industriel permettant d'obtenir un produit relativement pur et constant et disposait d'un bon réseau commercial, lorsqu'elle mit sur le marché le premier indigo de synthèse, en juillet 1897.

La synthèse industrielle de l'indigo est le résultat d'un énorme effort de recherche fondamentale (où Adolf von Baeyer, prix Nobel de chimie en 1905, s'est particulièrement illustré, avec trois

synthèses de l'indigo entre 1878 et 1882 et l'établissement d'une structure correcte en 1883) et de recherche industrielle. La jeune société BASF avait consacré à l'indigo 18 millions de marks-or, soit plus que le capital de la société à cette époque.

L'Allemagne, qui importait environ 1 400 tonnes d'indigo en 1897, exportait en 1904 près de 9 000 tonnes d'indigo de synthèse. Actuellement, le marché des blue jeans consomme 99 % de la production annuelle, qui est d'environ 14 000 tonnes d'indigo.

La fortune de l'indigo, qu'on rencontre dans de nombreuses civilisations, est surprenante à plus d'un titre. Rappelons par exemple la splendeur du bleu Maya (composé [8] de particules d'indigo, de métal et d'oxydes métalliques, encapsulées dans les pores d'une espèce d'argile) qu'on trouve dans les poteries anciennes et qui a résisté particulièrement bien au temps.

### La garance

La plante (*Rubia tinctorum*), sans doute originaire de l'Asie, était connue des Égyptiens, des Grecs et des Romains, et utilisée pour ses propriétés tinctoriales et médicinales. La garance prospéra sous les Carolingiens et pendant tout le Moyen Âge, en Normandie et dans le Sud de la France. Sa culture fut ensuite abandonnée en France mais subsistait en Flandre et en Allemagne. Elle fut réintroduite au XVIII<sup>e</sup> siècle en Alsace et en Avignon.

On utilisait les racines, soit entières sous le nom d'alizari, soit en poudre sous le nom de garance, pour obtenir une teinte rouge très belle qui se fixe sur le coton et la laine en présence d'alumine. La production de la garance en France, où elle fut utilisée jusqu'en 1915 pour teindre des pantalons d'uniformes militaires, était considérable à la fin du siècle dernier (30 000 tonnes dans le Vaucluse et 2 000 en Alsace) alors qu'elle n'était que de 16 000 tonnes dans l'ensemble des autres pays d'Europe [11]. Ces cultures ont été ruinées par l'alizarine de synthèse dont le pouvoir tinctorial est beaucoup plus fort.

La garance renferme plusieurs matières tinctoriales dont la plus importante est l'alizarine, isolée en 1826 par Robiquet. Ce n'est qu'en 1866 que sa structure (figure 4) a pu être établie par Graebe et Liebermann, assistants de von Baeyer. Leurs travaux les ont conduit en 1869 à une première synthèse, peu satisfaisante, par oxydation de l'anthracène.

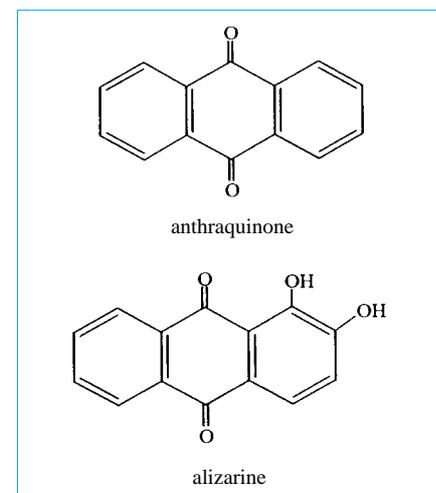


Figure 4 - Structure de l'alizarine.

Des recherches intensives menées en collaboration avec Caro, alors directeur de la société BASF, aboutirent au procédé de Caro, Graebe et Liebermann, qui ne put pas être breveté en Allemagne à cause du manque d'originalité des réactions mises en jeu. Cependant, le brevet fut accepté en Angleterre le 25 juin 1869 alors que Perkin déposait le lendemain une demande de brevet, acceptée elle aussi, pour le même procédé.

Le succès commercial de l'alizarine, comme celui d'autres colorants de syn-

thèse, a été immense. Le chimiste A. Wurtz, faisant le point en 1872 sur l'industrie des colorants, donne les chiffres suivants :

Allemagne : 30 millions de francs  
dont quinze pour l'alizarine

Suisse : 7 millions de francs

Angleterre : 9 millions de francs

France : 7 millions de francs

On voit qu'en quelques années l'industrie allemande avait réussi à prendre plus de la moitié du marché fort rentable des colorants.

## Conclusion

Ce rapide survol de quelques réalisations importantes de la chimie industrielle a permis de montrer quelques uns des liens entre la science et la technologie des matières colorantes et l'économie de plusieurs sociétés anciennes et modernes. Dans les sociétés industrielles actuelles, les colorants et les

pigments jouent un rôle beaucoup plus important qu'autrefois et trouvent des applications innombrables, dont certaines ne font pas appel à leur couleur.

Ainsi, les technologies modernes telles que l'imprimerie, la photographie et bien entendu la télévision, ont été bouleversées par des produits récemment apparus sur le marché. Ces produits servent aussi dans des domaines inattendus comme la sécurité et la médecine, avec la thérapie photodynamique [12] par exemple. Il semble bien que, comme dans de nombreux autres domaines, on soit arrivé au point où la chimie des matières colorantes est capable de fabriquer des produits sur mesure pour répondre aux besoins variés de notre société.

## Références

- [1] Osorio D., Vorobyev M., *Proc. R. Soc. Lond. B*, **1996**, 263, p. 593.
- [2] Nassau K., *Color Research and application*, **1987**, 12, 1, p. 4
- [3] Colinart S., Delange E., Pagès S., *Techne*, **1996**, 4, p. 29.
- [4] Herbst W., Hunger K., *Industrial Organic Pigments*, 2<sup>e</sup> édition, VCH Weinheim, **1997**.
- [5] Burbaum G. (ed.), *Industrial Inorganic Pigments*, 2<sup>e</sup> édition, VCH Weinheim, **1998**.
- [6] Cardon D., Du Chatenet G., *Guide des teintures naturelles*, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel, **1990**.
- [7] Gage J., *Colour and culture*, Thames & Hudson, London, **1993**.
- [8] José-Yacamán M., Rendon L., Arenas J., Serra Puche M. C., *Science*, **1996**, 273, p. 223.
- [9] Padden A.N., Dillon V.M., John P., Edmonds J., Collins M.D., Alvarez N., *Nature*, **1998**, 396, p. 225.
- [10] Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, p. 2411.
- [11] Laboulaye C.P.L., *Dictionnaire des arts et manufactures et de l'agriculture : description des procédés de l'industrie française et étrangère*, Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 7<sup>e</sup> édition, **1886**.
- [12] Gregory P., *Colorants for high technology, Colour Chemistry*, Peters A. T. & Freeman H.S. Eds, Elsevier, London, **1991**, p. 193.

# Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels

Philippe Cœuré\* conseiller scientifique, Quoc Khoi Tran\*\* ingénieur de recherche

**Summary :** *Radiochemical processes for the safeguard of cultural heritage*

*A great number of chemical processes are used for the safeguard and the conservation of cultural heritage : paintings, sculptures, papers and archaeological artefacts made in different materials : wood, leather, etc. Among them, radiochemical processes allowed to make use of new methods for sterilization or consolidation of porous materials, which exhibit properties of quickness, efficiency on the overall treated volume, and flexibility for the choice of radiation curing monomers or resins.*

**Mots clés :** *Procédés radiochimiques, sauvegarde, conservation, biens culturels, matériaux poreux, résines, monomères.*

**Key-words :** *Radiochemical process, safeguarding, conservation, cultural heritage, porous materials, resins, monomers.*

L'idée d'utiliser des techniques radiochimiques pour la sauvegarde des biens culturels date de 1969, année au cours de laquelle un ingénieur du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Louis de Nadaillac, eut l'idée de stériliser et consolider des statues en bois par irradiation aux rayons gamma [1].

On développe dans cet article les idées qui ont conduit à mettre au point les méthodes de désinfection ou de consolidation des objets en matériaux secs, ou en matériaux humides dont l'état impose des traitements nécessaires à leur sauvegarde. C'est le rayonnement gamma, largement utilisé dans le domaine industriel, et dont les propriétés sont parfaitement connues, qui a été choisi pour résoudre les problèmes posés dans le domaine culturel. Issu de la désintégration du cobalt 60, ce rayonnement ionisant est très pénétrant, traverse des objets poreux de plusieurs décimètres d'épaisseur mais, en revanche, n'est pas assez énergétique pour activer la matière. Les objets traités ne sont donc pas radioactifs.

Ces techniques de conservation sont parfaitement maîtrisées et répondent aux exigences exprimées par les archéologues, les ethnologues et les conservateurs du patrimoine.

## L'irradiation gamma

Le rayonnement gamma, de nature électromagnétique, est analogue aux rayons X, mais est émis avec une énergie plus élevée. Le rayonnement le plus généralement utilisé dans le domaine culturel est issu du cobalt 60. L'énergie délivrée est représentée par 2 photons d'énergie 1,17 MeV et 1,33 MeV, avec des probabilités sensiblement égales. L'épaisseur de

matière atténuant d'un facteur 2 l'intensité du faisceau est de l'ordre de 11 cm d'eau, 20 cm de bois et 5 cm de béton. L'action destructrice du rayonnement sur la matière vivante est utilisée pour la désinfection et la désinsectisation. Il en résulte qu'une protection biologique entre le personnel et le rayonnement doit être efficace et sûre. Cela signifie pratiquement que les objets à traiter sont transportés dans une installation spécialisée, telle que celle du CEA-Grenoble dont les murs font 1,5 m d'épaisseur (figure 1).

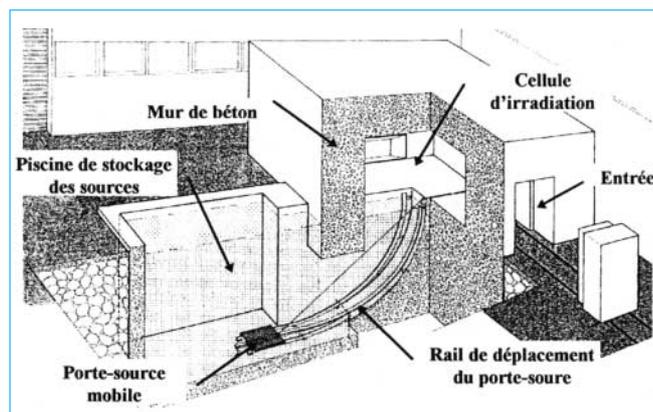
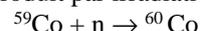


Figure 1 - L'installation d'irradiation.

Le cobalt 60 est produit par irradiation du cobalt 59 :



Le processus de désintégration de l'isotope radioactif a une demi-vie de 5,27 ans, ce qui entraîne la nécessité de renouveler les sources assez souvent. La dose à appliquer, ainsi que le débit de dose doivent être parfaitement contrôlés pour éviter que la matière irradiée ne se dégrade.

## La désinfection

La stérilisation à froid de matériel médical et chirurgical est largement développée dans le monde entier. Le grand

Arc-Nucléart, CEA Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble.  
http://www.arc-nucleart.fr

\* Tél. : 04.76.88.59.06. E-mail : coeure@chartreuse.cea.fr

\*\* Tél. : 04.76.88.39.36. Fax : 04.76.88.50.89.

E-mail : quoc-khoi.tran@cea.fr

pouvoir de pénétration du rayonnement gamma permet de stériliser dans leur emballage étanche définitif les produits, et donc de les conserver ensuite jusqu'à l'emploi, en toute sécurité [2].

La désinfection des œuvres d'art par ce procédé présente l'avantage d'être pratiqué à la pression atmosphérique et n'engendre pas d'effets secondaires dus par exemple aux mises successives sous vide des désinfections par gazage. Il ne laisse pas de résidus qui continueraient à se dégager, comme cela est observé dans le cas du traitement à l'oxyde d'éthylène (cancérogène). Ce gaz est d'ailleurs maintenant interdit dans de nombreux pays, et de plus en plus réglementé en France.

Sachant que la désinfection par rayonnement gamma peut dégrader la matière, notamment la cellulose des objets organiques par modification de liaisons chimiques, et que les effets sont cumulatifs, il faut que toute désinfection soit précédée d'une étude approfondie des mécanismes de dégradation.

En ce qui concerne le bois, nous pouvons renvoyer aux travaux de Bletchly [3], qui ont permis, dès 1962, de déterminer les doses utiles pour éliminer les insectes xylophages. La valeur de 500 Gy est généralement retenue car elle a été confirmée ultérieurement par les travaux menés au CEA. Cette dose est suffisante si on ne cherche pas à atteindre la mort immédiate des insectes, mais seulement leur stérilité pour, à terme, arrêter leur prolifération, sinon la dose de 1,5 kGy serait préférable. Comme ce traitement est uniquement curatif, des mesures doivent être prises pour éviter une nouvelle contamination.

Les doses létales, permettant d'éliminer les champignons, sont en général sensiblement plus élevées que celles utilisées pour tuer les insectes. Une dose de 2 kGy est suffisante pour arrêter la croissance du mycélium de *Merulius Lacrymans* à 20 °C. Pour des concentrations de spores élevées de ces mêmes champignons, il faut monter jusqu'à 7 kGy.

La désinfection, en 1977, de la momie du Pharaon Ramses II par de Tassigny, dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec le Musée de l'Homme et le CRCDG (Centre de Recherche pour la Conservation des Documents Graphiques, Paris), a été riche d'enseignement. De nombreux examens ont été réalisés sur des cheveux, des dents, fragments de bandelettes, irradiés à 18 kGy. L'innocuité de cette irradiation ayant été démontrée, c'est cette dose qui a été utilisée pour désinfecter la momie. Par la suite, de nombreuses momies provenant des musées français ont été décontaminées.

## La radiopolymérisation

ARC-Nucléart a mis au point et utilisé couramment depuis une vingtaine d'années, des techniques efficaces de consolidation par imprégnation avec des résines radiodurcissables, complémentaires des techniques traditionnelles : une résine liquide est injectée en profondeur dans le matériau poreux altéré. Sa polymérisation *in situ* confère à l'ensemble de l'objet une résistance mécanique améliorée. Ces techniques sont appliquées au bois sec ou humide, à la pierre et au plâtre.

## Choix des résines

Les polyesters insaturés utilisés sont des prépolymères de polyester comportant des doubles liaisons issues de l'anhydride maléique ayant réagi avec les diols (éthylène glycols). Ces doubles liaisons participent aux réactions de polymérisation.

Ces macromolécules se présentent à la température ambiante sous un état très visqueux ou solide qui les rend impropres à toute utilisation : on les dissout dans un diluant réactif, le styrène, qui permet d'ajuster la viscosité de la résine pour assurer une bonne imprégnation du matériau.

## Mécanisme de radiopolymérisation

La polymérisation est activée par le rayonnement gamma. Celui-ci crée des radicaux libres sur les doubles liaisons du polyester insaturé et sur celles du styrène. Le pontage réalisé entre les chaînes de polyester insaturé par les molécules du styrène monomère conduit à un réseau tridimensionnel. La formation de ce réseau par réticulation, provoque un durcissement progressif qui aboutit, de façon irréversible, à l'état solide.

La réaction est exothermique : elle provoque un dégagement de chaleur proportionnel à la quantité de résine et au débit de dose de rayonnement. On contrôle la cinétique (la vitesse) de la réaction en modifiant le débit de dose (l'intensité du rayonnement) auquel est soumis l'objet.

## Exemples de réalisations

### Consolidation de la pierre

Ramière et de Tassigny ont rendu compte [4] du traitement d'une vingtaine de sculptures avec des résines de styrène-polyester et des résines de polyuréthane-acrylate polymérisées avec les rayons gamma. Cependant, l'apparition de fissures est un problème qui n'a pas été résolu de façon satisfaisante. De nombreux paramètres interviennent :

- la nature du produit d'imprégnation,
- les caractéristiques physiques (porosité),
- la mécanique des pierres,
- le milieu dans lequel se déroule la polymérisation.

Une polymérisation après immersion de la pierre dans l'eau s'est avérée favorable.

### Consolidation des bois secs

Pour ses premiers essais en 1969, le CEA a utilisé le méthacrylate de méthyle (MAM) pour imprégner diverses pièces de bois sec sans revêtement, réalisant notamment la consolidation d'un parquet de J.F Hache, installé dans l'hôtel de ville de Grenoble (aujourd'hui Musée Stendhal). Il s'agissait de 750 panneaux représentant 2 tonnes de bois avant traitement. Celui-ci fut réussi et 30 ans après, le parquet reste très résistant. Cependant, la tension de vapeur trop élevée, et la viscosité trop faible du MAM conduisaient à une consolidation insuffisante des parties très altérées. C'est pourquoi une résine styrène-polyester de viscosité supé-

rieure, et dont le taux de retrait est plus faible, a été substituée au MAM et est désormais utilisée.

Nous pouvons à ARC-Nucléart, imprégner les objets dans 4 cuves de 70, 200, 1 700 et 4 000 litres.

Après imprégnation, les objets sont nettoyés et emballés dans un tissu qui absorbera la résine en excès à la surface de l'objet.

Une application inattendue nous a permis de valoriser le procédé Nucléart de conservation du bois. Ayant remarqué que ce procédé produisait une amélioration significative des propriétés mécaniques du bois, un industriel nous a demandé de l'adapter à la production de parquets « grands passages » en surface et résistant à l'abrasion. Les caractéristiques obtenues (dureté Brinell de l'ordre de 10 pour le hêtre, le frêne et le charme) ont conduit à la fabrication industrielle du parquet.

### Consolidation des bois gorgés d'eau

Le procédé consiste, dans une première phase, à remplacer l'eau par un solvant, par immersion des bois gorgés d'eau dans le solvant : quatre à cinq bains sont nécessaires pour obtenir un échange supérieur à 99 %. Le solvant utilisé à ARC-Nucléart est l'acétone. Dans la phase suivante, le solvant est remplacé de la même façon par un mélange styrène-polyester, non soluble dans l'eau.

Dès 1979, de Tassigny et Ginier-Gillet ont indiqué les avantages de ce procédé : renforcement important de la structure jusqu'au cœur, variations dimensionnelles réduites. L'inconvénient majeur est le poids élevé de matière absorbée. La durée d'imprégnation est comprise entre quelques semaines et un an selon les dimensions de l'objet. Le temps d'irradiation est de 48 h pour une dose de 20 kGy, et une source de 60 000 curies.

De très nombreuses pièces ont été consolidées avec succès au laboratoire. Une des plus remarquables est un arçon de selle provenant du site de Charavines-Colletière (chevaliers-paysans de l'an mille). L'arçon découvert en 1996, est décoré par une scène sculptée représentant deux animaux hybrides mi-chevaux, mi-lions, s'affrontant de part et d'autre d'une croix centrée (figure 2).

Ainsi densifié et consolidé, le bois présente de très bonnes propriétés mécaniques et est beaucoup moins sensible à l'hygrométrie ambiante qu'un bois lyophilisé [5]. Il peut donc être manipulé sans crainte et être présenté dans plusieurs expositions sans être dégradé.

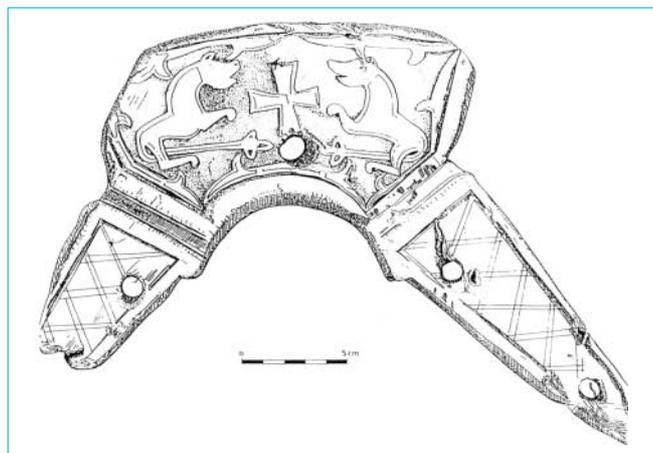


Figure 2 - Arçon de selle de Charavines-Colletière.

## Conclusion

L'irradiation par des rayons gamma appliquée à la conservation des biens culturels est parfaitement maîtrisée. La consolidation des bois par le procédé Nucléart est très efficace, particulièrement bien adaptée aux objets très dégradés, et appréciée par les conservateurs de musées et les archéologues. Les objets traités peuvent en effet être transportés sans dommages pour des expositions itinérantes ou, à l'inverse, être stockés dans des réserves sans la nécessité de conditions draconiennes de température et humidité.

La radiochimie permet ainsi de rendre de nombreux services à la communauté nationale dans le domaine culturel.

## Références

- [1] Eymery R., De Nadaillace L., *Utilisation du rayonnement gamma pour la conservation des objets en bois*, Rapport CEA SAR/G 72.22, 1972.
- [2] Ramière R., *Les principes généraux de la désinfection par irradiation gamma, Application à la désinsectisation des objets en bois*, Actes des journées d'études de la SFIC, Poitiers, 17 et 18 novembre 1988, p 71.
- [3] Bletchly J.A., *Appl. Bio.*, 1962, 50, p. 661.
- [4] Ramière R., de Tassigny C., *The Conservation of stone*, Centro Conservazione Sculture all'aperto, Bologne, 1976, p 511.
- [5] Tran Q.K. *et al.*, Preservation of waterlogged wood, impregnation with radiation-curing monomers and resins, *Archaeological wood, properties, chemistry and preservation*, Edited by R. Rowell and J. Barbour, *Advances in chemistry*, 1990, series n° 225, American Chemical Society, Washington DC.

TOUT VA BIEN!!!  
JE VIENS DE RÉALISER  
QUE JE DOIS MON BIEN-ÊTRE,  
MON CONFORT ET MA SANTÉ  
À LA CHIMIE!!!



□ Rose ou noir ?, par P. Laszlo

# Rose ou noir ?

**Pierre Laszlo\*** professeur émérite

## Summary : *A rosy or a dark picture ?*

*An assessment is proposed for the advancement of chemical science during the elapsed half-century, 1950-2000. Admittedly personal and subjective, it draws upon experience within the mainstream of organic chemistry, both in Europe and in the United States. This period saw the triumph of molecular orbital theory as a unifying picture. The main advances are ascribable in general - with the exception of the specialized sub-discipline of synthetic organic chemistry training operators for pharmaceutical industrial laboratories - to individuals and to small groups : « small is beautiful ». Otherwise, considerable resources were squandered on work that was imitative and derivative, and on areas that were as fashionable as they were short-lived.*

**Mots clés :** *Histoire contemporaine, innovation, techniques de la chimie, mutations, évaluations.*

**Key-words :** *Contemporary history, innovation, techniques of chemistry, mutations, evaluation.*

Le dernier demi-siècle arbora, pour la chimie, les couleurs de la science : on y compte plus de chercheurs que leur nombre cumulé sur toutes les périodes passées ; on y répertorie de multiples applications, prises comme locomotives des économies de pays qui sont déjà les plus riches, et on y constate la fascination du public pour des domaines comme l'astronomie ou la paléontologie. Néanmoins, si l'avancement du savoir est venu remplir des cases de la science chimique restées longtemps désespérément vides (structure des protéines, synthèse organique énantiosélective, ou reconnaissance moléculaire, pour ne citer que ces trois cas), la véritable création fut souvent reléguée dans les coulisses de la recherche d'imitation, et contrainte de jouer les utilités.

Le *tableau* synoptique (voir les trois pages de droite suivantes) a pour seul objectif de poser quelques repères. L'exhaustivité était, plus qu'impossible, impensable. L'équilibre entre les diverses branches de la science - et de la science chimique - aurait pu être atteint... par un travail de commission, mal conduit et ménageant diplomatiquement la chèvre et le chou (ou s'accordant pour faire disparaître, faute de place, chèvre et chou !).

Le bilan présenté a le mérite et les défauts de la subjectivité de son auteur, chimiste organicien de formation et de pratique, et de la sélectivité d'une mémoire, dont on sait combien elle peut être infidèle. Je présente par avance mes excuses aux innombrables collègues dont les noms ne sont pas cités ici, en dépit de contributions pionnières : qu'ils n'y voient aucune mauvaise intention, une indication simplement des conditions aux limites, assez contraignantes, de cet exercice.

Le *tableau* synoptique est proposé à la réflexion des collègues, j'ai voulu éviter de le commenter pas à pas au risque d'une trop grande directivité. A sa vue, le lecteur pourra se poser toutes sortes de questions. Par exemple, les physiciens auteurs des grandes percées des années 30 les considéreraient, une trentaine d'années plus tard, d'un regard philosophique : nous n'avons pas (encore ?) l'équivalent pour la chimie.

Afin de contextualiser les avancées en chimie, ce *tableau* chronologique est parsemé de quelques indications sur le cheminement d'autres sciences (astronomie, physique...) et sur des développements techniques (informatique, en particulier).

Jouant à l'observateur de Sirius, et voulant maintenir ce bilan à la hauteur de statures dignes de Lavoisier, Pasteur ou Woodward, on doit constater d'abord la densité du vide ambiant (tou-

jours la recherche d'imitation)... En revanche, certaines découvertes furent si belles, tellement singulières, qu'elles firent basculer le cours du fleuve Science dans d'autres lits, et qu'elles stimulent durablement l'imagination. L'idée centrale de ce texte pourrait être que la chimie, science ou industrie, s'est complètement rénovée, refaite à neuf durant le demi-siècle écoulé, à l'exception bien entendu de sa terminologie et de sa dualité fondamentale, analyse et synthèse.

## Des concepts aux applications

### Biologie moléculaire

Le demi-siècle finissant fut celui du triomphe de cette nouvelle sous-discipline. Très rapidement, elle prit son essor, pour devenir une science à part entière. A présent, comme nous le verrons, c'est la chimie qui s'efforce de la rejoindre ! Elle fit son entrée, spectaculaire, à la fin des années 1940 avec l'annonce par Linus Pauling de la découverte des motifs structuraux des protéines que sont les hélices  $\alpha$  et les feuillettes  $\beta$ . Puis, ce fut la proclamation en fanfare par James Watson et Francis Crick de leur géniale trouvaille de la double hélice de l'ADN, en 1953.

Ces deux classes de molécules, pro-

\* Cloud's Rest, Prades, 12320 Sénergues.  
E-mail : clouds.rest@wanadoo.fr

téines d'une part, acides nucléiques d'autre part, continuèrent d'être explorées, ensemble ou séparément, avec de mémorables succès : déterminations de la structure de nombreuses protéines, d'abord par des pionniers comme Frederick Sanger (insuline) ou les élèves de Desmond Bernal (Max Perutz, hémoglobine ; Dorothy Crowfoot Hodgkin, vitamine B12) et de Linus Pauling (William Lipscomb, ribonucléase) ; synthèse automatisée de l'insuline sur support solide par R. Bruce Merrifield (la chimie combinatoire, en grande vogue aujourd'hui, en est issue) ; notion d'évolution moléculaire, introduite par Pauling et Emile Zuckerkandl, aboutissant, entre autres, à la notion simpliste d'une « Ève africaine » qui aurait vécu il y a environ 130 000 ans et dont nous serions tous issus ; mise en place du génie génétique, entré à présent dans la vie courante, même s'il n'a pas encore tout à fait le statut du plombier ou de l'électricien, mais soulevant de gros problèmes éthiques : recherches de paternité, criminologie ; organismes génétiquement modifiés, et j'en passe.

La chimie ne resta pas indifférente à cette irruption à ses côtés de la biologie moléculaire. Cela modifia son horizon. Cette nouvelle orientation des objectifs de la chimie fut assez lente à s'imposer. Le fait seulement de quelques visionnaires dans les années 50 et 60, elle est devenue la nouvelle orthodoxie dans les années 80 et 90, marquée symboliquement par le changement d'intitulé du département de chimie d'Harvard, désormais département de chimie et de chimie biologique. Les thématiques de la reconnaissance moléculaire, des auto-assemblages et d'une chimie supramoléculaire, faisant le lien entre la biologie moléculaire et les nanotechnologies de l'électronique, sont poursuivies par des équipes comme celles de Jean-Marie Lehn, de Julius Rebek et de Fraser Stoddart, pour ne citer que ces trois noms.

Autre fille de la chimie, la chimie prébiotique, au statut épistémologique plus incertain, connut elle aussi un départ tonitruant avec la splendide expérience de Stanley Miller au début des années 50. Mais ses pratiquants, formant des chapelles rivalisant en dogmatisme et en fulminations à l'encontre

des théories rivales, n'ont pas dépassé le stade de l'écriture de scénarios à support expérimental. Citons sans pour autant le reprendre à notre compte, à l'égard de cette activité relevant autant de la science-fiction que de la science, le point de vue d'un François Jacob [1, 2] :

« *Nous n'aurons pas de réponse scientifique précise à la question de l'origine de la vie. Nous aurons probablement une série d'éléments de réponse, mais pas d'argument précis sur la façon dont tout cela a commencé parce que cela ne sera jamais accessible à l'expérimentation* ».

## Pharmacologie

Un simple coup d'œil au *tableau* synoptique présenté est instructif : on ne peut s'empêcher d'être fortement impressionné par la vague des grandes synthèses organiques. Elle a une triple explication : commencée par l'un des plus grands chimistes du siècle sinon le plus grand (Woodward), elle permit l'éclosion de styles de recherche personnels (c'est son côté « art pour l'art »), et elle fournit une formation aux futurs chercheurs des laboratoires de l'industrie pharmaceutique. Les « usines à thèses de doctorat » que sont souvent les laboratoires de synthèse organique y trouvaient leur débouché naturel.

La période étudiée fut et reste celle du triomphe de la chimiothérapie : dorénavant, des armes efficaces permettent de s'attaquer avec succès aux maladies et de les juguler. Des familles de médicaments (antibiotiques, antiviraux, antiarthritiques, antihypertenseurs, anti-inflammatoires, antihistaminiques, diurétiques, hypoglycémisants oraux, hormones et antihormones...) existent à présent, pour les différents maux. Néanmoins, il y eut aussi des échecs : l'interféron n'a pas répondu à tout l'espoir qu'on plaçait en lui ; les prostaglandines, certes d'une grande puissance, sont trop peu sélectives.

Du fait sans doute du tri systématique par les National Institutes of Health (NIH) et le National Cancer Institute des molécules qu'on leur soumet, des substances naturelles, issues ou non de pharmacopées traditionnelles, accédèrent au statut de médicaments. L'homme acquit ainsi, notam-

ment, d'efficaces antitumoraux aux origines variées : levures, éponges ou madrépores, plantes... Deux belles transpositions nature-culture de ce type aboutirent, d'une part aux vincristine et vinblastine, ainsi qu'à la Navelbine (Pierre Potier et coll.) à partir d'une pervenche malgache, et, d'autre part, au taxol et au taxotère à partir d'ifs.

La mise en évidence de relations structure-activité se heurta à l'absence d'un fil d'Ariane, simple et unique. Les laboratoires industriels se donnèrent toutes sortes de pistes, qu'ils poursuivirent les uns après les autres avec enthousiasme, détermination et avec de gros moyens matériels : coefficients de partage de Hantsch ; détermination de la densité électronique par des calculs de chimie quantique ; modélisation moléculaire, pour étudier la complémentarité des formes des molécules lorsque les récepteurs protéiques sont isolés ; chimie combinatoire, à présent. Aucune de ces pistes n'a conduit, jusqu'ici, à la compréhension requise de l'activité pharmacologique.

Par contre, la neurochimie cérébrale et son versant appliqué (le médicament) connurent de retentissantes réussites. On connaît aujourd'hui par le menu le jeu au niveau des synapses neuronales d'une douzaine, si ce n'est davantage, de médiateurs chimiques : sérotonine, noradrénaline, épinéphrine, acide alpha amino gamma butyrique (gaba), etc. Divers neuropeptides cérébraux, tels que les enképhalines, furent isolés. Rendant compte, entre autres, de l'activité d'analgésiques comme la morphine, ils permettaient aussi d'expliquer l'efficacité de l'acupuncture. L'avènement d'une neurochimie déjà assez sophistiquée est l'un des grands acquis du demi-siècle écoulé, avec aussi, vraisemblablement, l'espoir que représentent les thérapies géniques.

Les optimistes voient la chimie combinatoire comme gain de rationalité, et pas seulement d'efficacité, par l'industrie pharmaceutique. L'avenir dira la rentabilité de cet investissement, qui se chiffre en milliards d'euros.

## Conceptualisations

Les 50 dernières années virent une mutation de la chimie, peut-être aussi

## Tableau synoptique

- 1950**
- Découverte des neuroleptiques : Henri Laborit, Jean Delay
  - Lancement de la xérographie
  - Synthèse de la morphine : Marshall Gates et Robert B. Woodward
  - Découverte en RMN du déplacement chimique, Dickinson, Hahn, Proctor et Yu
  - Henry Margenau, *The Nature of Physical Reality*
- 1951**
- Molécules interstellaires : H. Ewen et E. Purcell
  - Synthèses du cholestérol et de la cortisone : Robert B. Woodward
  - John D. Roberts baptise « non classique » la cation 2-norbornyle ; la délocalisation électronique inhabituelle avait été conçue par Saul Winstein avant 1949.
  - Rachel Carson, *The Sea Around Us*
- 1952**
- Structure du ferrocène : E.O. Fischer, Geoffrey Wilkinson, Robert B. Woodward
  - Werner Heisenberg, *Philosophical Problems of Modern Physics*
- 1953**
- Double hélice de l'ADN : James D. Watson et Francis D. Crick
  - Expérience de chimie prébiotique : Stanley Miller
  - Polymérisation stéréorégulière : Karl Ziegler, Giulio Natta
  - *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, C. K. Ingold
  - Synthèse de la cantharidine : Gilbert Stork
- 1954**
- Nouvelle réaction de formation de liaisons carbone-carbone : Georg Wittig
  - Réduction par les métaux alcalins : A.J. Birch
  - Interdiction de la pêche dans la baie de Minamata : arrêt d'un empoisonnement chronique par le méthylmercure
  - Synthèse de la strychnine : Robert B. Woodward
  - Alkylation sélective de cétones via l'énamine : Gilbert Stork
- 1955**
- Découverte de l'antiproton : Emilio Segrè et Owen Chamberlain
  - Structure de l'insuline : Frederick Sanger
  - Synthèse du cédrole : Gilbert Stork
  - Mécanisme de la biosynthèse des stéroïdes : Duilio Arigoni, Albert Eschenmoser, Oskar Jeger et Leopold Ruzicka
- 1956**
- Découverte du neutrino : Frederick Reines et Clyde Cowan
- 1957**
- Pilule anticonceptionnelle : Gregory Godwin Pincus ; Carl Djerassi
  - Première élaboration d'une théorie du transfert d'électrons : Rudolph A. Marcus
  - Identification d'un mutateur et d'un suppresseur dans le génome du maïs : Barbara McClintock
  - Désaimantation adiabatique nucléaire
- 1958**
- Modèle pour la nucléosynthèse : E. Burbidge, G. Burbidge, W. Fowler et F. Hoyle
  - Synthèse de la pénicilline : J.C. Sheehan et K.R. Henery-Logan
  - Synthèse de la colchicine : Albert Eschenmoser
  - Structure à basse résolution de la myoglobine : John Kendrew
  - Séquence des acides aminés de l'insuline : Frederick Sanger
  - Premières benzodiazépines tranquillisantes (Librium, Valium) : Leo H. Sternbach
- 1959**
- Frederick Sanger se voit décerner son premier prix Nobel
  - Niels Bohr, *Atomic Physics and Human Knowledge*
- 1960**
- Procédé Polaroid de photographie instantanée : Edwin Land
  - Conception du procédé de synthèse polypeptidique en phase solide : R. Bruce Merrifield
  - Structure aux rayons X de la myoglobine, à une résolution de 2 Å : John Kendrew
  - Rotation d'un échantillon solide de RMN à l'angle magique : E. Raymond Andrew
- 1961**
- Structure par diffraction X de l'hémoglobine à la résolution de 5,5 Å : Max Perutz
  - Synthèse de la chlorophylle : Robert B. Woodward
  - Commercialisation du Teflon par Du Pont de Nemours
  - Rapport du Club de Rome
- 1961**
- Identification de la faute d'orthographe (valine au lieu d'acide glutamique) dans l'écriture de l'hémoglobine de l'anémie falciforme, comme prédit par Pauling : Ingram
  - Hypothèse chimiosmotique : Peter Mitchell
  - Synthèse du longifolène : E.J. Corey
  - Conjecture : les chaînes de polymères peuvent former des nœuds : Edel Wasserman et Harry L. Frisch

importante que celle à laquelle sont associés, au XIX<sup>e</sup> siècle, les noms de Dumas, Laurent, Liebig, Kekulé, Le Bel, van't Hoff, Mendeleïev... Mais cette mutation fut plus quantitative (nombre de nouvelles molécules identifiées ou synthétisées, progrès dans l'analyse d'infimes quantités de matière, etc.) que qualitative. Néanmoins, de nouveaux concepts chassèrent d'anciennes notions, périmées : il suffit de mentionner la disparition de la règle de l'octet, et de celle de l'inertie des gaz rares, à la suite de la préparation, en 1962, par Neil Bartlett et d'autres, des premiers composés des gaz rares. Alors qu'on croyait bien connaître l'élément carbone, la découverte des fullerènes ouvrit un nouveau chapitre. Dans l'enseignement, on peut saluer la mise à la retraite du lasso, et le recours systématique au mécanisme de réaction.

D'un point de vue plus institutionnel, la conquête du tableau périodique dans son ensemble (un programme de recherche à la Lakatos) constitua une impulsion, certes décisive en chimie des organométalliques, mais qui fertilisa aussi la chimie organique par de nouveaux réactifs, catalyseurs ou procédés : oxythallation, complexes de Vaska et de Wilkinson, fonctionnalisation directe des hydrocarbures via différents complexes.

La conception rationnelle de réactions et de catalyseurs, en dépit de la résistance d'un empirisme bien ancré dans les milieux de la synthèse organique et de l'industrie chimique, fit petit à petit son chemin. La contribution d'E.J. Corey, avec son analyse rétrosynthétique assistée par ordinateur, fut à cet égard essentielle.

Le demi-siècle fut inauguré sous le signe de la problématique des mécanismes réactionnels, sous l'égide d'une chimie organique physique mise au premier plan par Christopher Ingold, Saul Winstein, John D. Roberts, Paul D. Bartlett et ses élèves. La vision orbitale, propagée par des théoriciens ne répugnant pas à « *mettre la main dans le cambouis organique* », tels que Michael Dewar et Roald Hoffmann, vint la compléter. Au terme des années 90, cette vision est totalement intégrée à la pensée chimique. Désormais, les orbitales moléculaires semblent avoir déplacé durablement le formalisme de

la résonance dans l'esprit de la plupart des chimistes.

Le paradigme de la « clé dans la serrure », métaphore qu'Emil Fischer avait introduite pour décrire la spécificité de l'interaction d'un substrat avec son enzyme, fit florès. Sous l'impulsion de Jean-Marie Lehn, la congruence de formes complémentaires vint au premier plan des préoccupations - d'autant que, comme nous l'avons mentionné, la chimie opérait un mouvement d'ensemble en direction de la biologie. De façon plus générale, les chimistes s'intéressèrent aux complémentarités de toutes sortes : interactions stériques, contrôles orbitalaire et de charge, acides et bases durs et mous...

Un apport conceptuel majeur fut l'énoncé par Woodward et Hoffmann des règles de symétrie qui portent leurs noms, applicables à toute une classe de réactions, électrocycliques. Ces règles permettaient de rendre compte des réactivités, par voie thermique ou par voie photochimique, de cet important ensemble de réactions concertées. Elles lançaient un pont entre la théorie structurale (problématique du caractère aromatique lié à la délocalisation cyclique des électrons), et celle de la réactivité des molécules organiques.

Enfin, toujours au chapitre de l'investigation rationnelle des phénomènes chimiques, même la catalyse sortit de son traditionnel obscurantisme, et finit par se démarquer d'un art et d'un artisanat quasi magiques. L'étude des complexes organométalliques fit progresser à grands pas la catalyse homogène, tandis que l'étude en temps réel de catalyseurs hétérogènes en action montra les irrégularités à la surface des métaux nobles (et de leurs oxydes), auxquelles s'identifient les sites catalytiques (Gabor Somorjai), ainsi que la réorganisation dynamique et dissipative des atomes voisins de ces sites actifs (Gerhard Ertl).

## Outils

Le laboratoire de chimie aurait-il davantage changé de 1950 à 2000 que de 1600 à 1950 ? Oui, assurément.

Bien qu'ayant à peu près l'âge du siècle, la chromatographie - il est vrai redécouverte par Hans Kuhn et Edgar

Lederer dans les années 30 -, avec d'utiles variantes telle la chromatographie sur papier que A.J.P. Martin et R.L.M. Synge inventèrent (faute de meilleurs moyens !) durant la Seconde Guerre mondiale (1943), a connu une floraison exceptionnelle durant le demi-siècle écoulé. Quelques-unes des techniques chromatographiques, en particulier celles sur plaque, en phase gazeuse et en phase liquide sous haute pression, ont révolutionné la routine quotidienne du laboratoire, lorsqu'il s'agit de déterminer la composition de mélanges et d'isoler leurs constituants. Pour ne citer qu'une seule application connue du grand public, le dopage dans les sports de compétition - autant dire de spectacle - est devenu, à l'instar de la lutte du blindage et de l'obus, terrain d'affrontement entre molécules stimulantes et techniques de détection chromatographique.

Mais l'impact en chimie des méthodes de la résonance magnétique nucléaire (RMN) fut encore plus profond. Il ne s'agit pas de sous-estimer l'importance de spécialistes, tels que Richard R. Ernst, Ray Freeman, Alex Pines ou John S. Waugh, auxquels nous sommes redevables de techniques, transformant un instrument a priori peu sensible en un outil polyvalent et ultra-performant (par exemple, pour obtenir des spectres à haute résolution à l'état solide). Mais la pénétration en profondeur de la RMN fut le fait d'un certain nombre d'interprètes, chimistes de formation qui font figure de pionniers souvent inspirés, parfois géniaux : John D. Roberts, Paul C. Lauterbur, Frank A. L. Anet, Herbert S. Gutowsky, William D. Phillips, Martin Saunders sont quelques-uns de ces « passeurs » de méthodologies auxquels nous devons tant. La chimie organométallique, par exemple, vit son développement « catalysé » par la résonance magnétique multinucléaire. Notons encore la progression quasi linéaire de la fréquence nominale des spectromètres, qui frôle à présent le gigahertz alors que les spectromètres commerciaux plafonnaient à 60 mégahertz à la fin des années 50.

Les calculs quantiques prospèrent durant la même période : restreints à leur début à de toutes petites molécules, ils font à présent partie de la panoplie du chimiste moyen. Les responsables

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erwin Schrödinger, <i>My View of the World</i></li> <li>• Anatole Abragam, <i>Principles of Nuclear Magnetism</i></li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eugene Wigner, <i>Symmetries and Reflections</i></li> </ul>
1962	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composés des gaz rares : Neil Bartlett <i>et al.</i></li> <li>• Procédé Mobil de fabrication d'essence, catalysée par des zéolithes</li> <li>• Découverte par Nikolai Fedyakin de l'« eau polymère »</li> <li>• Synthèse d'annulènes aromatiques : F. Sondheimer</li> <li>• Virus icosaèdres et quasi-équivalence des sous-unités : Aaron Klug</li> <li>• Rachel Carson, <i>Silent Spring</i></li> </ul>	1968	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distinction contrôle orbitaire-contrôle de charges : Gilles Klopman</li> </ul>
1963	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>The Feynman Lectures on Physics</i>, 1963-1965</li> <li>• Première publication relative à la méthode Extended Hückel : Roald Hoffmann</li> <li>• Lancement du Quantum Chemistry Program Exchange, université d'Indiana</li> <li>• Préparation du bullvalène : William von Eggers Doering</li> <li>• Radiation cosmique résiduelle du Big Bang : Arno A. Penzias et Robert W. Wilson</li> </ul>	1969	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse rétrosynthétique et publication d'un premier logiciel : E.J. Corey</li> <li>• Synthèse automatisée de la ribonucléase : R. Bruce Merrifield</li> <li>• Météorite de Murchison, aux acides aminés comparables à ceux produits dans l'expérience de Stanley Miller</li> </ul>
1964	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La connaissance de la densité électronique permet de calculer l'énergie totale d'une molécule, premier pas des calculs quantiques de densité fonctionnelle : Walter Kohn</li> <li>• Invention de la RMN par transformée de Fourier : Weston A. Anderson et Richard R. Ernst</li> <li>• Synthèse de l'oxydo-1,6-cyclodécapentaène : Emanuel Vogel</li> <li>• Synthèse du cubane : Philip E. Eaton</li> <li>• Théorie des quarks : Murray Gell-Mann et George Zweig</li> </ul>	1970	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hypothèse télomérique du vieillissement</li> <li>• Rôle des orbitales frontières dans les réactions : Fukui Kenichi</li> </ul>
1965	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Découverte fortuite de l'aspartame : James Schlatter</li> <li>• Généalogie moléculaire : Linus Pauling et Emile Zuckerkandl</li> <li>• Mise sur orbite du satellite de communication : Early Bird 1</li> <li>• Mariner 4 survole Mars</li> <li>• Règles de symétrie des orbitales : Roald Hoffmann et Robert B. Woodward</li> <li>• Méthode CNDO de calcul quantique : John Pople</li> <li>• Structure aux rayons X du lysosyme : David C. Phillips</li> </ul>	1971	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Idée de la RMN bidimensionnelle : Jean Jeener</li> </ul>
1966	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Théorie des orbitales moléculaires saluée du prix Nobel, allant à Robert S. Mulliken</li> </ul>	1972	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fin de la saga de l'eau polymère</li> <li>• Synthèse de la vitamine B12 : Robert B. Woodward et Albert Eschenmoser</li> </ul>
1967	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La controverse des ions non classiques fait rage : publication d'un article par H.C. Brown dans <i>Chemical and Engineering News</i></li> <li>• Découverte des pulsars : Jocelyn Bell Burnell et Anthony Hewish</li> </ul>	1973	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse de la prostaglandine F<sub>2a</sub> : Robert B. Woodward</li> </ul>
		1974	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Destruction de l'ozone stratosphérique par les chlorofluorocarbures : F. Sherwood Rowland et Mario Molina</li> </ul>
		1975	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthode MINDO de calcul quantique : Michael J.S. Dewar</li> <li>• Description du Cambridge Crystallographic Data Centre : Olga Kennard</li> <li>• Découverte de Lucy, vallée du Rift : Donald Johanson, Yves Coppens et Maurice Taïeb</li> <li>• Fondation de la firme Microsoft</li> <li>• Notion d'objet fractal : Benoît Mandebrot</li> <li>• Test de la relativité générale par un pulsar binaire : Russell A. Hulse et Joseph H. Taylor, Jr.</li> </ul>
		1976	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alkylation énantiosélective de cétones via l'énamine : Al.I. Myers</li> <li>• 2 kg de 2,3,7,8-tétrachlorodibenzoparadioxine sont accidentellement dispersés par une usine de Firmenich à Seveso</li> </ul>
		1977	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductivité de films de polyacétylène dopés : A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa</li> <li>• Première étude en dynamique moléculaire d'une protéine : Martin Karplus</li> <li>• Synthèse biomimétique de stéroïdes : W.S. Johnson</li> </ul>
		1978	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse de l'acide giberellique : E.J. Corey</li> </ul>
		1979	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse du multifidène : L. Jaenicke et W. Boland</li> </ul>
		1980	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le revenu global des semi-conducteurs atteint 10 milliards de dollars</li> <li>• Expression d'un gène bactérien dans des cellules de mammifères : Paul Berg</li> <li>• Époxydation énantiosélective : K. Barry Sharpless</li> <li>• L'endothélium des capillaires sanguins sécrète de</li> </ul>

de cette diffusion extrêmement large furent, d'une part, les audacieux tenants des méthodes semi-empiriques tels que John Pople (CNDO), Michael J.S. Dewar (MINDO) et Roald Hoffmann (Extended Hückel) et, d'autre part, les auteurs des remarquables ouvrages de vulgarisation que furent John D. Roberts (encore lui) et Andrew Streitwieser, ainsi que Lionel Salem et William S. Jorgensen avec leur iconothèque d'orbitales moléculaires.

L'histoire des sciences devrait s'intéresser davantage à l'histoire des mentalités. Un cas d'espèce est justement celui de la chimie quantique. Jusqu'à la fin des années 70, la communauté des organiciens de synthèse n'avait qu'aversion pour la chimie théorique, et se complaisait dans son ignorance. Vers la fin des années 80, avec la mise à sa disposition de logiciels sur micro-ordinateurs, et sous l'influence de personnalités telles que Robert B. Woodward, excellent théoricien dans le privé, cette communauté se convertit en masse.

Toujours sous l'influence de l'informatique, la société des chimistes connut une autre mutation, lorsque le pouvoir glissa des centres de calcul vers les ordinateurs individuels. Les chimistes devinrent des transhumants, entre leurs manipulations sous la hotte et leurs modélisations sur l'écran d'une console. Ces divers outils électroniques, chromatographie, RMN, logiciels de calculs quantiques ou de simple visualisation de modèles moléculaires, contribuèrent à développer - plus encore qu'auparavant ? Bonne question ! - un esprit de fonctionnaire chez certains chercheurs : « *j'arrive à mon travail, j'injecte dans le chromatographe et j'attends que la machine me donne les résultats* ».

Ainsi, le laboratoire de chimie vit son architecture et sa décoration intérieure modifiées, par la diminution d'échelle de la verrerie, la généralisation des réactions et transvasements sous vide ou en atmosphère confinée, la migration de la paillasse vers la hotte, et l'invasion par l'instrumentation électronique.

Il est dommage de ne pouvoir développer davantage ici cet aspect, fondamental, des techniques d'une science. Nous regrettons de ne pouvoir rendre justice ici à d'autres méthodologies comme la spectrométrie de masse. On ne peut néanmoins passer sous silence

l'electrospray : l'injection se double de l'application d'une différence de potentiel ; elle va donc de pair avec l'ionisation. Celle-ci aboutit à des protonations multiples de sites basiques. Cela rend possible l'étude de molécules de masse atteignant plusieurs centaines de milliers de daltons, les protéines en particulier.

Mentionnons aussi le laser dont, en dépit de grandes réussites en dynamique chimique (Ahmed Zewail visualisant une réaction chimique en temps réel !), l'impact n'a peut-être pas répondu à l'attente des physico-chimistes ; ainsi que les tests biologiques - immuno-chimiques tout particulièrement - dont l'industrie pharmaceutique fut un gros consommateur, en même temps qu'un client averti.

## Chimie et société

### Chimie industrielle

L'industrie chimique n'a pas changé foncièrement durant le demi-siècle écoulé, bien qu'elle ait connu de nombreuses innovations :

- métallocènes venus remplacer les catalyseurs de type Ziegler-Natta dans la polymérisation stéréorégulière des oléfines ;
- hydrocarbonylation remplaçant le procédé Wacker pour l'accès à divers dérivés carbonylés ;
- introduction du procédé Mobil de fabrication d'essence à partir de méthanol au moyen des zéolites HZSM-5 produisant le tiers des besoins en carburant de la Nouvelle-Zélande ;
- fabrication industrielle de la L-dopa, à l'intention des parkinsoniens, par le procédé Monsanto, fondé sur le catalyseur chiral au rhodium de Geoffrey Wilkinson.

Plus généralement, chacun des grands acteurs s'est doté de portefeuilles bien garnis de nouveaux procédés, ou d'améliorations des procédés existants. Leur mise en œuvre (développement, puis usine-pilote et, enfin, production) fut souvent subordonnée à des diktats des financiers. Cette industrie a dû, a su aussi, consentir de gros investissements pour réduire ses nuisances, elle est devenue à cet égard l'un des

fleurons du monde post-industriel. C'est l'une des raisons à son adoption enthousiaste des biotechnologies, intégrées désormais à son savoir-faire : il est encore trop tôt pour mesurer tout leur impact.

Une autre percée, moins spectaculaire car plus diffuse, fut l'augmentation graduelle du pourcentage des matières plastiques recyclées : pour des produits comme les PVC, polyamides et polyesters, ces taux de réutilisation sont d'ores et déjà impressionnants. L'industrie chimique a ainsi pris sous nos yeux un visage assez différent de son aspect traditionnel de pollueur, qui n'est plus à présent qu'une caricature archaïque.

En outre, pour dire un mot de sa place géopolitique, elle est en passe de se délocaliser ou de se relocaliser. Ses implantations traditionnelles, européenne et nord-américaine, se complètent à présent d'unités de production dans la région circumpacifique, surtout. Une firme comme BASF a investi massivement en Asie du Sud-Est.

L'autre mutation de l'industrie chimique, imposée par la cupidité des marchés des capitaux, fut son divorce récent d'avec la pharmacie : mise en orbite de firmes comme Zeneca, Novartis, ou encore la toute récente fusion Hoechst-Rhône-Poulenc. De manière concomitante, les sociétés actives en chimie des commodités ont donc été amenées à se restructurer, contractant des partenariats ou des mariages, sous la pression à la fois de la cyclicité de cette industrie et d'une forte surcapacité de production.

## Environnement

La publication des deux livres de Rachel Carson, pionnière à l'audace tranquille et à l'érudition irréfutable, put convaincre le grand public des réalités de la pollution généralisée des océans ; puis des méfaits du DDT et des autres pesticides, dévastateurs de la faune et de la flore, par l'effet de levier des chaînes alimentaires. Le point de départ de l'écologisme moderne fut sa mise en cause radicale de quelques-unes des productions de l'industrie chimique des États-Unis, et de leurs applications par le complexe agro-alimentaire du même pays.

	l'oxyde nitrique : Robert Furchgott et Salvador Moncada	<b>1992</b>	• « Molécule de l'année » selon <i>Science</i> , l'oxyde nitrique est une plaque tournante pour divers processus physiologiques, dont vasodilatation, cytotoxicité et neurochimie
<b>1981</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Découverte du trou d'ozone antarctique : James Farman</li> <li>• Lancement de l'ordinateur personnel IBM PC</li> </ul>	<b>1993</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Démonstration du dernier théorème de Fermat : Andrew J. Wiles</li> <li>• Mécanisme de la formation d'ATP par l'ATP synthase : Paul D. Boyer</li> <li>• Travaux sur rapamycine et FK506 : Stuart L. Schreiber</li> <li>• Synthèse totale de la rapamycine : Samuel J. Danishefsky</li> </ul>
<b>1982</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cristallisation du centre photosynthétique de <i>Rhodospseudomonas viridis</i> : Hartmut Michel</li> <li>• Catalyse par l'ARN : Thomas Cech</li> <li>• Synthèse de la rifamycine S : Masamune Satoru</li> </ul>	<b>1994</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La comète Shoemaker-Levy 9 s'écrase sur Jupiter</li> <li>• Structure de l'ATP synthase : John E. Walker</li> <li>• Premières synthèses totales du taxol : Robert A. Holton, Kyriacos C. Nicolaou</li> <li>• Synthèses des acides saragossiques, de la rapamycine</li> <li>• Études de la calichéamycine, K.C. Nicolaou</li> </ul>
<b>1983</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autocatalyse par l'ARN de sa formation : Sidney Altman</li> </ul>	<b>1995</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Découverte de la comète Hale-Bopp</li> <li>• Détection du quark top</li> <li>• Nanotiges de carbures : Charles M. Lieber</li> <li>• Synthèse de peptides protégeant de l'hépatite B : John Heckels et Myron Christodoulides</li> <li>• Le revenu global des semi-conducteurs dépasse 100 milliards de dollars</li> </ul>
<b>1984</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catastrophe de Bhopal</li> <li>• Découverte des quasi-cristaux : D. Shechtman, I. Blech, J. Cahn et Denis Gratias</li> <li>• Lancement du Macintosh de la firme Apple</li> </ul>	<b>1996</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissociation d'une molécule individuelle</li> </ul>
<b>1985</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Céramiques supraconductrices : Georg Bednorz et Alex Müller</li> <li>• Fullerènes : R. Curl, Harold Kroto et Richard Smalley</li> <li>• Détermination de la structure d'un centre photosynthétique : Robert Huber et Johann Deisenhofer</li> <li>• Annonce du trou d'ozone antarctique : James Farman</li> </ul>	<b>1997</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Élucidation du mécanisme de la biosynthèse de l'ATP et découverte de la sodium-potassium ATPase : prix Nobel conjoint à Paul D. Boyer, John E. Walker et Jens C. Skou</li> <li>• Mort du professeur Karen E. Wetterhahn, Dartmouth College, après que quelques gouttes de diméthylmercure aient taché ses gants de latex.</li> </ul>
<b>1986</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anticorps catalytiques : Richard Lerner et Peter Schultz</li> <li>• Accident de Tchernobyl, Ukraine</li> <li>• Diverses sondes explorent la comète de Halley</li> </ul>	<b>1998</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de nanotubes de carbone à la nanolithographie : H. Dai <i>et al.</i></li> <li>• Le neutrino aurait une masse</li> </ul>
<b>1987</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Protocole de Montréal sur l'arrêt graduel de la production des CFC, et leur remplacement progressif</li> </ul>	<b>1999</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de l'élément 114, à Dubna, Russie ?</li> <li>• Éclipse totale du soleil, de Cherbourg à Strasbourg, 11 août</li> <li>• Émission des fullerènes par l'étoile IRAS 16594-4656 et d'autres étoiles de la même classe : P. Garcia-Lorio, Sun Kwok</li> </ul>
<b>1988</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jacques Benveniste, « mémoire » de l'eau</li> <li>• Origine infectieuse de l'ulcère d'estomac : Barry Marshall</li> <li>• Lancement d'une gastronomie moléculaire : Hervé This</li> </ul>		
<b>1989</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse de la palytoxine : Kishi Yoshito</li> <li>• Annonce de la « fusion froide » par Martin Fleischmann et Stanley Pons</li> <li>• Synthèse convergente de dendrimères : Jean M. Fréchet</li> </ul>		
<b>1990</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enzymes artificielles : Ronald Breslow, Jean-Marie Lehn</li> <li>• Synthèse biomimétique de la protodaphnyphyl-line : Clayton H. Heathcock</li> </ul>		
<b>1991</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le prix Nobel de chimie récompense Richard R. Ernst pour l'ensemble de ses contributions à la RMN</li> <li>• Découverte des nanotubes de carbone</li> <li>• Synthèse du taxol : K.C. Nicolaou et Robert Holton</li> </ul>		

Le demi-siècle écoulé connut la montée de l'écologie politique, militantisme visant à préserver le patrimoine naturel pour les générations futures. Ce mouvement, concrétisé en France par l'existence d'un ministère de l'Environnement, s'est implanté durablement dans les pays industrialisés. Les réunions internationales, comme celles de Rio de Janeiro ou de Kyoto, ont vu l'affrontement des deux hémisphères, les pays du Sud refusant d'avoir à payer leur développement économique par des investissements dans la protection de l'environnement ; pourtant, leur poids dans celle-ci, et donc leur collaboration sont essentielles.

Dans l'ensemble, on a cependant l'impression d'un léger progrès. Les additifs au plomb ont été supprimés des carburants. Les insecticides chlorés, dont les traces perdureront dans l'océan plusieurs décennies durant, sont bannis. De même, l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC) est proscrite ; mais ils nous ont légué une pollution durable de la haute atmosphère, se chiffrant pour certains en décennies, voire en siècles. Les métaux lourds sont mieux contrôlés, tout au long de la chaîne technico-économique ; et certaines applications, telles que les soudures au plomb des boîtes de conserves, ne sont plus qu'un lointain souvenir. Les convertisseurs catalytiques diminuent un peu la nocivité des gaz d'échappement.

Les nuisances provenant de l'industrie chimique ont été réduites de manière drastique. D'une industrie à risques, elle est devenue, après des accidents comme ceux de Seveso et de Bâle, l'une des plus sûres. Elle essuya des accidents mémorables, spectaculaires et parfois même catastrophiques (Bhopal) et fut à l'origine de pollutions spectaculaires ou dramatiques (Minimata, Rhin, Seveso...) aux répercussions médiatiques mondiales. Furent-ils la cause majeure ou seulement le déclic de la chimiophobie de l'opinion publique ? En conséquence, l'industrie chimique a lourdement investi dans des procédés moins polluants, dans la réutilisation des produits secondaires issus de procédés non complètement sélectifs. Elle met, à présent, un point d'honneur à limiter ses rejets à un air et à une eau moins contaminés à la sortie qu'à l'entrée, tandis que les

rejets solides sont limités au strict minimal.

En fait, les pollutions par les produits chimiques adviennent à présent surtout en aval des usines productrices de commodités : accidents lors des transports de produits, dans une très large mesure ; ainsi que dans les industries utilisatrices de matières premières chimiques, dont les opérateurs n'ont pas été suffisamment alertés ou formés quant à la dangerosité des matières manipulées. C'est, dans un pays comme la France, ce qui ressort de la lecture des rapports annuels sur l'environnement des DRIRE régionales. La controverse des lessives aux phosphates qui fit rage il y a une dizaine d'années entre des firmes comme Rhône-Poulenc et Henkel, illustre cette notion de nuisances chimiques, déconnectées dans une certaine mesure d'avec la chimie lourde.

Pour clore ce chapitre, un mot de l'effet de serre et du réchauffement global : bien que prévus par Svante Arrhénius, il y a plus d'un siècle déjà pour l'anhydride carbonique, ils ne sont pris au sérieux par les responsables gouvernementaux que depuis peu. Au seuil du prochain millénaire, la réduction des émissions de gaz à effet de serre est l'un des grands enjeux.

## Chimie et société

Le demi-siècle écoulé vit la constitution d'une « chimiosphère », à la fois niche écologique, coque protectrice et ensemble de pratiques devenues des routines pour l'humanité. Nous sommes revêtus, imprégnés, protégés par des dizaines de formulations chimiques de la tête aux pieds. Chacune de ces formulations comporte de nombreuses composantes, qu'il s'agisse d'un shampoing ou d'un textile. Les denrées de la vie quotidienne sont emballées dans d'autres produits de l'industrie chimique.

Aussi, les contributions à la culture, au sens large, de la chimie, science et industrie confondues, sont innombrables. Une typologie sommaire les rangerait dans quatre grandes catégories : nouveaux matériaux, santé, confort, mœurs.

Au chapitre des **matériaux**, on a

l'embaras du choix : nouvelles fibres textiles ; poêles à frire n'attachant pas, aux revêtements de Teflon puis, plus récemment, d'alliages d'aluminium quasi cristallins ; bouteilles en PET (polytéréphthalate d'éthylène) ; lumino-phores d'écrans de télévision ; ou encore les diverses utilisations des polycarbonates, qui vont du support d'information [disques compacts ou DVD (digital versatile disc)] aux pare-brise et vitres de voitures, dans un avenir très proche.

Nous ne nous appesantirons pas sur la **santé**, déjà traitée plus haut sous l'angle de la pharmacologie : il suffit de rappeler que la médecine s'est vue dotée, enfin, de médicaments efficaces et sélectifs, au prix d'effets secondaires pouvant eux aussi s'avérer vigoureux.

La chimie est créatrice de **conforts** matériels les plus divers : sièges aux coussins de polyuréthanes ; lentilles de contact souples ; prothèses de la hanche en polyéthylène ; effaceurs d'encre à base d'oxydes de titane ; édulcorants artificiels (dont l'aspartame fut le premier représentant inoffensif) ; traitements efficaces de la calvitie ou de l'impuissance masculine (Viagra de la firme Pfizer) ; graisses inassimilables car combinant acides gras et glucose au lieu de glycérol, comme l'Olestra de la firme Procter et Gamble, évitant de trop grossir à « vituler » devant sa télévision...

Sur le plan des **mœurs**, la chimie fut responsable, durant ce demi-siècle, de trois révolutions de grande ampleur, modifiant des manières d'être et de faire, bien installées depuis des siècles : deux sur trois sont très largement positives (ce qui n'est pas si mal). Je fais allusion, d'une part, aux calmants et autres neuroleptiques qui ont vidé les asiles d'aliénés (« camisole chimique ») et très largement amélioré l'existence des malades mentaux ; et, d'autre part, à la contraception féminine au moyen de la pilule, qui a considérablement « libéré » les comportements sexuels. La troisième révolution, dont nous sommes très loin d'être sortis, est l'installation d'une puissante et richissime multinationale de la drogue (héroïne, cocaïne, ecstasy, LSD, etc.), opprimant des malheureux du monde entier, aussi bien dans les pays industrialisés que dans les pays en voie de développement : une retombée de la chimie dont elle n'a pas

à être fière, mais qui semble surtout être un inéluctable compagnon de la misère. Hélas, la plupart des gouvernements, s'attaquant aux producteurs ou aux fournisseurs de drogue, ne vont pas à la racine du mal, les trop grandes inégalités sociales qui perdurent encore ici et là.

## Chimie et institutions

A survoler, comme nous venons de le faire, un demi-siècle d'avancées scientifiques centrées sur la chimie, on courait le risque qu'elles pâlisent en comparaison des acquis de la période 1900-1950 pour la physique : théorie de la relativité, structure atomique, physique quantique... C'est un peu mais pas totalement le cas, grâce aux contributions de géants de la discipline, comme Linus Pauling, Frederick Sanger et, peut-être davantage encore, Robert B. Woodward.

Par ailleurs, une institution, l'université, a montré sa vitalité durable et son aptitude au renouvellement. Les innovations introduites à l'université de Berlin par les frères Humboldt, au début du XIX<sup>e</sup> siècle, c'est-à-dire la conjonction enseignant-chercheur, ainsi que la mise en place du séminaire de recherche ont prouvé leur vitalité continuée.

Ce modèle fut rafraîchi aux États-Unis, juste après la Seconde Guerre mondiale, à la suite du rapport de Vannevar Bush, « *Science, the Endless Frontier* » : les universités américaines [3] ont démontré la réussite de l'université moderne de recherche, dans l'acquisition comme dans la transmission des nouveaux savoirs.

L'observateur objectif ne peut s'empêcher de relever aussi des points noirs. Des engouements passagers de la communauté scientifique, tout au moins de certains segments de celle-ci, sont trou-

blants : une autorégulation manque, ou fut déficiente.

La séparation entre les « Deux Cultures », dénoncée par C.P. Snow dans une conférence au grand retentissement, ne s'est pas réduite. Certains indices, tels que le mouvement anti-science adopté spontanément ces dernières années par le grand public, semblent indiquer au contraire une désaffection grandissante par rapport aux rudiments de culture scientifique et technique.

Que dire de l'indispensable communication au public ? Qu'en dépit des efforts de quelques-uns, dont Isaac Asimov, Peter Atkins, Carl Djerassi, John Emsley, Roald Hoffman, Guy Ourisson, nous l'avons trop souvent abandonnée à des journalistes biaisés et à des esprits faux [4]. Il manque à la chimie l'équivalent d'un Stephen Jay Gould, pour divulguer le merveilleux moléculaire et la féérique théorie structurale. Quant à l'histoire de la discipline, en dépit de quelques excellentes contributions où dominent aussi les anglo-saxons (William H. Brock, John H. Brooke, Mary Jo Nye et, chez nous, Georges Bram et Jean Jacques), elle contribue trop peu à la culture générale et encore moins à l'enseignement.

Autre déséquilibre, celui géopolitique (nord-sud et ouest-est) entre productions scientifiques, recouvrant mais ne se superposant pas exactement au développement économique, est lui aussi préoccupant. On ne fera pas l'économie d'une analyse fine des raisons de :

- la faiblesse de la chimie dans l'ancien empire soviétique (en dépit d'Akademgorosk et autres centres d'excellence planifiés) ;
- la spectaculaire montée en puissance du Japon durant l'après-guerre ;
- l'activité somme toute respectable de la recherche en Inde.

Il reste à émettre un vœu, celui d'une coupure radicale dans l'enseignement de la chimie, qu'il faut extraire de la paresse intellectuelle dans laquelle il se complait trop souvent. Bien des collègues se satisfont d'enseigner ce qu'ils ont eux-même appris. Ils transmettent donc une information qui, pour ne pas être erronée (même pas !) n'est simplement plus pertinente. D'autres, enseignants-chercheurs, se croient fidèles au modèle de Humboldt. Ils transmettent l'acquis de leur spécialité, ce qui est tout aussi vain au rythme actuel d'avancement du savoir. Il importe bien davantage, et ce dans l'esprit justement du séminaire de recherche inauguré par Humboldt, de faire l'effort d'imagination pour se projeter dans l'avenir et de n'enseigner aux étudiants que les fondements de la science chimique, en attirant leur attention sur les problèmes importants non encore résolus.

## Remerciements

Pierre Chiesa, Guy Ourisson, Olivier Postel-Vinay et Hervé This ont bien voulu me faire profiter de leur lecture critique et vigilante du premier jet de cet article. Je les en remercie chaleureusement.

## Références

- [1] Jacob F., entretien avec Pierre-Henri Gouyon et Dominique Lecourt, *Le Magazine Littéraire*, mars 1999, n° 374, p. 18-23.
- [2] voir aussi Laszlo P., Cent mille milliards de scénarios, *La recherche*, mars 1997, p. 26.
- [3] Laszlo P., *Les universités américaines*, Flammarion-Dominos, 1994.
- [4] Laszlo P., *La vulgarisation scientifique*, PUF - Que sais-je ?, 1993.



□ Pour un nouveau regard sur la chimie, par B. Sillion, L. Mordenti

# *Pour un nouveau regard sur la chimie*

Merci,

- à l'**American Chemical Society** pour cette idée de l'Année internationale de la chimie en 1999 qui nous a incités, le département des Sciences chimiques du CNRS et la Société Française de Chimie, à imaginer ce numéro spécial « Chimie et vie quotidienne » ;
- à l'**Académie des sciences** dont le président a bien voulu nous conseiller sur le choix des thèmes et écrire l'article introductif ;
- à **tous les auteurs** qui ont accepté le périlleux exercice d'écrire des articles concis sur des sujets qui mériteraient de larges développements.

Par la diversité des sujets traités, ce numéro met en évidence le rôle de la chimie dans les divers aspects de notre vie quotidienne.

Il aura une large diffusion. Puisse-t-il aider les enseignants, montrer aux étudiants en chimie qu'ils ont fait un bon choix, encourager les chercheurs et les industriels à développer de fructueuses collaborations, et enfin, donner aux médias une information objective.

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef  
*L'Actualité Chimique*

**Laurence Mordenti**  
Rédacteur en chef  
*Lettre des Sciences Chimiques*

# CHIMIE, JE T'AIME !!!

HA... CE SOURIRE  
CES DENTS BLANCHES:  
MERCÌ LA CHIMIE POUR  
LE DENTIFRICE...



ET CE RAVISSANT  
CHEMISIER EN FIBRE  
SYNTHÉTIQUE: LA CHIMIE!!!



VOTRE PARFUM  
SUCRÉ, ENVOUTANT:  
ENCORE LA CHIMIE !!!



VOS CHEVEUX  
DOUX ET SOYEUX: SANS  
CHIMIE PAS DE SHAMPOOINGS!!!



LE COUP DE Foudre  
PARLONS EN: C'EST DE  
LA PHÈNYLÉTHYLAMINE!  
TOUJOURS LA CHIMIE!!!

