

N° 483 - AVRIL 2023

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**PRÉPARER
LES PROCHAINES
ÉPIDÉMIES**

LA PLATEFORME
INFRANALYTICS

CROYANCES
ET EXPÉRIENCES



24 - 25 mai 2023 | Messe Bâle, Suisse

Rejoignez le lieu de rencontre des professionnels de la chimie fine et spécialisée

Dopez vos listes de contacts et restez à l'affût des solutions sur mesure et autres substances innovantes qui pourraient propulser votre entreprise vers de nouveaux sommets :

- Produits pharmaceutiques
- Produits chimiques fins
- Produits intermédiaires
- Produits agrochimiques
- Synthèse à façon
- Adhésifs et produits d'étanchéité
- Peintures et revêtements
- Colorants et teintures
- Arômes et parfums
- Produits issus de la chimie verte
- Nettoyage domestique et industriel
- Biocatalyseurs
- Produits chimiques d'origine biologique
- Additifs
- Produits cosmétiques
- Polymères
- Tensioactifs
- Produits pétrochimiques
- Produits chimiques pour l'électronique
- Et bien plus encore

Préparez-vous à un programme de séminaires exceptionnel riche en découvertes de haute volée :

- Conférence agrochimique
- Conférence pharmaceutique
- Colloque de la RSC
- Conférence sur les services réglementaires
- Startups innovantes



Inscrivez-vous dès maintenant pour votre visite

www.chemspeceurope.com

Built by



In the business of building businesses

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquefrance.fr
www.societechimiquefrance.fr

Directeur de la publication : Stanislas Pommeret

Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau

Rédactrice en chef adjointe : Roselyne Messal

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colombar, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60/66
abonnement@lactualitechimique.org

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com
IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : avril 2023

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



Des rendez-vous à ne pas manquer

Le premier est bien sûr le clin d'œil étymologique, un délicieux mélange d'histoire de la chimie, des coutumes, des innovations, des cultures, des langues...

Tous les mois, vous retrouvez des « à propos » sur des thèmes qui associent harmonieusement la chimie aux actualités, aux enjeux de santé, du climat, des énergies... Ce mois-ci, vous découvrirez les grands instruments avec la plateforme Infranalytics.

La créativité des chimistes

Les entités de la SCF récompensent les travaux de chercheurs juniors ou plus avancés en âge pour donner à découvrir leurs résultats, mais aussi la solidarité d'une association.

Chaque mois, vous retrouvez la rubrique « Un point sur », et les rubriques

« Histoire » et « Enseignement », qui ne sont pas présentes dans tous les numéros, témoignent de l'importance et de l'omniprésence de cette science que nous aimons.

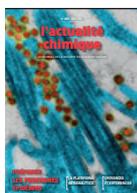
Une journée incontournable

La journée organisée le 24 mai prochain avec l'Association des journalistes scientifiques de la presse d'information (AJSPI), qui a pour thème la relation entre scientifiques, journalistes et politiques : « Le bon, la brute et le truand ? », ou comment interagir au service du bien commun...

Bonne lecture !

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

ÉDITORIAL	1
Des rendez-vous à ne pas manquer, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos de picrates, par P. Avenas	3
À PROPOS DE	4
Quelles leçons tirer de l'épidémie de la Covid-19 ? Comment la chimie peut nous aider à préparer les prochaines épidémies ?, par P. Couvreur	4
Le sens caché des fausses couleurs de l'hydrogène, par B. Valeur	8
Ifpen et l'hydrogène naturel, par H. Toulhoat	11
Infranalytics : une plateforme nationale pour accéder aux spectromètres les plus puissants, par J.-P. Simorre et C. Van Heijenoort	13
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	17
Des mousses polymères pour la filtration et la récupération d'ions métalliques d'intérêt, par C. Gourmand , L. Jierry et C. Bertagnolli	17
Théorie et simulations de processus ultra-rapides en photochimie, par F. Agostini	22
Principes et substances actifs	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	29
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	31
Croyances et expériences : la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour une absorbance inférieure à 1, par J. Piard et C. Doré	31
HISTOIRE DE LA CHIMIE	41
Pasteur et la Société d'encouragement : un parcours d'inventeur, par G. Emptoz	41
EN BREF	44
LIVRES ET MÉDIAS	52
AGENDA	53
ACTUALITÉS DE LA SCF	54
UN POINT SUR	55
Fiche n° 104 : Un microorganisme (biocatalyseur) pour fabriquer des synthons biosourcés, par R. Hocq , F. Wasels et N. Lopes Ferreira	55



Couverture :

Coronavirus SARS-CoV-2, le virus à l'origine de l'épidémie de la Covid-19, accrochés au niveau des cils de cellules épithéliales respiratoires humaines. Il s'agit d'une des toutes premières images du virus SARS-CoV-2 isolé de patients en janvier 2020. Image obtenue par microscopie électronique à transmission sur la plateforme d'imagerie de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (CIQLE). © M. Rosa-Calatrava/O. Terrier/A. Pizzorno/E. Errazuriz-Cerda/N. Rosa.C/VirPath/CIRI/SigniaTherapeutics/INSERM/ENS Lyon/CIQLE/UCBL1/CNRS.
Conception graphique : magdesign.fr

À propos de picrates

Un picrate est un sel de l'acide picrique, produit découvert en tant que colorant jaune, puis utilisé comme explosif, et dont le nom vient de son amertume.

Un colorant jaune plein d'amertume

Le chimiste anglais Woulfe publie en 1771 la recette d'un colorant jaune pour la laine et la soie, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo. En 1799, le chimiste et mécanicien français Welter, en traitant la soie par l'acide nitrique, obtient le même produit sous forme de « *cristaux grenus, jaunâtres, extrêmement amers et sans aucune acidité* ». Il nomme *amer* cette « *substance jaune* », et de conclure : « *La bile doit peut-être à l'amer sa couleur et son amertume* ». À ce propos, Chevreul, dans la 30^e de ses *Leçons de chimie appliquée à la teinture*, écrit en 1830 : la bile de porc contient « *un acide remarquable par son amertume, que j'ai appelé picrique* ». C'est le premier usage de l'adjectif *picrique*, mais pour un composant naturel de la bile qui n'a pas été identifié. Ensuite, Berzelius reprend l'étude du dérivé de l'indigo dit *amer de Welter*, et dans le volume 6 édité en 1832 de son *Traité de chimie*, il le nomme *acide nitropicrique*, en précisant « *de πικρος amer* », avec le préfixe *nitro-* pour éviter sans doute une confusion avec le *picrique* de Chevreul. Enfin, J.-B. Dumas clarifie ce sujet en 1836 dans son article *Sur la nature de l'indigo et sur la véritable composition des quelques produits auxquels il donne naissance*, où il écrit que par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo « *on obtient un produit connu autrefois sous le nom d'amer de Welter : c'est un acide qu'avec M. Thénard, je désignerai sous le nom d'acide picrique* ».



Acide picrique, solide fondant à 122 °C.

Dumas et Thénard ont repris *picrique* puisque le produit de Chevreul n'était pas identifié, et sans le préfixe *nitro-* de Berzelius, puisqu'il s'agissait d'une substance amère, et non pas du dérivé nitré d'une substance amère.

Digression rabelaisienne

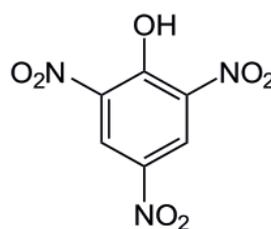
Le grec *pikros* signifie d'abord « piquant », de là « désagréable au goût », d'où « amer », sens dominant dans ses dérivés comme *pikria*, « amertume ». Le grec *picrokholos*, « qui a la bile amère », de *kholê*, « bile » (d'où aussi la *choline* en chimie), est employé au sens propre et médical par Hippocrate, et au sens figuré pour un individu acariâtre, acerbe, coléreux. Dans *Gargantua* (1534), Rabelais crée le personnage du roi *Picrochole*, dont le royaume est contigu à celui de Grandgousier, le père de Gargantua. Au prétexte d'un incident entre voisins, Picrochole entre en guerre sans sommation et son armée saccage les terres de Grandgousier. Celui-ci, après avoir essayé en vain d'obtenir la paix, repousse les envahisseurs jusqu'à ce que Picrochole s'enfuit, et personne ne sait ce qu'il est devenu.

Après cette brève évocation de la guerre picrocholine, parodie de toutes les guerres entre voisins, il est temps de revenir à la chimie, mais la guerre restera présente car l'acide picrique a servi d'explosif militaire.

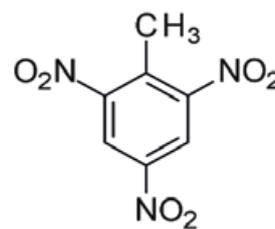
Du colorant à l'explosif, coloré

L'acide picrique est un trinitrophénol (TNP) et le chimiste français Laurent a montré en 1841 qu'on pouvait l'obtenir par nitration du phénol. Les propriétés explosives de l'acide picrique et de ses sels, déjà observées par Welter ou Berzelius, ont été étudiées par le chimiste allemand Sprengel, puis plus avant par le chimiste français Turpin qui a mis au point en 1885 un explosif basé sur l'acide picrique et adopté par les militaires sous le nom de *mélinite*. On retrouve la couleur jaune dans ce mot *mélinite*, déjà employé précédemment pour une argile ocre jaune, et formé sur le latin *melinus*, « jaune coing », du grec *mêlinos*, de *mêlon*, qui désigne la pomme, mais aussi des fruits plus ou moins semblables comme le coing. À ce propos, Turpin avait utilisé l'acide picrique comme colorant avant d'en faire un explosif.

La mélinite a été beaucoup utilisée pendant la Première Guerre mondiale, et chaque pays a produit sa version de cet explosif, par exemple en Angleterre la *lyddite*, du nom de la ville de Lydd où ont été menés les essais, et aux États-Unis l'*explosif-D* ou *dunnite*, du nom de son inventeur, Dunn.



Acide picrique



Trinitrotoluène (TNT)

De la nitration du phénol à celle du toluène

Le toluène est découvert en 1838 à partir de produits issus de résines de conifères, et le chimiste français Deville l'obtient en 1841 par distillation du *tolu*, ou *baume de Tolu*, provenant de Tolú, ville côtière de Colombie, réputée pour la production de ce baume extrait de la résine d'un arbre. C'est Berzelius qui a donné l'idée de nommer cette substance à partir de *tolu*, d'où *toluène*.

En 1863, le chimiste allemand Wilbrand obtient par nitration du toluène le trinitrotoluène, le TNT qui, exactement comme le TNP, sera d'abord utilisé comme colorant jaune malgré sa toxicité. Puis en 1891 un autre chimiste allemand, Häussermann, met au point le TNT en tant qu'explosif, ce qui a pris une telle importance que l'explosivité d'une substance se mesure aujourd'hui en équivalent TNT.

Retour au picrate dans l'épilogue

Depuis le XVII^e siècle, un mauvais vin au goût acide, c'est de la *piquette*, et depuis la Première Guerre mondiale, c'est aussi du *picrate*, expression due sans doute aux poilus, victimes sur le front de l'explosif du même nom.

Pierre AVENAS,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
pier.avenas@orange.fr

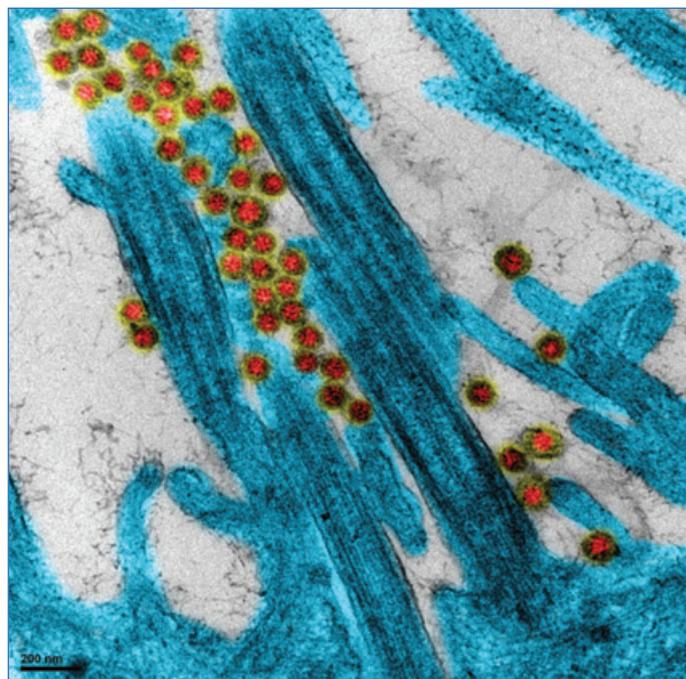
Quelles leçons tirer de l'épidémie de la COVID-19 ? Comment la chimie peut nous aider à préparer les prochaines épidémies ?

L'épidémie du SARS-CoV-2 que nous venons de vivre a représenté une crise majeure au niveau mondial avec des répercussions sanitaires, sociales et économiques importantes, dont nous ne connaissons pas encore toutes les conséquences à plus long terme. En matière de nombre d'hospitalisations et de décès, la pandémie semble toutefois être derrière nous. L'action concertée des laboratoires académiques, des industriels du médicament et des gouvernements a permis de produire des nouveaux vaccins et des médicaments utiles qui ont contribué à réduire le nombre d'hospitalisations et de décès. Mais malgré ces remarquables avancées scientifiques, nous devons déplorer plus de 6 millions de morts au niveau mondial, ce qui démontre que nous étions mal préparés pour affronter cette épidémie. À l'avenir, les épisodes épidémiques infectieux à caractère planétaire vont vraisemblablement s'accélérer avec, sans doute, une propagation plus rapide de l'infection et une gravité accrue.

Les causes en sont partiellement connues. À l'extraordinaire capacité d'adaptativité des virus, il convient d'ajouter la mondialisation avec ses nombreux voyages, l'intensification de l'agriculture avec des changements de l'utilisation des terres, les contacts accrus avec la faune sauvage, l'augmentation de l'urbanisation et le réchauffement climatique. Il est donc urgent de mieux se préparer à de nouvelles épidémies, la question n'étant pas de savoir si elles auront lieu, mais quand elles auront lieu. Les mesures de confinement ayant montré leurs limites en raison de l'impact négatif sur l'économie et de leur faible acceptabilité par la population, les avancées scientifiques devront jouer un rôle clé dans la maîtrise des futures épisodes épidémiques. Le décryptage du génome des micro-organismes, la connaissance approfondie de leur mode d'infection et de transmission et la production d'outils épidémiologiques prédictifs robustes constituent, sans conteste, des domaines de recherche importants.

Mais la crise du Covid-19 a surtout démontré que la conception de nouveaux vaccins, conférant une protection efficace contre l'infection, dénués d'effets secondaires importants et faciles à produire à des prix raisonnables, constituait une ligne de défense efficace. Il y a également un besoin urgent d'encourager en amont la recherche de nouveaux médicaments antiviraux, de préférence à large spectre, pour protéger les patients à risque ou pour pouvoir maîtriser l'épidémie dans l'attente d'un vaccin efficace. La chimie constitue la pierre angulaire de ce double arsenal vaccinal et thérapeutique.

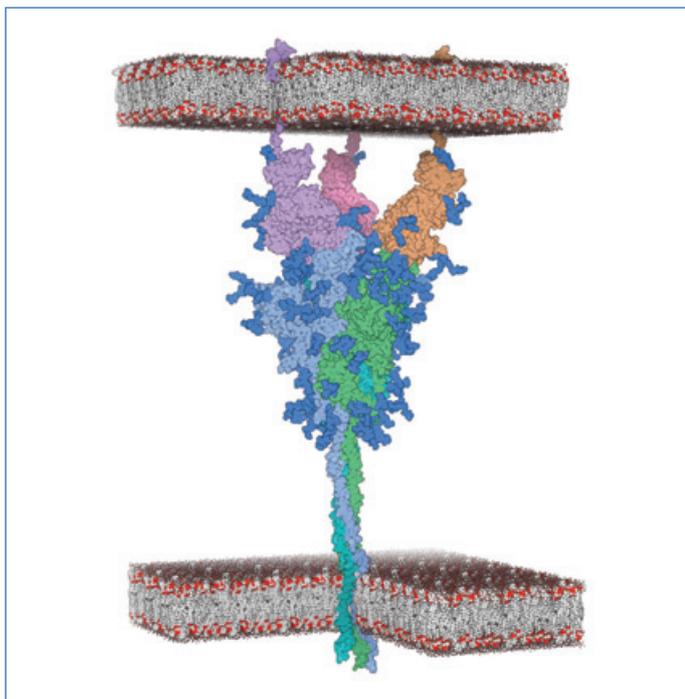
Toute crise, en particulier lorsqu'elle est mondiale, favorise souvent des ruptures scientifiques et technologiques majeures. Ce fut le cas de la découverte des vaccins ARNm qui représente, incontestablement, l'avancée médico-pharmaceutique la plus importante de ces dernières décennies. L'apport de la chimie, de la physico-chimie et de la



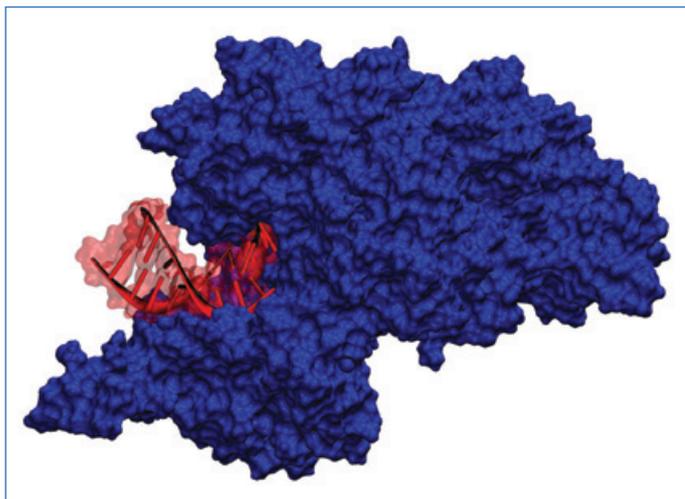
Coronavirus SARS-CoV-2, le virus à l'origine de l'épidémie de la Covid-19, accrochés au niveau des cils de cellules épithéliales respiratoires humaines. Il s'agit d'une des toutes premières images du virus SARS-CoV-2 isolé de patients en janvier 2020. Image obtenue par microscopie électronique à transmission sur la plateforme d'imagerie de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (CIQLE). © M. Rosa-Calatrava/O. Terrier/A. Pizzorno/E. Errazuriz-Cerda/N. Rosa.C/VirPath/CIRI/SigniaTherapeutics/INSERM/ENS Lyon/CIQLE/UCBL1/CNRS.

pharmacie galénique y est considérable. Ainsi, il a été indispensable de modifier chimiquement l'ARNm codant pour la protéine Spike (protéine S) du SARS-CoV-2, afin de prévenir les réactions immunitaires et améliorer la fluidité de la traduction. Concrètement, les uridines ont été remplacées par des pseudo-uridines au niveau de la séquence codante qui a, par ailleurs, été équipée d'une coiffe au niveau de l'extrémité 5', contenant elle aussi un nucléoside modifié chimiquement, par exemple, une N-méthylguanosine.

Mais si ces modifications chimiques de l'ARNm sont indispensables, elles ne sont pas suffisantes ! L'encapsulation d'ARNm dans des nanoparticules lipidiques est, en effet, nécessaire pour protéger l'acide nucléique de la dégradation par les ribonucléases et permettre sa pénétration à l'intérieur des cellules. La synthèse de lipides ionisables constitués d'amines tertiaires ou quaternaires dotées d'un pKa très précis (compris entre 6,2 et 6,8) et introduits en proportion adéquate dans la composition des nanoparticules a conféré à celles-ci une capacité extraordinaire : celle d'exporter les molécules d'ARN des vésicules intracellulaires acides (pH compris entre 6,2 et 6,8), où elles sont confinées après endocytose, vers le cytoplasme cellulaire, afin de permettre à la machinerie ribosomiale de produire la protéine S vaccinale. Par ailleurs,



Protéine Spike du variant delta de SARS-CoV-2 en interaction avec le récepteur cellulaire humain ACE2. © Serge Perez/Bernard Maigret/Laurent Chaloin/CERMAV/LORIA/IRIM/CNRS Photothèque. Licence CC BY 4.0.



ARN polymérase de SARS-CoV-2 effectuant la réplication de l'ARN viral. Cette image a été réalisée dans le cadre du projet Gavo (Génération d'Anti-Viraux Originaux) dont l'objectif est de synthétiser des molécules susceptibles de bloquer la réplication des virus à ARN. © Antonio Monari/Emmanuelle Bignon/Cécilia Hognon/LPCT/ItodyS/CNRS Photothèque.

les techniques de microfluidique ont facilité la production du vaccin avec une excellente reproductibilité.

La flexibilité et le caractère générique de cette plateforme vaccinale constituent, à l'évidence, un atout considérable dans la lutte contre de futures épidémies : la séquence de l'ARNm pourra être adaptée, en peu de temps, à la vaccination contre d'autres virus. Il conviendra, néanmoins, de s'appuyer sur une bonne compréhension de la biologie des nouveaux pathogènes émergents pour sélectionner une protéine cible aussi performante et immunogène que la protéine S du SARS-CoV-2. Choisir la bonne protéine à exprimer n'est pas trivial, celle-ci pouvant en outre muter très rapidement et rendre l'approche vaccinale peu efficace. D'autre part, si les vaccins ARNm contre le SARS-CoV-2 procurent une couverture

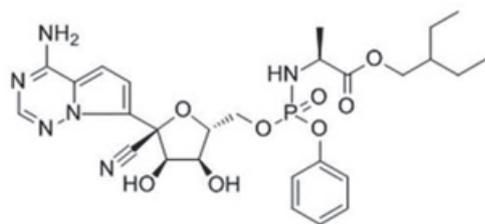
vaccinale de plus de 90 %, rarement atteinte avec les vaccins classiques, ils souffrent de deux inconvénients. D'une part, ils n'empêchent pas la transmission du virus, et d'autre part, la durée de la protection vaccinale reste limitée, d'autant plus courte que les patients sont âgés ou porteurs d'une pathologie préexistante avec un système immunitaire affaibli.

Afin d'anticiper d'autres épidémies, il est donc nécessaire d'encourager des travaux de recherche visant à prolonger l'efficacité vaccinale et à concevoir des formes galéniques innovantes capables de produire une immunité muqueuse de type IgA susceptible de réduire les contaminations. Développer des formulations vaccinales plus stables à température ambiante ou à la température du frigo permettra, par ailleurs, d'améliorer le stockage et de rendre la vaccination plus aisée au sein des cabinets médicaux ou des pharmacies de ville.

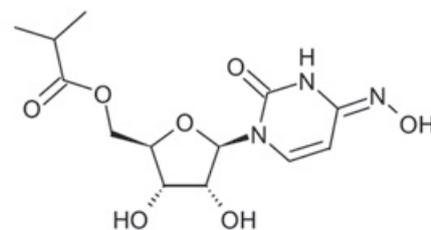
Bien qu'en dehors du sujet de cette rubrique, il convient de mentionner qu'à côté de son utilisation pour la vaccination antivirale, l'ARN nanoparticulaire ouvre également des perspectives extraordinaires pour le traitement d'autres maladies graves. Au niveau pré-clinique ou en essai clinique avancé, les exemples d'application thérapeutique sont nombreux : production de protéines pro-apoptotiques, d'antigènes tumoraux ou d'anticorps de points de contrôles immunitaires pour le traitement du cancer, de la protéine B du surfactant pulmonaire pour celui de certaines maladies pulmonaires congénitales, de l'érythropoïétine pour traiter certaines anémies sévères, ou encore de facteurs de croissance utiles dans l'infarctus du myocarde et certaines maladies cardiovasculaires. Les exemples sont nombreux et susceptibles, à l'avenir, de révolutionner certaines approches thérapeutiques.

Mais la lutte contre de futures pandémies virales doit aussi s'appuyer sur un second pilier, celui du développement de nouveaux médicaments antiviraux. Ceux-ci seront indispensables et pourront être utilisés en première ligne contre de futures épidémies, en attendant la mise au point d'un vaccin efficace. Ils permettront, par ailleurs, de protéger les patients à risque, non éligibles à la vaccination. Les anticorps monoclonaux ont certes démontré leur efficacité, ils sont utiles et devront être développés, mais des résistances apparaissent avec certains variants actuels de SARS-CoV-2.

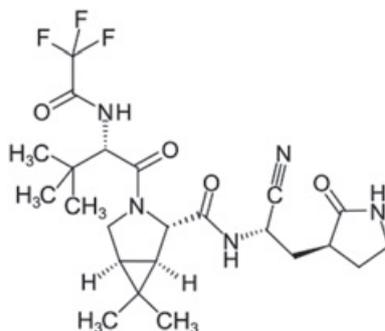
Il est donc urgent de reconsidérer de manière beaucoup plus pro-active l'utilisation de petites molécules antivirales de synthèse. Elles sont susceptibles de réduire la morbidité et la mortalité infectieuses, comme cela a été démontré pour le traitement des hépatites virales B et C, ainsi que pour celui de l'herpès viral ou même du VIH. L'urgence de trouver un traitement contre la Covid-19 a justifié d'avoir recours à une stratégie de repositionnement de médicaments existants, ayant déjà obtenu une autorisation de mise sur le marché pour d'autres infections virales ou d'autres pathologies. L'idée était séduisante, mais force est de constater que cette approche n'a malheureusement pas donné lieu à un traitement réellement efficace contre le SARS-CoV-2. Le favipiravir, une pyrazine organofluorée utilisée contre le virus de l'influenza, n'a montré qu'une efficacité limitée chez les patients atteints d'un Covid modéré, alors que l'association du lopinavir et du ritonavir (des inhibiteurs de protéase prescrits pour traiter certains patients infectés par le VIH) n'a démontré aucun bénéfice. Le remdesivir, un analogue nucléosidique, développé contre le virus Ebola, avait dans un premier temps soulevé beaucoup d'espoir à la suite d'un essai clinique prometteur, et une



Remdesevir



Molnupinavir



Nirmatrelvir

Trois antiviraux.

première autorisation de mise sur le marché avait même été obtenue par la Food and Drug Administration (FDA). Malheureusement, les résultats peu convaincants de quatre essais ultérieurs, randomisés et portant sur plus de 7 000 patients, a obligé l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) de déconseiller son utilisation contre le SARS-CoV-2. Il est, par ailleurs, inutile de revenir sur l'absence d'activité antivirale de l'hydroxychloroquine.

Il est donc urgent de diversifier notre arsenal de médicaments antiviraux en encourageant la découverte de nouvelles molécules, de préférence à large spectre et faciles à administrer par voie orale. Il est, sans doute, nécessaire d'identifier de nouvelles protéines cibles essentielles pour la réplication virale et sans équivalent chez l'homme afin de réduire au maximum les risques d'effets secondaires. Initier des programmes ambitieux de « drug discovery » et de « drug delivery » doit donc également faire partie de la stratégie d'anticipation des futures pandémies. De même, la recherche d'associations médicamenteuses susceptibles d'augmenter l'efficacité des antiviraux et de réduire l'apparition des résistances doit être encouragée. Cette stratégie est illustrée par l'association du nirmatrelvir (une molécule très sensible à la métabolisation enzymatique qui cible la protéase 3C des coronavirus) avec le ritonavir (qui bloque l'activité du cytochrome P3A4), commercialisée sous le nom de Paxlovid et recommandée pour les patients avec un risque élevé d'évolution vers une maladie grave.

Enfin, et encore en rapport avec la chimie, la crise liée à la Covid-19 a suscité une vague d'émotion car elle a mis en évidence les ruptures d'approvisionnement de certains médicaments essentiels, principalement des petites molécules, relativement anciennes et à faible prix. Il s'agit d'un problème récurrent et complexe de santé publique au sujet duquel l'Académie nationale de Pharmacie avait publié un rapport très complet en 2018 [1] et des recommandations dès 2011.

Durant l'épidémie, nous avons, en effet, manqué de médicaments curarisants, de propofol ou de midazolam, autant de relaxants musculaires, hypnotiques ou anesthésiques indispensables en réanimation. À la même période, en 2020, environ 2 400 déclarations de ruptures d'approvisionnement ont été faites à l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM), et 30 % d'entre elles concernaient des molécules pour lesquelles il n'existait aucune solution immédiate de substitution. La délocalisation massive de la production de principes actifs vers l'Asie en est la cause principale, les ruptures ayant été aggravées par la fermeture d'usines chinoises en raison de l'épidémie, notamment dans la région de Wuhan.

Les autorités françaises et européennes ont maintenant pris conscience de la nécessité de reconquérir l'indépendance sanitaire. Cependant, relocaliser l'activité de synthèse des principes actifs se heurte à la pression sur les prix des médicaments ainsi qu'aux coûts sociétaux et environnementaux. C'est pourquoi la relocalisation sélective de médicaments essentiels ne peut être envisagée que dans le cadre d'une large coopération européenne qui doit absolument être accélérée et s'accompagner d'un fort soutien à la recherche pour le développement d'une chimie innovante utilisant des technologies de pointe.

Mettre au point des procédés de synthèse en moins d'étapes, faire appel à la chimie verte et aux matières premières biosourcées ainsi qu'à l'utilisation de réactifs moins polluants, consommer moins de solvants, remplacer les procédés à risque en mode discontinu par lots par des procédés en flux continu de type microfluidique, sont autant d'approches nouvelles qui devraient permettre de rétablir une partie de la compétitivité de nos entreprises de chimie fine, par rapport aux productions actuellement réalisées au sein des usines asiatiques. Sur ce sujet comme sur d'autres, il est urgent d'encourager les relations entre la recherche publique et la recherche privée afin d'assurer le continuum entre recherche

et innovation. Ce n'est qu'à ce prix que nous serons capables d'anticiper de nouvelles ruptures d'approvisionnement de médicaments qui ne manqueront pas de s'aggraver lors de nouvelles épidémies, si nous ne faisons rien.

En résumé, nous avons besoin de plus de recherche fondamentale et appliquée, car ce sont les avancées scientifiques et technologiques coordonnées et robustes qui constitueront, à l'avenir, le meilleur rempart pour lutter contre les futures épidémies. Comme discuté dans cet « à propos », la chimie doit y jouer un rôle important, mais dans un cadre pluridisciplinaire et en étroite relation avec les avancées qui ne manqueront pas d'avoir lieu en biologie moléculaire et cellulaire, en infectiologie, en pharmacologie, en immunologie, concernant le diagnostic et l'épidémiologie pour n'en citer que quelques-uns.

Je voudrais aussi profiter de cette rubrique pour relever la nécessité d'encourager la « science ouverte » qui permet le partage en libre accès des publications, des données et des avancées de la science. C'est, en effet, grâce au décryptage du génome viral, partagé et rendu public dès le début de l'épidémie de la Covid, que plusieurs vaccins ont pu être développés rapidement. La science ouverte garantit aussi plus de rigueur et d'éthique à la recherche en soumettant les résultats et les données scientifiques à la discussion et à la critique d'un public plus large et plus varié. Comme le recommande l'Académie des sciences, l'évaluation des chercheurs,

de leurs projets scientifiques et de leurs équipes devra en tenir compte [2].

Le temps de la science et de la découverte se compte en années, sinon en décennies, alors que l'émergence d'une nouvelle épidémie peut avoir lieu en quelques mois. Il est donc temps d'investir sans attendre dans des programmes concertés aux niveaux national et international, public et privé, pour pouvoir générer des candidats médicaments et des vaccins dès les premiers signes d'une nouvelle pandémie. L'histoire du vaccin ARN nous enseigne, par ailleurs, que la création de startups comme BioNtech et Moderna a permis de faire le lien entre le monde de la recherche académique et celui du développement industriel pour que les concepts de laboratoire puissent devenir une réalité, au bénéfice des patients.

[1] www.acadpharm.org/dos_public/2018_06_20_AnP_RAPPORT_INDISPONIBILITE_MED_VF1.pdf

[2] www.academie-sciences.fr/pdf/rapport/221020_criteres_evaluation_chercheurs.pdf

Patrick COUVREUR,

Président honoraire de l'Académie nationale de Pharmacie, membre de l'Académie des sciences, de l'Académie Nationale de Médecine et de l'Académie des technologies.



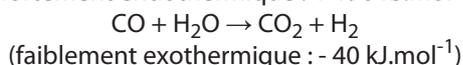
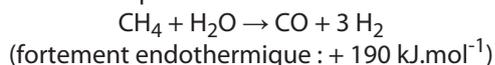
Le sens caché des fausses couleurs de l'hydrogène

Décarboner l'énergie est devenu un enjeu primordial pour l'humanité. Dans ce but, l'hydrogène (plus précisément le dihydrogène H_2) est pressenti pour jouer un rôle majeur [1]. Il est donc utile d'avoir une vue d'ensemble des divers procédés d'obtention que l'on distingue en attribuant une couleur à l'hydrogène produit. Il s'agit évidemment de fausses couleurs car comme chacun sait, le dihydrogène est un gaz incolore. Après une brève revue des procédés et des couleurs associées (voir la *figure*), nous verrons qu'il n'est pas toujours évident d'interpréter ces dernières, par exemple : gris, turquoise, rose, violet... Il est rare que les auteurs d'articles sur la production d'hydrogène prennent la peine de les justifier.

Une pléthore de procédés

À partir du méthane : l'hydrogène gris, bleu, turquoise

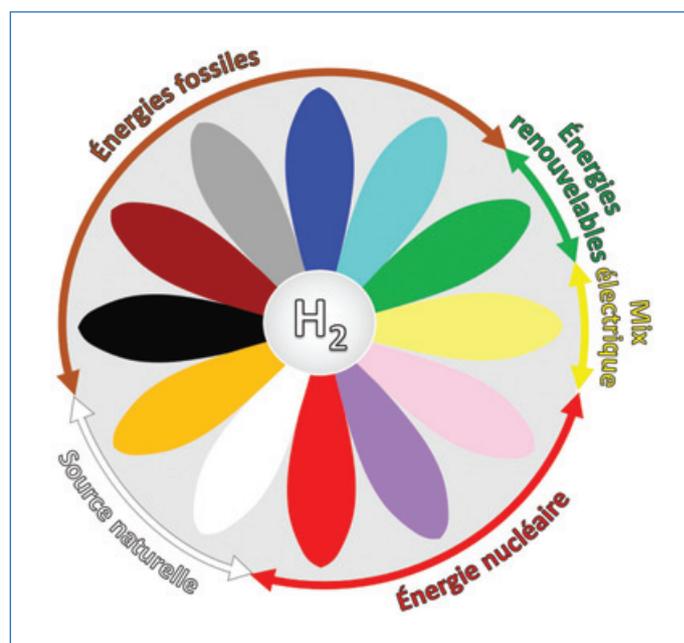
La méthode de production d'hydrogène la plus employée à l'échelle industrielle est le reformage du méthane par la vapeur d'eau. Ce vaporeformage se fait à haute température (entre 700 et 1 000 °C), sous une pression modérée (20 à 30 bars), en deux étapes :



L'hydrogène ainsi produit est qualifié de **gris** pour une raison qui sera expliquée plus loin. La quantité de CO_2 produite conjointement est importante : plus de 10 kg d'équivalent CO_2 par kg d'hydrogène (environ 12 kg selon l'ADEME). Ce procédé est actuellement le moins onéreux (1,5 €/kg) et représente environ 95 % de la production mondiale d'hydrogène.

L'hydrogène produit est qualifié de **bleu** lorsque le CO_2 en sortie est capté pour être utilisé (comme matière première pour certaines industries) ou être stocké en couche géologique (dans d'anciennes poches de gaz ou de pétrole vides). L'hydrogène bleu devrait donc en principe être considéré comme un hydrogène « bas carbone ». En fait, diverses études ont montré l'importance des émissions fugitives dues aux fuites le long de la chaîne d'approvisionnement en gaz naturel [2-3]. Des évolutions sont néanmoins possibles pour faire passer l'hydrogène bleu sous le seuil d'émission « bas carbone » en faisant appel à de nouvelles technologies, en modifiant le mode d'approvisionnement...

Un autre procédé suscite un intérêt croissant : la pyrolyse du méthane à haute température pour la coproduction d'hydrogène et de carbone solide [4-5]. Dans ce cas, on parle d'hydrogène **turquoise**. Cette méthode présente le double avantage d'une faible empreinte carbone et d'une demande énergétique trois à cinq fois inférieure à celle de l'électrolyse de l'eau. En outre, le noir de carbone est un produit à forte valeur ajoutée. Toutefois, le marché de ce dernier est limité au regard des besoins en hydrogène, et il ne faut pas négliger le problème que pose le stockage de ce matériau pyrophorique.



L'hydrogène est produit à partir de différentes sources d'énergie : énergies fossiles et renouvelables, énergie nucléaire... Il existe également à l'état naturel dans le sous-sol. Chaque procédé de production est associé à une couleur. Le code couleur est explicité dans le *tableau*. © B. Valeur.

L'électrolyse de l'eau : l'hydrogène vert, rose, jaune

L'électrolyse de l'eau a pour but de décomposer les molécules d'eau grâce à un apport d'électricité : l'oxygène se dégage à l'anode et l'hydrogène à la cathode. C'est certainement la façon la plus « propre » de produire de l'hydrogène, d'où le nom d'hydrogène « décarboné » ou hydrogène **vert**, à condition évidemment que l'électricité employée provienne d'énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectrique, marémotrice, géothermique). Bien que les électrolyseurs actuels atteignent un rendement de 70 %, la forte dépense énergétique (de l'ordre de 50 kWh/kg H_2) limite le développement à grande échelle de ce procédé.

L'électrolyse de la vapeur d'eau requiert moins d'énergie que celle de l'eau liquide, la différence représentant l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau. C'est pourquoi, lorsqu'il existe à proximité une source de chaleur à bas coût, notamment sur des sites industriels, cette chaleur peut être mise à profit pour se substituer à une partie de l'énergie électrique requise pour électrolyser l'eau liquide. Ainsi, grâce à la diminution de la dépense énergétique, le coût de production de l'hydrogène est réduit. La technologie d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) fait l'objet de recherches et de développements car elle est potentiellement apte à produire de l'hydrogène décarboné à environ 2 €/kg H_2 pour des unités de grande taille [6].

L'hydrogène **rose** et l'hydrogène **jaune** sont eux aussi produits par électrolyse de l'eau mais la source d'électricité est différente : origine nucléaire pour le rose et origine mixte pour le jaune⁽¹⁾. Dans ce dernier cas, il s'agit plus précisément du

mix électrique qui représente la répartition de la production d'électricité selon les modes de production (énergies renouvelables et fossiles, énergie nucléaire). Le mix électrique dépend du pays, et en ce qui concerne la France, il est plutôt bas carbone grâce au nucléaire et aux énergies renouvelables. Selon l'ADEME, 1 kg d'hydrogène produit avec le mix électrique français émet environ 2,7 kg de CO₂, soit 4,5 fois moins que par reformatage.

Ces performances ne doivent cependant pas faire oublier l'impact environnemental résultant de la consommation d'eau douce, ou du rejet de saumure dans le cas de l'électrolyse de l'eau de mer.

Thermolyse de l'eau : l'hydrogène rouge

La thermolyse de l'eau, c'est-à-dire la dissociation par la chaleur, n'est possible qu'au-dessus de 2 500 °C. Toutefois, il est possible d'abaisser la température en mettant en œuvre des composés chimiques dans des cycles thermochimiques (cycle soufre-iode par exemple). Un apport suffisant de chaleur est fourni par des fours solaires et certains réacteurs nucléaires [7]. Il n'est pas envisageable de généraliser les premiers⁽²⁾ tandis que les seconds, dits de génération IV, sont prometteurs car la température peut atteindre de 700 à 900 °C en sortie et le rendement est proche de 50 %. Ce procédé n'a pas encore atteint le stade industriel car sa mise en œuvre est assez complexe du point de vue chimique. Des réacteurs très performants sont prévus à l'horizon 2030.

Thermolyse combinée à l'électrolyse : l'hydrogène violet

On parle d'hydrogène **violet** lorsque l'énergie nucléaire est doublement mise à profit : l'électricité est produite par un réacteur nucléaire pour réaliser l'électrolyse, et la chaleur fournie par ce dernier sert à élever la température pour faciliter l'électrolyse comme la thermolyse (voir ci-dessus).

À partir du charbon et de la lignine : l'hydrogène noir, brun

L'hydrogène **noir** est produit à partir de charbon bitumineux et l'hydrogène **brun** à partir de lignine. Charbon ou lignine sont gazéifiés, c'est-à-dire convertis en gaz de synthèse (appelé « syngas ») par un traitement thermique sous pression

à haute température (> 700 °C). Ce gaz contient un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone (CO), de CO₂ et de vapeur d'eau. Ce procédé est le plus polluant de tous.

En provenance du sous-sol : l'hydrogène blanc, orange

L'hydrogène présent sous sa forme moléculaire H₂ dans le milieu géologique est dénommé hydrogène **blanc** [8-10]. Les scientifiques n'ont pas complètement compris comment cet hydrogène naturel se forme et migre et, surtout, s'il s'accumule d'une manière commercialement exploitable. L'hypothèse la plus couramment formulée quant à l'origine de l'hydrogène est l'oxydation de l'oxyde ferreux (FeO) par l'eau à des températures comprises entre 200 et 400 °C (réaction dénommée « serpentinisation »). Il semble toutefois que la plus grande source d'hydrogène dans la nature soit l'hydrogène profond émanant du cœur et du manteau de la Terre.

On estime à 20 mégatonnes par an la quantité d'hydrogène qui s'échappe du sol terrestre. Cette abondance incite à tirer profit de cette nouvelle ressource. De nombreux réservoirs naturels ont été répertoriés dans le monde. Celui de Bourakébougou au Mali, qui produit de l'hydrogène pur à 98 %, est exploité depuis 1987. Toutefois, certains sites d'émission dégagent d'autres gaz comme le méthane qui contribue à l'effet de serre.

L'émission naturelle d'hydrogène blanc a donné l'idée à des scientifiques d'injecter de l'eau dans le sous-sol à l'aide de pompes [11-12]. L'hydrogène dégagé par réaction de cette eau avec FeO et capté en surface est dénommé hydrogène **orange**. Par exemple, les roches appelées péridotites, constituées de silicates de magnésium avec environ 10 % d'oxyde ferreux, peuvent théoriquement dégager 2 à 4 kg d'hydrogène par mètre cube de roche.

Ce procédé présente un intérêt supplémentaire : la séquestration géologique de CO₂ est simultanément possible si l'eau injectée est saturée de ce gaz. Il se forme en effet des carbonates. La température optimale de cette formation est de 185 °C alors que celle de la production d'hydrogène est comprise entre 250 et 280 °C. Un compromis doit donc être recherché.

Le *tableau* récapitule les modes de production d'hydrogène et les fausses couleurs qui lui sont attribuées.

Ressource	Procédé	Apport d'énergie	Couleur	Empreinte carbone	Type d'hydrogène
Charbon	Gazéification	Chaleur	Noir	Élevée	Carboné
Lignine			Brun		
Méthane	Vaporeformage	Chaleur	Gris	Moyenne	Carboné
	+ capture de CO ₂		Bleu		
	Pyrolyse hte temp.		Turquoise	Faible	Bas carbone
Eau	Électrolyse	Électricité – provenant d'énergies renouvelables – d'origine nucléaire – d'origine mixte (mix électrique)	Vert	Minimale	Renouvelable
			Rose	Faible	Bas carbone
			Jaune		
	Électricité + chaleur (origines nucléaires)	Violet			
	Thermolyse	Chaleur (origine nucléaire)	Rouge		
Hydrogène naturel		Aucun	Blanc	Minimale	Renouvelable
	Réaction FeO + H ₂ O	Mécanique (injection d'eau dans le sous-sol)	Orange	Faible	Bas carbone

Les divers procédés de production de l'hydrogène en regard des fausses couleurs qui lui sont attribuées. La colonne de droite précise le type d'hydrogène selon les catégories définies par l'ordonnance du 17 février 2021 du Ministère de la Transition écologique. © B. Valeur.

Décryptage du code couleur

Le choix d'une fausse couleur de l'hydrogène va de lui-même dans certains cas. Par exemple, il vient naturellement à l'esprit de parler d'hydrogène **vert** quand il est produit à partir de sources d'énergie renouvelables. Le vert est de fait la couleur « écolo », spontanément associée à la nature puisque c'est la couleur la plus répandue sur le sol terrestre. Aussi parle-t-on de chimie verte pour désigner les processus et les réactions peu ou pas néfastes pour l'environnement.

De même, il est naturel de qualifier de **noir** l'hydrogène issu du charbon et de **brun** celui provenant de la lignine, en référence aux couleurs de ces deux solides. Le noir a en outre une connotation négative. À l'opposé, le **blanc** symbolisant la pureté, la propreté... convient bien à l'hydrogène à l'état naturel.

Quant à l'hydrogène **orange**, il est naturellement associé à la couleur de la rouille : il implique en effet l'oxydation du fer(II) en fer(III) lors de la réaction de l'eau avec FeO qui conduit à un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes de fer(III) constitutifs de la rouille.

Moins évidentes sont les autres couleurs. Commençons par l'hydrogène **gris**. On ne peut justifier cette couleur que si l'on a au préalable qualifié de blanc l'hydrogène à l'état naturel. En effet, puisque la couleur grise est intermédiaire entre le noir et le blanc sur l'échelle de la clarté, on comprend que l'hydrogène gris doive sa couleur à une émission intermédiaire de CO₂ (par kg d'hydrogène) : très élevée pour l'hydrogène noir et en principe nulle pour l'hydrogène blanc.

Il est plus difficile de justifier l'hydrogène **bleu**. Il se distingue en effet de l'hydrogène gris par le fait que le procédé met en œuvre un dispositif de captage et de stockage du CO₂ émis. Certes l'empreinte carbone est inférieure, mais de là à le qualifier de bleu ! Aucun rapport avec l'« énergie bleue » qui, elle, est naturellement associée à l'eau (dont la couleur est perçue bleue lorsqu'on l'observe à travers une grande épaisseur) : il s'agit d'une énergie osmotique mettant à profit la différence de salinité entre deux eaux plus ou moins salées. Dans cette lignée, il aurait été plus logique de qualifier de bleu l'hydrogène produit à partir de l'eau, mais la couleur verte, à forte connotation écologique, a été préférée.

Et l'hydrogène **turquoise** ? Cette couleur est intermédiaire entre le bleu et le vert : de fait, l'hydrogène turquoise, produit par pyrolyse du méthane à haute température, a une empreinte carbone inférieure à celle de l'hydrogène bleu et évidemment supérieure à celle de l'hydrogène vert qui est décarboné. Le choix de la couleur turquoise vient sans doute du géant allemand de la chimie BASF qui réalisa une installation pilote de pyrolyse du méthane en 2019-2020.

Quant à l'hydrogène **rouge**, produit par thermolyse, il doit sans doute sa couleur au fait que le rouge est perçu comme la plus « chaude » des couleurs, mais ce qualificatif est purement subjectif [13].

Enfin, on s'interroge sur le choix des couleurs de l'hydrogène **rose**, **jaune** et **violet** car les procédés de production ne diffèrent de l'hydrogène vert que par l'origine de l'électricité qui sert à l'électrolyse de l'eau. Et il est difficile de trouver des justifications dans la symbolique de ces couleurs.

Un classement par catégories complète le code couleur

Toutes ces qualifications de l'hydrogène par des couleurs, qu'elles soient évidentes ou non, laissent une impression de

flou « artistique ». Les jeux de couleurs dans les titres de certains articles en sont l'illustration : « How green is blue hydrogen ? » [3], « Orange hydrogen is the new green » [12]... Une catégorisation plus claire s'imposait donc : c'est l'objet de l'ordonnance du 17 février 2021 émise par le Ministère de la Transition écologique, qui classe désormais l'hydrogène en trois catégories [14] :

« **L'hydrogène renouvelable** est l'hydrogène produit soit par électrolyse en utilisant de l'électricité issue de sources d'énergies renouvelables [...], soit par toute une autre technologie utilisant exclusivement une ou plusieurs de ces mêmes sources d'énergies renouvelables et n'entrant pas en conflit avec d'autres usages permettant leur valorisation directe. Dans tous les cas, son procédé de production émet, par kilogramme d'hydrogène produit, une quantité d'équivalents dioxyde de carbone inférieure ou égale à un seuil. »

« **L'hydrogène bas-carbone** est l'hydrogène dont le procédé de production engendre des émissions inférieures ou égales au seuil retenu pour la qualification d'hydrogène renouvelable, sans pouvoir, pour autant, recevoir cette dernière qualification, faute d'en remplir les autres critères. »

« **L'hydrogène carboné** est l'hydrogène qui n'est ni renouvelable, ni bas-carbone. »

« L'hydrogène coproduit lors d'un procédé industriel dont la fonction n'est pas d'obtenir cet hydrogène et autoconsommé [...] au sein du même processus n'est pas considéré comme de l'hydrogène bas-carbone au sens du présent code. Il n'est pas comptabilisé au titre de l'objectif de décarbonation. »

Pour chaque procédé de production d'hydrogène, l'appartenance à l'une de ces catégories est indiquée dans la dernière colonne du *tableau*. Une telle classification est certainement plus rationnelle. Elle est toutefois moins diversifiée que celle fondée sur les couleurs qui se déclinent à foison. Gageons qu'il en apparaîtra de nouvelles ! Par exemple, une couleur est à choisir pour qualifier l'hydrogène produit par pyrolyse du biométhane qui peut aboutir à une empreinte carbone négative [15].

L'auteur remercie Hervé Toulhoat et Laurent Fulcheri pour la relecture du manuscrit et leurs remarques pertinentes.

[1] La couleur jaune est parfois attribuée à l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité d'origine solaire.

[2] Il n'existe que deux fours solaires dans le monde, dont l'un est en France à Odeillo dans les Pyrénées-Orientales.

[3] J.-P. Foulon, H. Toulhoat, E. Freund, La production d'hydrogène décarbonée et compétitive : un défi technologique à relever, *L'Act. Chim.*, **2021**, 466, p. 11.

[4] Impact climatique de l'hydrogène « bleu », ADEME, Avis d'experts, mai 2022, <https://librairie.ademe.fr/changement-climatique-et-energie/5578-impact-climatique-de-l-hydrogene-bleu.html>

[5] R.W. Howarth, M.Z. Jacobson, How green is blue hydrogen?, *Energy Sci. Eng.*, **2021**, 9, p. 1676-87.

[6] L. Fulcheri, La pyrolyse du méthane. De l'hydrogène « gris » à l'hydrogène « turquoise », *L'Act. Chim.*, **2021**, 466, p. 28-34.

[7] L. Fulcheri, Production d'hydrogène « turquoise » par pyrolyse du méthane, *Annales des Mines – Réalités industrielles*, **2022**, 4, p. 125-135.

[8] J. Mougou, Production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température, *L'Act. Chim.*, **2021**, 466, p. 12-19.

[9] Production d'hydrogène par dissociation thermo-chimique de l'eau, *Mémento de l'hydrogène*, France Hydrogène, https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2021/11/Fiche_203.2.2_20-r_C3_A9v_20juin_202021.pdf

[10] V. Zgonik, L'hydrogène naturel, une nouvelle source d'énergie renouvelable, *L'Act. Chim.*, **2021**, 466, p. 35-37.

[11] A. Pinzhoher, É. Deville, De l'hydrogène naturel sous nos pieds, *Pour la Science*, **2015**, 456, p. 38-43.

[12] E. Hand, Hidden hydrogen. Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel?, *Science*, **2023**, 379, p. 630-638, www.science.org/content/article/hidden-hydrogen-earth-may-hold-vast-stores-renewable-carbon-free-fuel

[13] S. Bailly, Le double intérêt de l'hydrogène « orange », *Pour la Science*, **2023**, 544, www.pourlascience.fr/sd/geosciences/energie-le-double-interet-de-l-hydrogene-orange-24546.php

[14] F. Osselin *et al.*, Orange hydrogen is the new green, *Nat. Geosci.*, **2022**, 15, p. 765-769.

[15] B. Valeur, Couleur et température : une relation particulière... et paradoxale, *Pour la Science Blogs*, <https://scilogs.fr/questions-de-couleurs/couleur-et-temperature-une-relation-particuliere-et-paradoxe/>

[16] Ordonnance n° 2021-167 du 17 février 2021 relative à l'hydrogène, *Legifrance*, www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000043148001

[17] J. Diab *et al.*, Why turquoise hydrogen will be a game changer for the energy transition, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2022**, 47(61), p. 25831-848.

Bernard VALEUR,

Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

* valeur.bernard@orange.fr

IFPEN et l'hydrogène naturel

Un numéro très récent de *Science* consacre un long article rédactionnel à l'hydrogène naturel, sous le titre « Hidden hydrogen: does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel? » [1]. Ceci « consacre » pour ainsi dire ce sujet, enfin, comme une question scientifique d'envergure, avec potentiellement un impact sociétal majeur : face au changement climatique annoncé, induit par l'augmentation inexorable du CO₂ produit par la combustion des hydrocarbures fossiles depuis le début de l'ère industrielle, l'humanité pourrait-elle bénéficier d'une source inattendue d'énergie chimique propre et pratiquement inépuisable à son échelle temporelle ?

L'article de *Science*, en libre accès, fait un point complet sur l'état de la question aujourd'hui, et mon propos ici n'est pas de le résumer. Du reste, il ne fait que compléter l'information déjà offerte naguère en français aux lecteurs de *L'Actualité Chimique* curieux et attentifs [2-3].

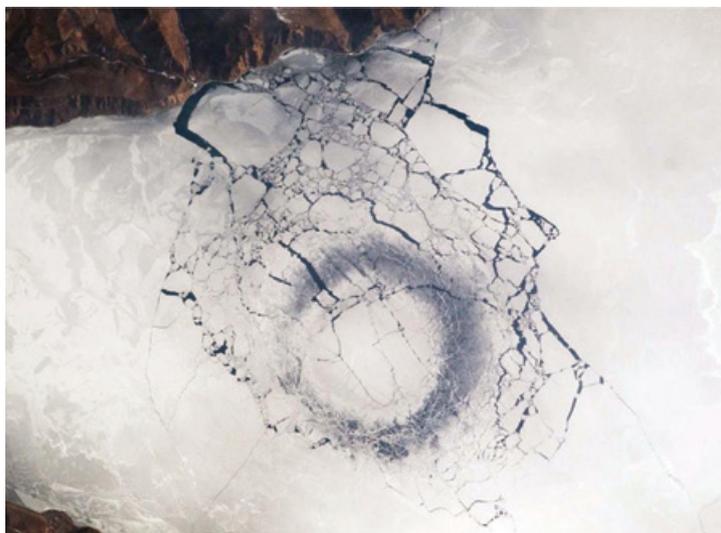
Je souhaite plutôt témoigner du rôle très actif joué par la recherche française, en particulier à IFPEN depuis la fin des années 2000 dans l'émergence de ce sujet contre vents et marées (surtout vents contraires d'ailleurs). Témoin privilégié, et acteur dans une certaine mesure, je l'ai été dans ma fonction de responsable du programme de recherche exploratoire soutenu et suivi par la Direction scientifique d'IFPEN, depuis 1999 jusqu'à mon départ en retraite fin 2016. Le premier projet « NEOGEO » sur l'hydrogène naturel a été proposé en 2008 par Alain Prinzhofer, un de nos éminents géochimistes à l'époque, et Eric Deville, géologue structuraliste. Ce dernier a piloté le projet jusque fin 2012 et a été relayé par Valérie Beaumont, géochimiste. Le projet a produit de la connaissance jusqu'en 2013, puis des vents contraires ont momentanément stoppé l'esquif. Il s'est toutefois prolongé par diverses actions, thèses de doctorat, projets collaboratifs avec l'industrie, et aujourd'hui Bruno Garcia pilote la participation d'IFPEN au GdR HydroGEMM [4].

Le projet exploratoire NEOGEO, quant à lui, était au départ inspiré par les découvertes et premières caractérisations des « fumeurs » sous-marins au fond des dorsales médio-océaniques, notamment par les océanographes d'IFREMER au cours de plongées à ces très grandes profondeurs [5]. L'origine de ces geysers sous-marins profonds, émetteurs de gaz riches à très riches en H₂ est interprétée comme la manifestation d'un processus de serpentinisation d'ophiolites ultra-basiques ; autrement dit, de l'oxydation par l'eau de mer infiltrée, de ce matériau mantellique riche en Fe^{II}, qui émerge en ces frontières de plaques tectoniques et alimente le plancher océanique en formation.

L'exploitation de ces sources sous-marines à de grandes profondeurs (plusieurs km) et au plus loin des côtes (plusieurs milliers de km) paraissant hors d'atteinte en l'état de la technologie, nos collègues avaient proposé d'explorer les émissions d'analogues à terre qu'ils avaient documentés, des massifs

ophiolitiques exhumés en partie par la subsidence de plaques. Ces massifs sont les sièges de phénomènes géochimiques très particuliers, comme des sources thermales à pH 11 en Oman, ou des « feux éternels » comme aux Philippines, en Turquie (Mont Chimaera, près de Yanartas, réputé antre de la Chimère dans l'Antiquité, et zone à risque sismique majeur comme en a témoigné tragiquement l'actualité de février cette année). Ces feux sans flammes ne sont autres que des émissions d'H₂ en combustion au contact de l'air. La Nouvelle-Calédonie est un massif ophiolitique, ce qui va de pair avec sa richesse minière en nickel. Les missions de terrain et le travail de laboratoire financés par le projet ont permis à notre équipe de pionniers d'échantillonner gaz, roches et eaux thermales, de cartographier les sites de ces régions, et de fait, de trouver partout et quantifier des émanations sensibles d'hydrogène naturel, confirmant le bien-fondé de leur intuition.

Toutefois, le projet a pris un tournant, pour moi décisif, en 2010, à partir d'une intervention par courrier électronique d'un chimiste bien connu, le professeur Armand Lattes, président de la Société Chimique de France de 2004 à 2008. Ce courrier, destiné comme il se doit au directeur général adjoint R&D d'IFPEN de l'époque, m'a été transféré avec un commentaire interrogatif et dubitatif, mais la référence était de poids et je n'ai pas eu de difficultés à poursuivre l'instruction. Dans son courrier, A. Lattes introduisait auprès de notre DGA un jeune Ukrainien de Louhansk, Viacheslav Zgonnik (Slava), qui achevait une thèse en chimie dans un laboratoire de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Slava était en outre le co-fondateur et président de l'Association ukrainienne pour l'énergie hydrogène (UAHE). Averti des travaux entrepris à IFPEN, Slava proposait de nous mettre en contact avec le géologue russe Vladimir Nikolaievitch Larin (1939-2019) et son fils Nikolay, géologue lui aussi, qui venaient de découvrir des émanations d'H₂ naturel en Russie et Ukraine dans un contexte géologique très différent, les cratons, c'est-à-dire le socle ancien des continents, loin des marges. Le mécanisme de serpentinisation ne pouvait plus être invoqué pour interpréter ces émanations. Par ailleurs, le concept de « terre hydrurée » était très familier aux géologues post-soviétiques, mais très peu accepté dans le monde occidental. V.N. Larin en était l'un des théoriciens les plus actifs [6] et controversés, mais ses recherches incessantes sur le terrain avaient enfin débouché sur une découverte majeure : H₂ émane de la périphérie de dépressions quasi circulaires, de rayon de l'ordre de 100 m, détectables notamment via Google Earth, souvent par grappes. Une mission conjointe sur le terrain en Russie à l'automne 2010 permit alors à nos collègues de confirmer le phénomène. Ces « ronds de sorcière » ont depuis été identifiés dans les zones cratoniques d'autres continents (États-Unis, Brésil, Australie, Afrique...). V. Larin a discuté de sa théorie et de ses résultats de terrain lors d'un séminaire invité à IFPEN début 2011 (voir *figure*) : pour lui, H₂ naturel émane du manteau et du noyau, où il serait fixé notamment sous forme d'hydrures stables aux conditions de pression et température qui y règnent. J'ai appuyé le



Cette photo satellite, communiquée par V.N. Larin en 2011, couvre la pointe Sud-Ouest du lac Baïkal en Sibérie. C'est l'hiver. Le lac est gelé. Une bulle de gaz de plusieurs km de diamètre s'est accumulée sous la glace, développant une pression d'Archimède suffisante pour fracturer l'épaisse couche de glace (naguère, les rails du transsibérien passaient par le lac gelé qui offrait un raccourci très appréciable). Ce gaz est de l'hydrogène natif quasi pur. Le lac Baïkal situé vers le centre de la plaque eurasienne emplit une faille tectonique profonde, visiblement fuyarde...

financement d'un postdoc pour Slava, qui a rejoint IFPEN et le projet à mi-2011, et a pu contribuer aux missions d'étude suivantes, en Oman et aux États-Unis.

Parallèlement, je me suis intéressé aux théories de Larin, et plus spécifiquement à sa vision semi-quantitative de la formation des planètes dans un nuage protoplanétaire, très à contre-courant des idées admises : mon but était d'en évaluer plus avant la vraisemblance. J'en suis arrivé, en quelques mois d'heures supplémentaires à titre gracieux, à une quantification sur des bases un peu différentes, mais corroborée de manière très cohérente par les données de composition chimique des surfaces des planètes rocheuses de notre système solaire (Mars, Lune, Vénus, Mercure) résultant des différentes missions spatiales des six décennies passées. Dix ans de persévérance ont toutefois été nécessaires avant de vaincre l'indifférence polie des revues généralistes ou spécialisées, et dans le meilleur des cas le scepticisme des referees. Ce travail est enfin accessible à la communauté scientifique et donc peut de ce fait au moins être discuté [7-8]. Outre une évaluation de la réserve d'hydrogène disponible sous nos pieds, 10^{11} GT, qui serait donc pratiquement inépuisable à l'échelle de l'humanité, mais pas forcément accessible, ce travail donne une perspective originale sur nombre de questions, comme l'origine de l'eau (salée) sur Terre, la répartition radiale des éléments, et peut-être l'origine de la vie.

Les propos actuels d'Alain et Slava figurent en bonne place dans l'article de *Science*. Ils sont en effet plus que jamais engagés dans l'aventure aujourd'hui, en passe d'industrialisation. Il en est de même d'Isabelle Moretti, chercheuse à IFPEN avant de rejoindre la Direction de la Technologie d'Engie, où elle a impulsé la recherche sur H_2 naturel, puis l'UPPA où elle a continué [9-10] et l'Académie des technologies quelle informe

régulièrement sur le sujet avec le dynamisme qu'on lui connaît, je n'en doute pas.

Pour terminer cet à propos, quelques réflexions de chimiste de base sur une civilisation de l'hydrogène, naturel ou pas. L'usage énergétique de H_2 implique une consommation d' O_2 : l'oxygène, produit de la photosynthèse par la vie est abondant dans notre atmosphère mais limité, et surtout, une baisse significative de sa teneur serait une menace pour la biosphère actuelle. H_2 naturel ou vecteur énergétique ne peut donc bénéficier à l'humanité que temporairement, et avec une restriction de flux. La réaction produit de l'eau pure, précieuse ressource à ne pas gaspiller, ce qui sera plus aisé avec les piles à combustible, moins si des modules de post-condensation doivent être prévus. Une production compensatoire d' O_2 par électrolyse de l'eau par exemple, pour compenser une utilisation massive d' H_2 naturel, n'aurait pas de sens sur le plan du rendement énergétique. C'est pourquoi je pense que si l'exploitation d' H_2 naturel vient à maturité, et autorise effectivement une civilisation globale de l'hydrogène, ce ne pourra être que transitoire (quelques siècles ?), et sous condition d'efficacité et de limitation de la consommation énergétique, avant que le relais ne puisse être pris par la fusion nucléaire enfin maîtrisée. C'est toutefois, peut-être, une belle opportunité pour éviter un changement climatique destructeur. L'avenir nous le dira, si nous en avons un.

[1] E. Hand, Hidden hydrogen: does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel?, *Science*, **2023**, 379(6633), p. 630-636.

[2] H. Toulhoat, L'hydrogène naturel : une ressource énergétique pour demain ?, *L'Act. Chim.*, **2021**, 446, p. 9-10.

[3] V. Zgonnik, L'hydrogène naturel, une nouvelle source d'énergie renouvelable, *L'Act. Chim.*, **2019**, 466, p. 35-37.

[4] www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/hydrogemm-les-chercheurs-se-plongent-lhydrogene-du-sous-sol

[5] J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Konn, H. Ondréas, Y. Fouquet, High production and fluxes of H_2 and CH_4 and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the mid-Atlantic ridge, In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*, P.A. Rona, C.W. Devey, J. Dymont, B.J. Murton (eds), Geophysical Monograph Series, **2010**, 188, p. 265-296. (Résultats des programmes d'études des dorsales médio-océaniques menés par l'IFREMER dans le cadre des programmes européens MAST I-Marflux/ATJ et MAST II-Amores, et plus récemment des campagnes MomarDream (2007-2008) et Serpentine (2007)).

[6] V.N. Larin, *Hydridic Earth: The New Geology of our Primordially Hydrogen-rich Planet*, Polar Publishing, **1993**.

[7] H. Toulhoat, V. Zgonnik, Chemical differentiation of planets: a core issue, *Astrophys. J. Lett.*, **2022**, 924(2), p. 83-101.

[8] H. Toulhoat, V. Zgonnik, L'hydrogène primordial, *Géologues*, **2022**, 213, p. 58-63. (Ce numéro spécial de la revue de la Société Géologique de France présente en outre un panorama complet des recherches en cours actuellement en France sur le sujet).

[9] A. Prinzhofer et al., Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H_2 -emitting structure, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, p. 5676-85.

[10] E. Frery, L. Langhi, M. Maison, I. Moretti, Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46, p. 31158-173.

Hervé TOULHOAT,

Collaborateur émérite, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS, UMR CNRS 7197), Sorbonne Université, Faculté des Sciences et Ingénierie, Paris.

* herve.toulhoat@orange.fr

Infranalytics : une plateforme nationale pour accéder aux spectromètres les plus puissants

Essentiels à l'étude des matériaux et des systèmes dans des domaines aussi variés que la santé, l'environnement ou l'énergie, les techniques analytiques se déclinent en une vaste gamme de méthodes et d'appareils. Comme aucun laboratoire ne peut tous les proposer, il est parfois difficile de savoir à qui s'adresser pour trouver des réponses à des problématiques scientifiques ou industrielles. D'autant que ces techniques intéressent aussi de nombreuses équipes qui ne sont pas forcément spécialisées dans la chimie. Des obstacles qu'Infranalytics veut lever en proposant l'accès à des appareils d'exception dans le domaine des très hauts champs magnétiques.

Cette infrastructure nationale représente un effort académique de mutualisation de spectromètres de pointe, destinés à l'analyse chimique [1]. Elle est pilotée par le CNRS via l'Institut de chimie (INC), en collaboration avec le CEA et différentes universités et écoles d'ingénieurs. L'infrastructure est dirigée par Carine Van Heijenoort, directrice de recherche à l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN, CNRS INC), entourée de directeurs adjoints et d'un conseil scientifique international.

Infranalytics rassemble treize sites en France métropolitaine, impliquant dix-neuf équipes de recherche et autant de tutelles [2]. L'infrastructure se concentre plus particulièrement sur la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR). Alors que la RMN et la RPE dévoilent la dynamique et la structure des molécules, la FT-ICR est capable de déterminer la formule brute de constituants au sein de mélanges complexes. Son haut pouvoir résolutif lui permet ainsi d'analyser des échantillons sans obligatoirement passer par une étape préalable de chromatographie. La RPE bénéficie quant à elle d'une extrême sensibilité, elle s'illustre notamment dans le suivi des

liaisons lors d'une synthèse ou d'une dégradation. Sondant les matériaux du côté des électrons non appareillés, elle apporte des informations complémentaires à la RMN qui, elle, regarde les noyaux. Ces trois techniques, à la résolution atomique, peuvent même être combinées en fonction des problématiques. C'est justement ce qui a motivé leur rapprochement au sein d'Infranalytics.

Le réseau d'Infranalytics comprend vingt-trois spectromètres à très hauts champs : neuf spectromètres RMN, huit spectromètres RPE et six spectromètres FT-ICR (figure 1). Ils sont largement ouverts à la communauté nationale sur un tiers de leur temps de fonctionnement, ce qui représente plus de deux mille jours d'accueil par an. Le reste du temps, les appareils sont dédiés à l'accueil de projets venant d'autres pays, aux développements méthodologiques et aux travaux et collaborations de recherche des laboratoires qui les hébergent. En 2021, plus de deux cents projets ont ainsi été menés et cent trente-sept publications scientifiques ont vu le jour. Les personnes impliquées dans Infranalytics sont surtout des ingénieurs en charge de l'accompagnement scientifique, mais il y a aussi des personnels administratifs en appui de la recherche. Des juristes sont même intégrés à la structure afin de l'ouvrir aux industriels par le biais de contrats.

Mais comment bénéficier de cette plateforme nationale ? Le dépôt des projets se déroule grâce à un site de dépôt unique pour les trois techniques proposées par Infranalytics [3]. Avec un accès sur dossiers simplifié, les postulants ont la possibilité de contacter en amont les ingénieurs des plateformes pour toutes demandes de renseignements, et ainsi viser au mieux la solution à leurs problématiques.

Le réseau est bien réparti sur le territoire, mais le spectromètre le plus proche géographiquement parlant n'est pas forcément le plus adapté aux besoins. Il ne faut pas hésiter à se déplacer



Figure 1 - L'infrastructure de recherche nationale Infranalytics rassemble sur treize sites vingt-trois spectromètres à très hauts champs : neuf spectromètres RMN, huit spectromètres RPE et six spectromètres FT-ICR. De gauche à droite : spectromètre RMN 950 MHz à Grenoble (© CEA/D. Morel), spectromètre FT-ICR 12T à Rouen (photo Stéphanie Lecocq), spectromètres RPE à Marseille (photo Emilien Etienne), carte de France montrant la localisation des spectromètres sur le territoire.

Un spectromètre dernière génération de 28 Tesla unique en France



Le nouveau spectromètre RMN 1 200 MHz installé à Lille. © Alexandre CAFFIAUX – Université de Lille.

géologues pourront également analyser des échantillons magmatiques, tandis que les chercheurs en sciences du patrimoine auront la possibilité de « faire parler les œuvres d'art ».

Le spectromètre d'exception fonctionne 24h sur 24h tous les jours de l'année. Pour l'utiliser, les scientifiques doivent soumettre leur projet sur la plateforme en ligne.

Cet équipement d'exception conçu par Bruker a vu le jour grâce à la mobilisation des acteurs nationaux, régionaux et européens. Son financement à 14,5 M€ a été opéré par l'État, la Région Hauts-de-France, le Département du Nord, l'Europe, la Métropole Européenne de Lille, l'Université de Lille et le CNRS, qui a aussi assuré la maîtrise de l'ouvrage.

• Vidéo pour en savoir plus : https://youtu.be/bliSrPk_I2E

Dépassant les limites technologiques actuelles, le spectromètre RMN 1,2 GHz a été inauguré à Lille en février dernier. Accessible à toutes les communautés scientifiques grâce à son intégration au sein d'Infranalytics, cet instrument d'une sensibilité extraordinaire permet d'ores et déjà d'analyser la structure et la composition des composés chimiques.

Au-delà de la chimie, les domaines de la biologie et de la santé bénéficieront de ses performances, notamment pour la caractérisation de la structure des protéines dans des conditions proches du vivant. La maladie d'Alzheimer ou la Covid-19 sont parmi les premiers sujets d'étude de ce spectromètre.

Autre domaine d'application : les énergies propres. L'instrument caractérisera les matériaux qui constituent les électrodes des batteries. Avoir la capacité de suivre la dynamique de charge et de décharge, ainsi que celle du vieillissement des matériaux aidera à la conception de batteries plus puissantes et durables.

Mais les chercheurs en sciences des matériaux auront aussi le choix d'étudier des ciments, des verres ou des zéolithes, par exemple. Les

pour profiter des spécialités d'une équipe ou les spécificités d'un équipement et des approches complémentaires seront proposées en fonction des nombreuses expertises d'Infranalytics.

Les projets sont étudiés au fil de l'eau, tout au long de l'année. Après dépôt, le projet est expertisé par des scientifiques indépendants de l'infrastructure afin de déterminer la pertinence de l'utilisation d'un très haut champ pour la résolution de la problématique. Une fois le projet accepté, et s'il est issu d'un laboratoire public, le transport, l'hébergement et l'accès aux spectromètres sont entièrement pris en charge par Infranalytics.

Le suivi par Infranalytics englobe une aide pendant les analyses, mais concerne également au besoin le traitement des données obtenues. La plateforme n'est ainsi pas réservée qu'aux chercheurs qui connaissent déjà bien ces techniques. Infranalytics permet par exemple d'accéder, y compris avec un accompagnement technique et scientifique, au spectromètre RMN 1,2 gigahertz, inauguré en début d'année à l'Unité de catalyse et de chimie du solide (UCCS, CNRS/Centrale Lille Institut/Université d'Artois/Université de Lille) (voir encadré). Seules sept machines équivalentes existent dans le monde et certaines sondes de mesure, en particulier en RMN du solide, sont même uniques.

Les appareils d'Infranalytics utilisent des champs magnétiques plus intenses que la normale, notamment grâce à leurs puissants aimants. Couplée à l'accompagnement par ses équipes aux compétences reconnues, la plateforme offre des conditions exceptionnelles et des performances de pointe en matière de résolution et de sensibilité.

Dans le cas de la FT-ICR, ces gains permettent d'étudier des mélanges encore plus complexes, tels que les carburants ou même des météorites, de caractériser ce qui les constitue même à l'état de trace. La RMN et la RPE fournissent de leur côté davantage d'informations sur l'organisation et l'environnement spatial des atomes, des molécules et des ions, nous renseignant mieux sur leurs propriétés biophysiques ou mécaniques, ainsi que sur leur comportement cinétique lors d'une synthèse ou d'une catalyse (figure 2).

D'autres grands équipements sont en cours d'installation, avec par exemple un nouvel appareil FT-ICR à Rouen et un RPE à Lille, dont l'inauguration est prévue pour l'an prochain. Infranalytics s'efforce ainsi de coller à l'état de l'art et de répondre aux besoins de la communauté.

Les trois méthodes d'Infranalytics peuvent également produire de l'imagerie, notamment dans les cas techniquement complexes des études *in situ* et *in operando*. La RPE a ainsi servi au suivi des états d'oxydoréduction des ions dans une batterie lithium-ion en fonctionnement, au fil des cycles de charge et de décharge (figure 3). Il s'agissait de localiser les ions, de constater leur transformation et de surveiller la formation d'agrégats de lithium qui diminuent les performances des batteries. La RMN, elle aussi efficace dans la corrélation structure/fonction, apporte des informations structurales cruciales pour accroître la stabilité des matériaux et le transport des charges.

La finesse de ces analyses, couplée à des techniques d'imagerie, permet de cartographier, pixel par pixel, la composition d'un matériau. Les applications sont nombreuses dans le domaine biomédical, avec des travaux en spectrométrie de

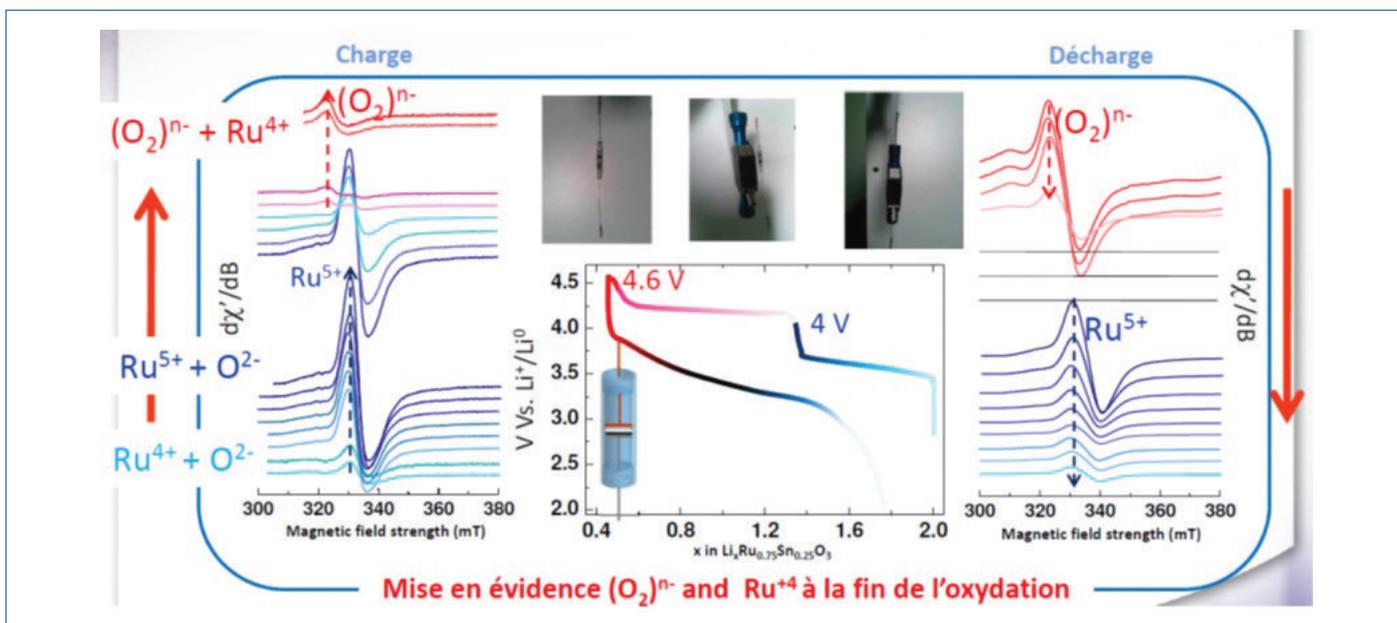


Figure 2 - La RPE permet le suivi des états d'oxydoréduction des ions dans une batterie lithium-ion en fonctionnement, au fil des cycles de charge et de décharge. Il s'agissait ici de mesurer les changements redox tant au niveau du métal actif que de l'anion oxygène. (Photo M. Sathiya, J.-B. Leriche, E. Salager, D. Gourier, J.-M. Tarascon, H. Vezin).

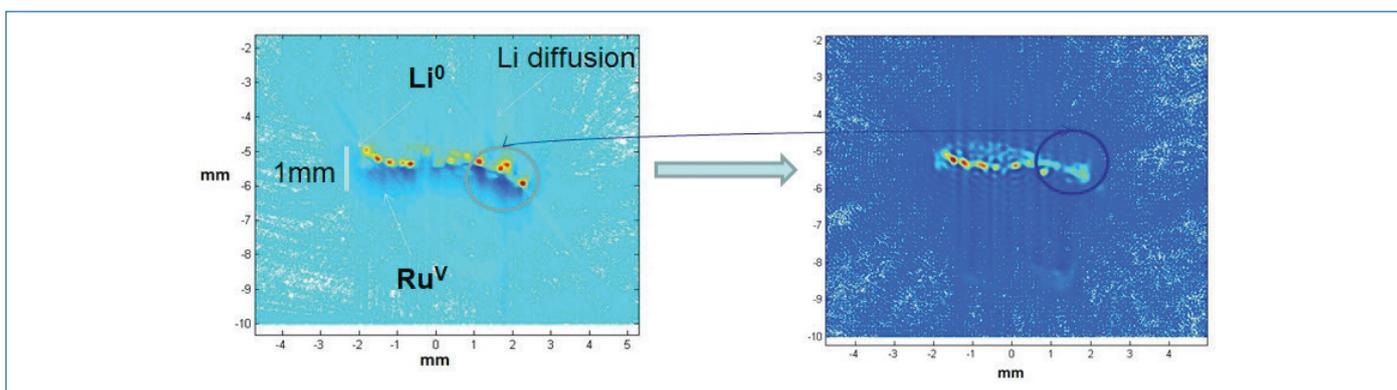


Figure 3 - Les trois méthodes d'Infranalytiques peuvent également produire de l'imagerie, notamment dans les cas techniquement complexes des études *in situ* et *in operando*. La RPE permet ici de localiser les ions RuV en charge sur une électrode de 1 mm, dans une batterie lithium-ion en fonctionnement, de constater leur transformation et de mesurer la formation d'agrégats de lithium diffusant au cours des cycles de charge, induisant une diminution des performances des batteries. (Photo M. Sathiya, J.-B. Leriche, E. Salager, D. Gourier, J.-M. Tarascon, H. Vezin).

masse sur la localisation et la répartition de médicaments anticancéreux et de leurs métabolites au niveau du tissu ovarien, et ce en très faible quantité. Là encore, Infranalytiques oriente les demandes vers les chercheurs et les appareils les plus adaptés.

Sa plateforme d'Orléans, spécialisée dans les protocoles en conditions extrêmes de température, peut par exemple évaluer grâce à la RMN la résistance et le vieillissement des revêtements en composites de carbone sur les freins des avions. Les contraintes de chaleur et de frottement nécessaires impliquent un équipement ad hoc. Pour ces études, la RMN offre des avantages en comparaison avec la diffraction aux rayons X (DRX) : il est possible de caractériser des phases vitreuses, mais aussi de détecter la présence de phases mineures peu visibles en DRX. La RMN à très haut champ permet aussi d'accéder à des éléments invisibles aux champs classiques, comme le zinc ou le manganèse.

Les différents appareillages et techniques analytiques permettent d'étudier des échantillons solides classiques, des matériaux mous, mais aussi des liquides ou des gaz, en conditions normales ou sous contraintes de pression ou température.

Certaines plateformes disposent de lasers afin d'explorer les interactions entre lumière et matière (figure 4).

Des travaux en RMN ont ainsi été menés pour étudier des molécules photosensibles, dont la structure change en fonction de la longueur d'onde reçue. Ces composés sont très recherchés, notamment pour servir de marqueurs et de colorants dans l'imagerie biomédicale. La lumière peut également durcir ou polymériser des matériaux, ce qui change leurs propriétés. Les techniques d'Infranalytiques sont ainsi une aide précieuse sur le développement des cellules photovoltaïques.

La longue liste des possibilités ne s'arrête pas là. Ces excellentes résolutions ne sont pas que spatiales, mais peuvent aussi être temporelles. Cela permet ainsi d'étudier des phénomènes de l'ordre de la milli-, voire de la nanoseconde. La RPE et la RMN peuvent également être couplées en utilisant le phénomène de polarisation dynamique nucléaire (DNP), offrant un formidable moyen d'explorer les surfaces des matériaux.

Si beaucoup de ces exemples concernent des travaux académiques, les industriels ne sont pas en reste. Sur le seul cas

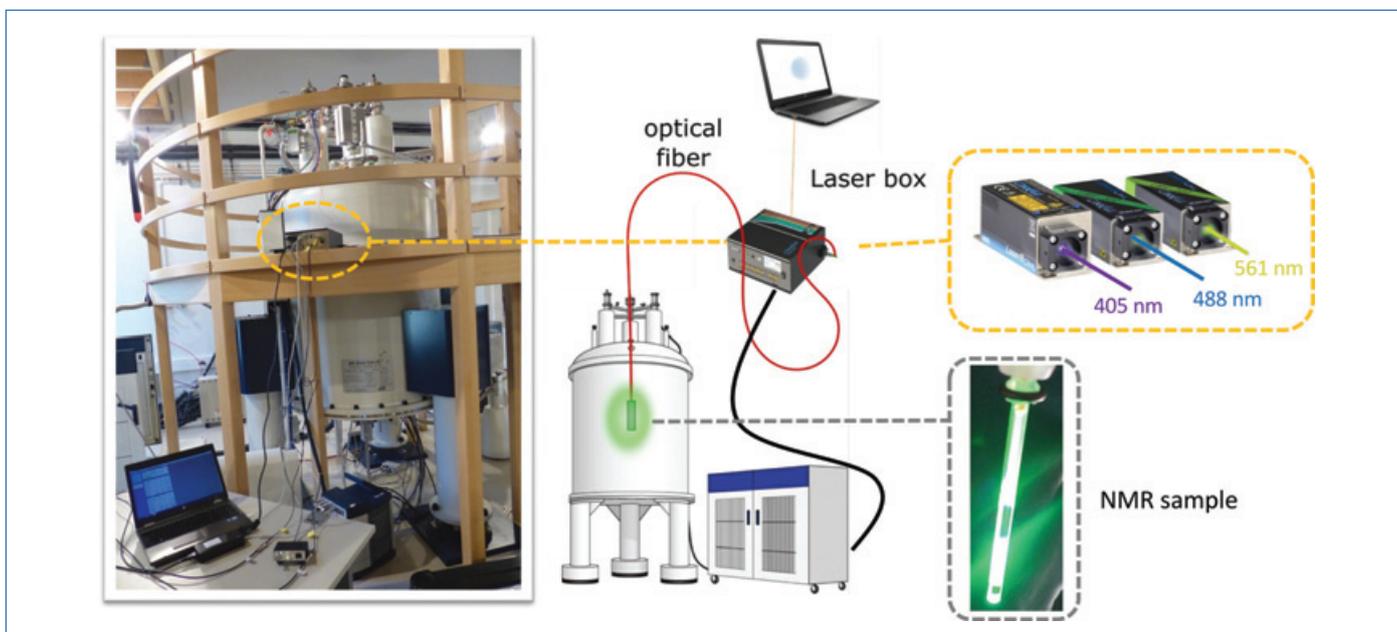


Figure 4 - Dispositif permettant l'illumination de l'échantillon directement au sein d'un aimant de RMN. Ce dispositif contient un boîtier laser permettant d'effectuer des excitations lumineuses à différentes longueurs d'onde. Le boîtier est connecté à la console RMN afin de synchroniser les deux dispositifs. (Image B. Brutscher).

des automobiles, les possibilités sont multiples. Infranalytics permet par exemple d'étudier l'usure d'un lubrifiant, la composition d'un carburant, les performances, comme nous l'avons vu, des batteries pour véhicules électriques, ou encore l'analyse de la résistance des pneumatiques ou le vieillissement des peintures. Même le secteur viticole est concerné, avec l'examen des maladies de la vigne, de son terroir, ou bien la détection des fraudes sur l'année et l'origine d'une bouteille de valeur. L'analyse des antioxydants en présence, permettant même d'évaluer le potentiel de vieillissement d'un vin... et contribuer à son optimisation.

Avec ses équipements d'exception, Infranalytics est présent sur une large gamme d'enjeux sociétaux et industriels. Ces derniers sont conviés à contacter Alicia Vallet, chargée des relations industrielles au sein d'Infranalytics, pour discuter de leurs besoins et les orienter vers les meilleures solutions [4]. Les ingénieurs et chercheurs des sites d'Infranalytics peuvent

ensuite complètement concevoir les expériences, aussi bien pour une TPE que pour une PME ou un grand groupe. Au-delà d'être de simples prestataires, Infranalytics met en place de véritables collaborations.

- [1] <https://infranalytics.fr>
- [2] <https://infranalytics.fr/presentation>
- [3] <https://infranalytics.fr/intranet/deposer-un-projet>
- [4] alicia.vallet@ibs.fr

Jean-Pierre SIMORRE, directeur adjoint scientifique CNRS - Plateformes et Grandes infrastructures de recherche, et **Carine VAN HEIJENOORT**, directrice d'Infranalytics.

* jean-pierre.simorre@cnsr.fr ; carine.van-heijenoort@cnsr.fr

⁴⁵
Sc
₂₁

Culture
iencesChimie



ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE

Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les

**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des

CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Des mousses polymères pour la filtration et la récupération d'ions métalliques d'intérêt

Résumé Le traitement des eaux représente un problème sociétal qui requiert le développement de technologies plus efficaces, moins onéreuses et respectueuses de l'environnement, permettant l'élimination des micropolluants, notamment métalliques, présents à l'état de traces dans des volumes conséquents. Concernant les métaux, leur récupération constitue un enjeu écologique, mais aussi économique et stratégique. Cet article décrit la conception de mousses polymères revêtues par un film de nature polyphénolique et leur utilisation comme adsorbants d'ions métalliques dans un procédé de filtration continue. Ce dernier permet plusieurs cycles d'adsorption/désorption successifs et présente une capacité d'adsorption compétitive avec les technologies concurrentes. En outre, cette approche permet de purifier des effluents industriels présentant des concentrations d'ions métalliques de l'ordre du ppb.

Mots-clés **Micropolluants métalliques, traitement de l'eau, filtration continue, adsorption, mousses polymères, polyphénols, polydopamine.**

Abstract **Polymer foams for the filtration and recovery of interesting metal ions**

Water treatment is a societal problem that requires the development of more efficient, less expensive and environmentally friendly technologies that allow the elimination of micropollutants, especially metals, present in trace amounts in large volumes of effluent. As far as metals are concerned, their recovery is an ecological, but also an economic and strategic issue. This article describes the design of polymer foams coated with a polyphenolic film and their use as metal ion adsorbents in a continuous filtration process. The latter allows several successive adsorption/desorption cycles and has an adsorption capacity that is competitive with competing technologies. In addition, this approach allows the purification of industrial effluents with metal ion concentrations in the ppb range.

Keywords **Metal micropollutants, water treatment, continuous filtration, adsorption, polymer foams, polyphenols, polydopamine.**

L'activité anthropique, en particulier industrielle, a un impact non négligeable sur l'environnement, et notamment sur l'eau, qui voit sa qualité se dégrader par l'accumulation de traces d'ions métalliques pour lesquelles les traitements conventionnels – précipitation, membranes filtrantes, résines échangeuses d'ions, addition d'agents de coagulation-floculation – ne sont pas suffisamment performants [1-2] : procédés applicables uniquement en « batch » ou impossibilité d'utiliser des débits importants en continu, nécessité d'utiliser un système de pompes puissant, difficultés à réduire la concentrations de traces de métaux présents dans les effluents, etc. Même si la concentration de ces traces se trouve sous le seuil de toxicité, leur accumulation localisée peut conduire à des surconcentrations pouvant avoir des effets néfastes pour la santé humaine, l'environnement, et plus généralement l'ensemble des organismes vivants [1]. En 2021, une étude de Santé Publique France a révélé que l'ensemble de la population française était exposé aux métaux et métalloïdes présents dans son alimentation, provenant essentiellement de l'industrie et de l'agriculture [3].

Le levier principal utilisé par les instances dirigeantes pour limiter les contaminations en métaux toxiques dans les effluents industriels est l'application de seuils de concentration maximale autorisés. Les industriels se retrouvent ainsi confrontés à des réglementations de plus en plus strictes afin de limiter ces risques de surconcentrations locales. D'autre part, certains métaux, comme des terres rares (Nd, Gd, Dy, etc.) ou de la famille des platinoïdes (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.), fortement utilisés dans l'industrie des batteries et de l'électronique, doivent être récupérés non seulement pour des raisons écologiques, mais aussi à cause du coût croissant de ces

métaux dits « stratégiques » et de leurs difficultés d'approvisionnement.

Afin d'éliminer et récupérer les ions métalliques résiduels encore présents après l'application des traitements conventionnels, l'adsorption est une approche de choix à cause de sa capacité spécifique à extraire de faibles concentrations de polluants. Dans le cas de la filtration d'effluents contenant des ions métalliques, les matériaux adsorbants doivent posséder des propriétés de forme, de surface et des groupements fonctionnels adaptés à la diffusion de l'effluent au sein du matériau et à la capture de ces ions.

Les revêtements de nature polyphénolique

Les polyphénols sont une famille de molécules organiques biosourcées issues du métabolisme secondaire des plantes, reconnues entre autres pour leur caractère réducteur et leur capacité à complexer les ions métalliques [4]. Au cours des quinze dernières années, un fort engouement de la communauté scientifique s'est porté sur l'étude et l'utilisation d'une méthode universelle de dépôt d'un revêtement de surface à base de polyphénols [5]. Celle-ci est inspirée des mécanismes chimiques supposés responsables de la très forte adhésion des moules marines sur différents substrats [6]. En présence du dioxygène de l'air dissous dans l'eau, les polyphénols s'oxydent, ce qui permet une réaction de couplage de type aryle-aryle et conduit ainsi à un processus d'oligo-polymérisation [7]. Les chaînes polyphénoliques résultantes s'associent entre elles pour former des agrégats nanométriques qui absorbent généralement tout le spectre visible (et un peu la région des UV), ce qui leur confère une couleur généralement

noire, dont la teinte varie en fonction du polyphénol utilisé. Leur structure moléculaire principalement à base d'aromatiques et de groupements polyphénoliques (phénol, catéchol, gallol, etc.) leur permet d'interagir entre eux, engendrant la formation d'agrégats micrométriques insolubles. Ces agrégats peuvent également interagir avec la surface de substrats de différentes natures via un ensemble de liaisons : liaisons hydrogène impliquant les groupements phénols, liaisons de type π - π entre cycles aromatiques ou π -cation, liaisons de coordination avec des ions métalliques.

Comme indiqué précédemment, l'oxydation des groupements phénols en dérivés de type quinone permet également la formation de liaisons covalentes avec d'autres aromatiques par réaction de couplage aryle-aryle, mais aussi la formation d'imines en présence d'amines ou d'adduits de réaction de Michael en présence de nucléophiles. Parmi les dérivés phénoliques les plus utilisés, la dopamine est le composé modèle le plus décrit. Il conduit à la formation de la polydopamine (PDA) qui se présente sous la forme d'un revêtement rugueux d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur [8]. Cependant, l'épaisseur de ce film peut être modulée par la concentration de dopamine utilisée mais aussi par la répétition du processus de formation de PDA, pour atteindre des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs microns. Il a été montré que la PDA peut être formée à la surface des métaux, de tous les matériaux polymères, et même des organismes vivants comme la surface de fruits ou même de cellules vivantes. Ce revêtement formé par un simple trempage de l'objet à revêtir dans une solution aqueuse de dopamine peut également être déposé par pulvérisation.

En dehors de propriétés inhérentes à la structure chimique du revêtement polyphénolique telles que le changement de

couleur du matériau revêtu, une protection contre la corrosion ou l'action des rayonnements UV ou encore un effet retardateur de flamme, la PDA est surtout utilisée comme revêtement pouvant permettre de modifier la surface de matériaux en y introduisant des composés chimiques d'intérêt. Ainsi, la PDA s'est révélée particulièrement versatile, par exemple dans le domaine biomédical [8] ou dans celui de la catalyse [9].

Dans le cadre du projet de prématuration CNRS intitulé « MetalloCapt », un film polyphénolique est déposé à la surface d'une mousse en mélamine à cellule ouverte, conduisant à un matériau pouvant adsorber, puis désorber, des ions métalliques. De façon inattendue, le revêtement polyphénolique déposé à la surface de la mousse, qui ne présente pas les mêmes propriétés viscoélastiques que les mousses polymères, ne s'effrite pas et ne se délamine pas malgré l'application de contraintes mécaniques sur le matériau telles que des cycles de compression-détente. Cette découverte a été brevetée et est actuellement propriété du CNRS [10]. L'objectif de ce projet est de démontrer la capacité de ces matériaux à adsorber puis désorber des ions métalliques dans un procédé en continu, et d'appliquer cette nouvelle technologie à des effluents industriels.

Stratégie adoptée pour l'utilisation de mousses polymères modifiées pour la filtration et la récupération d'ions métalliques

Comme présenté sur la figure 1A-G, un échantillon de mousse en mélamine change de couleur une fois un film de polydopamine déposé à sa surface pour passer de la couleur blanche à noire. Une observation par microscopie électronique permet d'observer la présence d'un film rugueux de quelques

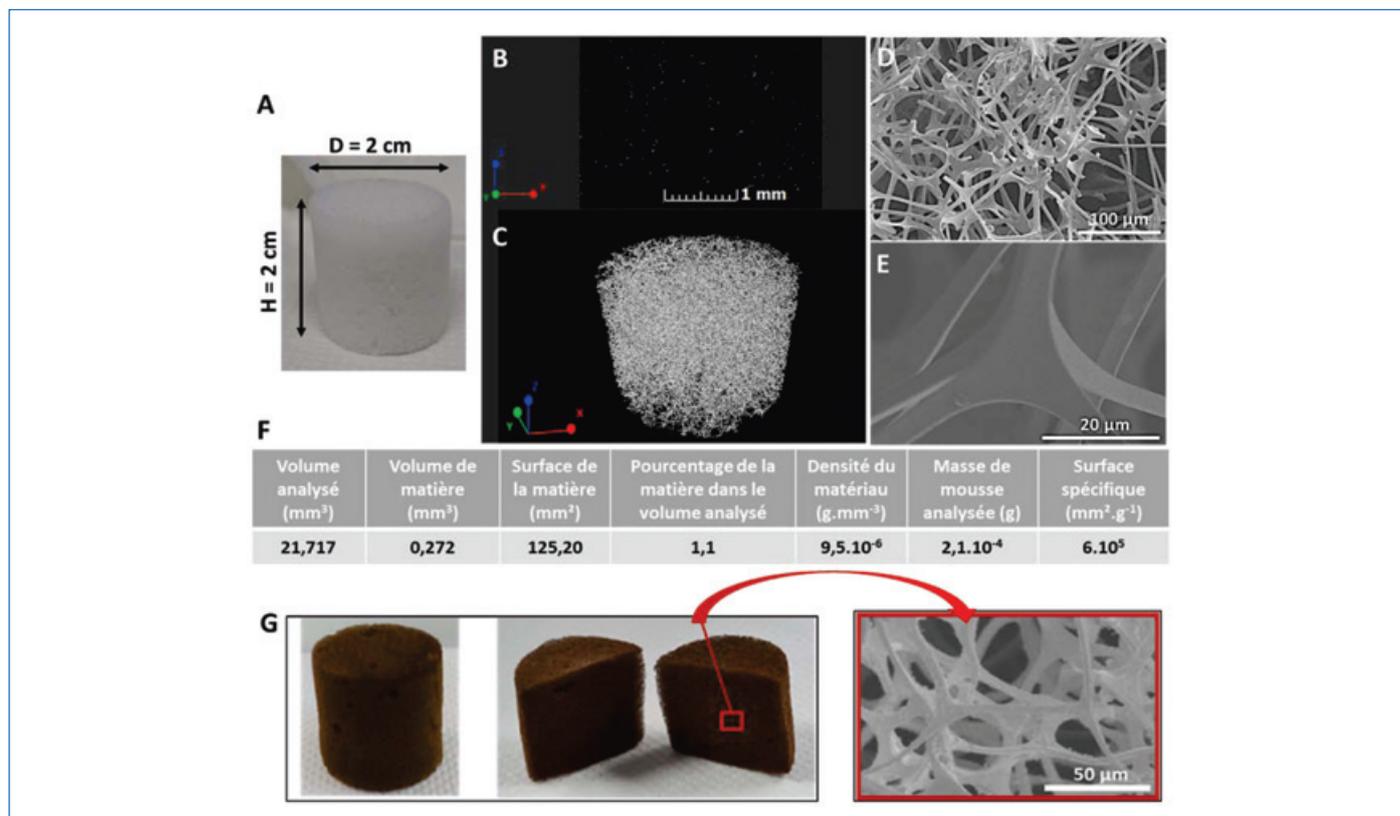


Figure 1 - (A) Photographie d'une mousse modèle en mélamine. (B) Image tomographique d'un plan de coupe d'une mousse en mélamine. (C) Représentation 3D d'une mousse analysée en tomographie RX (ICS, D. Favier et A. Egele). (D) et (E) Images obtenues par microscopie électronique de la surface d'une mousse de mélamine à différents grossissements. (F) Tableau avec les informations générales de la mousse de mélamine utilisée. (G) Mousse me@PDA et une image typique de microscopie électronique à balayage de cette mousse. (Adapté et reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

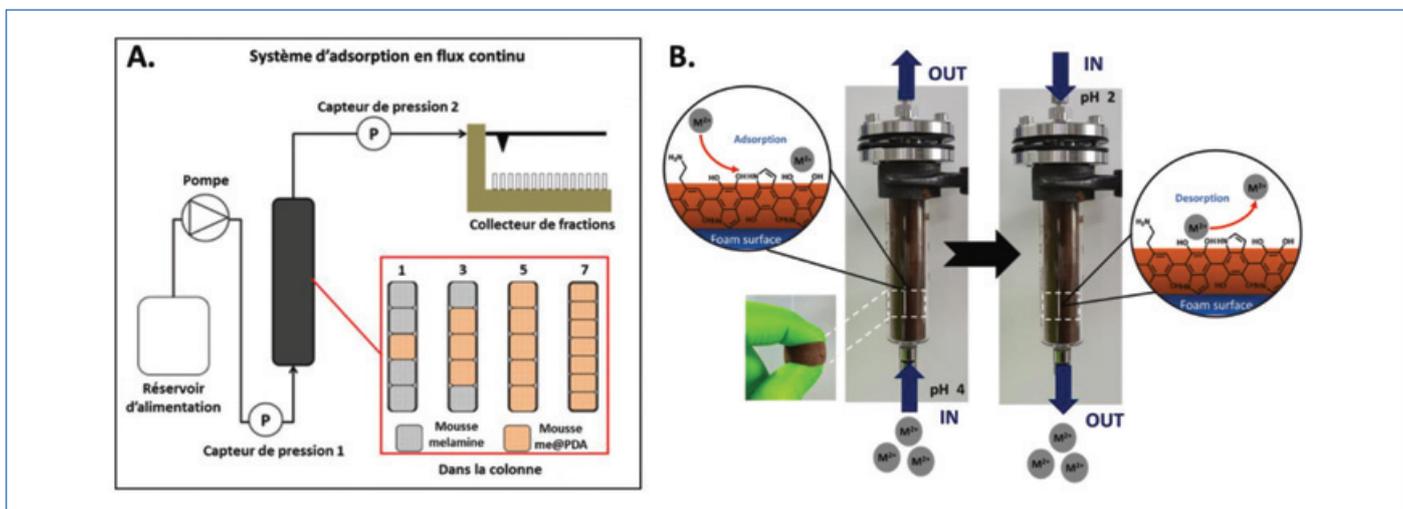


Figure 2 - (A) Représentation schématique du dispositif de filtration en flux continu. (B) Photographie et schéma illustrant le procédé d'adsorption et de désorption en continu en fonction du pH. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

certains de nanomètres présent sur l'intégralité des arêtes de la mousse (figure 1D, E, G). L'intérêt d'utiliser des mousses polymères à cellules ouvertes pour la filtration est double :

- ses pores ouverts ($\Phi \approx 200 \mu\text{m}$) permettent de les utiliser dans un mode de filtration en continu avec peu de perte de charge ;
- leur légèreté, leur élasticité mécanique et la facilité à leur faire prendre la forme que l'on veut rendent leur implémentation dans n'importe quel dispositif de filtration particulièrement aisé.

Ces matériaux peu onéreux et présentant un revêtement biosourcé constituent des adsorbants originaux. Ainsi des mousses en mélamine revêtues de PDA, nommées me@PDA, ont été utilisées pour l'adsorption d'ions métalliques. Celles-ci ont tout d'abord été testées pour l'adsorption d'ions métalliques en mode « batch », c'est-à-dire que le matériau est mis en contact avec un volume donné d'une solution d'ions métalliques, sous agitation. Les résultats obtenus grâce à cette étude permettent de déterminer les conditions expérimentales de test et d'analyse pour la suite du projet dans un mode de filtration en continu. Ces tests ont été réalisés selon le dispositif schématisé sur la figure 2 et décrit ci-après, en vue d'une application à des volumes d'effluents importants (plusieurs litres).

Principe du dispositif de filtration en continu d'ions métalliques

Le dispositif d'adsorption en flux continu est constitué d'une colonne simplement garnie de plusieurs échantillons cylindriques de me@PDA (diamètre 2 cm, hauteur 2 cm, quantité de PDA déposée en surface : $8,8 \pm 1,7 \%$ massique), alimentée par un effluent contaminé par des ions métalliques (figure 2A-B). Après passage dans la colonne, l'effluent est collecté en sortie, puis analysé par spectrométrie d'émission atomique ou spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-AES/MS) pour déterminer la concentration résiduelle d'ions en solution, celle-ci pouvant être quantifiée jusqu'à des teneurs de l'ordre de la dizaine de ng.kg^{-1} , bien en deçà des réglementations actuelles concernant les teneurs en ions métalliques contenues dans les effluents (rejets) et les eaux potables.

Les mousses filtrantes de me@PDA permettent d'adsorber réversiblement des ions métalliques. En effet, le lavage en continu de me@PDA par une solution acide (pH 2) permet de désorber ces ions sans altérer les performances de l'adsorbant

(figure 2B). Le matériau est en effet réutilisable au cours de cycles d'adsorption/désorption. Si cela présente un intérêt, les ions métalliques désorbés sont récupérés dans une solution concentrée, c'est-à-dire que le volume d'éluant utilisé pour la désorption est inférieur à celui utilisé pour l'adsorption.

Application du dispositif pour l'adsorption de métaux toxiques

Adsorption d'ions métalliques en mode batch

Les performances de l'adsorbant me@PDA en mode batch ont été évaluées sur un système composé de cinq ions métalliques : Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) à 0,2 mM dans 0,1 M NaNO_3 , pH = 4 (figure 3A). Le choix de ce pH permet d'éviter la présence d'hydroxydes de métaux et d'assurer la réversibilité de l'adsorption. Il s'agit ici de conditions expérimentales modèles car comme démontré par ailleurs, l'utilisation de pH d'adsorption supérieurs est tout à fait envisageable : les groupements catéchols ou amines de la PDA étant sensibles au pH, les capacités d'adsorption de métaux par me@PDA sont supérieures à des pH supérieurs à 4. La présence de NaNO_3 permet de se rapprocher de la composition d'effluents réels complexes et de contrôler la force ionique. Les résultats obtenus pour ce test en batch ont montré que les ions Cu(II) et Pb(II) étaient préférentiellement adsorbés en présence de Cd(II), Ni(II) et Zn(II) (figure 3B) et avec une sélectivité pour certains ions dans un mélange multi-élémentaire. Il convient cependant de préciser ici que les Ni(II), Zn(II) et Cd(II) peuvent être adsorbés sur une mousse me@PDA mais en l'absence d'autres ions compétiteurs.

Adsorption d'ions métalliques en continu

Les performances de l'adsorbant me@PDA ont été évaluées sur un ion modèle, le plomb Pb(II) à 10 ppm dans 0,1 M NaNO_3 , pH 4, à un débit de $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Le plomb a été choisi en raison des résultats d'adsorption des tests en batch précédents, de sa toxicité et de sa présence dans de nombreux effluents industriels. Comme illustré sur la figure 2, le nombre d'échantillons de me@PDA peut être modulé au sein de la colonne. Dans le cas présent, celui-ci varie de 1 à 5. L'augmentation du nombre de « mousses » permet d'accroître les capacités d'adsorption en Pb(II), qui, à la rupture, passent alors dans les conditions étudiées de 49,7 à 82,8 mg de Pb(II) par

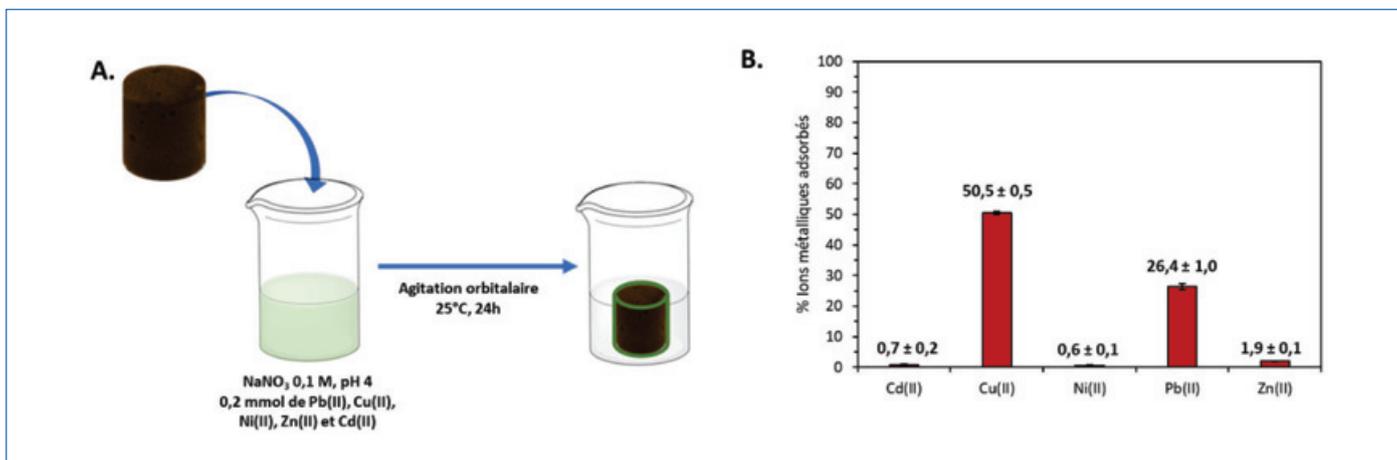


Figure 3 - (A) Représentation schématique des conditions d'adsorption en « batch » et (B) % de masse d'ions métalliques adsorbés sur un échantillon de me@PDA 24 h après son immersion. Les valeurs moyennes et les écarts types ont été calculés à partir de trois mesures indépendantes. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

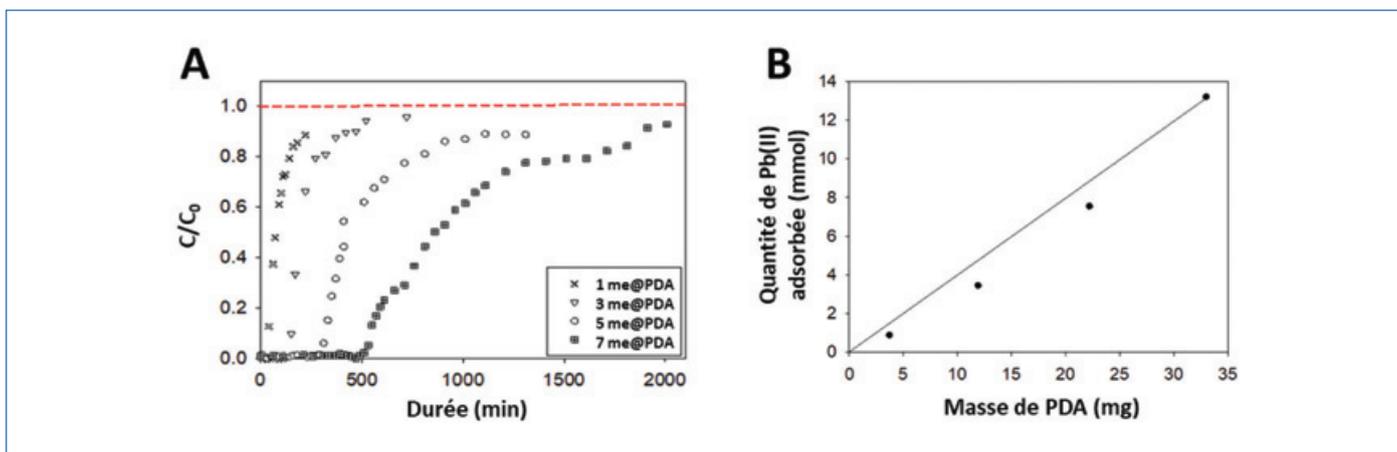


Figure 4 - (A) Influence du nombre de mousses me@PDA sur l'adsorption de Pb(II) en continu. (B) Relation entre la masse totale de PDA à la surface des mousses me@PDA et la quantité de Pb(II) adsorbée. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

gramme de PDA (figure 4A), avec une relation linéaire entre la quantité de PDA présente (via le nombre de me@PDA) et la capacité d'adsorption de Pb(II) (figure 4B).

En comprimant les échantillons de mousse, il est possible de mettre sept échantillons cylindriques de me@PDA au sein de la colonne (figure 2). Ainsi la compressibilité de cet adsorbant permet d'augmenter encore la quantité d'ions Pb(II) adsorbés pour un volume donné. Dans tous les cas, la différence de pression mesurée par les capteurs de pression situés de part et d'autre de la colonne est inférieure à 0,1 bar, limite de détection de ceux-ci.

La désorption de la quasi-totalité des ions Pb(II) est réalisée à l'aide d'un flux d'eau à pH 2 ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 300 minutes). De cette manière, l'effluent initialement dilué a pu être concentré d'un facteur 5. Par la suite, une valorisation et la récupération de ces ions métalliques est possible, par exemple par voie électrochimique. Au moins trois cycles d'adsorption/désorption successifs se sont révélés identiques, soulignant le caractère répétable du procédé et sans perte de revêtement.

De la conception d'un démonstrateur au transfert industriel

Afin de traiter des volumes plus importants d'effluents, un démonstrateur d'une dimension de $D = 10 \text{ cm}$ et $h = 1 \text{ m}$ a été

conçu et réalisé (figure 5A). Celui-ci peut être rempli avec des mousses cylindriques me@PDA de $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ comme illustré sur la figure 5C. L'effluent industriel est introduit et poussé à l'aide de 4 bars d'air comprimé (figure 5B).

D'autre part, l'application de cette technologie à des effluents d'industries engagées dans le recyclage de batteries contenant des traces de l'ordre de 10 à 50 ppm de différents ions dont Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II), a permis l'obtention d'une eau purifiée présentant des concentrations en ions métalliques en dessous de la limite de détection de l'analyse, soit inférieure à 12 ppb de Cu et Cd, 14 ppb de Ni et 50 ppb pour le Pb, respectant ainsi la directive européenne UE 2010/75 sur les rejets industriels pour ces quatre ions suivis [12].

Ce nouveau type d'adsorbant permet la filtration en continu de traces d'ions métalliques non éliminées par les procédés conventionnels de traitement des eaux. Il s'insère alors en tant que traitement de finition, avant le rejet final des eaux, pour une élimination des traces d'ions métalliques contenues dans des effluents industriels. L'objectif est ainsi de conduire cet effluent à des concentrations résiduelles inférieures aux seuils réglementaires actuels. Sa recyclabilité, mais aussi son faible coût de production, sa légèreté et sa facilité d'utilisation permettent d'envisager un transfert éventuel vers l'industrie. D'autre part, la possibilité de récupérer l'ion adsorbé en solution concentrée permet d'envisager la récupération d'ions d'intérêt.

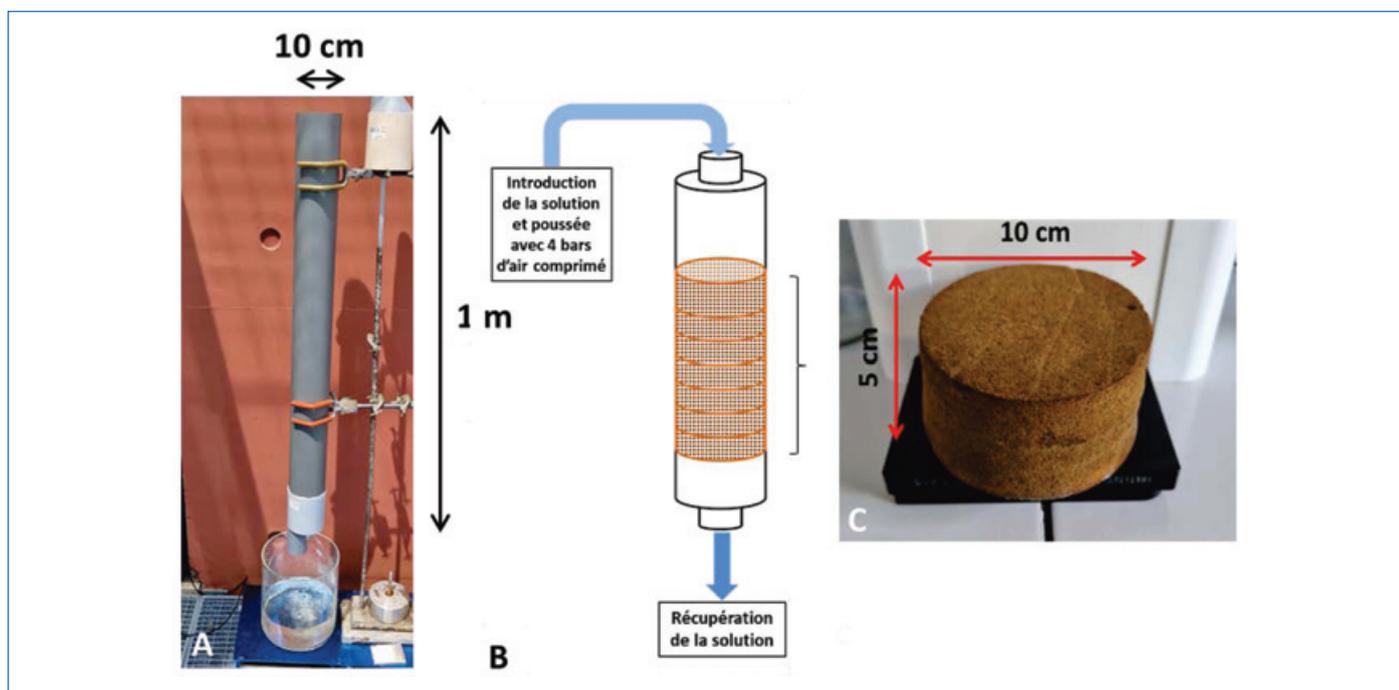


Figure 5 - Photo (A) et schéma (B) du dispositif de filtration d'effluents industriels. (C) Mousse me@PDA utilisée pour le traitement de ces effluents.

Actuellement, il est envisagé de concevoir des mousses filtrantes en recyclant des matériaux polymères adéquats (matelas, canapés, sièges, etc.), ainsi que des polyphénols peu valorisés issus de l'industrie agricole (tannins). Enfin, les mousses polymères sont des matériaux poreux et élastiques, ce qui permet d'envisager une intensification des étapes d'adsorption et/ou de désorption via de potentiels cycles de compression-détente appliqués à l'adsorbant. L'ensemble de ces perspectives s'inscrit dans le projet « ESSENTIAL » (ANR-22-CE51-0008, 2022-2025) financé par l'Agence nationale de la recherche.

- [7] F. Ponzio *et al.*, Oxidant control of polydopamine surface chemistry in acids: a mechanism-based entry to superhydrophilic-superoleophobic coatings, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 4697.
 [8] N. Nazi *et al.*, A new antibacterial N-Halamine coating based on polydopamine, *Langmuir*, **2020**, *36*, 11005.
 [9] E. Pardiou *et al.*, Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 4691.
 [10] D. Edouard, V. Ritleng, L. Jierry, N.T.T. Chau-Dalencou, WO 2016012689 A2, **2016**; FR 30241417 A1, **2016**; Priority date: 22 July 2014.
 [11] M.L. Martinez Mendez *et al.*, Continuous adsorption of metal ions based on an elastic and reusable polydopamine-modified foam, *J. Water Process. Eng.*, **2023**, *52*, 103592.
 [12] Union européenne, Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution), *JOUE*, L334, **2010**.

- [1] C. Femina Carolin *et al.*, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*(3), p. 2782-99.
 [2] M. Huerta-Fontela, F. Ventura, Traceability of emerging contaminants from wastewater to drinking water, *The Handbook of Environmental Chemistry*, **2008**, p. 143-168.
 [3] C. Fillol *et al.*, Programme national de biosurveillance, 2014-2016, Santé Publique France, **2021**.
 [4] A. Belščak-Cvitanović *et al.*, Overview of polyphenols and their properties, *Polyphenols: Properties, Recovery and Applications*, Elsevier, **2018**, p. 3-44.
 [5] H. Lee *et al.*, Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science*, **2007**, *318*, 426.
 [6] H. Lee *et al.*, Single-molecule mechanics of mussel adhesion, *PNAS*, **2006**, *103*, 12999.

Cléophrée GOURMAND¹⁻², chercheuse postdoctorante, Loïc JIERRY^{1*}, professeur, et Caroline BERTAGNOLLI^{2*}, maître de conférences.

¹Institut Charles Sadron, Université de Strasbourg.

²Institut pluridisciplinaire Hubert Curien, Université de Strasbourg.

* ljierry@unistra.fr ; caroline.bertagnolli@unistra.fr



www.iupac2023.org

18-25 August 2023
GENERAL ASSEMBLY

20-25 August 2023
WORLD CHEMISTRY CONGRESS

WORLDFORUM - THE HAGUE

Théorie et simulations de processus ultra-rapides en photochimie

Résumé Dans le domaine des simulations numériques, un rôle important est joué par les techniques de dynamique moléculaire. Ces techniques visent à résoudre les équations du mouvement qui gouvernent le comportement des systèmes microscopiques, afin de permettre aux théoriciens de visualiser la dynamique des molécules au cours du temps. Lorsqu'on s'intéresse à la photochimie, c'est-à-dire aux réactions chimiques initiées par la lumière, les approches de dynamique moléculaire sont combinées à la chimie quantique, qui permet de déterminer les propriétés électroniques dans les molécules d'intérêt dans leurs états excités. Après quelques généralités sur la théorie quantique pour la photochimie, cet article présente des exemples d'approches théoriques appliquées à des réactions photochimiques.

Mots-clés Photochimie, dynamique ultra-rapide, processus non adiabatiques, dynamique moléculaire dans les états excités.

Abstract Theory and simulations of ultra-fast processes in photochemistry

In the field of numerical simulations, molecular dynamics techniques play an important role. These techniques aim at solving the equations of motion that govern the behavior of microscopic systems, in order to allow theoreticians to visualize the dynamics of molecules over time. When dealing with photochemistry, i.e. chemical reactions initiated by light, molecular dynamics approaches are combined with quantum chemistry, which allows to determine the electronic properties of the molecules of interest in their excited states. After some generalities on quantum theory for photochemistry, this article presents examples of theoretical approaches applied to photochemical reactions.

Keywords Photochemistry, ultrafast dynamics, non-adiabatic processes, excited-state molecular dynamics.

Processus ultra-rapides en photochimie

Lorsqu'une molécule interagit avec la lumière, elle peut être excitée par l'absorption de l'énergie des photons. Cette excitation fait passer la molécule d'un état de basse énergie, par exemple son état fondamental, à un état (ou niveau) excité – en se limitant ici à considérer une excitation entre deux niveaux liés de la molécule (voir encadré 1). L'énergie des

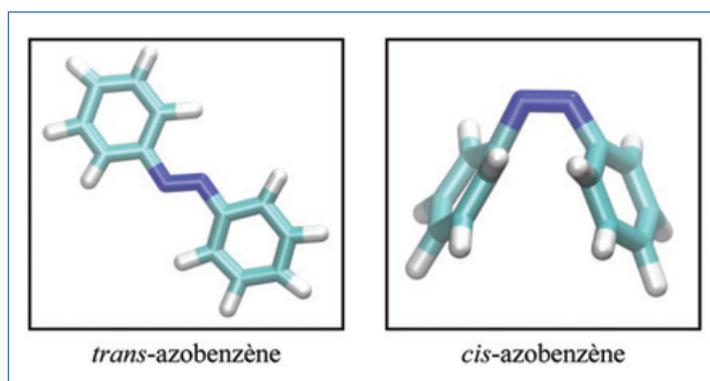


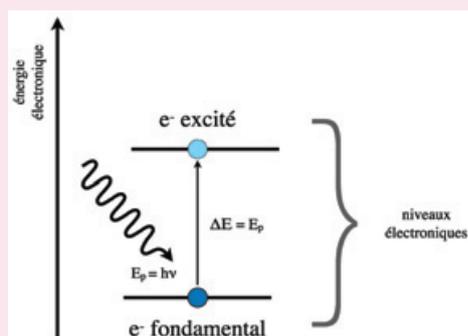
Figure 1 - Configuration trans (à gauche) et cis (à droite) de l'azobenzène. La photo-isomérisation est activée par photo-absorption de l'état fondamental vers le premier ou le deuxième état excité et se conclut dans 1 ps.

photons E_p , ou encore leur fréquence ν ou longueur d'onde λ , détermine quels sont les états excités accessibles lors d'une telle photo-absorption : si le domaine d'énergie du rayonnement est d'environ $10^0 \div 10^1$ eV, donc dans le rayonnement visible ou ultraviolet, une excitation électronique de valence se produit. On considère dans la suite que ce type d'interaction lumière-matière est si rapide que le reste des degrés de liberté de la molécule, c'est-à-dire les noyaux, n'ont pas le temps de réagir pendant l'intervalle de temps d'interaction (théoriquement, cela veut dire qu'on peut traiter l'excitation en théorie des perturbations). Une telle photo-excitation peut induire dans la molécule une réponse ultra-rapide, c'est-à-dire sur une échelle de temps de quelques centaines de femto-secondes ($fs = 10^{-15} s$), qui entraîne une réaction photochimique, comme une isomérisation *trans-cis* [1], dont on montre l'exemple pour l'azobenzène (figure 1), ou un transfert de proton [2].

Encadré 1

Interaction d'une molécule avec la lumière

Exciter une molécule avec la lumière veut dire qu'elle absorbe des photons d'énergie nécessaire pour passer d'un état de basse énergie à un état de plus haute énergie. La différence en énergie ΔE entre les deux états impliqués doit être la même que l'énergie du photon absorbé E_p . On parle d'excitation électronique (voir figure) lorsqu'on considère que les états impliqués dans le processus sont deux états électroniques liés. Un état lié a , par convention, a une énergie négative et est spatialement confiné. On distingue l'excitation de l'ionisation, car dans cette dernière l'état final de l'électron n'est pas lié, mais l'électron est arraché de la molécule.



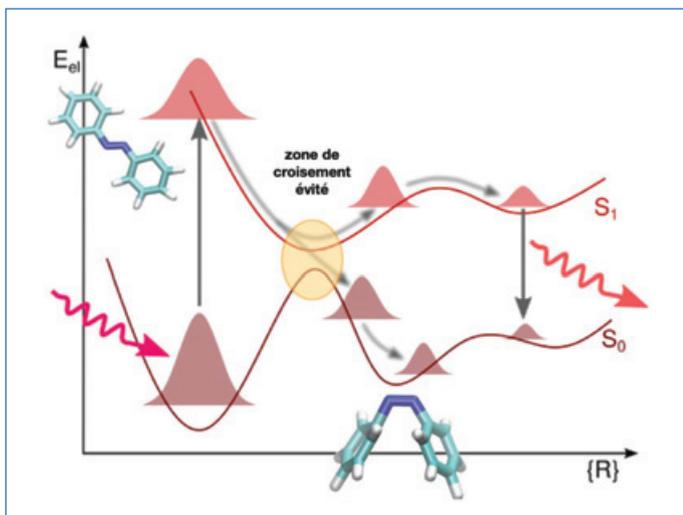


Figure 2 - Représentation schématique d'un processus photochimique (reproduit avec permission de Lea M. Ibele, groupe ThéoSim, ICP).

Encadré 2

Paquet d'ondes nucléaire

Un paquet d'ondes nucléaire est une distribution spatiale plus ou moins localisée qui représente l'état quantique (nucléaire) du système. Un paquet d'ondes est une superposition – paquet – d'ondes qui se comporte comme une seule entité.

L'évolution temporelle d'une molécule lors d'une réaction photochimique est représentée schématiquement sur la figure 2. Les courbes brune et rouge claire représentent deux niveaux électroniques moléculaires : S_0 indique l'état fondamental et S_1 le premier état excité. Dans les molécules, à la différence des atomes, les énergies électroniques (E_{el} sur l'axe vertical de la figure 2) dépendent de la configuration nucléaire, c'est-à-dire de la structure moléculaire, qui est indiquée par le symbole $\{R\}$ sur l'axe horizontal de la figure 2. Ces courbes, ou surfaces, sont appelées courbes/surfaces d'énergie potentielle électronique.

La photo-absorption permet de promouvoir instantanément la molécule de l'état électronique fondamental S_0 vers l'état électronique excité S_1 . Les zones colorées sur la figure 2, en brun sur S_0 et en rouge clair sur S_1 , sont des paquets d'ondes nucléaires (voir encadré 2), représentant différentes configurations nucléaires le long du processus photochimique et au cours du temps. Les flèches grises floues indiquent des chemins de réaction possibles sur le « paysage » des courbes de potentiel.

Sur le côté gauche de la figure 2, la photo-absorption, qui est montrée comme une flèche magenta ondulée, excite la fonction d'onde nucléaire initiale dans S_0 et crée un paquet d'ondes nucléaires photo-excité dans S_1 – par exemple, le *trans*-azobenzène excité. Ce paquet d'ondes descend vers un croisement évité (en jaune en figure 2) ou une intersection conique (voir encadré 3), régions dites d'interaction *non adiabatique* et identifiées par une petite différence en énergie entre S_0 et S_1 . En agissant comme un « entonnoir » sur le paquet d'onde S_1 , l'interaction non adiabatique a comme effet de le transférer par conversion interne (voir encadré 3) vers l'état électronique fondamental S_0 et vers une nouvelle configuration nucléaire – par exemple, *cis*-azobenzène sur l'état fondamental.

Encadré 3

Intersections coniques, conversion interne et interactions non adiabatiques

Une intersection conique est un point de dégénérescence, c'est-à-dire de même énergie, de deux ou plusieurs surfaces d'énergie potentielle électronique ayant une forme typique à double cône. Le passage d'un paquet d'ondes nucléaires à travers une intersection conique entraîne en effet d'entonnoir qui provoque la désexcitation non radiative du système : ce processus est appelé conversion interne. Lorsque les courbes ou surfaces d'énergie potentielle électronique ne sont pas dégénérées mais restent quand même proches, on parle plutôt de croisements évités.

Les interactions non adiabatiques sont à la base d'un grand nombre de réactions photochimiques. Un processus non adiabatique est caractérisé par la participation de plusieurs états électroniques, dont les couplages deviennent importants lorsque l'échelle de temps typique du processus est ultra-rapide. Dans le cas adiabatique, par contre, un seul état électronique intervient.

En résumé, la photo-excitation électronique du *trans*-azobenzène est à l'origine d'une réorganisation structurale de la molécule, c'est-à-dire d'une isomérisation, qui mène la molécule à se désexciter à travers une intersection conique sur une échelle de temps sub-picoseconde vers le *cis*-azobenzène.

Si plutôt que se désexciter par conversion interne, le paquet d'ondes continue son évolution sur S_1 , il se désexcite finalement sur S_0 , comme montré par la flèche rouge ondulée à droite de la figure 2, en émettant du rayonnement par fluorescence mais sur une échelle de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde ($ps = 10^{-12} s$; $ns = 10^{-9} s$).

La théorie quantique des interactions non adiabatiques combinée à la dynamique moléculaire des états excités [3] permet de développer des techniques de simulation visant à résoudre de manière numérique les équations fondamentales qui décrivent mathématiquement les phénomènes physiques et chimiques à la base des réactions photochimiques, dont des exemples ont été donnés ci-dessus (un aperçu général de la théorie est présenté ci-après). Dans ce domaine, l'équipe « Processus photochimiques et spectroscopie » au sein du groupe ThéoSim de l'Institut de chimie physique à l'Université Paris-Saclay développe des techniques de simulation au-delà de l'état de l'art et basées sur des nouvelles approches théoriques, afin de les appliquer à une large gamme de réactions photochimiques, dont des exemples sont donnés plus loin.

Généralités sur la théorie quantique pour la photochimie

L'évolution temporelle d'une molécule au cours d'une réaction photochimique est décrite par l'équation de Schrödinger dépendant du temps : $i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(r, R, t) = \hat{H} \Psi(r, R, t)$. Cette équation définit la variation au cours du temps – à travers la dérivée temporelle $\frac{d}{dt}$ – de la fonction d'onde moléculaire $\Psi(r, R, t)$ qui est produite par l'action de l'opérateur hamiltonien \hat{H} du système. Les positions des électrons et des noyaux sont indiquées avec les symboles r et R ; \hbar est la constante de Planck réduite.

En résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps, on a accès à toutes les informations concernant l'état $\Psi(r, R, t)$ du système, dans ce cas de la molécule, pendant la réaction

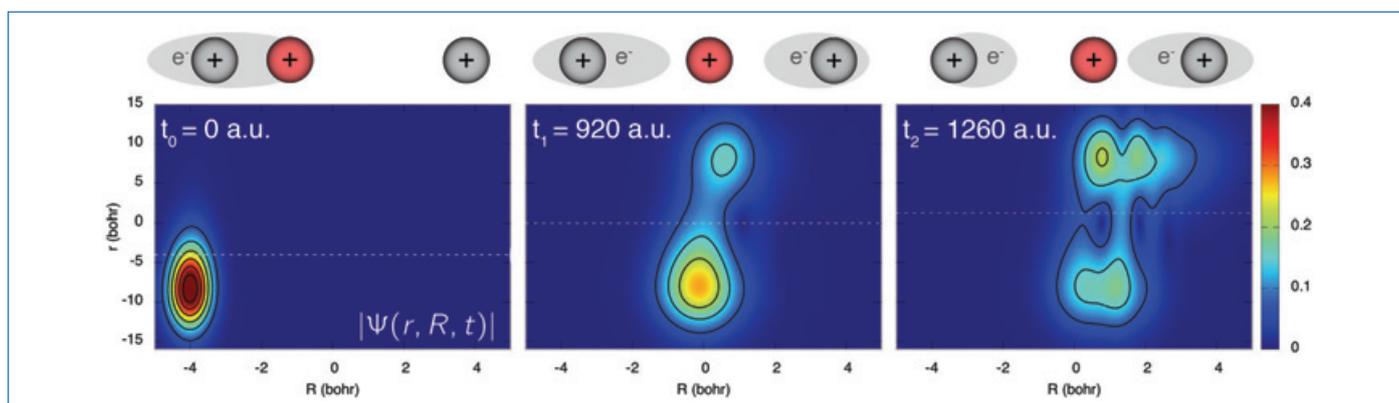


Figure 3 - Représentation d'un processus de transfert de proton couplé à un transfert d'électron au cours du temps en comparant la vision quantique (panneaux en bas), en termes de la fonction d'onde moléculaire, et la vision quantique-classique (panneaux en haut). (Reproduit de [3] avec permission. © 2019 Wiley Periodicals Inc.).

photochimique d'intérêt, et par conséquent, à toutes les propriétés du système, par exemple sa conformation, son moment dipolaire ou son énergie. Malheureusement, une telle tâche n'est possible que pour les systèmes de plus petite taille, car les ressources computationnelles d'aujourd'hui ne permettent pas de résoudre cette équation pour l'étude de systèmes ou problèmes « réels », dont un exemple peut être l'étude des effets de solvation sur la réaction de photoisomérisation de l'azobenzène [4]. La raison est « the curse of dimensionality » (la malédiction de la dimensionnalité), c'est-à-dire la croissance exponentielle du coût de calcul pour stocker les valeurs de la fonction d'onde moléculaire $\Psi(r, R, t)$ au cours de son évolution temporelle dans la mémoire de l'ordinateur. Une simplification de la façon de décrire une molécule est alors nécessaire ; l'approche quantique-classique utilisée en dynamique moléculaire des états excités est présentée ci-après [5].

Approximation quantique-classique de la fonction d'onde moléculaire

Introduire une description quantique-classique d'une molécule n'est pas seulement un moyen pour rendre les calculs numériques faisables, mais présente aussi des avantages du point de vue de l'interprétation. L'approche quantique-classique permet de visualiser une molécule en termes d'électrons quantiques, représentés par leur fonction d'onde, et de noyaux classiques, qui deviennent des particules ponctuelles autour desquelles les électrons se délocalisent. Cette vision mixte quantique-classique est souvent utilisée en chimie, par exemple pour déterminer les structures de Lewis ou pour identifier les géométries moléculaires.

La figure 3 montre schématiquement la comparaison entre la représentation quantique et la représentation quantique-classique [3] pour un processus non adiabatique de transfert d'un proton (cercle rouge avec le symbole « + ») couplé au transfert d'un électron (nuage gris avec symbole « e⁻ ») entre deux protons de masse infinie (cercles gris avec le symbole « + »). Les protons gris ont été choisis dans ce modèle avec une masse infinie pour le fixer dans l'espace et produire ainsi un potentiel qui confine le proton rouge entre eux. Dans les panneaux en bas, la valeur absolue de fonction d'onde moléculaire est représentée sous forme de carte de couleurs à trois temps consécutifs, indiqués sur la figure comme t_0 , t_1 , t_2 et donnés en unités atomiques (a.u.). On rappelle que pour les unités de temps on a $1 \text{ ua} = 0,024 \text{ fs}$, et pour les unités de longueur on utilise le rayon de Bohr $1 a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. On peut lire sur l'axe horizontal la valeur de la position nucléaire R et sur

l'axe vertical celle de la position électronique r en bohr : le proton, initialement localisé autour de $R = -4 \text{ bohr}$ (à gauche), se déplace vers la position $R = 0$ (au milieu) pour être enfin délocalisé entre $R = 0$ et $R = 3 \text{ bohr}$ (à droite) ; en même temps, et en suivant l'évolution du proton, l'électron est initialement centré environ en $r = -10 \text{ bohr}$ (à gauche), mais il est déjà beaucoup plus délocalisé par rapport au proton, et est partiellement transféré vers la position $r = 10 \text{ bohr}$ (au milieu), tout en restant complètement délocalisé sur tout le domaine en r jusqu'au temps final (à droite).

Même si avec une représentation quantique-classique (haut de la figure 3), des informations sont perdues, concernant par exemple le caractère délocalisé du proton, l'interprétation et la visualisation de la réaction photochimique deviennent assez simples : on peut suivre le déplacement du proton classique (cercle rouge avec le symbole « + ») de gauche à droite accompagné par les modifications du nuage électronique.

Les informations perdues peuvent être partiellement récupérées dans l'approche quantique-classique grâce à une représentation de chaque noyau classique par plusieurs « copies », avec des positions et vitesses légèrement différentes les unes des autres. Cette idée est illustrée dans la figure 4 pour le processus photochimique d'ouverture du cycle de l'oxirane

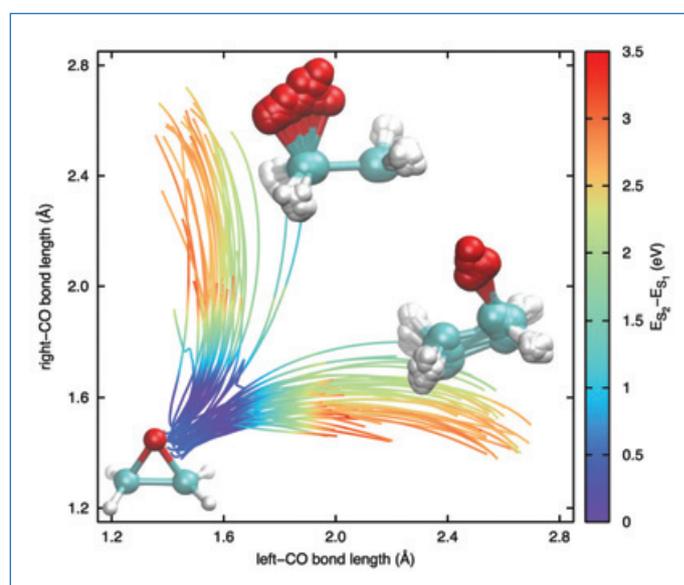


Figure 4 - Processus photochimique d'ouverture du cycle de l'oxirane simulé par une approche computationnelle quantique-classique. (Reproduit de [6] avec permission ; © 2017 American Chemical Society).

[6]. La molécule d'oxirane OC_2H_4 est photo-excitée au temps initial de S_0 vers S_2 . En moins de 20 fs, la molécule se désexcite de S_2 à S_1 par conversion interne à travers une intersection conique, et c'est alors que les processus d'ouverture du cycle $\text{OC}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{C}^*$ et $\text{OC}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{C}^+$ commencent, pendant que la molécule descend vers l'état fondamental S_0 à travers une deuxième intersection conique. La *figure 4* montre que le cycle de l'oxirane peut s'ouvrir à la suite de la rupture d'une des deux (totalement équivalentes) liaisons CO : la structure en bas à gauche sur la figure représente la conformation de départ (réactif) et les deux structures en haut et à droite sont celles d'arrivée (produits) ; les lignes colorées sur la figure représentent la variation de la longueur des deux liaisons CO pendant la réaction d'ouverture du cycle (les axes horizontal et vertical montrent les longueurs des liaisons CO en Angström avec $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$). Si on mène une simulation de dynamique moléculaire de ce processus photochimique sur plusieurs copies des noyaux (classiques), il est possible de suivre en même temps plusieurs chemins réactionnels. Dans la *figure 4*, l'évolution de la molécule est représentée dans un espace réduit, en utilisant comme coordonnées de réaction seulement les distances CO des deux liaisons. Les lignes colorées représentent alors toutes les longueurs de liaisons au cours du processus d'ouverture du cycle pour chaque copie de la molécule, et les couleurs représentent les valeurs absolues des écarts énergétiques entre S_2 et S_1 rencontrés au cours de l'évolution, en indiquant en violet la région de l'intersection conique.

Mathématiquement, passer d'une représentation quantique, en termes de fonctions ou paquets d'ondes, à une représentation classique des noyaux sous-tend l'introduction de l'équation de Newton $M\ddot{R}(t) = F$, qui relie l'accélération $\ddot{R}(t)$ d'une particule de masse M à la force F qui agit sur la particule. L'équation de Newton génère alors l'évolution temporelle [7] à la place de l'équation de Schrödinger. Un ensemble de conditions initiales (positions et vitesses) évolue alors au cours du temps et produit des trajectoires nucléaires, comme dans l'exemple de l'oxirane (*figure 4*). Pour la dynamique non adiabatique d'un système moléculaire, et par conséquent en photochimie, la limite quantique-classique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps reste à ce jour encore un problème non entièrement résolu et, par conséquent, plusieurs différentes stratégies de simulation existent [5, 8-11].

Description des électrons dans les approches quantiques-classiques à la photochimie

Nous avons introduit plus haut exclusivement la description classique de la dynamique nucléaire dans un système moléculaire, comme l'oxirane, dans lequel une réaction photochimique ultra-rapide se produit. On peut donc se demander maintenant quel est le rôle joué par les électrons quantiques dans la théorie des processus non adiabatiques ultra-rapides. D'une certaine manière, la réponse à cette question a été déjà apportée dans la *figure 2* : les électrons apparaissent dans le problème à travers leur énergie, qui est fonction des coordonnées nucléaires, donc à travers les courbes/surfaces d'énergie potentielle qui guident l'évolution nucléaire.

L'origine d'une telle vision d'une molécule en termes de noyaux – quantiques ou classiques – qui sont « collés » les uns aux autres à former une certaine structure moléculaire par le nuage électronique (ou liaisons chimiques) et qui sont « guidés » dans leur dynamique par le paysage d'énergie potentielle électronique peut être retrouvée dans l'article de Born et

Oppenheimer publié en 1927, *Zur Quantentheorie der Molekeln* [12-13]. Cette vision est souvent utilisée dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire des états excités, où les électrons participent à la dynamique au moyen de plusieurs propriétés qui dépendent du processus d'intérêt [14-16] : si on s'intéresse aux conversions internes, comme dans le cas de la photo-isomérisation de l'azobenzène ou de l'ouverture photo-induite du cycle de l'oxirane, on utilisera les énergies électroniques, les gradients de l'énergie par rapport aux positions nucléaires et les couplages parmi les états électroniques ; si on s'intéresse au processus de photo-excitation par le laser, par exemple, il faudra considérer le moment dipolaire de transition qui couple le système moléculaire au champ laser [17].

Deux exemples de processus photochimiques ultra-rapides basés sur deux approches différentes pour décrire la participation électronique dans la dynamique sont présentés ci-après.

Processus ultra-rapides en photochimie décrits par dynamique moléculaire

Nous présentons ici les processus ultra-rapides d'ouverture du cycle de l'oxirane produite par photo-excitation et de photo-isomérisation *cis-trans* du rétinol 2-*cis*-penta-2,4-diéminium (PSB3).

Les simulations de dynamique moléculaire non adiabatique, c'est-à-dire dans les états excités, ont été menées par une approche *ab initio* dans le cas de l'oxirane [6, 18] : la molécule est traitée en dimensionnalité complète, donc en considérant $3N_{at}$ degrés de liberté classiques nucléaires, avec N_{at} le nombre d'atomes, tandis que les propriétés électroniques nécessaires à la dynamique – énergies, gradients et couplages – sont calculées « on-the-fly » seulement pour les configurations nucléaires visitées au cours de la dynamique par chimie quantique [19] en considérant les états singulets S_0, S_1, S_2 . Les simulations du rétinol [20] ont été menées en utilisant un hamiltonien modèle à deux états électroniques et à trois coordonnées nucléaires [21] : la molécule est donc traitée en dimensionnalité réduite, en utilisant seulement trois degrés de liberté nucléaires (les autres 39 degrés de liberté sont considérés comme « gelés » tout au long de la dynamique), tandis que les énergies des états électroniques sont décrites par des fonctions analytiques des coordonnées nucléaires et sont paramétrisées sur la base de calculs de structure électronique par chimie quantique.

Photochimie de l'oxirane

Dans la référence [18], nous avons étudié la photochimie de l'oxirane sur la base de simulations de dynamique non adiabatique menées avec le code CPMD [22] en utilisant deux approches quantiques-classiques. Le but de cette étude est de valider le nouvel algorithme CT-MQC (« coupled-trajectory mixed quantum-classical ») développé en [23] avec une approche standard de champ moyen (Ehrenfest) implémenté en CPMD.

Les simulations commencent au moment où, après avoir absorbé un photon, la molécule d'oxirane est photo-excitée de son état électronique fondamental S_0 à l'état brillant le plus bas, S_2 . Cette photo-excitation induit une réponse ultra-rapide de la molécule qui conduit finalement le système à travers une intersection conique entre S_2 et S_1 entre 7 et 15 fs. Ce processus est illustré dans la *figure 5*, qui montre la population moyenne des états électroniques. Lorsque la molécule atteint l'intersection conique, on observe un transfert de population

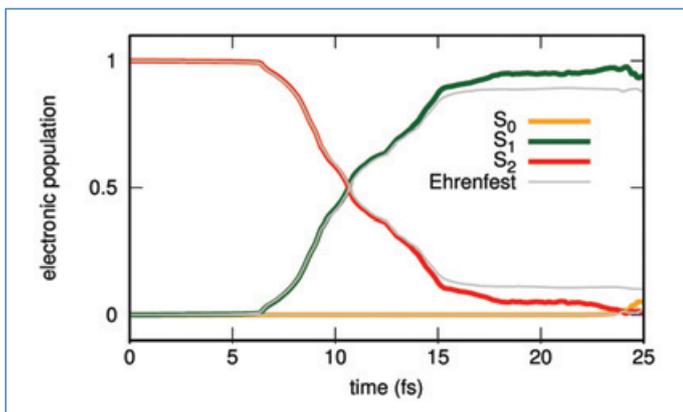


Figure 5 - Populations électroniques calculées par CT-MQC de l'état fondamental (orange), du premier état excité (vert) et du second état excité (rouge) en fonction du temps. Les lignes grises fines font référence aux résultats d'Ehrenfest. (Reproduit de [18] avec permission ; © 2018 EDP Sciences, SIF, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature).

de S_2 (rouge), entièrement peuplé au temps initial, vers le premier état excité S_1 (vert), qui est achevé après environ 25 fs. Puis la dynamique se poursuit jusqu'à ce qu'une intersection conique entre S_1 et S_0 soit finalement atteinte. Cependant, ce deuxième événement n'est pas discuté ici. On observe un transfert de population presque total entre S_2 et S_1 avec CT-MQC (courbes colorées), mais des résultats légèrement différents sont obtenus en utilisant l'approche d'Ehrenfest, car la transition n'implique pas un transfert complet de la population de S_2 et S_1 (courbes grises). Cependant, l'échelle de temps du franchissement de l'intersection conique correspond étroitement à celle obtenue avec CT-MQC : le croisement des courbes se passe de la même manière dans les deux simulations.

Du point de vue de la structure de l'oxirane après photo-excitation, quatre structures finales sont observées : (i) deux structures à cycle ouvert par rupture d'une des deux liaisons

CO (observées avec une probabilité de 83 %) comme montré sur la figure 4, (ii) une structure à cycle ouvert par rupture de la liaison CC (observée avec une probabilité de 10 %), et (iii) une structure non réactive qui reste à cycle fermé (observée avec une probabilité de 7 %). Toutes les valeurs de probabilité indiquées sont calculées comme le rapport entre le nombre de trajectoires aboutissant à la configuration cible et le nombre total de trajectoires (100 dans les simulations analysées en [18]).

Afin d'analyser plus en détail comment les différents produits de cette réaction photochimique sont formés, deux trajectoires CT-MQC sélectionnées sont présentées dans la figure 6 parmi celles du groupe (i) à gauche et parmi celles du groupe (ii) à droite. En comparant les panneaux de gauche et de droite, on s'aperçoit que : le transfert de population de S_2 vers S_1 (en haut de la figure) en traversant la première intersection conique est plus rapide pour les trajectoires qui atteignent la configuration finale (i) par rapport aux trajectoires (ii) (voir la largeur de la région grisée sur la figure 6) ; de plus, la portion de surface d'énergie potentielle qui guide la dynamique des trajectoires de type (i) amène la molécule rapidement vers la deuxième intersection conique entre S_1 et S_0 (en bas de la figure), tandis que pour les trajectoires de type (ii) l'état fondamental reste inaccessible pendant toute la durée de la simulation (voir les flèches noires sur la figure 7).

Photochimie d'une molécule : le rétinal

Dans la référence [20], nous avons étudié la photo-isomérisation *cis-trans* du rétinal PSB3 en comparant une approche quantique de dynamique de paquets d'ondes vibroniques avec plusieurs approches quantiques-classiques, dont CT-MQC et Ehrenfest, et la méthode dite « surface hopping » [24]. Les simulations ont été menées avec les codes ELVibRot [25] et G-CTMQC [26]. Aussi dans ce cas, le but de cette étude est de valider l'algorithme CT-MQC en le comparant avec plusieurs méthodes standards.

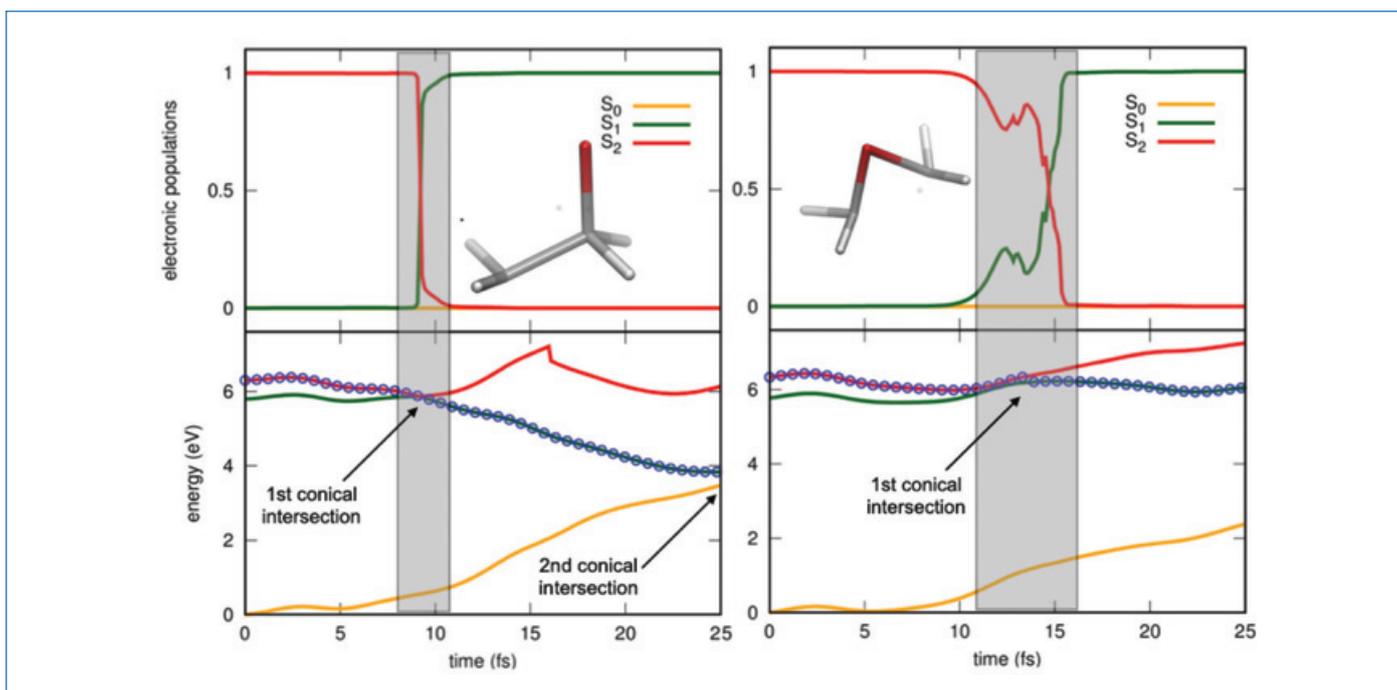


Figure 6 - En haut : populations électroniques en fonction du temps le long de la trajectoire sélectionnée, avec représentation de la structure finale de l'oxirane. En bas : les lignes représentent les énergies électroniques en fonction du temps le long des configurations nucléaires visitées par la trajectoire sélectionnée ; les cercles représentent les énergies électroniques ressenties au cours de son évolution par la trajectoire sélectionnée. Les couleurs des lignes sont les mêmes que celles utilisées dans la figure 5. (Reproduit de [18] avec permission ; © 2018 EDP Sciences, SIF, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature).

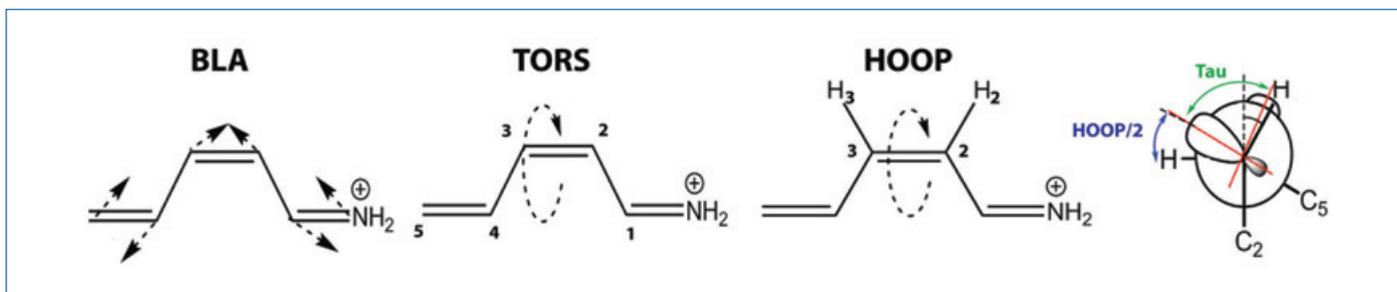


Figure 7 - Représentation schématique de BLA, TORS, et HOOP. La relation entre HOOP et une coordonnée supplémentaire, Tau, qui représente le recouvrement du système π orthogonal à la double liaison réactive, est indiquée à droite : $\text{Tau} = \text{TORS} - \text{HOOP}/2$. (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

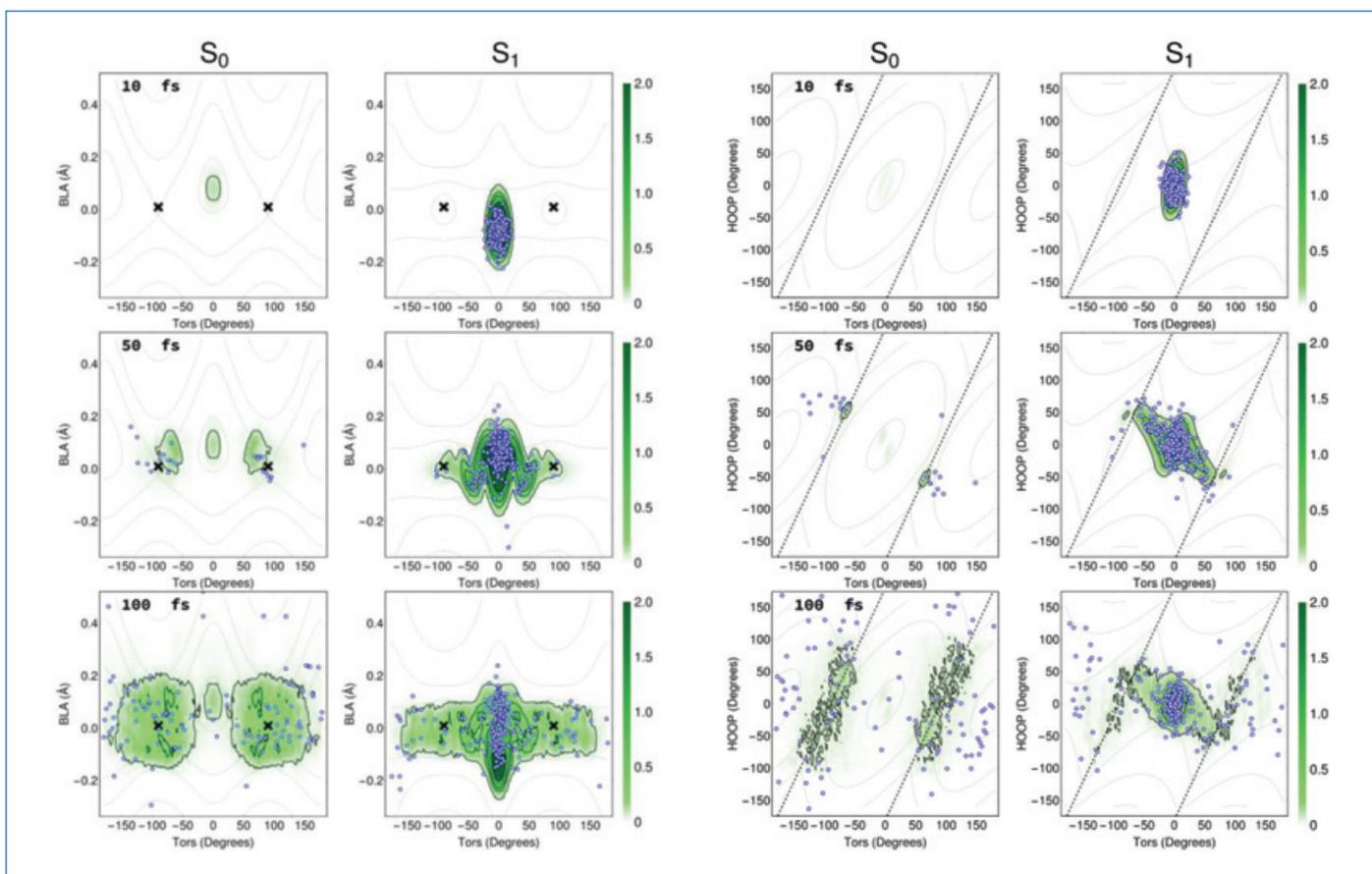


Figure 8 - Densités nucléaires réduites (zones vertes) et distribution des trajectoires CT-MQC (points bleu-blanc) dans S_0 et S_1 . Les surfaces d'énergie potentielle sont représentées par des iso-contours gris, pour HOOP = 0 à gauche et pour BLA = 0 à droite. À gauche : dynamique dans l'espace réduit TORS-BLA, après 10 fs (en haut), 50 fs (au milieu) et 100 fs (en bas) de la photo-excitation. Les croix indiquent les positions des intersections coniques d'énergie minimale. À droite : dynamique dans l'espace réduit de TORS-HOOP. L'espace d'intersection est représenté par des lignes pointillées, pour lequel la condition $\text{TORS} - \text{HOOP}/2 \pm 90 = 0$ est respectée. (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

Dans le modèle analytique de l'hamiltonien électronique développé en [21], les modes, c'est-à-dire les coordonnées nucléaires qui induisent et contrôlent le processus d'isomérisation sont le BLA (« bond length alternation »), la torsion autour de la double liaison CC réactive (TORS) et le HOOP (« hydrogen-out-of-plane »), représentés schématiquement dans la figure 7.

La figure 8 présente la comparaison entre la distribution nucléaire obtenue par dynamique quantique (zones vertes) et avec les trajectoires CT-MQC (points bleus et blancs) à différents pas de temps le long de la dynamique simulée. Les densités réduites sont représentées en utilisant TORS et BLA (à gauche) et TORS et HOOP (à droite) comme coordonnées des axes horizontal et vertical de la figure 8. Dans la figure, on distingue les contributions de l'état électronique fondamental S_0 et de l'état excité S_1 . Les surfaces d'énergie potentielle

adiabatiques sont représentées sur la figure 8 sous forme de courbes de niveau. Le paquet d'ondes est représenté à trois pas de temps pendant l'évolution, les trajectoires CT-MQC suivant de près les densités. Le système est photo-excité au temps initial de S_0 vers S_1 en conformation *cis*. Comme visible à gauche sur la figure, la densité réduite TORS – BLA sur S_1 montre, juste après photo-excitation, des vibrations de longue durée le long de la coordonnée BLA accompagnées, déjà avant 50 fs, d'un effet de conversion interne ultra-rapide vers le produit *trans* à travers les intersections coniques situées dans la région TORS = $\pm 90^\circ$, BLA = 0 (les intersections coniques sont marquées par des croix à gauche). En raison de la planarité du réactif, le transfert de population de S_1 à S_0 a lieu symétriquement le long des directions dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, c'est-à-dire vers TORS > 0 et TORS < 0.

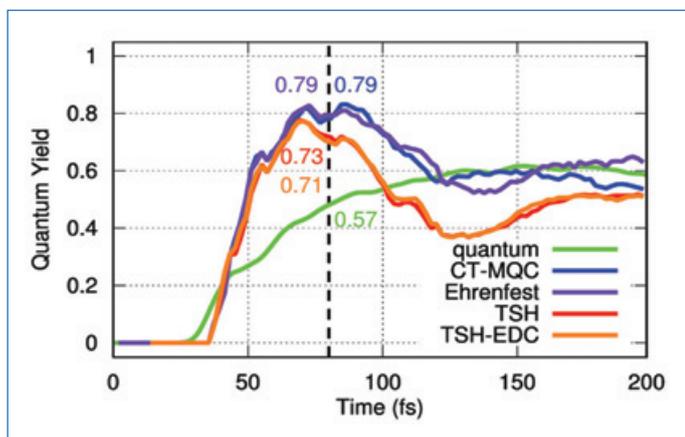


Figure 9 - Rendement quantique en fonction du temps en comparant les résultats des simulations de dynamique quantique (vert) avec les simulations quantiques-classiques (CT-MQC en bleu, Ehrenfest en violet, et deux approches « surface hopping » en rouge et orange). Les valeurs numériques à 80 fs sont explicitement indiquées (ligne pointillée verticale). (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

Il est possible de suivre dans le temps la formation des photo-produits *trans* en calculant en fonction du temps le rapport entre la probabilité de former toutes les espèces *trans* et la probabilité de former tous les produits (en considérant aussi le *cis*), ce qui permet d'estimer le rendement quantique de la réaction photochimique. Cette quantité est présentée dans la figure 9 pour la simulation quantique (en vert) et pour les méthodes quantiques-classiques étudiées dans la référence [20]. Il faut remarquer qu'en [20], deux approches « surface hopping » ont été testées [27] (indiquées dans la figure 9 avec les acronymes TSH et TSH-EDC). Le rendement quantique-classique calculé est surestimé aux temps courts, d'environ 25 à 35 % selon la méthode : on s'attend à une valeur d'environ 0,57 à 80 fs (valeur en vert) mais les méthodes quantiques-classiques prédisent les valeurs 0,71/0,73 (courbes rouge et orange) et 0,79 (courbes bleue et violette). Cependant, il est intéressant de noter que, alors que le rendement quantique prédit par TSH et TSH-EDC est inférieur à la valeur quantique attendue à environ 120 fs, Ehrenfest et CT-MQC montrent un bon accord vers la valeur de 0,6 au même temps et à la fin de la simulation.

Des théories et approches pour mieux comprendre les réactions

Cet article a présenté un aperçu général de la théorie quantique et quantique-classique à la base des approches de simulation de dynamique moléculaire non adiabatique, c'est-à-dire dans les états électroniques excités, utilisées pour décrire les processus ultra-rapides à l'origine des réactions photochimiques. En utilisant les exemples de réactions photochimiques dans l'oxirane et dans le rétinol PSB3, nous avons montré quelles informations sur la dynamique et quelles propriétés des molécules sont accessibles en simulation. L'équipe « Processus photochimiques et spectroscopie » du groupe ThéoSim de l'ICP travaille sur ces thématiques en proposant des techniques de simulation au-delà de l'état de l'art. Un point important de ces recherches est le développement théorique, l'implémentation des algorithmes et la validation de ces techniques sur la base de la comparaison avec d'autres méthodes et avec calculs de référence. Le but est de proposer des méthodes de simulations qui sont un outil efficace et précis pour interpréter les mesures de

spectroscopie résolue en temps [28] et prédire le comportement de systèmes moléculaires photo-excités.

- [1] P. Cattaneo, M. Persico, An abinitio study of the photochemistry of azobenzene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, p. 4739-43.
- [2] J.J. van Thor, Photoreactions and dynamics of the green fluorescent protein, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 2935-50.
- [3] F. Agostini, B.F.E. Curchod, Different flavors of nonadiabatic molecular dynamics, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2019**, *9*, e1417.
- [4] T. Cusati, G. Granucci, M. Persico, Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 5109-23.
- [5] L. González, R. Lindh. *Quantum chemistry and dynamics of excited states: Methods and applications*, John Wiley & Sons, **2020**.
- [6] S.K. Min, F. Agostini, I. Tavernelli, E.K.U. Gross, Ab initio nonadiabatic dynamics with coupled trajectories: a rigorous approach to quantum (de)coherence, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, p. 3048-55.
- [7] F. Agostini, I. Tavernelli, G. Ciccotti, Nuclear quantum effects in electronic (non)adiabatic dynamics, *Eur. Phys. J. B*, **2018**, *91*, art. 139.
- [8] F. Agostini, S. Caprara, G. Ciccotti, Do we have a consistent non-adiabatic quantum-classical mechanics?, *Europhys. Lett.*, **2007**, *78*, 30001.
- [9] R. Crespo-Otero, M. Barbatti, Recent advances and perspectives on nonadiabatic mixed quantum-classical dynamics, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 7026-68.
- [10] B.F.E. Curchod, T.J. Martínez, Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 3305-36.
- [11] F. Agostini, *et al.*, The exact forces on classical nuclei in non-adiabatic charge transfer, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 084303.
- [12] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, **1927**, *84*, p. 457-484.
- [13] F. Agostini, B.F.E. Curchod, Chemistry without the Born-Oppenheimer approximation, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2022**, *380*, 20200375.
- [14] M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, **1954**.
- [15] A. Abedi, N.T. Maitra, E.K.U. Gross, Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 123002.
- [16] F. Agostini, E.K.U. Gross, Ultrafast dynamics with the exact factorization, *Eur. Phys. J. B*, **2021**, *94*, art. 179.
- [17] L.M. Ibele, B.F.E. Curchod, F. Agostini, A photochemical reaction in different theoretical representations, *J. Phys. Chem. A*, **2022**, *126*, p. 1263-81.
- [18] B.F.E. Curchod, F. Agostini, I. Tavernelli, CT-MQC – a coupled-trajectory mixed quantum/classical method including nonadiabatic quantum coherence effects, *Eur. Phys. J. B*, **2018**, *91*, art. 168.
- [19] F. Agostini, B.F.E. Curchod, R. Vuilleumier, I. Tavernelli, E.K.U. Gross, TDDFT and quantum-classical dynamics: a universal tool describing the dynamics of matter, *Handbook of Materials Modeling*, W. Andreoni, S. Yip (eds.), Springer, **2018**, p. 75-121.
- [20] E. Marsili, M. Olivucci, D. Lauvergnat, F. Agostini, Quantum and quantum-classical studies of the photoisomerization of a retinal chromophore model, *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, *16*, p. 6032-48.
- [21] E. Marsili, M.H. Farag, X. Yang, L. de Vico, M. Olivucci, Two-state, three-mode parametrization of the force field of a retinal chromophore model, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, p. 1710-19.
- [22] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2015, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001, <https://www.lcrn.gov/for-users/software/available-software/cpmd/> (consulté le 16/08/2022).
- [23] S.K. Min, F. Agostini, E.K.U. Gross, Coupled-trajectory quantum-classical approach to electronic decoherence in nonadiabatic processes, *Phys. Rev. Lett.*, **2015**, *115*, 073001.
- [24] J.C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 1061.
- [25] D. Lauvergnat, ElVibRot-TnumTana Quantum Dynamics Code, <https://github.com/lauvergnat/ElVibRot-TnumTana> (consulté le 22/08/2022).
- [26] F. Agostini, E. Marsili, F. Talotta, G-CTMQC, <https://gitlab.com/agostini.work/g-ctmqc> (consulté le 22/08/2022).
- [27] G. Granucci, M. Persico, Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 134114.
- [28] P.J.M. Johnson, A. Halpin, T. Morizumi, V.I. Prokhorenko, O.P. Ernst, R.J.D. Miller, Local vibrational coherences drive the primary photochemistry of vision, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, p. 980.

Federica AGOSTINI,

Maître de conférences, Institut de Chimie Physique (ICP), Université Paris-Saclay.

Federica AGOSTINI a reçu le prix Jeune chercheur 2022 de la division SCF Chimie physique (DCP).

* federica.agostini@universite-paris-saclay.fr



Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

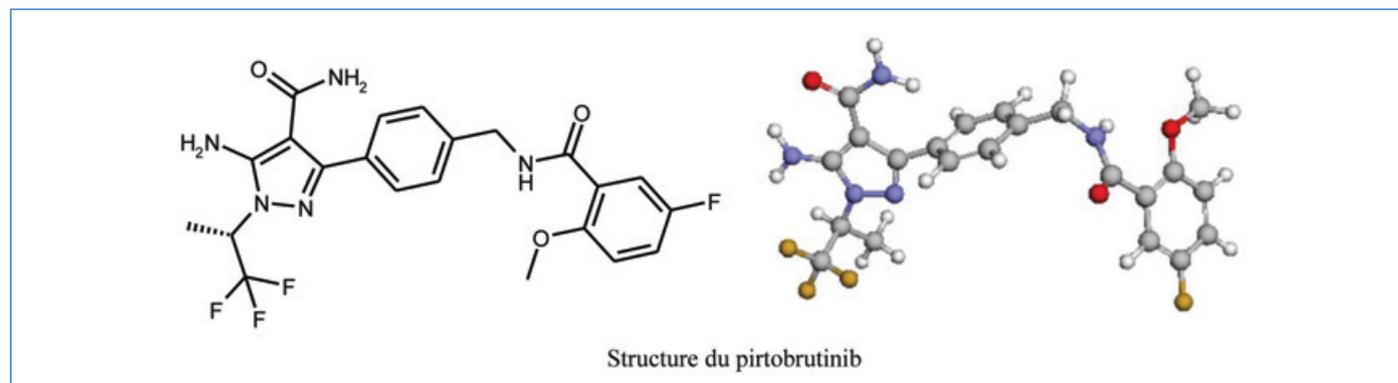
Bilan des approbations FDA en janvier 2023

Au cours de cette période, trois nouvelles molécules de synthèse et une nouvelle molécule d'origine biologique ont été approuvées.

Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Bexagliflozin	Theracosbio	Diabète de type 2
Pirtobrutinib	Loxo Oncol (Eli Lilly)	Lymphome à cellules du manteau
Elacestrant dihydrochloride	Stemline Therapeutics Inc.	Cancer du sein

Le **pirtobrutinib**, un inhibiteur hautement sélectif de kinase de Bruton (BTK), utilise un nouveau mécanisme de liaison et est le premier et le seul inhibiteur de BTK non covalent (réversible) approuvé par la FDA. Les inhibiteurs covalents de la tyrosine kinase sont efficaces dans les tumeurs malignes à cellules B multiples, mais les patients arrêtent souvent les traitements en raison de l'apparition de résistances. Contrairement aux inhibiteurs covalents de BTK, qui se lient à la cystéine 481 (Cys481) dans le site actif de BTK, l'activité inhibitrice du pirtobrutinib est maintenue, même en présence de mutations de Cys481. Le pirtobrutinib peut rétablir l'inhibition de la BTK chez les patients précédemment traités avec un inhibiteur covalent de la BTK (ibrutinib, acalabrutinib ou zanubrutinib), et ainsi étendre les avantages du ciblage de la voie BTK.



Nomenclature : 5-amino-3-(4-[[[5-fluoro-2-methoxyphenyl]formamido]methyl]phenyl)-1-[(2S)-1,1,1-trifluoropropan-2-yl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ; CAS : 2101700-15-4.

*La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ (https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB17472).

Le **bexagliflozin** fait partie de la famille des gliflozines (inhibiteurs du SGLT2) ; ces molécules entraînent une augmentation de la glycosurie qui est une voie pour traiter le diabète de type 2.

L'**elacestrant** est un anti-œstrogène, ou un antagoniste des récepteurs aux œstrogènes, cibles biologiques des œstrogènes endogènes comme l'œstradiol.

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Lecanemab-irmb	Anticorps monoclonal	Eisai Inc. (Biogen)	Alzheimer

Cet anticorps monoclonal, dirigé contre les protéines de la plaque amyloïde bêta, a été testé chez des patients présentant une déficience cognitive légère ou un stade de démence légère de la maladie et la présence confirmée d'une pathologie bêta-amyloïde. Les patients recevant le traitement toutes les deux semaines ont présenté une réduction significative des plaques amyloïdes bêta par rapport aux patients « placebo » qui n'avaient pas de réduction de ces plaques. Il devient ainsi, malgré l'absence de bénéfice clinique clairement démontré sur les effets cognitifs, le premier traitement disponible contre la maladie d'Alzheimer depuis l'échec relatif de l'aducanumab (autorisé en 2021) dans la même classe thérapeutique.

⁽¹⁾Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : D.S. Wishart *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, **2018**, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

Actualités des substances actives phytopharmaceutiques

Février-mars 2023

Retraits d'autorisation

La benfluraline n'ayant pas été renouvelée sur la liste européenne, les AMM des spécialités qui en contiennent seront supprimées en août prochain ; la vente est limitée au 12 février 2024 et l'utilisation interdite après le 12 mai 2024.

En mars, deux insecticides à base de cyperméthrine et un adjuvant à base d'huile de colza sont retirés du marché.

Nouvelles autorisations

En février, quatre nouvelles AMM ont été accordées. Deux sont des fongicides, respectivement à base de mandestrobin en suspension concentrée pour arboriculture, et à base de prothioconazole en concentré émulsifiable pour grandes cultures. Deux sont des insecticides à base de lambda-cyhalothrine avec action fertilisante sous forme de granulés pour grandes cultures, cultures légumières et ornementales et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, plantes aromatiques, médicinales et condimentaires.

En mars, un fongicide à base de métalaxyl-M, en concentré soluble, est autorisé en cultures légumières ; un fongicide à base de prothioconazole et un herbicide à base d'halauxifène-méthyl sont autorisés en grandes cultures sous forme de concentré émulsionnable.

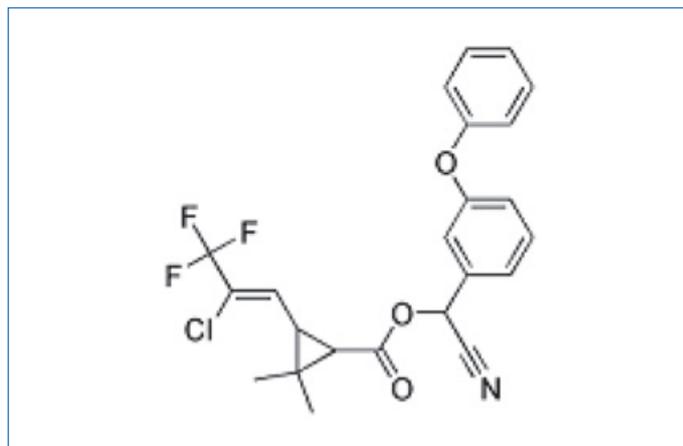
Modifications d'autorisations majeures

En février, six AMM ont été renouvelées : quatre sont des insecticides, deux des herbicides. Deux des insecticides sont à base de lambda-cyhalothrine, l'un avec action fertilisante, après renouvellement de la matière active. L'un est à base de fluorure de sulfuryle, un autre à base d'une souche de *Paecilomyces fumosoroseus*, tous deux avec extension d'usage majeur. Les herbicides sont à base de flurasulame, seul ou associé à l'isoxabène après réapprobation du florasulame.

En mars, dix-sept renouvellements ont été accordés. Cinq sont des herbicides, deux sont à base de mésotrione seule ou associée au dicamba avec modifications des conditions d'emploi, l'un est à base de clomazone avec extension d'usage mineur. Deux autres, l'un à base de mésotrione, l'autre à base de florasulame associé au pyroxulam et au cloquintocet-mexil, sont renouvelés après réexamen faisant suite à la réapprobation d'une substance active. Deux herbicides avec des propriétés d'engrais, à base de dicamba associé au 2,4-D, ont été réexaminés positivement après réapprobation de substance active et modification des conditions d'emploi. Trois fongicides à base de phosphonates de potassium sont renouvelés avec extension d'usage mineur. Deux autres, à base d'une souche de *Clonostachys rosea*, ont été réexaminés

positivement après réapprobation de substance active. Un régulateur de croissance à base de chlorure de mépiquat et prohexadione-calcium est renouvelé avec extension d'usage majeur. Un adjuvant pour bouillies à base de terpinéol est renouvelé avec extension d'usage. Sont aussi renouvelés un acaricide à base d'acéquinocyle avec extension d'usage mineur, un fongicide à base de soufre, et un insecticide à base de flonicamide avec extension d'usage majeur.

La **lambda-cyhalothrine** est une pyréthriinoïde découverte en 1984 et introduite par ICI Agrochemicals (Syngenta). C'est le mélange de quatre stéréoisomères qui perturbe la propagation de l'influx nerveux au niveau des canaux sodium. Insecticide non systémique actif par contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes et à très faibles doses, la lambda-cyhalothrine est fortement adsorbée dans les sols et rapidement dégradée par voie bactérienne dans le sol et dans l'eau. Elle est toxique pour les abeilles et les poissons d'eau douce, et pour les œufs de lépidoptères. Elle est utilisée en cultures légumières, grandes cultures, cultures fruitières et ornementales, viticulture... L'Index phytosanitaire 2023 (ACTA) recense plus de vingt spécialités vendues en France.



La lambda-cyhalothrine (CAS n° 91465-08-06).

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).

Croyances et expériences : la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour une absorbance inférieure à 1

Résumé La loi de Beer-Lambert – loi fondamentale en spectroscopie et en chimie analytique – est enseignée dans de nombreux programmes scolaires et cursus universitaires. Dans la quantité de ressources sur ce sujet très important, il n'est pas rare de voir apparaître une croyance parfois profondément ancrée dans la communauté scientifique stipulant que cette loi n'est plus valable au-delà d'une valeur d'absorbance supérieure à l'unité. Cet article propose ainsi de comprendre les origines de cette croyance et de montrer au moyen de deux expériences facilement réalisables dans un laboratoire d'enseignement que cette croyance est erronée. Les notions de sensibilité de détection du spectrophotomètre, taux de lumière parasite et courant d'obscurité sont introduites afin de rationaliser les résultats issus de celles-ci, et notamment la présence à forte concentration d'un phénomène de « saturation de l'absorbance ». Ceci permet également de mettre en exergue l'importance de la compréhension par les étudiant-es des origines d'une mesure et des limites instrumentales inhérentes à celle-ci.

Mots-clés Enseignement, absorbance, loi de Beer-Lambert, spectroscopie UV-visible.

Abstract **Beliefs and experiments: "Beer-Lambert's law is only valid for an absorbance lower than 1"** Beer-Lambert's law – a fundamental law in spectroscopy and analytical chemistry – is taught in many school and university curricula. Among the large amount of resources on this subject, it is not rare to see appearing a belief sometimes deeply anchored in the scientific community arguing that this law is not valid anymore beyond a value of absorbance higher than the unit. This article proposes to understand the origins of this belief and to show by means of two experiments easily performed in a teaching laboratory that this belief is wrong. The concepts of detection sensitivity of the spectrophotometer, stray light rate and dark current are introduced in order to explain the presence of a "saturation of absorbance" phenomenon at high concentration. All this also allows to emphasize how important it is for students to understand the origins of a measurement and its instrumental limits.

Keywords Teaching, absorbance, Beer-Lambert law, UV-visible spectroscopy.

La loi de Beer-Lambert est une loi fondamentale en spectroscopie et en chimie analytique qui est enseignée dans de nombreux programmes scolaires et cursus universitaires dans le monde entier [1-3]. Il en résulte donc une quantité de ressources sur ce sujet très important (ouvrages, sites web éducatifs, tutoriels vidéo, articles de blog, manuels universitaires, publications scientifiques, conférences, présentations en ligne, etc.). S'il est difficile, voire impossible de donner un chiffre précis du nombre de sites Internet, vidéos ou encore d'articles traitant ou utilisant cette loi, il y en a probablement, selon Chat GPT, des milliers, voire des millions. Dans le système éducatif français, la loi de Beer-Lambert est introduite dès le programme de physique-chimie de première générale [4]. Les élèves doivent être capables de l'exploiter pour déterminer une concentration ou une quantité de matière, ainsi que citer les domaines de validité de cette relation dès l'année suivante (physique-chimie de terminale générale [5]). Cette loi est ensuite présente dans plusieurs référentiels ou programmes dans l'enseignement supérieur (brevet de technicien supérieur - Métiers de la chimie, bachelier universitaire de technologie dans les IUT, classes préparatoires PC, BCPST, licence de chimie, master de chimie...). Dans de nombreuses ressources en lien direct ou non avec ces programmes sont également mentionnées les conditions de validité de cette loi fondamentale. Toutefois, comme indiqué dans un article précédemment publié dans cette revue [6], si la perte de linéarité observée expérimentalement est souvent expliquée par une forte concentration en espèce (ce qui est prouvé dans de nombreuses situations), celle-ci n'est souvent pas la conséquence d'une limite de type fondamentale mais

plutôt instrumentale : ces deux limites étant souvent malheureusement confondues à tort. Ceci conduit à une croyance parfois très ancrée dans la communauté scientifique que la loi de Beer-Lambert n'est plus valable au-delà d'une valeur d'absorbance supérieure à l'unité. Croyance qu'il est possible de battre en brèche en identifiant les origines de la « mesure d'absorbance » et en discutant notamment de l'importance de signaux parasites (lumière parasite et courant d'obscurité) sur la limite instrumentale et... expérimentale.

Cet article propose ainsi de comprendre les origines de cette croyance, mais aussi de montrer par l'expérience qu'elle n'a pas lieu d'être. Ainsi, deux expériences facilement réalisables dans un laboratoire d'enseignement avec des étudiant-es sont décrites et les notions de sensibilité de détection du spectrophotomètre, taux de lumière parasite et courant d'obscurité introduites afin de rationaliser les résultats issus de celles-ci.

Loi de Beer-Lambert

Énoncé

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ et d'intensité incidente I_0 traverse une longueur l d'un milieu transparent (solide, liquide ou gazeux) constitué de n espèces absorbantes (à la longueur d'onde λ) de concentrations respectives C_i et de coefficients d'absorption molaire ϵ_i , l'intensité transmise I_t du rayonnement suit la loi de Beer-Lambert selon laquelle :

$$I_t(\lambda, l) = I_0(\lambda) 10^{-\sum_{i=0}^n \epsilon_i C_i l} \quad (1)$$

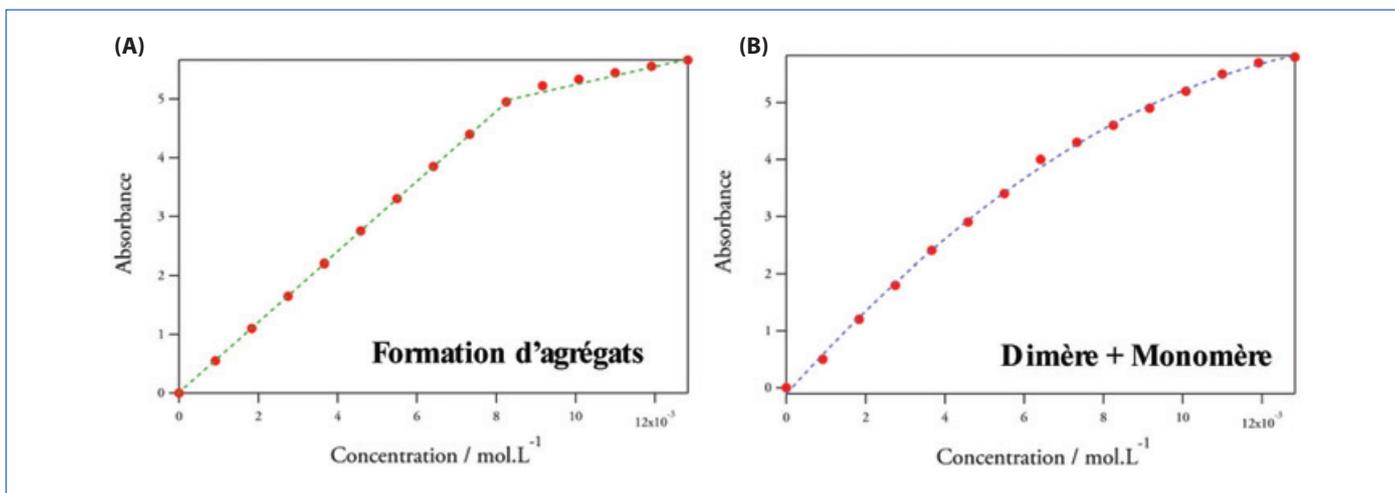


Figure 1 - Cas théoriques : (A) formation d'agrégats à partir d'une certaine concentration ; B) formation de dimère même à très basses concentrations [8].

Cette dernière équation devient si l'on introduit l'absorbance A :

$$A = \sum_{i=0}^n \epsilon_i C_i l \text{ avec } A = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda, l)} \right) \quad (2)$$

Dans le cas d'un milieu ne contenant qu'une espèce absorbante à la longueur d'onde λ , de concentration C et de coefficient d'absorption molaire ϵ , alors :

$$A = \epsilon l C \quad (3)$$

Même si la loi de Beer-Lambert est souvent utilisée pour des rayonnements UV et visibles (notamment dans l'enseignement), celle-ci s'avère aussi valable pour des rayonnements IR [7] et X, voire gamma et micro-onde. L'absorbance d'un échantillon dépend du coefficient d'absorption molaire ϵ (en mol⁻¹.L.cm⁻¹), du trajet optique l (en cm) et de la concentration en espèce absorbante (en mol.L⁻¹). Les unités détaillées précédemment sont celles généralement utilisées « par commodité »⁽¹⁾, mais d'autres unités sont possibles. Dans les unités SI, le coefficient d'absorption molaire devrait avoir comme unité les mol⁻¹.m⁻².

Conditions de validité

La loi de Beer-Lambert établie précédemment n'est valable que dans un cadre bien strict. En effet, cette relation n'est valide que si :

- le faisceau lumineux est monochromatique (une seule longueur d'onde) ;
- le milieu traversé est homogène ;
- le milieu traversé est isotrope (invariance des propriétés physiques du milieu en fonction de la direction) ;
- le milieu traversé est transparent (*i.e.* pas de phénomènes de diffusion).

Par ailleurs, cette loi met en avant une dépendance linéaire de l'absorbance avec le coefficient d'absorption molaire ϵ . Cette relation dépend donc des paramètres influençant ϵ et n'est donc valable que :

- pour une molécule donnée en solution dans un milieu donné (pH, solvant, force ionique, espèces environnantes⁽²⁾...) ;
- à une longueur d'onde donnée (bien choisie).

Il est également évident que cette loi ne peut s'appliquer que si la concentration des espèces en présence n'évolue pas dans le temps (absence de réaction chimique ou photochimique). Les espèces absorbantes doivent donc être non

photosensibles et ne pas réagir avec le milieu environnant. Finalement, il est souvent évoqué que la loi de Beer-Lambert ne peut être utilisée dans le cas d'espèce fluorescente, ce qui sous-entend que la lumière issue de l'émission vient perturber la mesure. En pratique, l'émission de fluorescence n'a aucune incidence sur le signal mesuré par le détecteur pour plusieurs raisons : le rayon incident I_0 est de faible intensité, la fluorescence est isotrope et l'angle solide sondé par le détecteur est très faible. Il en résulte que très peu de photons issus de l'émission de fluorescence sont détectés en comparaison des photons issus du faisceau transmis, sauf toutefois lorsque la concentration devient élevée, auquel cas le faisceau entrant peut être fortement absorbé et réémettre une grande quantité de photons à une longueur d'onde plus élevée, pouvant être moins absorbés (effet de post filtre) et faisant artificiellement baisser l'absorbance lue.

Déviations de la loi de Beer-Lambert

La formation d'agrégats est parfois évoquée comme cause entraînant une perte de linéarité. Plusieurs cas sont à distinguer. Dans le cas où il y a formation d'agrégats à partir d'une certaine concentration limite, on observe en effet une perte de la linéarité (*figure 1A*) : la concentration limite est propre à une espèce et ne peut donc pas être généralisée. Dans le cas où la formation d'agrégats (respectivement dimère) a lieu pour une concentration limite très faible, on observe alors une relation de linéarité mais le coefficient d'absorption molaire ϵ n'est plus celui de la molécule seule mais des agrégats (respectivement dimère). Ceci implique alors que les conditions d'agrégation n'évoluent pas avec la concentration. Si tel n'est pas le cas et que par exemple la proportion de dimère et monomère évolue avec la concentration, il n'y a alors plus de relation linéaire entre A et C (absence de linéarité). Dans le cas de la *figure 1B*, la proportion de dimère augmente par exemple avec la concentration et celui-ci possède un coefficient d'absorption plus faible que le monomère.

Dans la plupart des cas rencontrés en travaux pratiques, si agrégation il y a, celle-ci s'opère à une concentration limite assez élevée sauf dans des cas particuliers. Ce phénomène d'agrégation n'est donc pas à exclure mais la limite instrumentale que nous évoquerons plus loin (sensibilité de détection du détecteur, taux de lumière parasite, courant d'obscurité du spectrophotomètre) s'avère être généralement atteinte en premier lieu, sauf dans des cas particuliers.

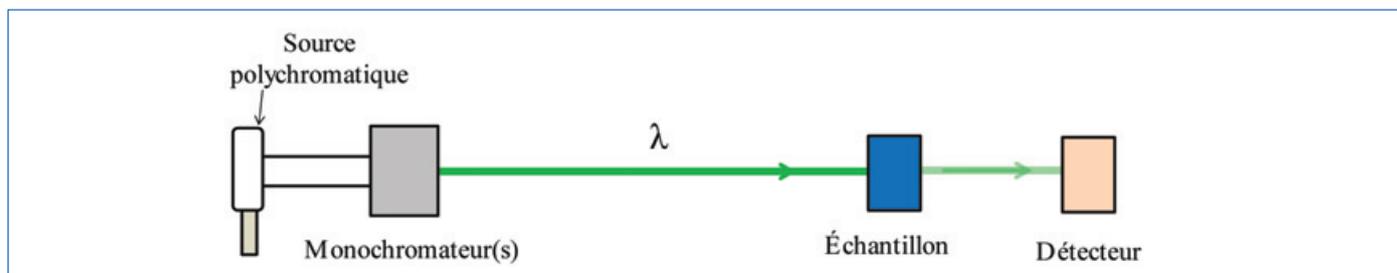


Figure 2 - Schéma général d'un spectrophotomètre UV-visible (cas de la sélection d'une longueur d'onde dans le vert) [8].

Pour certains auteurs, la loi de Beer Lambert n'a pas de limite fondamentale tant que les intensités lumineuses ne sont pas trop grandes pour induire des phénomènes non linéaires ou des déplétions de population (ce qui nécessite des intensités lumineuses bien supérieures à celles utilisées en spectrophotométrie classique) [6]. Pour d'autres, il existe bien une limite fondamentale lorsque la concentration en espèce devient importante ou plus particulièrement la colonne totale (produit de la concentration de l'espèce absorbante par la longueur du chemin d'absorption) [9]. Cela peut notamment s'expliquer par le fait que les molécules n'absorbent alors plus la lumière de manière indépendante. Si en phase gaz cette limite peut être atteinte, celle-ci est totalement inatteignable en solution car elle aurait lieu pour des concentrations extrêmement élevées et des absorbances dépassant largement la dizaine (notamment pour des colorants). Les spectrophotomètres les plus performants peuvent mesurer (dans des conditions très particulières) des absorbances allant jusqu'à 6. Pour toutes ces raisons, il n'est donc pas réaliste d'imaginer qu'une limite fondamentale de la loi de Beer-Lambert puisse être atteinte lors de séances de travaux pratiques.

Fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible

Schéma général

La figure 2 présente le schéma général d'un spectrophotomètre UV-visible. Celui est constitué d'une lampe polychromatique dont le faisceau (UV et visible) est dirigé vers un monochromateur (spectrophotomètre à simple monochromateur) ou deux monochromateurs (spectrophotomètre à double monochromateur) qui sélectionnent une longueur d'onde λ (une bande passante autour de λ). Un faisceau (quasi)monochromatique ($\lambda \pm \Delta\lambda$) est ainsi généré. Celui-ci passe ensuite par l'échantillon et interagit ou non avec les espèces le constituant. Le faisceau transmis arrive finalement sur un détecteur puis le signal est traité par informatique.

Mesure de l'absorbance du soluté [6, 10]

La mesure de l'absorbance liée à un soluté s'appuie sur deux mesures d'intensité lumineuse : la mesure dite « de blanc » permet de prendre en compte les pertes optiques liées à la cuve, au solvant et la matrice (I_{blanc}), et la mesure sur l'échantillon qui ajoute aux pertes du blanc les pertes par absorption liées au soluté en solution (I_{ech}). L'absorbance du soluté est obtenue comme :

$$A = \log \left(\frac{I_{\text{blanc}}(\lambda, l)}{I_{\text{ech}}(\lambda, l)} \right) \quad (4)$$

Toute mesure d'un spectre d'absorption nécessite l'enregistrement au préalable du « blanc » (et parfois plusieurs minutes avant). Si des fluctuations d'intensité de la lampe source ont

lieu, celles-ci ne sont pas prises en compte et le spectre est alors faussé. Pour limiter l'influence de ces fluctuations sur le spectre, le faisceau incident est envoyé régulièrement (ou en permanence) à la fois sur l'échantillon mais également sur une référence (le solvant généralement). On parle de spectrophotomètre à double faisceau.

Lumière parasite

Lors du processus de sélection de la longueur d'onde par le(s) monochromateur(s), un recouvrement entre les ordres 1 et 2 du réseau peut avoir lieu, et de la lumière peut aussi être renvoyée par le réseau du fait d'impuretés ou d'imprécisions de fabrication dans ses traits ou facettes. Le faisceau n'est alors pas purement monochromatique et constitué d'autres longueurs d'onde que celle d'intérêt. Cette lumière est qualifiée de parasite car d'intensité relativement faible.

On définit le taux de lumière parasite comme le pourcentage de lumière incidente passant à travers l'échantillon à la longueur d'onde d'étude. Ainsi, s'il y a par exemple 1 % de lumière parasite, lorsque l'échantillon est très concentré et supposé absorber tout le faisceau à la longueur d'onde d'intérêt, seul 99 % du faisceau est réellement absorbé : 1 % du faisceau incident passe à travers l'échantillon sans être absorbé et arrive jusqu'au détecteur. Ce dernier détecte des photons et génère donc un signal électrique indépendamment de la longueur d'intérêt. Il apparaît de plus que tant que la lumière transmise est comprise entre 90 et 100 % du faisceau incident (*i.e.* une concentration en espèce et une absorbance à la longueur d'onde d'intérêt faibles), l'influence de la lumière parasite peut être considérée comme négligeable. Toutefois celle-ci devient importante, voire prépondérante, au fur et à mesure que la concentration augmente.

Dans la plupart des spectrophotomètres UV-visible, les monochromateurs (figure 2) sont des réseaux en réflexion présentant une bonne résolution, une dispersion linéaire (largeur de bande fixe) et un mécanisme de contrôle de rotation facile. Il s'agit plus particulièrement de réseaux à échelettes⁽³⁾ car ils permettent de concentrer la lumière dans un seul ordre (différent de l'ordre 0) et de supprimer les autres ordres pour ne pas avoir de recouvrements entre les ordres et ainsi limiter le taux de lumière parasite. Plusieurs agencements sont possibles afin de conduire à une sélection de longueur d'onde : Littrow, Czerny-Turner, Ebert et Seya Namioka... Dans le cas du dernier cité, un réseau en réflexion concave est utilisé afin de limiter le nombre de miroirs. Pour limiter au maximum le recouvrement entre les différents ordres (1 et 2 notamment), certains spectrophotomètres sont munis de double monochromateur (deux monochromateurs en série). Ce système, bien qu'efficace en termes de sélection spectrale, a pour conséquence une diminution de l'intensité lumineuse envoyée sur l'échantillon car le rendement de

réflexion des réseaux est nettement inférieur à 100 %. L'ajout de réflexion via plusieurs miroirs est aussi préjudiciable afin d'obtenir un faisceau de bonne qualité et intensité dans l'UV. Tout est alors question de compromis.

La valeur de ce pourcentage ou taux de lumière parasite donne donc une information importante sur l'efficacité de la sélection spectrale à l'issue du passage du faisceau polychromatique (faisceau source) par le(s) monochromateur(s). Les spectrophotomètres à double monochromateur présentent naturellement un taux de lumière parasite plus faible que ceux munis d'un simple monochromateur.

Courant d'obscurité

Le courant d'obscurité correspond à la réponse du détecteur en l'absence de lumière, c'est-à-dire lorsque celui-ci est plongé dans le noir. Ce réglage important est généralement effectué en usine sur tous les spectrophotomètres mais certains sont également munis d'une mesure automatique. Ce réglage est important et doit être effectué avec une grande précision. En effet, par exemple si le détecteur mesure 100 mV dans le noir, le spectrophotomètre doit afficher 0 % en transmission. Si le réglage est peu précis et ajusté par exemple à 110 mV au lieu de 100 mV, alors lorsque l'absorbance augmente et que le détecteur baisse pour atteindre 100 mV, le spectrophotomètre interprète un 0 % en transmission alors que ce n'est pas le cas. Il faudrait en réalité une absorbance beaucoup plus élevée pour obtenir le niveau d'absorbance annoncé par l'appareil. La mesure est faussée et cela conduit à des effets de non-linéarité non désirables, pouvant être orientés aussi bien vers le haut que vers le bas.

Sensibilité de détection du détecteur

Dans les spectrophotomètres UV-visible, le détecteur peut être un tube photomultiplicateur (noté PMT), une photodiode, une barrette CCD. Un tube photomultiplicateur consiste en un tube de verre (ou quartz) dans lequel est placée une photocathode, plusieurs électrodes appelées dynodes et une anode. Il s'agit d'un détecteur quantique photoémissif car sous l'action de la lumière, des électrons sont éjectés au niveau de la photocathode. Le faible courant électrique induit par cette éjection est amplifié par la série de dynodes et au contact de l'anode, une impulsion électrique est produite. Le gain est d'environ 10^8 électrons par photon incident. Il s'agit d'un détecteur de sensibilité nettement supérieure à celle d'une photodiode de silicium. Ces derniers sont des détecteurs quantiques photoconducteurs car sous l'action de la lumière, des paires électron-trou sont générées dans le semi-conducteur lorsque l'énergie de photons est supérieure à la largeur de la bande interdite. Ceci engendre une augmentation du courant inverse dans la diode d'autant plus grande (en valeur absolue) que le flux lumineux est important.

Dans certains spectrophotomètres, le détecteur est constitué de capteur CCD. Celui-ci est constitué de plusieurs pixels arrangés sous forme de damier. Chacun d'entre eux est constitué par une électrode conductrice semi-transparente (Si polycristallin) déposée sur une couche de silice isolante. Cette dernière est elle-même située sur un semi-conducteur de type P. Entre la couche de silice et la couche de Si P, est « enterré » un canal de Si dopé N. Sous l'action de la lumière, des paires électron-trou sont générées au niveau de la jonction P-N de chaque pixel, ce qui induit un signal électrique. Les signaux électriques sont analysés pixel par pixel et recombinaison pour donner le signal cumulé de tous.

Les capteurs CCD détaillés juste avant sont généralement présents dans les spectrophotomètres à bas coût alors que les photodiodes sont privilégiées pour des appareils de moyenne et bonne qualité. Pour une détection plus sensible, les PMT sont des détecteurs de choix et sont l'apanage des spectrophotomètres les plus coûteux. Il faut toutefois noter que la sensibilité élevée des PMT ne sert que lorsque les flux lumineux sont extrêmement faibles (typiquement supérieurs à 4A) et qu'en contrepartie, ce sont des composants coûteux et fragiles pouvant induire des frais lorsqu'ils sont exposés à trop de lumière, et qu'en raison de l'hétérogénéité de leur photocathode les PMT peuvent fausser les mesures, ce qui n'est pas le cas des photodiodes qui sont en outre très robustes.

Limite instrumentale de la loi de Beer-Lambert : la preuve par l'expérience

Phénomène de saturation de l'absorbance

Lumière parasite et courant d'obscurité peuvent être considérés comme des signaux parasites et conduire donc à une intensité parasite I_{par} arrivant sur le détecteur. Alors que le courant d'obscurité possède une valeur relativement fixe, le taux de lumière parasite pour sa part une courbe qui évolue selon la longueur d'onde. On peut définir grâce l'expression de l'équation (4) une absorbance dite « mesurée » qui tient compte de cette intensité parasite :

$$A_{mesurée} = \log \left(\frac{I_{blanc}(\lambda, I) + I_{par}}{I_{ech}(\lambda, I) + I_{par}} \right) \quad (5)$$

En introduisant la fraction de lumière parasite totale (issue du faisceau incident et du courant d'obscurité) par rapport à la lumière traversant le blanc f_{par} , l'équation (5) devient :

$$A_{mesurée} = \log \left(\frac{1 + f_{par}}{\frac{I_{ech}(\lambda, I)}{I_{blanc}(\lambda, I)} + f_{par}} \right) = \log \left(\frac{1 + f_{par}}{10^{-A} + f_{par}} \right) \quad (6)$$

avec $f_{par} = \frac{I_{par}(\lambda, I)}{I_{blanc}(\lambda, I)}$

Les courbes donnant l'absorbance mesurée (ou réellement observée) en fonction de l'absorbance du soluté A (en l'absence de prise en compte de la lumière parasite) pour différentes valeurs de f_{par} sont données sur la figure 3.

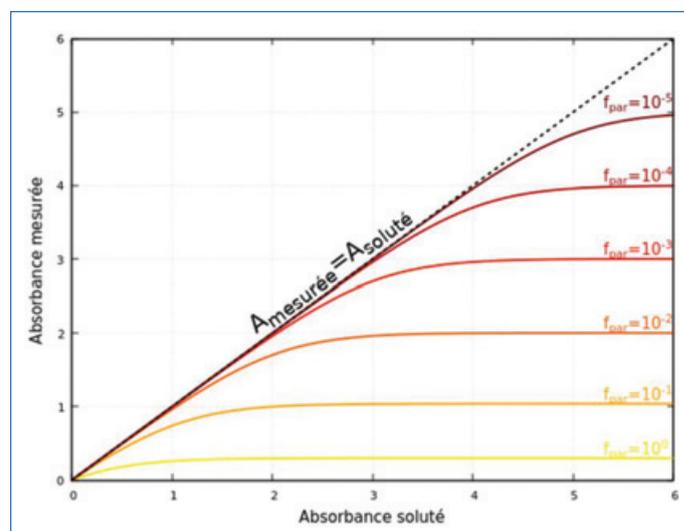


Figure 3 - Écart à la linéarité en présence de lumière parasite pour différents f_{par} . (Figure extraite de [6]).

En présence d'une intensité parasite qui arrive sur le détecteur, les valeurs d'intensité lumineuse sont alors surévaluées. Toutefois, tant que l'intensité de lumière traversant l'échantillon I_{ech} est très grande devant l'intensité de lumière parasite, l'influence de cette dernière peut être considérée comme négligeable et A mesurée se confond avec A (régime linéaire de la *figure 3*). En revanche, lorsque l'absorbance du soluté augmente suite à une augmentation de la concentration, il arrive un moment où cette intensité parasite n'est plus négligeable, ce qui engendre une sous-estimation de la valeur d'absorbance et l'existence pour les hautes absorbances (ou concentrations) d'une valeur seuil que le spectrophotomètre ne peut dépasser. On note sur la *figure 3* la présence d'une asymptote (ou un plateau) pour les hautes concentrations. On parle de phénomène de « saturation de l'absorbance ». En effet, à la limite, pour une absorbance infinie, il n'y a plus d'intensité transmise liée au soluté, mais il reste néanmoins les intensités correspondant à l'intensité parasite (lumière parasite et courant d'obscurité). L'expression de la valeur à la saturation A_{sat} peut s'obtenir à partir de l'équation (6) comme :

$$A_{sat} = \log\left(\frac{1+f_{par}}{f_{par}}\right) \approx -\log(f_{par}) \quad (7)$$

La « saturation de l'absorbance » ne correspond ni à une saturation du détecteur (celui-ci ne reçoit au contraire que très peu de photons) ni à une limite fondamentale de la loi de Beer Lambert, mais à une intensité transmise par l'échantillon trop faible devant l'intensité parasite. La confusion entre limite instrumentale et fondamentale vient certainement que toutes deux sont la conséquence d'une forte concentration en espèce. Toutefois, expérimentalement, on note que la limite instrumentale apparaît pour des concentrations (ou absorbances) nettement plus faibles que pour la limite fondamentale. La présence d'un plateau est de manière prédominante la conséquence d'une intensité parasite. Toutefois, la qualité du détecteur et du traitement du signal peut aussi avoir une influence, notamment pour des fortes absorbances. En effet, le signal électronique de mesure du détecteur possède un bruit photométrique, même en l'absence d'une quelconque transmission. Si un traitement du signal est réalisé par un convertisseur analogique numérique en mettant par exemple à zéro les valeurs négatives, il s'ensuit une moyenne décalée vers le haut car les points négatifs seront remontés à zéro. Par conséquent, même si le taux de lumière parasite est nul et le courant d'obscurité parfaitement réglé à zéro, un plateau lié à la fois au bruit photométrique et au type de traitement du signal peut être observé.

Le phénomène limitant majoritaire est donc souvent l'intensité parasite plus que l'absorption de manière indépendante de la lumière ou l'éventuelle formation d'agrégats. Pour s'en persuader, deux types d'expériences peuvent être réalisés sur plusieurs spectrophotomètres de caractéristiques et qualités différentes (simple ou double monochromateur notamment) : une gamme d'étalonnage avec des concentrations en espèces élevées pour les échantillons les plus concentrés, et un suivi cinétique d'une réaction d'ordre 0 avec une absorbance initiale très élevée. Pour ces études, les spectrophotomètres choisis sont :

- spectrophotomètre 1 monofaisceau (MF), muni d'un simple monochromateur (SM) et d'un détecteur de type CCD ;
- spectrophotomètre 2 et 2' monofaisceau (MF), muni d'un simple monochromateur (SM) et d'un détecteur de type photodiode ;

- spectrophotomètre 3 double-faisceau (DF), muni d'un simple monochromateur (SM) et d'un détecteur de type photodiode ;

- spectrophotomètre 4 double-faisceau (DF), muni d'un double monochromateur (DM) et d'un détecteur de type PMT. Les spectrophotomètres 2 et 2' diffèrent par la nature de leur monochromateur et des différences de sensibilité des photodiodes.

Si les résultats des expériences sont identiques sur les différents spectrophotomètres, alors la perte de linéarité de la loi de Beer-Lambert est imputable à une limite fondamentale. Si tel n'est pas le cas, il s'agit alors d'une limite instrumentale et il est alors intéressant de voir si l'on retrouve les courbes théoriques données sur la *figure 3*. L'étendu des domaines de linéarité peut également être étudié en fonction des appareils et ainsi confirmer ou infirmer la croyance qui veut que la loi de Beer-Lambert n'est plus valable pour une absorbance supérieure à l'unité.

Expérience 1 : gamme d'étalonnage

Une étude a été menée [11], par exemple avec la molécule de bleu brillant dont le spectre d'absorption est donné sur la *figure 4* et présente un maximum à 630 nm. Une gamme de concentration la plus large possible de ce composé a été préparée (0 - 0,10 g.L⁻¹) et les spectres des différentes solutions successivement enregistrés sur les différents spectrophotomètres (1 à 4). L'évolution de l'absorbance à 630 nm en fonction de la concentration pour chacun des appareils est donnée sur la *figure 5*. On note que les résultats diffèrent selon les spectrophotomètres et on retrouve de plus pour la quasi-totalité d'entre eux (sauf le 4) une allure de courbe comme indiquée à la *figure 3* avec la présence d'une asymptote horizontale. Ceci montre bien par l'expérience que la perte de linéarité de la loi de Beer-Lambert est due à une limitation instrumentale et plus précisément l'intensité parasite (lumière parasite + courant d'obscurité).

Seul le spectrophotomètre 4 ne présente pas le comportement prévu car pour des valeurs de concentrations supérieures à 4,5.10⁻² g.L⁻¹, l'appareil indique une absorbance de 10 totalement incohérente avec les autres valeurs d'absorbance et très largement supérieure aux valeurs précédentes. Ce comportement peut être attribué soit à une forte imprécision sur le courant d'obscurité, soit à une correction de non-linéarité.

Comme explicité précédemment, la valeur à la saturation A_{sat} est imputable à l'intensité parasite. À partir des courbes de linéarité de la *figure 5*, il est possible de déterminer la valeur maximale d'absorbance pouvant être atteinte en évaluant grâce à une régression linéaire sur les quatre derniers points correspondant aux concentrations les plus élevées. Connaissant cette valeur, il est alors possible de revenir au taux d'intensité parasite à partir de l'équation (7) :

$$f_{par} = 10^{-A_{sat}} \quad (8)$$

$$f_{par}(en \%) = 10^{-(A_{sat}-2)} \quad (9)$$

On note alors que le spectrophotomètre 3 est celui qui présente le taux d'intensité parasite le plus faible avec une valeur de 0,0063 %. Cette valeur est très faible car celui-ci est muni d'un monochromateur à très faible taux de lumière parasite, ce qui lui permet ainsi de mesurer des absorbances relativement élevées allant jusqu'à 4,2 à 630 nm. Cette valeur de taux d'intensité parasite est respectivement 24 et 125 fois inférieure à celle obtenue pour les spectrophotomètres 2 et 1.

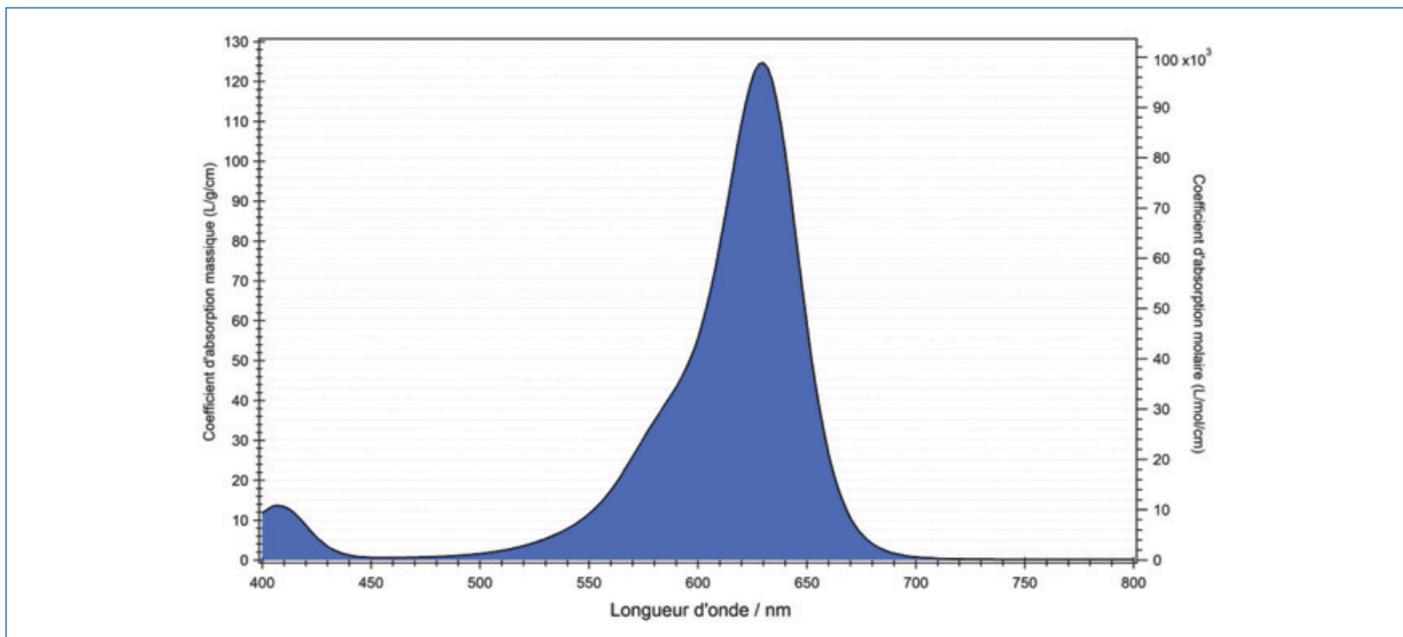


Figure 4 - Spectre d'absorption du bleu brillant.

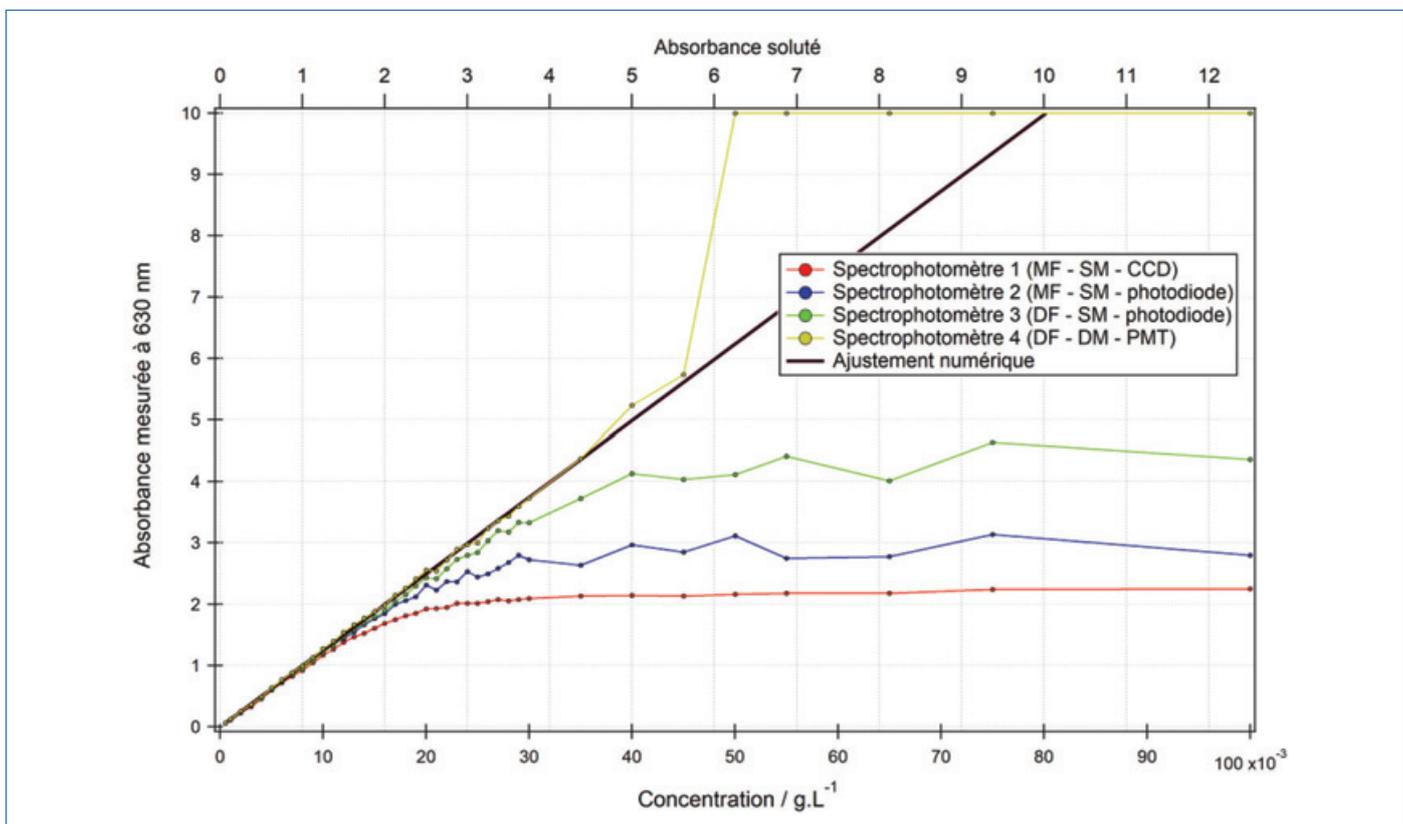


Figure 5 - Droite d'étalonnage à 630 nm dans le cas de quatre spectrophotomètres (1 à 4) et ajustement numérique.

Ceci conduit à des valeurs d'absorbance maximales pour ces deux derniers appareils respectivement de 2,8 ($f_{\text{par}} = 0,15 \%$) et 2,1 ($f_{\text{par}} = 0,79 \%$) à 630 nm. L'importance de la qualité du monochromateur est ici mise en exergue en sus de la sensibilité de détection liée au type de détecteur. Le spectrophotomètre 2 muni d'une photodiode plus sensible qu'une CCD peut également expliquer les résultats obtenus. Aucune discussion n'est en revanche possible sur le courant d'obscurité car celui-ci n'est connu que du fournisseur. Il est également à noter que pour le spectrophotomètre 4, le taux de lumière parasite devrait être inférieur à celui du spectrophotomètre 3

car il est muni d'un double monochromateur et que le détecteur est très sensible (PMT).

Sachant que la sensibilité du détecteur n'est pas la même suivant les différentes longueurs d'onde et que la(es) source(s) lumineuse(s) ne possèdent pas une émission homogène sur toute la gamme de longueur d'onde, des différences en termes de taux de lumière parasite peuvent être observées selon les longueurs d'onde. Pour le vérifier, l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration pour plusieurs longueurs d'onde peut être tracée (figure 6 dans le cas du spectrophotomètre 2). On note ainsi pour des longueurs

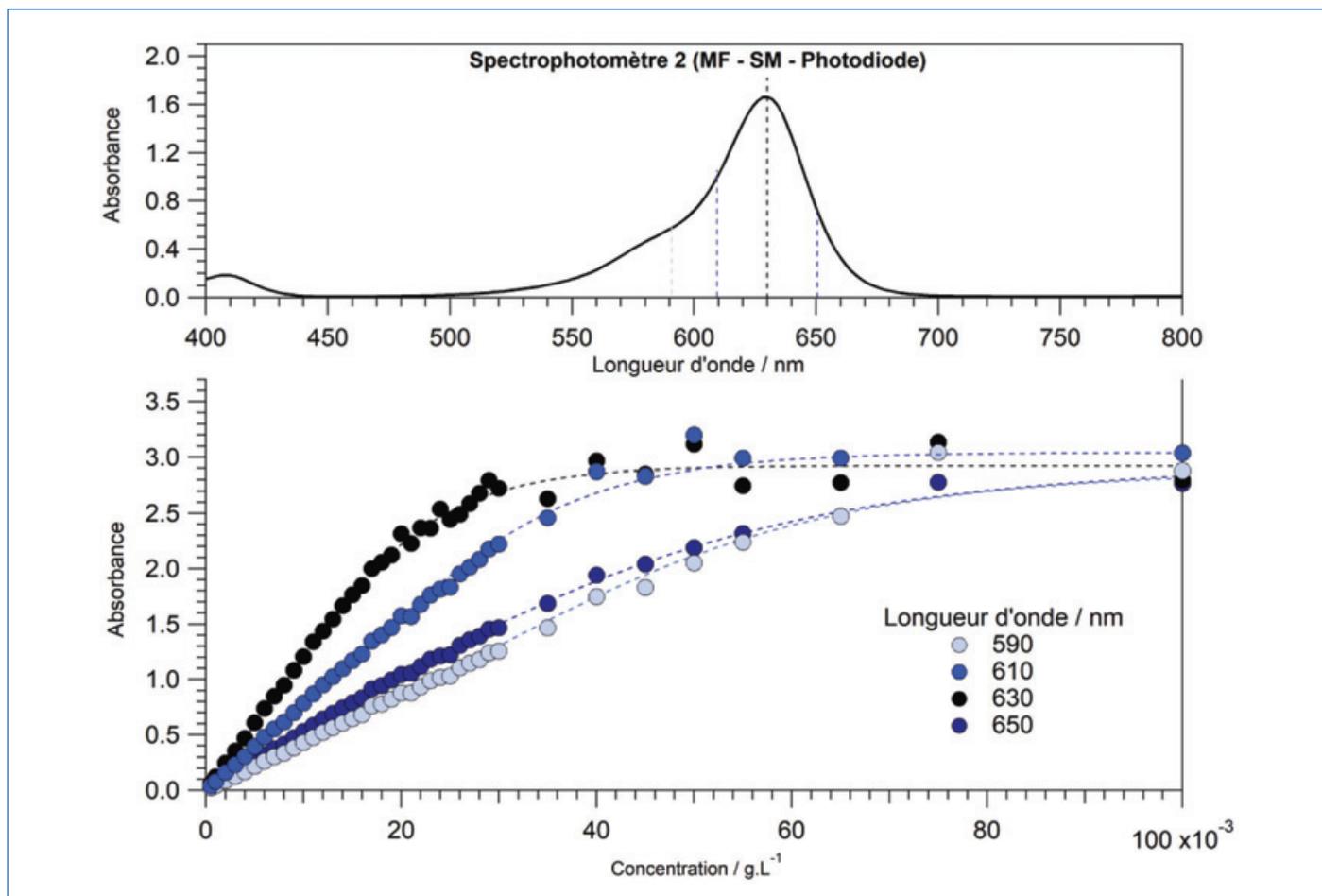


Figure 6 - (En haut) spectre d'absorption du bleu brillant et (en bas) évolution de l'absorbance à plusieurs longueurs d'onde en fonction de la concentration pour le spectrophotomètre 2.

d'onde de 590, 610, 630 et 650 nm de légères différences en termes de valeurs d'absorption à saturation A_{sat} et donc de taux d'intensité parasite (imputable principalement à la lumière parasite). Ces différences peuvent être plus importantes dans d'autres gammes de longueur d'onde comme nous le verrons plus loin.

Dans tous les cas, on note que le domaine de linéarité ne se limite pas au domaine d'absorbances [0,1]. Pour évaluer celui-ci, un ajustement numérique a été réalisé sur le spectrophotomètre 4 pour des concentrations allant de 0 à $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$. Cet ajustement correspond à la droite noire de la figure 5. Cette droite de linéarité est une droite théorique, et les courbes des spectrophotomètres la suivraient parfaitement s'ils avaient un faisceau parfaitement monochromatique (donc un taux de lumière parasite de 0 %), un détecteur capable de mesurer les signaux extrêmement faibles et un réglage de courant d'obscurité de détecteur précis.

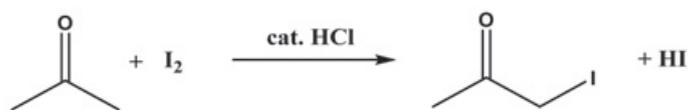
On note alors qu'il existe un domaine de linéarité commun à l'ensemble des spectrophotomètres entre des absorbances allant de 0 à 1,4 environ. Toutefois pour des valeurs supérieures à 1,4, il apparaît que l'absorbance n'est plus linéaire pour le spectrophotomètre 1. Une perte de linéarité similaire est observée à 2,0 et 2,8 respectivement pour les spectrophotomètres 2 et 3. En revanche, pour le spectrophotomètre 4, la perte de linéarité s'opère pour une absorbance d'environ 4,4. L'appréciation de la « zone de perte de linéarité » est très subjective et très difficile à estimer à l'œil, en raison de l'effet logarithmique des absorbances et de notre tendance à visualiser le début de non-linéarité à partir d'un même écart de la droite noire au lieu de tenir compte de l'expansion

d'échelle. Les valeurs données précédemment sont néanmoins cohérentes avec les valeurs de taux d'intensité parasite. En effet, la zone de début de perte de linéarité se situe à chaque fois aux alentours de 30 % en-dessous de l'asymptote : 33 % pour le spectrophotomètre 3, 29 % pour le spectrophotomètre 2 et 30 % pour le spectrophotomètre 1. Ce domaine de linéarité est également dépendant de la longueur d'onde de suivi comme nous pouvons le voir sur la figure 6 avec une valeur maximale pour le domaine de linéarité de 1,7 à 590 nm, 2,2 à 610 nm, 2,0 à 630 nm et 1,9 à 650 nm.

L'étude des domaines de linéarité confirme donc bien que la croyance qui veut que la loi de Beer-Lambert n'est plus valable pour une absorbance supérieure à l'unité est infondée.

Expérience 2 : suivi cinétique

Une autre façon de montrer que le phénomène responsable de la perte de linéarité est l'intensité parasite est d'étudier la réaction d'iodation de l'acétone en milieu acide [12-13], dont l'équation de réaction est la suivante :



La vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions hydronium H^+ et à l'acétone et le diiode n'intervient pas dans cette vitesse (ordre 0) car il n'est pas mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante :

$$v = k[\text{H}^+][\text{acétone}]$$

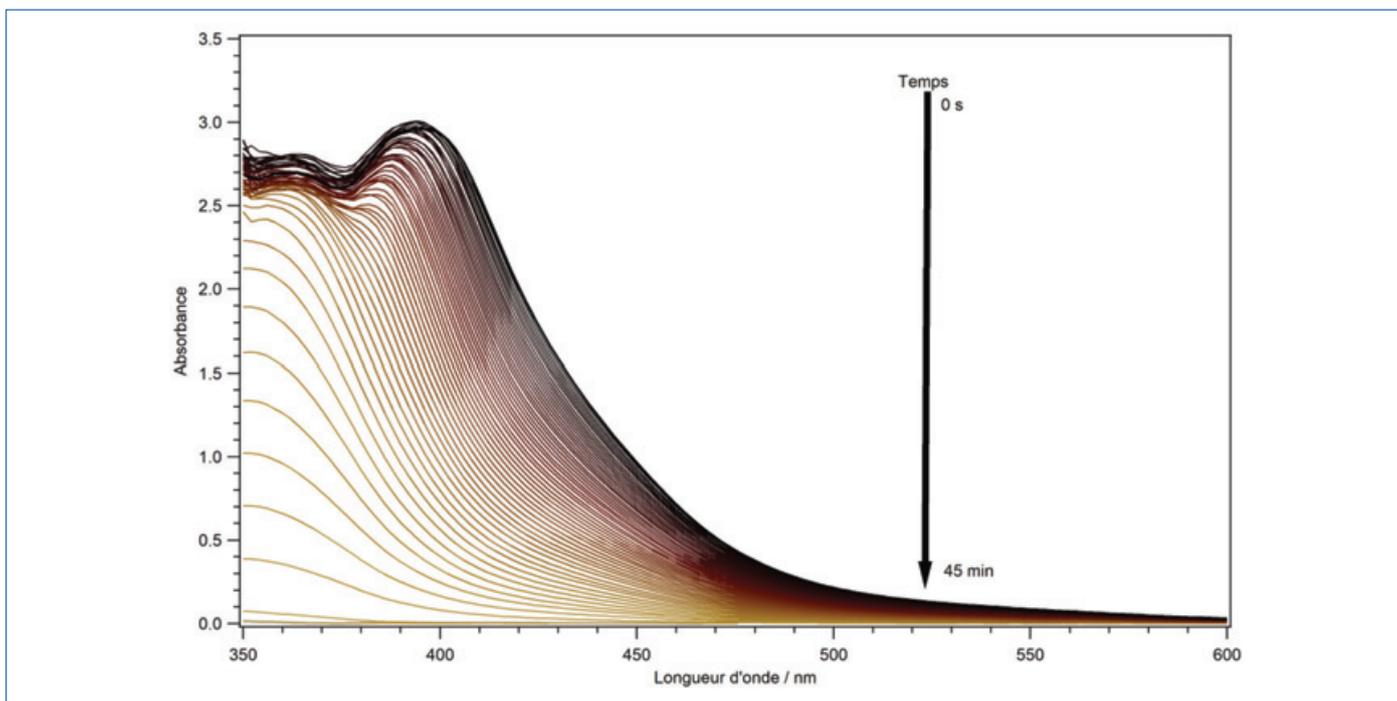


Figure 7 - Évolution des spectres d'absorption au cours de la réaction d'iodation de l'acétone (1 ml de HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 1 ml de I_2 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 2 ml d'acétone à 2 mol.L^{-1}) dans le cas du spectrophotomètre 2'.

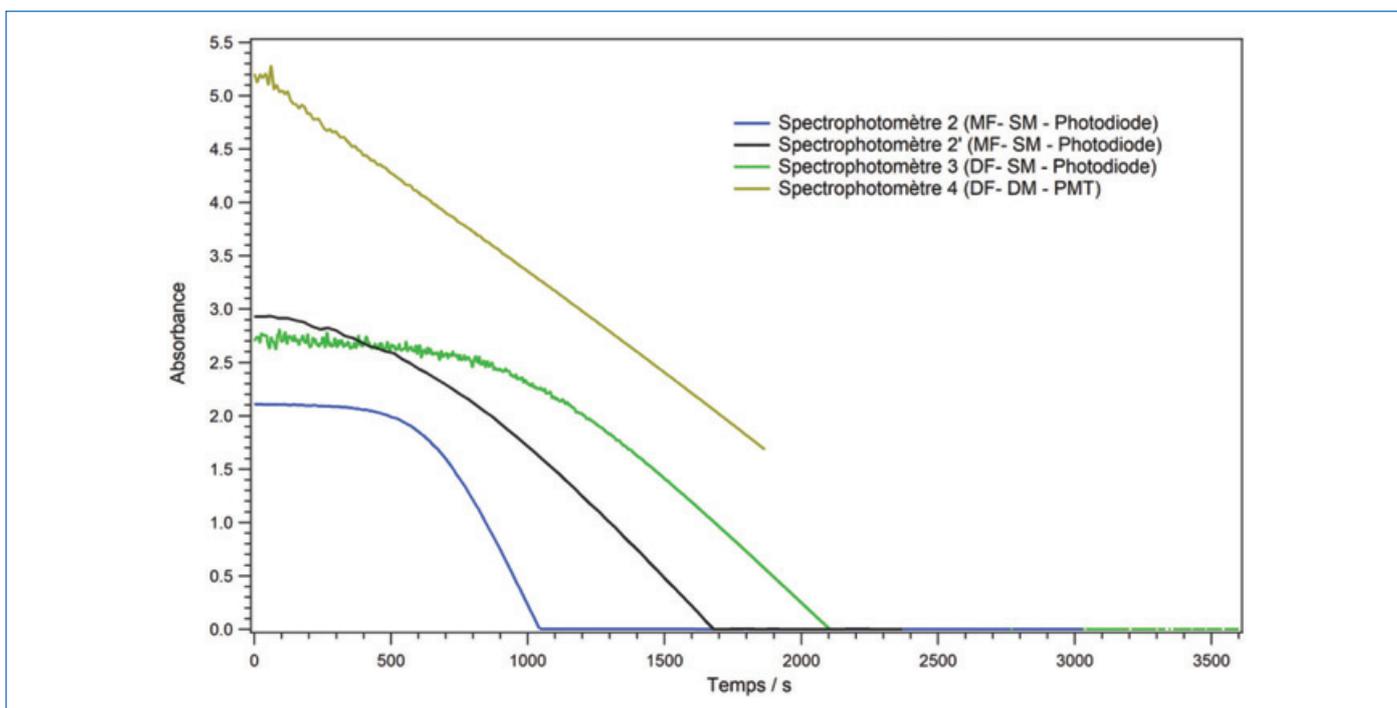


Figure 8 - Suivi cinétique de la réaction de l'iodation de l'acétone (1 ml de HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 1 ml de I_2 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + 2 ml d'acétone à 2 mol.L^{-1}) sur plusieurs spectrophotomètres.

En se plaçant en dégénérescence de l'ordre par rapport à H^+ et l'acétone, le vitesse de la réaction est alors d'ordre 0 :

$$v = k \text{ avec } K = k[\text{H}^+]_0 [\text{acétone}]_0$$

avec $[\text{H}^+]_0$ et $[\text{acétone}]_0$ les concentrations initiales en H^+ et acétone.

Un suivi spectrophotométrique de cette réaction lors de l'ajout de 1 ml de HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution constituée de 1 ml de I_2 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 ml d'acétone à 2 mol.L^{-1} est donné sur la figure 7 dans le cas du spectrophotomètre 2'. Les propriétés d'absorption entre 350 et 600 nm de la solution sont uniquement dues au diiode I_2 . On note en effet une diminution progressive en fonction du temps de l'absorption

jusqu'à l'obtention d'une valeur nulle de l'absorbance sur toute la gamme de longueur d'onde après 45 minutes. Le maximum du spectre d'absorption à $t = 0$ est évalué à 400 nm. Pour un ordre 0, l'évolution théorique de l'absorbance en fonction du temps est une droite : la concentration de I_2 évolue de manière affine avec le temps ($C = C_0 - Kt$, avec C_0 la concentration initiale). Toute déviation de cette droite correspond donc à une déviation de la loi de Beer-Lambert. Partant d'absorbance initiale A_0 très élevée, il est alors possible d'observer les différences en termes de suivi spectrophotométrique à 400 nm sur différents spectrophotomètres (2, 2', 3 et 4). Les résultats, donnés sur la figure 8, diffèrent selon le spectrophotomètre. On retrouve de plus, pour la totalité des

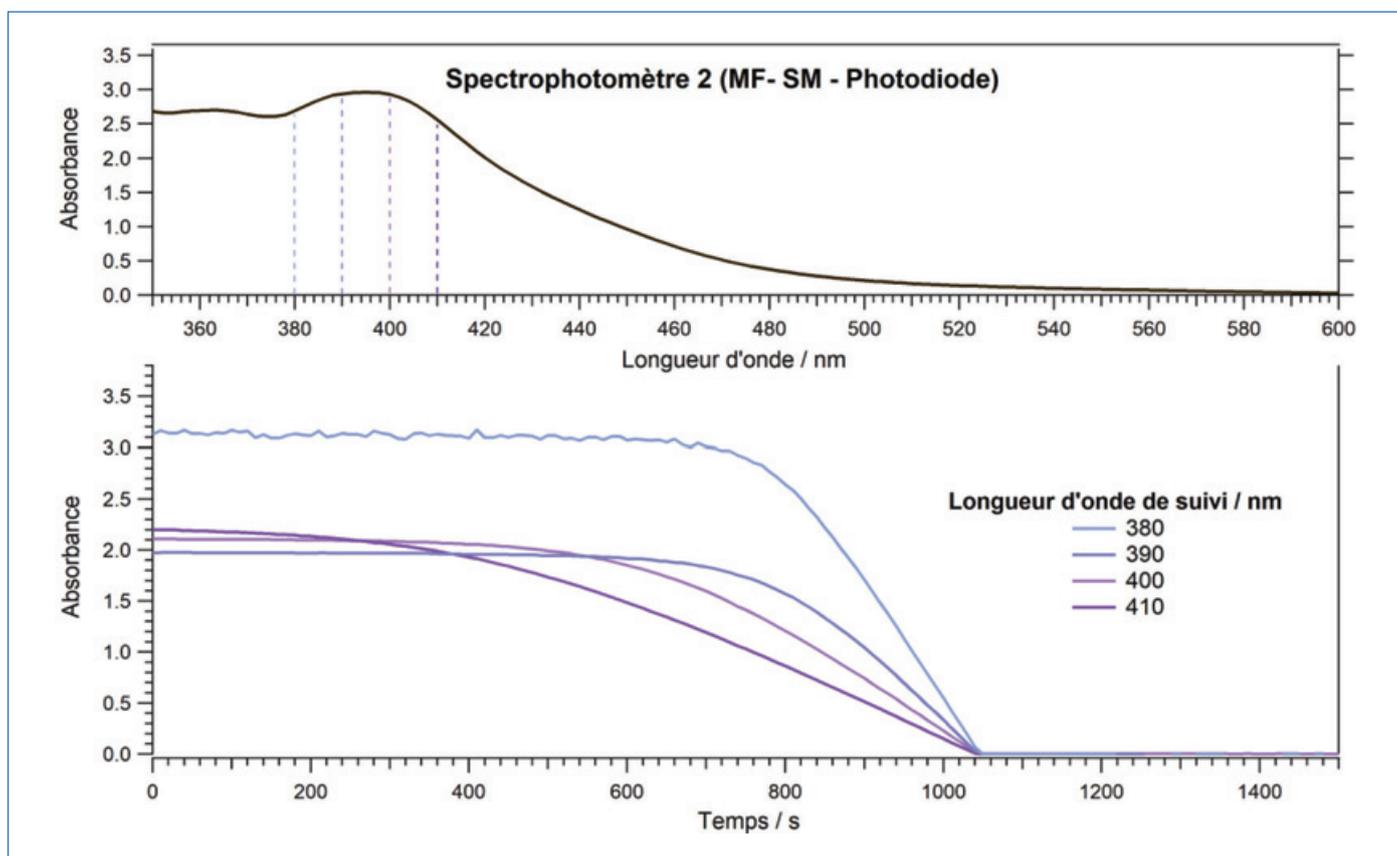


Figure 9 - (En haut) spectre d'absorption de la solution à $t = 0$ s et (en bas) suivi cinétique de la réaction avec le spectrophotomètre 2 à plusieurs longueurs d'onde.

spectrophotomètres, une allure de courbe comme indiquée à la *figure 3* avec la présence d'une asymptote horizontale (même si celle-ci est moins marquée dans le cas des spectrophotomètres 2' et 4) aux fortes concentrations (absorbances) et un comportement affine dès que la concentration en I_2 diminue (faibles absorbances). Ceci montre une nouvelle fois par l'expérience que la perte de linéarité de la loi de Beer-Lambert est due à une limitation instrumentale, et plus précisément l'intensité parasite.

Les différences observées entre les cinétiques obtenues peuvent être interprétées de la manière suivante : 1. les pentes dans les zones où l'absorbance est linéaire avec le temps peuvent être imputées à des différences de température dans les compartiments échantillons des spectrophotomètres (ces différences restent faibles sauf pour le spectrophotomètre 2), et 2. l'intensité parasite pour chaque spectrophotomètre à 400 nm. Ce dernier point s'avère même vrai pour deux spectrophotomètres (2 et 2') proches en termes de caractéristiques (monofaisceau à simple monochromateur et muni d'une photodiode) mais dont la nature du monochromateur diffère notamment. Comme explicité au paragraphe précédent, la valeur à la saturation A_{sat} permet d'accéder au taux de lumière parasite totale. Il apparaît que dans cette gamme de longueur d'onde autour de 400 nm, le spectrophotomètre 4 muni d'un double monochromateur et d'un PMT présente le taux d'intensité parasite le plus faible (0,0006 %). Les autres spectrophotomètres munis d'un simple monochromateur possèdent quant à eux des taux d'intensité parasite très différents les uns des autres selon la nature de celui-ci : spectrophotomètre 2 (0,80 %), 2' (0,12 %) et 3 (0,20 %). Comme pour l'expérience 1, l'évolution de l'absorbance en fonction du temps peut être suivie pour plusieurs longueurs d'onde (*figure 9* dans le cas du spectrophotomètre 2). On note

ainsi pour des longueurs d'onde de 380, 390, 400 et 410 nm de légères différences en termes de valeurs d'absorption à saturation A_{sat} et donc de taux d'intensité parasite. Ce dernier se trouve être le plus faible, dans le cas du spectrophotomètre 2, pour une longueur d'onde de 380 nm.

Comme dans le cas de l'expérience 1, une étude des domaines de linéarité peut être effectuée et on note une perte de linéarité pour les différents spectrophotomètres à 400 nm pour des valeurs d'absorbance de 1,2 pour le spectrophotomètre 2, 1,7 pour le spectrophotomètre 2', 2,0 pour le spectrophotomètre 3 et 4,6 pour le spectrophotomètre 4. Dans le cas du spectrophotomètre 2, les valeurs maximales sont également différentes selon les longueurs d'onde (*figure 9*) : 2,4 à 380 nm, 1,1 à 390 nm, 1,2 à 400 nm et 1,6 à 410 nm.

L'étude des domaines de linéarité confirme bien une nouvelle fois que la croyance qui veut que la loi de Beer-Lambert n'est plus valable pour une absorbance supérieure à l'unité est infondée.

De l'importance de comprendre les origines d'une mesure et les limites instrumentales

Pour celles et ceux qui en doutaient encore, les expériences 1 et 2 menées sont assez claires : la perte de linéarité de la loi de Beer-Lambert obtenue expérimentalement est généralement due à une limitation d'ordre instrumental et non fondamental. L'intensité parasite (lumière parasite liée au recouvrement des ordres et courant d'obscurité) est le facteur prédominant la plupart du temps. Ceci se manifeste par la présence d'un phénomène de « saturation de l'absorbance » (asymptote horizontale) lorsque l'on augmente la concentration en l'espèce d'intérêt. La valeur à la saturation A_{sat} est généralement assez éloignée de 1 si bien que le domaine de

linéarité de la loi de Beer-Lambert ne se limite pas au domaine d'absorbance [0, 1]. Elle permet également d'avoir directement accès au taux d'intensité parasite.

Mais alors, d'où vient cette croyance d'une absorbance égale à 1 comme limite fondamentale de la loi de Beer-Lambert ? Certainement parce que d'une part, si limite fondamentale il doit y avoir, alors celle-ci s'exprimerait dans les mêmes conditions que pour la limitation instrumentale : à forte concentration en espèce. L'amalgame entre limitation fondamentale et instrumentale est alors vite fait. À cela s'ajoute l'utilisation en règle générale de spectrophotomètres de paillasse bon marché avec des gammes dynamiques de l'ordre de 1 et un taux d'intensité parasite de l'ordre de 10 % (en gardant à l'esprit qu'il est néanmoins peu probable que cette valeur de 1 soit la valeur à saturation pour toutes les longueurs d'onde). Les résultats de cet article en sus d'infirmer par l'expérience cette croyance d'une limitation de la loi de Beer-Lambert à une absorbance de 1 permettent de mettre en exergue l'importance de la compréhension des origines d'une mesure et des limites instrumentales inhérentes à celle-ci. Ceci dépasse bien sûr le cadre de la seule spectrophotométrie UV-visible qui a fait l'objet de cet article.

Les auteurs remercient Franck Bussotti, directeur général de SAFAS (Société Anonyme de Fabrication d'Appareils Scientifiques) – l'entreprise ayant inventé en 1958 les premiers spectrophotomètres UV-visible à monochromateur à réseau – pour ses réponses précises et claires à leurs questions et la relecture attentive de cet article, ainsi que l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC), cet article reprenant plusieurs éléments théoriques des articles du BUP (2021, n° 1037, p. 909-925).

(1) En effet, les cuves spectrophotométriques possèdent généralement une épaisseur de 1 cm et cela rend la manipulation des valeurs de coefficients d'absorption molaire plus aisée. L'utilisation des unités SI conduit à diviser les coefficients d'absorption molaire usuels par 100 000.

(2) En chimie analytique, on parle de matrice.

(3) Un réseau échelette est un réseau en réflexion qui présente un profil en forme de dent de scie d'où son nom.

[1] A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, *Annalen der Physik und Chemie*, **1852**, 162(5), p. 78-88.

[2] J.H. Lambert, *Photometria Sive De Mensura Et Gradibus Luminis, Colorum et Umbræ*, Eberhardt Klett., Augsburg (All.), **1760**.

[3] P. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, **1729**, p. 16-22.

[4] Programme de physique-chimie de première générale, *Bulletin officiel spécial n° 1* du 22 janvier **2019**.

[5] Programme de physique-chimie de terminale générale, *Bulletin officiel spécial n° 8* du 25 juillet **2019**.

[6] J. Randon, J. Piard, S. Guy, Comment l'information jaillit de la lumière : retour sur les notions cachées liées à une « mesure d'absorbance », *L'Act. Chim.*, **2020**, 455, p. 52-58.

[7] S. Clède, Dosage par spectroscopie infrarouge, *Le BUP*, **2021**, 1031, p. 219-232.

[8] J. Piard, *Chimie générale expérimentale : tout pour réussir les TP aux concours*, De Boeck Sup., **2018**.

[9] H. Trad, Développement de la technique de spectroscopie d'absorption UV, pour l'étude de l'émission de NO dans la chambre de combustion d'un moteur à allumage commandé, Thèse, Université d'Orléans, **2004**.

[10] J. Piard, J. Randon, L'absorbance : comment rendre sa compréhension plus lumineuse aux yeux des apprenant-es, *Le BUP*, **2021**, 1037, p. 909-925.

[11] J. Piard, J.-P. Placial, C. Doré, Discussion sur les limites de loi de Beer-Lambert, *Le BUP*, **2022**, 1048, p. 1043-56.

[12] J. Girard, F. Girard, Iodation de l'acétone : étude cinétique de la catalyse acido-basique, in *Chimie inorganique et générale*, De Boeck, **2015**, p. 177-187.

[13] C. Baillet, M. Hanaeur, Cinétique chimique suivie par spectrophotométrie : action du diode sur la propanone, *Le BUP*, **1994**, 762, p. 447-453.

Jonathan PIARD, professeur agrégé, et **Clément DORÉ**, technicien, Département d'Enseignement et de Recherche (DER) de Chimie, ENS Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.

* jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr ;
clement.dore@ens-paris-saclay.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>

L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées... Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2023 :
 ♦ Pour tous : 1907 → 2018
 ♦ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr



Pasteur et la Société d'encouragement : un parcours d'inventeur

Le parcours scientifique exceptionnel de Louis Pasteur (1822-1895) a été célébré en 2022 par de nombreuses institutions pour le bicentenaire de sa naissance [1].

Le savant normalien, brillant chimiste, s'est consacré dans la première partie de sa carrière scientifique à des questions de cristallographie et de chimie fondamentale sur la structure des molécules organiques. Il est aussi amené ensuite à s'intéresser à des questions posées par des professionnels, et d'abord ceux du secteur vinicole. Il concrétise alors ses recherches par des applications d'intérêt industriel. Une évocation de cet aspect de la carrière de Pasteur peut être suivie dans une lecture de ses activités au sein de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (SEIN) (figure 1).



Figure 1 - Société d'encouragement pour l'industrie nationale : façade de l'Hôtel de l'industrie, 4 place Saint-Germain-des-Prés, Paris 6^e (coll. SEIN).

La chimie appliquée est son objectif et la viticulture est d'abord le domaine concerné. Pasteur dépose ses premiers brevets d'invention sur le sujet [2]. En 1857, le brevet porte sur un « procédé de fermentation alcoolique », suivi en 1861 sur « la fabrication de l'acide acétique ».

L'étude de la chimie de la fermentation naturelle lui permet de comprendre la formation du vin et du vinaigre, et ensuite de pouvoir en maîtriser la fabrication. Publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* et d'autres journaux, ces travaux, et surtout les brevets qui en sont les applications, doivent être diffusés aussi auprès de professionnels. Pasteur les fait connaître en particulier dans le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (BSEIN)* [3], et trouve ainsi un lectorat avec des liens directs dans l'industrie. Ce journal a une diffusion très étendue, non seulement en France mais aussi dans les pays étrangers.

C'est ainsi qu'en 1862 paraît le premier article de Pasteur, intitulé « Nouveau procédé industriel de fabrication du vinaigre » (figure 2). L'article reproduit le texte du brevet qu'il a



Louis Pasteur (1822-1895) (coll. SEIN).

NOUVEAU PROCÉDÉ INDUSTRIEL DE FABRICATION DU VINAIGRE, PAR M. L. PASTEUR (1).

« Il existe aujourd'hui deux procédés industriels de fabrication du vinaigre. L'un, connu sous le nom de *procédé d'Orléans*, est surtout en usage dans le Loiret et dans la Meurthe. On ne peut l'appliquer qu'au vin. Dans des tonneaux de 200 litres environ de capacité, disposés par rangées horizontales, on place du vinaigre de bonne qualité, environ 100 litres par tonneau, et un dixième de volume en vin ordinaire de qualité inférieure. Après six semaines ou deux mois d'attente, plus ou moins, on retire tous les huit ou dix jours 10 litres de vinaigre et on ajoute 10 litres de vin. Une fois en travail, chaque tonneau fournit donc environ 10 litres de vinaigre tous les huit jours. On ne touche d'ailleurs aux tonneaux que lorsqu'ils ont besoin de réparations.

« Un autre procédé est connu sous le nom de *procédé des copeaux de hêtre*, ou procédé allemand. Le liquide que l'on veut acétifier tombe goutte à goutte par les extrémités de tuyaux de paille ou de ficelles sur des copeaux de bois de hêtre entassés dans de grands tonneaux. Les copeaux reposent sur un double fond placé vers la partie inférieure, où se rassemble le liquide, que l'on repasse à plusieurs reprises sur les copeaux. Des trous pratiqués dans les douves du tonneau permettent l'arrivée de l'air, qui s'échappe par le haut après avoir passé dans les interstices des copeaux où il est en contact avec le liquide alcoolique descendant. Ce procédé est très-expéditif, mais il ne peut s'appliquer au vin ni à la bière en nature, et ses produits sont de qualité inférieure, surtout quand on les retire d'alcools mauvais goût. Le prix des vinaigres

(1) Ce procédé, essentiellement pratique et suivi sur une échelle industrielle, a été breveté par M. Pasteur. *Le Moniteur*, qui a reproduit *in extenso* le mémoire de l'auteur, explique que M. Pasteur n'a pris ce brevet que pour empêcher un tiers d'en prendre un, et de priver ainsi le domaine public du fruit de son travail.

Figure 2 - Premier article de Pasteur publié ; extrait du BSEIN, 1862, 61^e année, p. 615 (cnum.cnam.fr).

déposé sur la fermentation acétique en 1861, déjà diffusé par le journal *Le Moniteur*. C'est aussi l'année de son élection à l'Académie des sciences, dans la section de minéralogie.

Dans les années suivantes, paraissent dans le BSEIN les articles de Pasteur sur deux de ses grands thèmes de recherches de cette période historique :

- le vin, sa conservation, la fabrication du vinaigre, puis de la bière (1864-1869) ;

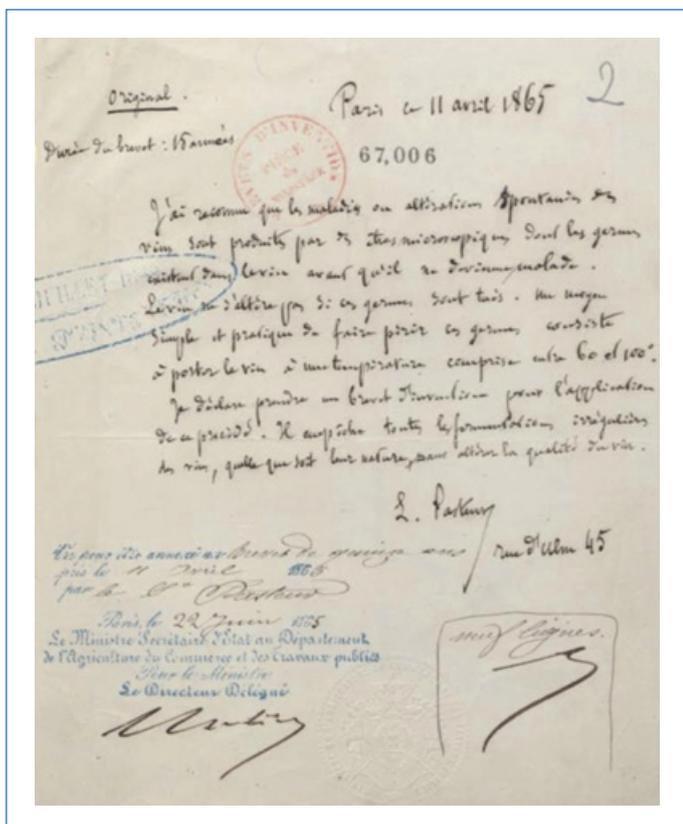


Figure 3 - Le premier brevet de Pasteur sur la conservation du vin (1865) : lettre de demande (archives INPI).

- les vers à soie, leur éducation, les maladies et les industries de la soie qui en dépendent (1865-1869).

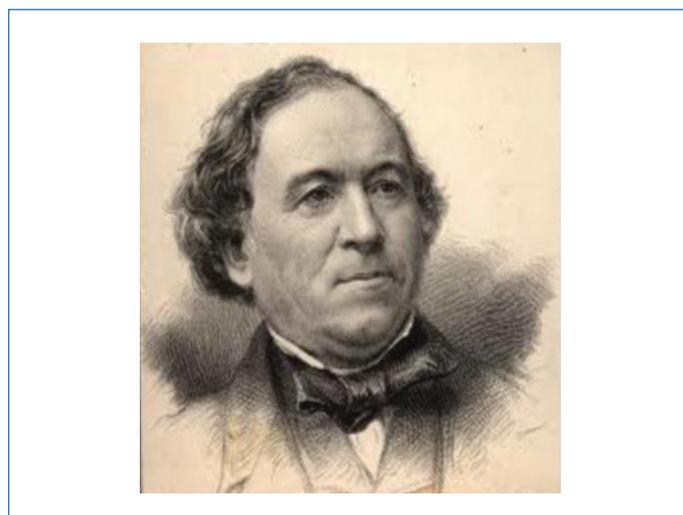
Sur les vins, six études portent :

- sur l'influence de l'oxygène de l'air ;
- sur les altérations spontanées ou maladies des vins, leur amélioration et leur conservation, le dosage des moûts, et leur conservation.

En particulier, en 1865, il dépose son brevet sur un « procédé relatif à la conservation des vins » (figure 3). C'est l'invention du futur procédé industriel de conservation des boissons, qui sera appelé pasteurisation (figure 4).

Parallèlement, sur les vers à soie, autre domaine d'intervention, il publie cinq articles : l'étude de leurs maladies, suivie d'une seconde sur le même sujet. Il publie aussi les deux lettres sur ce sujet adressées à Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), alors président de la Société d'encouragement. Sur l'éducation des vers à soie et leurs maladies, et enfin sur la sélection des cocons et l'éducation, Pasteur rend compte de ses dernières recherches en ce domaine. On sait que cette maladie a pu être contrôlée grâce aux travaux de Pasteur, ce qui devait sauver une industrie de tout premier plan sous le Second Empire. En 1872, le *BSEIN* publie un rapport de Dumas et d'Alcan sur l'empressement des Italiens à adopter les méthodes de sélection de Pasteur. Ces travaux ne devaient pas donner lieu à des brevets.

Dans les années 1870, la bière est le thème abordé par Pasteur. Il fait connaître dans le *BSEIN* ses études sur la fabrication et l'altération de la boisson. La chute du Second Empire, suivie de l'annexion de l'Alsace-Lorraine, devait susciter une vive réaction de Pasteur qui déposa deux brevets d'invention



Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) (coll. SEIN).

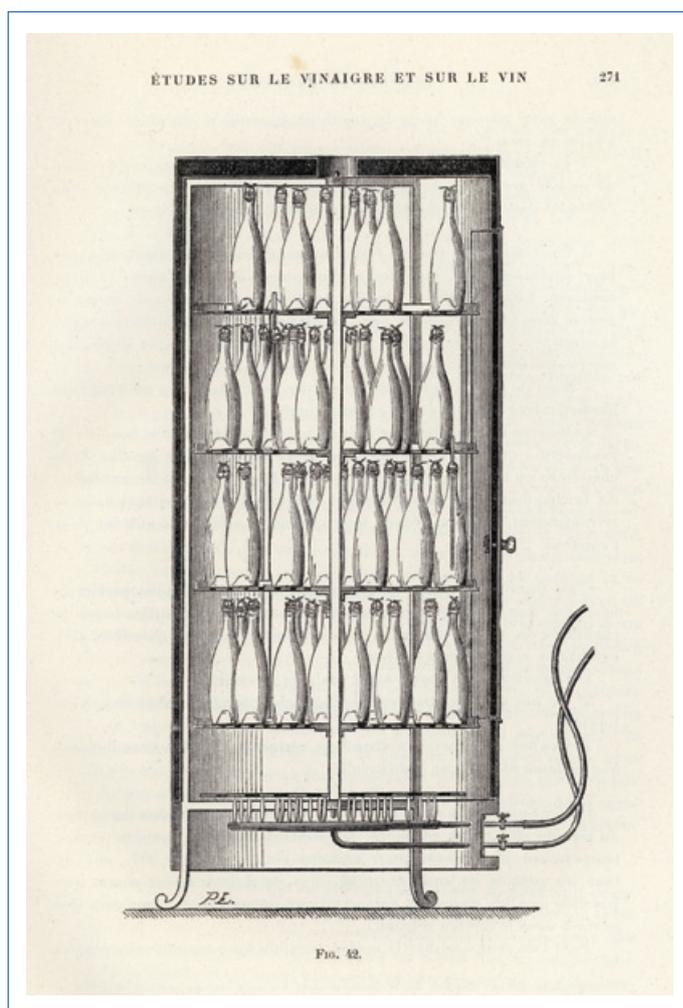


Figure 4 - Méthode de pasteurisation, mise au point par Louis Pasteur vers 1870, pour le chauffage par vapeur d'eau ou d'air chaud et pour la conservation des vins en bouteilles empilées dans une étuve. © Institut Pasteur/Musée Pasteur.

en 1871 sur la fabrication de la bière (figure 5). L'un des deux est intitulé « Fabrication de la bière de la Revanche nationale ». Pasteur voulait que le brevet soit exploité libre de droits pour les brasseurs français. Enfin, il prend en 1873 son troisième et dernier brevet « sur la fabrication et la conservation de la bière inaltérable ». Dans la foulée, un article paraît en 1874 dans le *BSEIN* sur la fabrication de la bière et de son inaltérabilité.

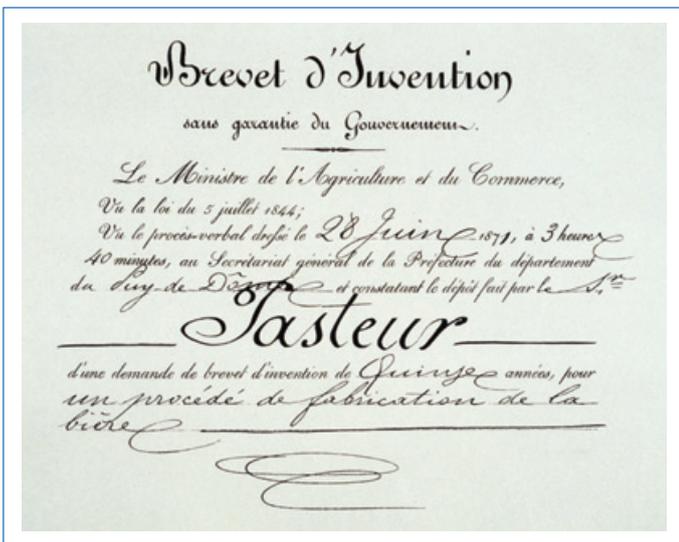


Figure 5 - Brevet d'invention pour un procédé de fabrication de la bière déposé par Louis Pasteur le 28 juin 1871. © Institut Pasteur/Musée Pasteur.

Il faut signaler que Pasteur tient à bien protéger son invention. Il dépose deux brevets [4] aux États-Unis sur la fabrication de la bière, ainsi qu'en Grande-Bretagne, Belgique, Espagne et Bade [5].

Pour toutes ses contributions reconnues par la Société d'encouragement, Louis Pasteur reçoit en 1875 le Grand Prix de la Société d'un montant de 12 000 francs, une somme élevée qui est remise « à l'auteur de la découverte la plus utile à l'industrie française ». Cette distinction faisait partie des plus hautes récompenses que la Société remettait à de grands personnages.

L'année suivante, Pasteur est nommé membre du Comité d'agriculture au Conseil d'administration de la SEIN, ce qui souligne la place qui lui est reconnue en matière d'industrie.

Par la suite, à partir de 1877, Pasteur se tourne vers d'autres sujets que sont les maladies virulentes chez les animaux puis chez l'homme. Il est d'ailleurs élu membre de l'Académie de Médecine en 1873 (membre libre). Le *BSEIN* n'est plus porteur de contributions de Pasteur comme auparavant. La médecine n'entre pas dans les domaines d'intérêt de la Société. Toutefois, un de ses travaux sur les maladies virulentes est mentionné en 1881, d'abord avec le texte du discours sur la vaccination charbonneuse que Pasteur a prononcé au Congrès international de Médecine de Londres la même année, et ensuite un article sur ce sujet.

Pour couronner ce parcours remarqué par la Société, elle remet à Pasteur en 1882 la Grande Médaille commémorative, un événement qui donne au président Dumas l'occasion de souligner l'importance de ses contributions dans de nombreux domaines et de le féliciter chaleureusement.

Pour conclure cette évocation, dans l'année qui suit le décès de Pasteur, le biochimiste Émile Duclaux (1840-1904), successeur de Pasteur à la direction de l'Institut Pasteur, publie dans le *BSEIN* un article intitulé « L'œuvre industrielle de Pasteur » [6]. Par la suite, les activités de l'Institut Pasteur seront régulièrement décrites dans le *BSEIN*, et plusieurs scientifiques de cet Institut seront membres du Conseil d'administration.

C'est donc une partie des travaux de Louis Pasteur consacrée à ses activités relatives à l'agriculture et l'agroalimentaire qui est parue dans le *Bulletin de la SEIN*. Ces publications visaient à faire connaître ses recherches et ses brevets d'invention, et ainsi accompagner le développement de ces industries.

Les questions abordées par Pasteur dans le *BSEIN* s'inscrivent dans la politique menée par la Société depuis de nombreuses décennies sur le traitement, la transformation et la conservation des produits agricoles. Le lien entre chimie et agriculture était un des axes de l'action de la SEIN, comme l'avait voulu le chimiste et président Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) dès la fondation de la Société en 1801.

[1] www.pasteur2022.fr

[2] Les brevets d'invention de Pasteur sont consultables sur le site de l'Institut national de la propriété industrielle, <http://bases-brevets19e.inpi.fr/index.asp?page=contenu&rubrique=3>

[3] La collection intégrale (1802-1943) des articles parus dans le *BSEIN* est consultable sur le site du Conservatoire numérique (<http://cnum.cnam.fr>).

[4] US135245, "Improvement in brewing beer and ale", Jan 28, 1873; US141072, "Manufacture of beer and yeast", July 22, 1873 (www.uspto.gov/patents/search).

[5] Pour en savoir plus, voir : l'analyse détaillée des brevets de Pasteur replacés dans leur contexte scientifique et industriel, G. Galvez-Behar, Louis Pasteur ou l'entreprise scientifique au temps du capitalisme industriel, *Annales. Histoire sociale*, 2018, 73, p. 629-656; les commentaires de N. Chevassus-au-Louis (www.mediapart.fr/journal/culture-idees/100722/louis-pasteur-portrait-du-chercheur-en-entrepreneur). Une « Société des bières inaltérables (procédé Pasteur) » devait être fondée en 1873 à la suite de ces brevets sur la bière.

[6] É. Duclaux, L'œuvre industrielle de Pasteur, *BSEIN*, 1896, 95^e année, p. 23-35; S. Benoit, D. Blouin, G. Emptoz, La Société d'encouragement pour l'industrie nationale, une institution bicentenaire au service de l'innovation, *Bulletin de la Société historique du VI^{ème} arrondissement*, nouvelle série n° 24, 2011, p. 139-150.

Gérard EMPTOZ,

Professeur honoraire de l'Université de Nantes, président honoraire de la Commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

* emptoz.g@free.fr

Retrouvez l'intégralité du colloque « Pasteur, un visionnaire »



200 ANS

LOUIS PASTEUR
1822 – 1895

Organisé par l'Académie des sciences et l'Académie française le 8 décembre 2022, ce colloque s'inscrivait dans le cadre des célébrations du bicentenaire de la naissance de Louis Pasteur. Si Louis Pasteur est célèbre pour son vaccin contre la rage, qui lui valut le qualificatif de « bienfaiteur de l'humanité », l'ampleur de son œuvre scientifique est moins connue, alors qu'elle impacte aujourd'hui encore notre vie quotidienne, la recherche et la médecine.

• www.academie-sciences.fr/fr/Seances-publiques/pasteur-un-visionnaire.html

Prix et distinctions

Médailles d'argent du CNRS 2023

La Médaille d'argent distingue un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnus sur le plan national et international.



© Jean-Claude Moschetti/CNRS photothèque.

• Jeanne Crassous

Directrice de recherche à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (CNRS/Université de Rennes/ENSCR), Jeanne Crassous explore différents aspects de la chiralité. Ses recherches s'articulent autour des énantiomères, des paires de molécules constituées des mêmes atomes, mais dont la structure 3D est l'image miroir l'une de l'autre – phénomène appelé chiralité. Depuis l'obtention, en 1996, d'un doctorat en chimie organique, Jeanne Crassous suit cette voie et s'est progressivement focalisée sur les hélicènes. Ces molécules hélicoïdales interagissent avec la lumière et modifient sa polarisation, c'est-à-dire l'orientation de l'onde électromagnétique portée par le faisceau, et ce différemment selon que leur hélice tourne à droite ou à gauche. Cette propriété « chiroptique » en fait d'intéressants candidats pour des diodes électroluminescentes organiques, ou des systèmes codés comme des filigranes. Plus en amont, elle synthétise des molécules qui facilitent l'étude des énantiomères, et notamment de la non-conservation de la parité (NCP), un principe physique fondamental qui n'a encore jamais été observé en chimie moléculaire.



© Délégation régionale Aquitaine.

• Alexander Kuhn

Professeur des universités à l'École nationale supérieure de matériaux, d'agroalimentaire et de chimie et membre de l'Institut des sciences moléculaires (CNRS/Bordeaux INP/Université de Bordeaux), Alexander Kuhn conçoit notamment des systèmes (bio)électrochimiques aux propriétés nouvelles. En jouant avec la synergie entre chimie, physique et un peu de biologie, il

façonne depuis l'obtention de son doctorat, en 1994 au Centre de recherche Paul Pascal (CNRS/Université de Bordeaux), des systèmes électrochimiques aux propriétés surprenantes, voire inédites. Il a par exemple amélioré et étendu la synthèse d'objets Janus, dont la surface comporte au moins deux propriétés physico-chimiques différentes, qui ont ensuite servi à des applications allant de la chimie analytique à la catalyse, en passant par le déplacement contrôlé d'objets. Il a ainsi permis à des feuilles de polymères de se mouvoir, constituant des flotteurs capables de détecter la chiralité de molécules en solution. Alexander Kuhn a aussi développé la première surface métallique nanostructurée favorisant, jusqu'à 98 %, la production d'un énantiomère lors d'une synthèse organique. Ces résultats sont d'un grand intérêt par exemple pour l'industrie pharmaceutique, toujours en quête de nouvelles solutions pour discriminer des molécules chirales.



© Linda Jeuffrault/DR8/CNRS.

• Maria Concepcion Ovin Ania

Directrice de recherche au laboratoire Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation (CEMHTI, CNRS, Orléans), Maria Concepcion Ovin Ania est spécialisée dans les carbones nanoporeux pour l'énergie et l'environnement. Recrutée au CNRS en 2017 après une riche carrière en Espagne, ses travaux sont centrés sur les matériaux nanoporeux, dont les pores de dimensions nanométriques offrent des propriétés exceptionnelles d'adsorption et de catalyse. Elle maîtrise la taille de ces nanopores et fonctionnalise leur surface afin d'adsorber sélectivement et efficacement des molécules cibles : gaz polluants, à effet de serre ou encore micropolluants de l'eau. Ces matériaux carbonés à réseaux nanoporeux 3D trouvent également des applications en photocatalyse et en électrochimie. Dépollution de l'eau et de l'air, détection de molécules, conversion de l'énergie solaire et production de vecteurs énergétiques verts, notamment via l'hydrogène et l'ammoniac, comptent parmi ces applications. Ces travaux s'inscrivent dans les stratégies de développement durable fixées par des organisations internationales telles que l'ONU.

La preuve par l'image

Concours photo

Inspiré du concours créé en 2010 au Québec par l'Acfas pour engager un dialogue scientifique avec le grand public, le CNRS a lancé ce concours, ouvert à toute personne travaillant dans un de ses laboratoires.

Le concours est exclusivement consacré aux images issues de recherches scientifiques, produites entre 2019 et 2023, prises sur le terrain ou issues d'imageurs (téléscope, microscope, ordinateur, IRM, scanner...).

Le jury, composé de représentants de la Direction de la communication du CNRS, de l'Acfas, d'institutions dédiées à la culture scientifique et de photographes et journalistes scientifiques, aura en charge de sélectionner les vingt photographies qui composeront l'exposition finale. Le concours permettra en outre d'identifier et collecter de nouvelles photographies afin d'enrichir la médiathèque de CNRS Images.

Vous êtes chercheur, ingénieur, technicien, doctorant ou postdoctorant ?

Déposez votre plus belle image de recherche jusqu'au 5 mai midi !

• www.concours-preuve-image.fr/fr

Pour (re)découvrir les lauréats 2022 :

www.concours-preuve-image.fr/laureats-2022

Arjan W. Kleij, European Sustainable Chemistry Award 2023

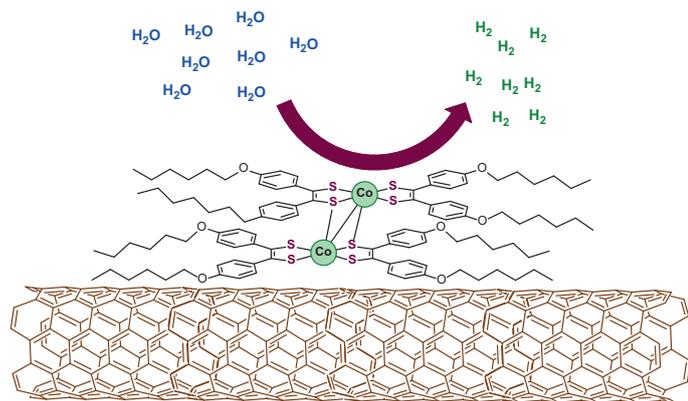
Ce prix de l'EuChemS (ESCA) récompense les travaux de scientifiques qui apportent une contribution exceptionnelle au développement durable et à la chimie verte.

Les travaux d'Arjan Kleij, «group leader» à l'ICIQ (Espagne), se situent dans le domaine de l'utilisation du CO₂, en particulier de la synthèse et des applications des carbonates cycliques. Étudiés déjà depuis une quinzaine d'années, leur préparation a été améliorée en évitant l'utilisation de réactifs nocifs tels que le (tri)phosgène. De nos jours, les époxydes et le CO₂ sont généralement utilisés pour préparer ces carbonates, la catalyse étant primordiale pour les progrès observés. Ses intérêts ont évolué au fil du temps, passant du développement de catalyseurs efficaces et durables à de nouvelles applications dans le domaine des polymères, de la chimie fine et de la science pharmaceutique. De nouveaux concepts ont été développés pour amplifier l'utilisation des carbonates cycliques en tant qu'intermédiaires chimiques, et il continuera à travailler sur ce sujet au sein de son groupe pendant au moins les cinq prochaines années.

• Interview du lauréat à retrouver sur : www.magazine.euchems.eu/interview-with-arjan-kleij

Recherche et développement

Vers une production électrolytique d'hydrogène « vert »



© Rafael Gramage-Doria.

La production efficace d'hydrogène dans des conditions douces est un enjeu énergétique majeur pour diminuer notre dépendance en matières premières dérivées du pétrole. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène intéresse tout particulièrement les scientifiques car ce procédé donne accès à une source d'énergie renouvelable à partir d'une ressource facilement accessible et inépuisable. Déjà mise en place à l'échelle industrielle, elle utilise des électrodes coûteuses, à base de métaux nobles comme le platine, fonctionnant uniquement en milieu fortement acide ; d'où l'intérêt d'imaginer de nouvelles électrodes permettant une production d'hydrogène dans des conditions plus douces (moins acides), constituées de métaux abondants et donc peu coûteux.

Dans le milieu naturel, les enzymes appelées hydrogénases sont connues pour produire de l'hydrogène de manière très performante dans des conditions douces (pression atmosphérique et température ambiante, pH neutre). Les sites actifs de ces enzymes contenant des métaux abondants dans la croûte terrestre comme le fer, le nickel ou encore le cobalt, il devrait donc être possible de les utiliser pour reproduire artificiellement cette production d'hydrogène.

En s'inspirant de ces enzymes, des scientifiques de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (CNRS/Université Rennes/ENSCR/INSA Rennes) et de l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (CNRS/Université Paris-Saclay) ont préparé un complexe à base de cobalt au sein duquel les atomes métalliques sont pontés par des atomes de soufre, comme c'est le cas dans les hydrogénases. Entouré de longues chaînes carbonées spécialement conçues pour se fixer à la surface de nanotubes de carbone qui jouent le rôle d'électrodes, ce système a permis pour la première fois de produire de l'hydrogène dans des conditions neutres (pH = 7), à pression et température ambiantes, sur plus de 50 000 cycles catalytiques. Particulièrement stable, ce système permet de produire de l'hydrogène en continu pendant plus de 16 heures et peut être recyclé et réutilisé plusieurs fois.

Ces résultats pourraient conduire au développement de nouvelles électrodes et de systèmes d'électrolyse plus performants et plus respectueux de l'environnement.

• Source : CNRS, 07/03/2023.

Réf. : C. Zhang, E. Prignot, O. Jeannin, A. Vacher, D. Dragoe, F. Camerel, Z. Halime, R. Gramage-Doria, Efficient hydrogen production at pH 7 in water with a heterogeneous electrocatalyst based on a neutral dimeric cobalt-dithiolene complex, *ACS Catalysis*, 2023, 13, p. 2367-73, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04939>.

Vers la synthèse sélective de molécules chirales



Première réaction énantiosélective d'expansion de cycles carbonés à six atomes vers des cycles à neuf atomes guidée par la quinoline. © Michaël De Paolis et David Reyes Loya.

La synthèse sélective d'un énantiomère d'une molécule chirale est un éternel défi que tentent de relever de nombreux chimistes. Deux énantiomères peuvent en effet présenter des propriétés drastiquement différentes : l'un peut être un médicament et l'autre un poison, ou encore l'un odorant et l'autre non, etc. Mais contrôler celui qui se forme au cours d'une synthèse n'est pas aisé. Sans rien faire de particulier, on obtient généralement un mélange en proportions équivalentes des deux énantiomères. Si des techniques de séparation peuvent être mises en place, il serait bien plus aisé de ne former directement que l'énantiomère désiré. Cela nécessite de guider la chiralité à l'aide d'une source qui peut être soit un réactif, soit un catalyseur, l'avantage du catalyseur étant bien sûr qu'il est régénéré durant la réaction et récupérable en fin de synthèse.

Dans ce contexte, des chimistes du Laboratoire Chimie organique, bioorganique, réactivité et analyse (COBRA, CNRS/

Notre-Dame : première cathédrale gothique à avoir utilisé massivement le fer



Agrafe provenant du chantier de restauration de Notre-Dame de Paris, après découpage pour préparer une analyse métallographique. © Cyril FRESILLON/IRAMAT/NIMBE/ArScAn/CEA/Chantier Scientifique Notre-Dame de Paris/Ministère de la culture/CNRS.

Notre-Dame de Paris, première « Dame de fer » ? Le plus ancien emploi du métal pour la construction d'une cathédrale gothique vient d'être mis en évidence par les chercheurs du chantier scientifique Notre-Dame de Paris (CNRS/Ministère de la Culture)*.

Parmi les tonnes de métal mises au jour par l'incendie, l'équipe de recherche s'est intéressée en particulier aux milliers d'agrafes employées pour sceller ensemble les blocs de pierres à tous les niveaux de l'édifice. Beaucoup étaient inconnues jusqu'alors, dont une série d'agrafes découvertes au sommet des murs, sous la charpente incendiée. Le chantier de restauration en cours de la cathédrale, conduit sous la maîtrise d'ouvrage de l'établissement public Rebuild Notre-Dame de Paris, maître d'ouvrage, avec les architectes en chef des monuments historiques, maîtres d'œuvre, a permis d'étudier douze agrafes. Prélevées, elles ont fait l'objet d'une analyse métallographique complète et d'une datation radiocarbone, rendue possible grâce à de nouvelles méthodologies développées par les scientifiques. Les résultats publiés dans *PLOS One* le 15 mars dernier indiquent que les plus anciennes agrafes de fer de Notre-Dame datent des années 1160, c'est-à-dire au début du chantier de la cathédrale. Celles du sommet des murs remontent au début du XIII^e siècle, juste avant la pose de la seconde charpente médiévale. Toutes sont bien contemporaines de la construction de l'édifice.

Grâce à ces découvertes, Notre-Dame est désormais incontestablement la première cathédrale gothique où le fer a été pensé comme un véritable matériau de construction pour créer une architecture inédite. Massivement utilisé pour lier les pierres, il accompagne l'édifice tout au long de son élévation. Cette innovation a eu lieu sur le chantier de Notre-Dame de Paris et s'est ensuite répandue sur d'autres édifices, comme à Chartres, Bourges et Beauvais.

* Source : CNRS, 15/03/2023.

Réf. : M. L'Héritier, A. Azéma, D. Syvilay, E. Delqué-Kolic, L. Beck, I. Guillot, M. Bernard, P. Dillmann, Notre-Dame de Paris: the first iron lady? Archaeometallurgical study and dating of the Parisian cathedral iron reinforcements, *PLOS One*, 15 mars 2023.

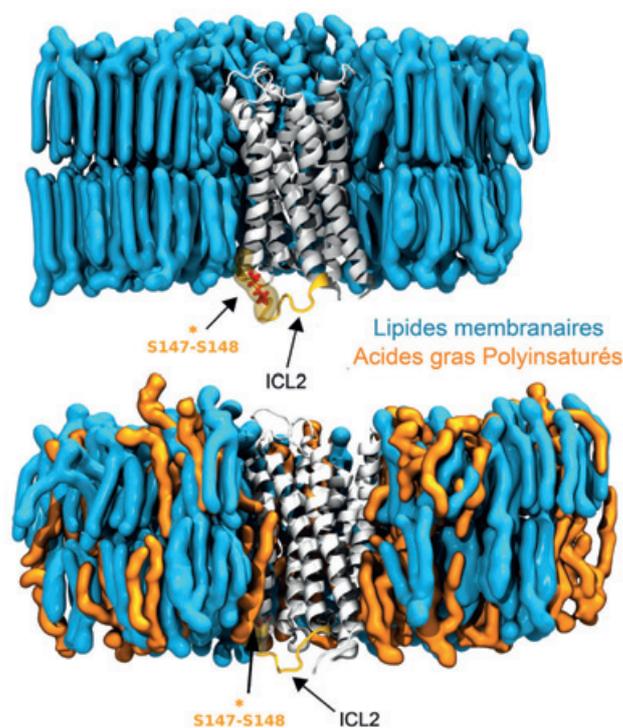
*Les scientifiques travaillent au Laboratoire Archéologie et sciences de l'Antiquité (CNRS/MC/Université Panthéon-Sorbonne/Université Paris Nanterre), au Centre de recherche sur la conservation (CNRS/MC/MNHN), au Laboratoire de mesure du carbone 14, un instrument national dépendant du CNRS, du CEA, de l'IRD, de l'IRSN et du MC, qui est géré par le Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (CNRS/CEA/UVSQ), à l'Institut de chimie et des matériaux Paris-Est (CNRS/Université Paris-Est Créteil), à l'Institut de recherche sur les archéomatériaux (CNRS/Université d'Orléans) et au Laboratoire Nanosciences et innovation pour les matériaux, la biomédecine et l'énergie (CNRS/CEA).

INSA de Rouen/Université de Rouen Normandie) ont développé une stratégie qui part d'un alcool porteur d'un cycle à six atomes non chiral qui, lorsqu'il est exposé à la quinine, se réarrange en un cycle à neuf atomes chiral et obtenu sous la forme d'un énantiomère majoritaire. Au cours de ce processus inédit, la quinine, qui est une molécule chirale, guide la rupture et la formation des liaisons oxygène-carbone et carbone-carbone au sein même de la molécule de départ dans une séquence qui aboutit à un composé cyclique agrandi. La simplicité et disponibilité de la quinine est un atout majeur de cette stratégie. Les composés cycliques à neuf atomes obtenus sont par ailleurs des molécules très contraintes et difficiles à synthétiser. Les composés synthétisés ici de façon sélective sont stables. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour étudier le potentiel en chimie médicinale de ces composés inexplorés jusqu'ici.

• Source : 07/03/2023.

Réf. : A. d'Aleman, O. Gayraud, C. Fressigné, E. Petit, L. Bailly, J. Maddaluno, M. De Paolis, Organocatalyzed enantio- and diastereoselective isomerization of prochiral 1,3-cyclohexanediones into nonalactones bearing distant stereocenters, *Chem. Sci.*, 2023, <https://doi.org/10.1039/D2SC06842G>.

Pourquoi certains lipides sont bons pour le cerveau ?



Impact de la présence des lipides insaturés membranaires sur la conformation du récepteur de la dopamine D2R observé par modélisation moléculaire, notamment au niveau de la deuxième boucle intracellulaire (ICL2). Le D2R est représenté dans une membrane dépourvue (en haut) ou enrichie (en bas) en AGPI de type oméga 3 (DHA, en orange). © R. Guixà-González.

Les membranes cellulaires ne sont pas des bicouches homogènes de lipides, mais sont plutôt composées de différentes espèces lipidiques qui modulent notamment la localisation et l'interaction des protéines au sein de la cellule et donc leurs fonctions. Les études sur le rôle de cette complexité membranaire, et en particulier l'hétérogénéité de lipides entre différents tissus, cellules et compartiments sous-cellulaires, sur la signalisation cellulaire et la physiologie, commencent seulement à émerger. En particulier, l'impact de la composition lipidique membranaire a longtemps été négligé dans l'étude des fonctions neuronales, alors que le cerveau est le deuxième organe contenant le plus de lipides après le tissu adipeux. Des découvertes récentes mettent en évidence une association

directe entre les niveaux d'AGPI (acides gras polyinsaturés) dans le cerveau et la transmission du signal lié à la dopamine, un neurotransmetteur majeur impliqué dans de nombreux symptômes psychiatriques. Cependant, les mécanismes intimes de cette relation sont inconnus.

Dans une étude allant d'expérimentations *in vivo* à des analyses à l'échelle moléculaire et atomique, des chercheurs français du CNRS (Institut de chimie et biologie des membranes et des nano-objets (CBMN, CNRS/Université de Bordeaux)) et de l'INRAE (INRAE/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) et NutriNeuro, en collaboration avec des équipes suisse, américaine et espagnole, ont étudié l'impact de la composition membranaire en AGPI sur l'activité du récepteur de la dopamine de type D2 (D2R). Ils démontrent que l'enrichissement membranaire en acide docosahexaénoïque (DHA) – l'oméga 3 le plus abondant dans le cerveau – favorise la liaison de la dopamine au D2R, mais également de ligands exogènes dont certains antipsychotiques. Le DHA agit donc comme un modulateur de l'activité du D2R. Les simulations en dynamique moléculaire confirment que le DHA membranaire a une forte préférence pour le D2R et que sa présence impacte sélectivement la dynamique conformationnelle du récepteur autour de sa deuxième boucle intracellulaire, élément clé dans l'activation des voies de signalisation qui utilisent la β -arrestine.

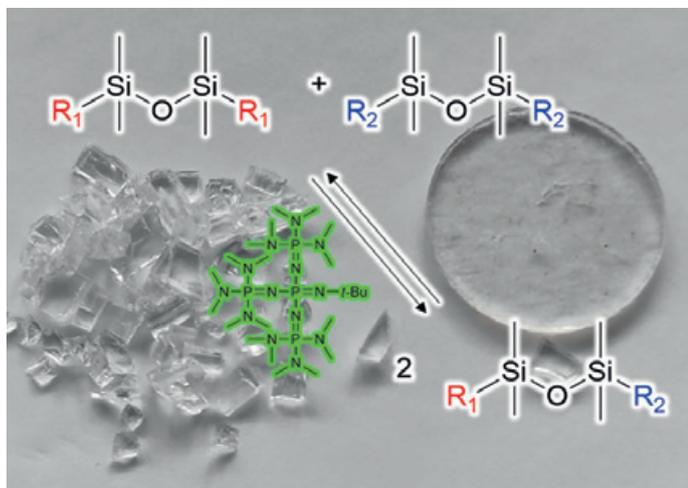
Par ailleurs, les résultats de cette étude montrent que l'enrichissement de la membrane en AGPI ne favorise pas la voie de signalisation classique qui implique la protéine G, mais spécifiquement celle qui utilise la β -arrestine. Cette voie de signalisation est suspectée d'être particulièrement importante pour les effets bénéfiques des molécules antipsychotiques de nouvelle génération. En effet, le déficit en DHA *in vivo* chez la souris atténue les effets comportementaux d'une de ces molécules, l'aripiprazole.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de l'insaturation des lipides membranaires pour l'activité du D2R et proposent un mécanisme par lequel les AGPI pourraient améliorer l'efficacité de certains antipsychotiques.

• Source : CNRS, 07/02/2023.

Réf. : M.-L. Jobin, V. De Smedt-Peyrusse, F. Ducrocq, R. Baccouch, A. Oummedi, M. Hauge Pederesen, B. Medel-Lacruz, M.-F. Angelo, S. Villette, P. Van Delft, L. Fouillen, S. Mongrand, J. Selent, T. Tolentino-Cortez, G. Barreda-Gómez, S. Grégoire, E. Masson, T. Durroux, J.A. Javitch, R. Guixà-González, I.D. Alves & P. Trifilieff, Impact of membrane lipid polyunsaturation on dopamine D2 receptor ligand binding and signalling, *Mol. Psychiatry*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41380-022-01928-6>.

Vers des silicones cicatrisables et réparables



L'introduction de petites quantités de catalyseur permet de rendre dynamiques les liaisons Si-O-Si pour réparer ou recycler les élastomères silicones. © Damien Montarnal.

Les silicones, formés de longues chaînes silicium-oxygène ($\text{---Si-O-Si-O-Si-O---}$) flexibles, sont des polymères inorganiques, le polydiméthylsiloxane (PDMS) étant l'exemple le plus courant. On les retrouve dans de nombreuses applications : mastics, colles, joints, additifs antimoussants, cosmétiques, matériel médical, moules, gaines isolantes de câbles électriques, graisses haute performance, etc. La forte liaison Si-O leur confère une grande résistance thermique et une excellente tenue aux UV, tandis que la flexibilité de la chaîne en fait une classe de matériaux très utiles dont la consistance varie du liquide (huiles et lubrifiants) aux caoutchoucs, en passant par le gel. Dans de nombreuses applications où une résistance thermique et mécanique est attendue, ces matériaux sont vulcanisés, c'est-à-dire que les chaînes sont reliées entre elles de façon permanente pour former un réseau. Si le recyclage chimique de ces silicones vulcanisés devient maintenant possible par dépolymérisation complète afin de ré-initier un nouveau cycle de polymérisation puis de mise en forme des matériaux, une cicatrisation ou réparation *in situ* serait parfois suffisante.

Une manière particulièrement efficace et universelle de conférer des propriétés d'auto-réparation aux matériaux silicones est de catalyser les échanges de liaisons Si-O constitutives des chaînes polymères. Cependant, lorsque cette capacité d'auto-réparation est introduite de façon permanente dans le matériau dès sa conception, elle a tendance à en affaiblir les propriétés thermiques sur le long terme, notamment en favorisant la formation de composés cycliques volatils.

Pour pallier ce problème, des chimistes du Laboratoire Catalyse, polymérisation, procédés et matériaux (CNRS/École supérieure de chimie physique électronique de Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1) ont étudié la possibilité de conférer cette capacité d'auto-réparation *in situ* et de manière temporaire à des élastomères silicones modèles de PDMS. Ils ont pour cela étudié l'effet d'une superbasse phosphazène, le $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu}$. Sa présence permanente dans le réseau silicone engendre sa dépolymérisation progressive, voire une dévulcanisation totale si une quantité trop importante est ajoutée. Par contre, l'apporter en petites quantités bien contrôlées, par exemple en gonflant le matériau avec une solution, permet de rendre les liaisons Si-O-Si dynamiques ; ce dynamisme se traduit par une malléabilité du matériau qui peut dès lors recoller ou se réparer. Les chimistes ont ensuite montré qu'un simple chauffage au-dessus de 130 °C permet de dégrader la superbasse et de retrouver les propriétés intrinsèques non dynamiques du matériau initial.

Ces résultats permettent d'entrevoir de nouvelles opportunités pour contrôler la cicatrisation ou le recyclage mécanique de ces matériaux élastomères.

• Source : CNRS, 21/02/2023.

Réf. : D.Z. Khedaioui, C. Tribout, J. Bratanu, F. D'Agosto, C. Boisson, D. Montarnal, Deciphering siloxane bond exchanges: from a molecular study to vitrimerization and recycling of silicone elastomers, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202300225>.

Des colles hybrides plus performantes pour l'optique

Les technologies de pointe faisant appel à l'optique non linéaire et à l'électro-optique, comme la chirurgie laser ou les systèmes de télécommunication, nécessitent l'assemblage de plusieurs cristaux (tels que le triborate de lithium (LBO), le titanyle phosphate de potassium (KTP) ou le titanyle phosphate de rubidium (RTP), pour n'en citer que quelques-uns).

Les techniques actuelles d'assemblages par simple contact, par collage ou par brasure ont des limitations, principalement

dues aux différences parfois importantes de coefficient d'expansion thermique (CTE) entre des cristaux, des optiques et des supports métalliques. Face à la demande de composants toujours plus performants, dont l'amélioration des propriétés passe le plus souvent par l'assemblage de ces différents cristaux entre eux, la société Cristal Laser a sollicité le Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon (CNRS/Université de Lyon/ENS de Lyon) pour son expertise dans le domaine sol-gel*.



Assemblage réalisé par Cristal Laser à partir des colles sol-gel développées par le Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon. © Frédéric Chaput.

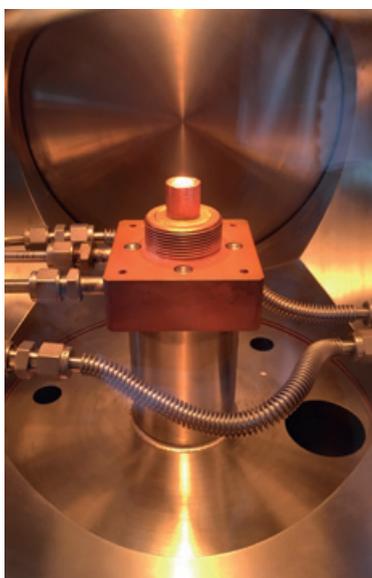
Quatre années de travaux financés par la Direction générale de l'armement permettent à Cristal Laser de proposer désormais des solutions d'assemblages par voie sol-gel de leurs cristaux. Grâce à ce procédé, les scientifiques ont en effet mis au point des colles (sol-gel) hybrides organo-minérales à base de silice qui permettent de s'affranchir des contraintes liées à la tenue au flux laser et aux expansions thermiques hétérogènes. Les premiers essais ont abouti à des preuves de concept particulièrement encourageantes.

Des assemblages industriels de structures monolithiques ou mosaïques ont été développés et testés, ciblant pour l'instant les micro-lasers, l'électro-optique compacte et les faisceaux de grandes dimensions des lasers de puissances. Une technologie qui pourrait bientôt s'étendre à d'autres domaines.

*Source : CNRS, 21/02/2023.

*Le procédé sol-gel, dit de « chimie douce » permet de fabriquer, à température modérée, des matériaux vitreux, des céramiques et des matériaux hybrides organo-minéraux par polymérisation inorganique de manière analogue aux polymérisations organiques.

Plus de défauts pour plus de luminescences



© Mathieu Allix.

Le YAG, oxyde très connu d'aluminium et d'yttrium, de formule $Y_3Al_5O_{12}$, est un solide cristallin luminescent qui présente un rendement quantique très élevé, c'est-à-dire une forte intensité lumineuse émise par nombre de photons (UV) reçus lors de l'excitation. Couramment exploitée dans les lasers et de nombreuses LED, cette luminescence dépend très fortement de la structure cristalline du YAG et surtout du nombre de défauts qu'elle présente. Composé très stable, il est

hélas très difficile d'en modifier sa composition chimique et donc de moduler ses défauts.

La structure de ce matériau est simple : les atomes d'yttrium occupent des sites de coordinence 8 (ils s'entourent de huit atomes d'oxygène) et les atomes d'aluminium occupent des sites tétraédriques (60 % d'atomes d'aluminium entourés par quatre oxygènes) et octaédriques (40 % entourés par six oxygènes). Pour modifier cette structure et moduler ainsi les propriétés de luminescence, on a longtemps envisagé d'induire des défauts en permutant les atomes d'aluminium et d'yttrium sur les différents sites cristallographiques. Mais vu la stabilité du composé, seules de petites modifications ont pu être apportées, comme l'occupation d'une infime partie des sites cristallographiques de l'aluminium par de l'yttrium.

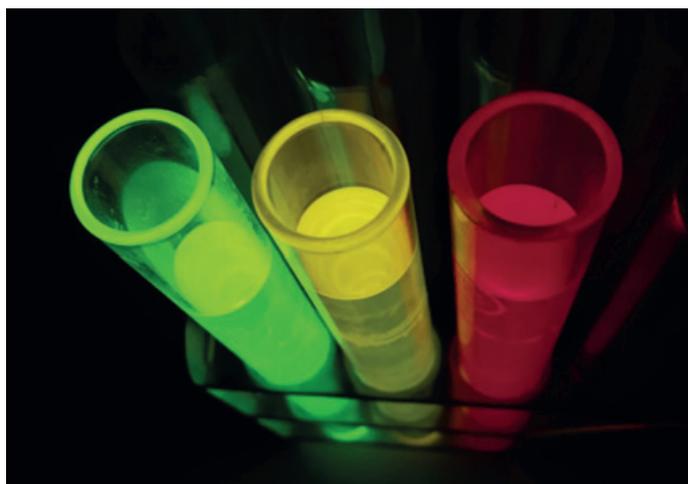
Les scientifiques du Laboratoire « Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation » (CEMHTI, CNRS, Orléans), spécialisés dans la synthèse de nouveaux matériaux hors équilibre thermodynamique, sont parvenus à stabiliser de nouvelles phases cristallines du YAG. Par cristallisation du liquide fondu à haute température, ils ont obtenu des composés avec une substitution au moins dix fois plus importante d'atomes d'aluminium par l'yttrium. En utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, la RMN du solide et l'EXAFS, ils ont montré que les atomes d'yttrium en excès se localisaient sur les sites octaédriques précédemment occupés par l'aluminium, et que les modifications structurales induites par cette substitution permettaient alors de moduler les propriétés optiques du YAG.

Ces résultats permettent d'envisager de nouvelles gammes de longueur d'onde d'émission qui restaient jusqu'à maintenant inaccessibles.

• Source : CNRS, 21/02/2023.

Réf. : W. Cao, A.I. Becerro, V. Castaing, X. Fang, P. Florian, F. Fayon, D. Zanghi, E. Veron, A. Zandonà, C. Genevois, M.J. Pitcher, M. Allix, Highly nonstoichiometric YAG ceramics with modified luminescence properties, *Advanced Functional Materials*, 2023, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202213418>.

BrightSwitch® : un nouveau mécanisme de photoconversion



© Lazare Saladin.

Les sondes fluorescentes photoconvertibles sont capables de changer de couleur d'émission suite à une irradiation lumineuse. Ce phénomène est avantageusement utilisé en microscopie pour suivre sans ambiguïté des cellules, organelles ou biomolécules sur de larges échelles spatio-temporelles. Dans ce domaine, les protéines fluorescentes dominent, au détriment des petites sondes moléculaires,

pourtant plus faciles à utiliser, plus brillantes et moins toxiques. Les scientifiques du Laboratoire de Bioimagerie et pathologies (LBP, UMR CNRS 7021, Strasbourg) ont établi un nouveau mécanisme permettant de concevoir des sondes fluorescentes photoconvertibles. Le principe est basé sur la conjugaison d'un fluorophore avec un aromatique sensible à l'oxygène singulet (1O_2). Sous irradiation, le fluorophore, comme tous les autres fluorophores, génère par désexcitation de son état triplet de l'oxygène singulet qui va préférentiellement oxyder l'entité sensible qui agit comme un « paratonnerre », provoquant ainsi une rupture de la conjugaison et menant à un changement de couleur du fluorophore. La sonde SC-P subit ainsi un changement de couleur de 68 nm et a permis de photoconvertir et de suivre les gouttelettes lipidiques de cellules vivantes par microscopie confocale.

Ce mécanisme nommé DPIC (« directed photooxidation induced conversion ») est également applicable à différents fluorophores plus brillants, étendant ainsi la gamme de couleurs et d'efficacité de ces sondes photoconvertibles appelées BrightSwitch®. Les travaux en cours au laboratoire LBP montrent que ces sondes fluorescentes peuvent être ciblées à différents sites cellulaires (membrane, mitochondrie, noyau, etc.) et peuvent également être appliquées en microscopie de super résolution. BrightSwitch® offre ainsi une palette de sondes polyvalentes ainsi qu'une alternative efficace aux protéines fluorescentes photoconvertibles.

• Source : CNRS, 17/02/2023.

Réf. : L. Saladin, V. Breton, O. Dal Pra, A.S. Klymchenko, L. Danglot, P. Didier, M. Collot, Dual-color photoconvertible fluorescent probes based on directed photooxidation induced conversion for bioimaging, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(4), e202215085, <https://doi.org/10.1002/anie.202215085>.

Synthétiser des médicaments par extrusion pour une chimie durable

La synthèse des amides, présentes dans un grand nombre de composés pharmaceutiques, peut impliquer de grandes quantités de solvants pour solubiliser le milieu réactionnel et purifier par la suite le produit obtenu. Pour limiter l'impact environnemental de cette synthèse, les industries ont développé des méthodes de mécano-chimie, c'est-à-dire par broyage à billes, sans solvant, pour la préparation de ces amides. Mais ce broyage implique un processus discontinu en réacteur fermé, qui nécessite l'arrêt et l'ouverture du réacteur pour récupérer le produit final. Le passage à l'échelle industrielle nécessite des broyeurs plus grands, comme ceux employés dans l'industrie des minerais, et pose alors des problèmes de sécurité vu les volumes importants à manipuler.

D'où l'idée de se tourner vers la chimie « en flux continu » pour s'affranchir de ces gros volumes dangereux à manipuler dans des réacteurs classiques. Hélas, cette approche nécessite

là encore une grande quantité de solvants. L'originalité de la solution proposée par une équipe de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM, CNRS/Université de Montpellier/ENSCM) est d'utiliser une extrudeuse, appareil de production classique en continu utilisé comme réacteur chimique pour la fabrication de polymères ou dans l'industrie alimentaire. Les réactifs sont introduits avec une très faible quantité de solvant dans un système de double vis qui va malaxer, éventuellement chauffer, et convoyer le mélange réactionnel en continu pour une récupération du produit de réaction en fin de parcours. Ainsi, cette extrusion réactive réduit considérablement l'impact environnemental de la préparation de ces amides mais aussi leur temps de production.

Deux substances actives de médicaments ont pu être préparées par cette méthode : le teriflunomide qui agit sur la sclérose en plaques, et le moclobémide, utilisé pour traiter la dépression ; 11 g de moclobémide ont pu être préparés en 2 minutes, en continu. Pour augmenter encore la production, il suffit de continuer à alimenter l'extrudeuse en réactifs pour arriver à la quantité de moclobémide désirée.

Ces résultats montrent que l'extrusion réactive, reconnue par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) comme « une des technologies d'avenir qui vont changer le monde », pourrait rapidement devenir un nouvel outil de synthèse pour une chimie durable car cette approche combine l'efficacité en termes de rendement à une réduction de l'impact environnemental.

• Source : CNRS, 07/03/2023.

Réf. : M. Lavayssière, F. Lamaty, Amidation by reactive extrusion for the synthesis of active pharmaceutical ingredients teriflunomide and moclobemide, *Chemical Communication*, 2023, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/cc/d2cc06934b>.

Scrap CO2MET : production de métaux critiques et recyclage de batteries

Porté par la startup Mecaware (Metal & Carbon Waste Recycling), en partenariat avec deux entreprises, Verkor et MTB Manufacturing, et deux laboratoires de recherche – l'Institut de chimie et biochimie moléculaires (ICBMS - Université Claude Bernard Lyon 1/CNRS/CPE Lyon/INSA Lyon) et le Laboratoire Électrochimie et physicochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI - CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont-Blanc) –, le projet Scrap CO2MET va permettre de produire des métaux critiques avec un haut rendement et niveau de pureté, indispensables à la fabrication de batteries, par le recyclage des rebuts de production (scraps) des gigafactories. Il cible spécifiquement les rebuts de production de la gigafactory Verkor, avec une implantation *in situ* de la ligne de recyclage, alors que les projets classiques portent sur un mix de rebuts de production et de batteries lithium-ion en fin de vie en traitement exclusivement hors site.

CHIMIE ET INTELLIGENCE ARTIFICIELLE
MERCREDI 8 FÉVRIER 2023

Retrouvez l'intégralité du colloque en rediffusion : <https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-intelligence-artificielle>

Scrap CO2MET bénéficiera d'un financement de l'ADEME à hauteur de 22 M€ accordant un soutien majeur aux laboratoires scientifiques (ou de recherche) impliqués au cœur de ce projet, avec 1,6 M€ pour l'ICBMS et 1,1 M€ pour le LEPMI.

Ce financement soutiendra le passage à l'échelle et en flux continu de cette solution de rupture avec le déploiement d'une première ligne pilote d'une capacité de 50 à 100 tonnes/an installée sur le site R&D de Verkor à Grenoble. En cas de validation du procédé, une première usine industrielle sera déployée sur la gigafactory de Verkor à Dunkerque avec une capacité de traitement de 6 000 à 8 000 tonnes de rebuts par an en 2026.

Ce projet pourra être duplicable dans d'autres gigafactories : Mecaware est déjà en contact avec des industriels, dans l'objectif de déployer sa solution industrielle pour le plus grand nombre de gigafactories en Europe dans un premier temps.

Soutenue par PULSALYS, l'incubateur et accélérateur deep-tech de Lyon Saint-Etienne, Mecaware recycle des produits technologiques, notamment les batteries, pour récupérer de manière éco-efficace des métaux critiques et des terres rares (lithium, cobalt, nickel, manganèse, lanthane...) en s'appuyant sur les travaux de recherche menés par Julien Leclair au sein de l'ICBMS conjointement avec le Laboratoire Catalyse, polymères, procédés, matériaux (CP2M) et l'Institut des sciences moléculaires de Marseille (ISM2), avec le soutien de la SATT Sud-Est durant cette première période.

Basé sur une chimie innovante, le procédé de Mecaware permet de récupérer les métaux stratégiques avec un haut niveau de rendement et un très haut niveau de pureté (de 98 à 99,9 %) tout en utilisant des émissions industrielles de CO₂ au cœur du procédé et sans générer d'effluents liquides. Opérant à pression atmosphérique et à température ambiante, le procédé est peu énergivore : cette performance économique majeure devrait permettre de diviser les coûts de fonctionnement par deux et de positionner cette innovation majeure dans les filières industrielles afin de répondre aux enjeux énergétiques et écologiques.

Pour conforter son déploiement, notamment sur des pilotes industriels en France, Mecaware est actuellement en phase de levée de fonds avec l'objectif d'obtenir 15 M€ d'ici la fin du premier semestre 2023, puis 45 M€ en 2025 pour le financement de la première usine.

Ce projet, lauréat de l'appel à projets France 2030 « Recyclage, recyclabilité et réincorporation des matériaux », contribuera à l'effort de sécurisation des approvisionnements stratégiques de la filière batteries française et européenne, tout en proposant une solution compatible avec la préservation des ressources et la transition écologique.

• Source : CNRS, 07/03/2023.

Industrie

Une usine de recyclage chimique de plastiques prévue à Saint-Avold

Suez, Loop Industries et SK Geo Centric (filiale du groupe sud-coréen SK) prévoient d'implanter une usine de production de PET recyclé de qualité vierge sur la plateforme industrielle Chemesis de Saint-Avold (Grand Est).

Ce projet international, soutenu par le ministère de l'Industrie et de l'Écologie, la région Grand Est et la communauté d'agglomération Saint-Avold Synergie, s'appuie sur l'expérience de SKGC dans l'industrie pétrochimique, sur l'expertise de Suez

Prix Pierre Potier 2024



Appel à candidatures

Sous le patronage du ministère de l'Économie, des Finances et de la Souveraineté industrielle et numérique, la Fondation internationale de la Maison de la Chimie et France Chimie organisent la 17^e édition du prix « pour l'innovation en chimie en faveur du développement durable ».

Grandes entreprises, ETI, PME, PMI, startups, en participant au prix Pierre Potier, vous bénéficierez d'un label reconnu, gagnerez notoriété et visibilité !

Vous avez déjà participé ? Envoyez un nouveau dossier !

Vous souhaitez faire découvrir votre innovation à des lycéens ? Le dossier vous permet également de vous inscrire à la 6^e édition du prix Pierre Potier des lycéens.

Les entreprises sont invitées à remplir le dossier de candidature accompagné de tous les documents susceptibles de permettre au jury d'apprécier les aspects scientifiques et techniques de la candidature et à l'adresser **avant le 28 avril 2023** à la Fondation internationale de la Maison de la Chimie*.

• www.francechimie.fr/les-prix-pierre-potier

www.lesmetiersdelachimie.com/le-prix-pierre-potier-des-lyceens

*p.bridou-buffet@maisondelachimie.com

dans le domaine de la gestion des ressources et sur la technologie de dépolymérisation innovante de Loop afin de fournir au marché européen de la résine de PET de qualité vierge 100 % recyclée et recyclable à l'infini. Avec une capacité prévue de 70 000 tonnes par an, l'usine permettra de répondre à la demande croissante en PET recyclé, encouragée par la réglementation européenne. Elle fournira une solution aux marques mondiales basées en Europe qui se sont engagées à atteindre leurs objectifs de développement durable et à augmenter l'utilisation de matériaux recyclés dans leurs emballages et produits.

Stratégiquement située au cœur de l'Europe, la plateforme industrielle Chemesis de Saint-Avold propose un réseau industriel et d'infrastructures performant (accès à l'énergie notamment via les réseaux de chaleur existants, logistique routière et ferroviaire, fournisseurs, etc.), qui en fait un environnement optimal pour l'implantation de l'usine. Ce projet, qui représente un investissement prévisionnel total de 450 millions d'euros, va participer à la revitalisation durable du tissu industriel local et permettre la création de 200 emplois directs.

L'installation industrielle mettra en œuvre la technologie développée par Loop, un processus de dépolymérisation à basse température et sans ajout de pression, permettant de transformer des matières plastiques de faible valeur, jusqu'alors incinérées ou enfouies, en plastique PET de qualité vierge d'une pureté optimale. À pleine capacité, l'usine permettra d'économiser plus de 255 000 tonnes de CO₂ par an par rapport à la résine PET vierge fabriquée à partir d'un procédé pétrochimique traditionnel.

Les flux entrants de matières premières seront collectés, triés et préparés par Suez, qui s'appuiera sur sa connaissance du marché européen du plastique, ses partenariats avec des acteurs industriels et son maillage dense d'infrastructures de traitement. En recyclant ce type de déchets, qui sont

actuellement enfouis ou incinérés, l'usine proposera une véritable solution pour répondre à la problématique mondiale liée au traitement des déchets plastiques.

Les trois partenaires visent un démarrage des travaux de construction début 2025 et une mise en service de l'usine en 2027.

• Source : Loop Industries, 16/02/2023.

Solvay : décarbonation de l'usine de Saint-Fons

Solvay a dévoilé les plans de décarbonation de son usine Aroma Performance située à Saint-Fons, avec une nouvelle chaudière biomasse qui sera mise en service d'ici fin 2025. Combiné à d'autres initiatives, telles que l'approvisionnement en électricité verte à partir d'une importante installation solaire, cet investissement est une étape majeure dans la transition de l'usine du gaz naturel vers des sources d'énergie plus durables et compétitives.

Le site de Saint-Fons deviendra le premier site d'Aroma Performance au monde à être alimenté majoritairement par des énergies renouvelables et atteindra la neutralité carbone de sa production dès 2026. L'ensemble de ces mesures réduira les émissions de gaz à effet de serre du site de 75 kilotonnes par an par rapport aux niveaux de 2018, soit l'équivalent du retrait de 45 000 voitures thermiques de la circulation.

Solvay a conclu un partenariat long terme avec Dalkia, filiale du groupe EDF et l'un des leaders dans les services énergétiques, qui assurera la conception, réalisation et exploitation de la chaudière. La chaudière biomasse utilisera des déchets de bois – un mélange de bois de récupération provenant de résidus de démolition et d'ameublement – issus principalement de la Région Rhône-Alpes comme combustible pour produire de la vapeur.

Le projet a bénéficié d'un soutien de l'ADEME dans le cadre du plan France Relance et a été promu lauréat dans la catégorie « Chaleur Biomasse ». Il vient s'ajouter aux 59 projets de réduction des émissions de gaz à effet de serre confirmés depuis 2019 à travers le groupe.

• Source : Solvay, 01/03/2023.

TotalEnergies et Paprec : une première filière française de recyclage chimique des films plastiques

TotalEnergies et Paprec, leader du recyclage plastique en France, ont conclu un accord commercial à long terme pour développer la première filière française de recyclage chimique des déchets de films plastiques. Cet accord permet à TotalEnergies de sécuriser l'approvisionnement de la future usine de recyclage chimique de déchets plastiques de Grandpuits. Dans le cadre de cet accord, Citeo, principal éco-organisme en charge de la fin de vie des emballages ménagers français, fournira des déchets plastiques flexibles issus du tri des emballages post-consommation. Ces derniers seront acheminés sur l'usine Paprec Plastiques 80 à Amiens où une chaîne de tri et de préparation dédiée, la première du genre, va être construite. TotalEnergies utilisera ces déchets d'origine française sur l'usine de recyclage chimique, située sur la plateforme zéro pétrole de Grandpuits, et produira des plastiques recyclés aux caractéristiques identiques à celles des plastiques vierges, aptes au retour au contact alimentaire. D'une capacité de traitement de 15 000 tonnes de déchets par an, cette usine de recyclage chimique, construite par TotalEnergies (60 %) et Plastic Energy (40 %), sera mise en service en 2024.

• Source : TotalEnergies/Paprec, 15/03/2023.

11^e Concours de cuisine note à note

Thème : Gaspillage et pertes alimentaires



(Wikimedia Commons)

Selon la FAO, plus d'un tiers des aliments produits dans le monde, soit environ 1,3 milliard de tonnes, sont perdus ou gaspillés, alors qu'ils peuvent encore être consommés. Ce gaspillage représente un prélèvement inutile de ressources naturelles en termes de terres arables et d'eau, puisque l'agriculture utilise 70 % des ressources mondiales en eau et en énergie. Il représente des émissions de CO₂ évitables et des déchets à traiter, et a un impact négatif sur le budget des ménages. La Commission européenne, qui a mené une étude à l'échelle de l'Europe, estime le gaspillage alimentaire tout au long de la chaîne à environ 190 kg par an et par Européen.

La cuisine note à note est la technique culinaire qui consiste à utiliser des composés purs pour produire des aliments (des « mets »). La cuisinière ou le cuisinier doivent décider la forme, l'odeur, la saveur, la consistance, etc. de chacune des parties du plat. Bien sûr, il doit gérer des questions de nutrition, de toxicologie, et la cuisine note à note est une partie du large Projet note à note, qui vise notamment à contribuer à l'alimentation en 2050, alors que la population mondiale aura sans doute dépassé les 9 milliards d'humains. Ce projet veut notamment combattre le gaspillage (d'ingrédients, d'eau ou d'énergie), tout en prenant soin de l'environnement.

En cuisine, la question de la lutte contre le gaspillage ou les pertes n'est pas simple, car les raisons de ces pertes et gaspillage sont nombreuses et variées. Par exemple, éplucher des pommes de terre crée certes des déchets, mais les parties jetées contiennent des glycoalcoïdes tels que la solanine, la solanidine, la chaconine, qui sont toxiques au-delà d'une limite assez basse. Et la plupart des tissus végétaux contiennent également des « pesticides naturels » dans leurs parties extérieures.

Pour ce nouveau **concours, gratuit et ouvert à tous**, les concurrents (dans trois catégories : chefs, étudiants, amateurs) sont invités à créer des plats qui considèrent la grave question du gaspillage et des pertes. Plus on se rapproche du pur, note par note, mieux c'est, mais le goût du plat proposé est évidemment le plus important !

Date limite pour candidater : 20 août 2023.

• Informations et inscriptions : icmg@agroparistech.fr



La santé à vif

J. de Kervasdoué

208 p., 19,90 €

humenSciences, 2023

La crise récente due à la Covid-19 n'a fait que mettre en évidence les multiples maux dont souffre le système de santé en France. Dans ce livre débat, Jean de Kervasdoué, médecin spécialiste des problèmes de santé, nous décortique les maux en question. Au passage, il met à mal le wokisme et le politiquement correct, puis il s'attaque aux racines de l'idéologie de la profession médicale libérale, une idéologie dominante indéboulonnable, et à l'étatisation responsable de la crise actuelle de l'hôpital public. Même les découvertes innovantes faites en France peinent à être développées, victimes d'un conservatisme paralysant.

S'agissant du bilan post-Covid, il estime que la crise a souligné le manque de culture de santé publique en France, les limites du tout hospitalier et la nécessité de progresser en matière de santé publique et de culture scientifique.

Dans la quinzaine des chapitres suivants, l'auteur s'attache à développer les différents aspects que sont la prévention (elle n'est en rien une panacée), la complexité (rôle du tabac et de l'obésité), la médicalisation du destin, la vérité (toute personne a droit à être informée sur son état de santé), la médecine libérale (selon lui, un adjectif de combat), le besoin (concept vide de sens dont les syndicats médicaux usent pour asseoir leur pouvoir avec la naïve complicité des partis politiques), l'argent... C'est ainsi que l'auteur nous révèle tout au long de ce livre le rôle des acteurs de

santé, leur idéologie, leur stratégie politique et la manipulation de nombre de déterminants, qu'ils soient démographiques, scientifiques ou politiques, parfois au profit des patients, mais aussi, souvent à leur profit.

C'est dans le chapitre intitulé « précaution » que l'auteur se montre le plus caustique. En préambule, ne dit-il pas que « l'épidémie due au Sars-Cov-2 a apporté... une claire démonstration de la totale inutilité du principe de précaution ». Selon lui, ce principe est un gigantesque péché d'orgueil, laissant croire que l'on peut tout prévoir, tout contrôler, et de donner à l'appui de ses dires divers exemples, comme les affaires du sang contaminé, de la vache folle, ou pour en revenir à la Covid-19, l'absence de gel hydroalcoolique, de masques et de vaccins. On feint d'ignorer, ajoute-t-il, que tout est chimique, y compris le corps humain, et que tout ce qui est naturel n'est pas forcément inoffensif. Reste que ce principe de précaution donne la même légitimité à tous, académie scientifique ou association la plus obscure ou expert le plus farfelu (sic).

Autre constat critique, celui de l'innovation thérapeutique. La France, dit-il, tient une place significative, citant au passage que les premiers travaux sur le microbiote étaient français, mais le moratoire sur les cellules souches ou l'interdiction d'essais des OGM (spécialités françaises également) pénalisent fortement notre pays. Innover reste très difficile en France, et de citer les exemples de Roger Guillemin, et plus près de nous, d'Emmanuelle Charpentier, contraints de s'expatrier pour mener à bien leurs recherches de très haut niveau, couronnées par deux prix Nobel. Une autre source de blocage tiendrait au fait que la France a bâti un mur entre chercheurs publics et entreprises privées. Il y a un vrai problème de culture face à l'innovation en France: les laboratoires

Theraclion et Moderna en sont deux autres exemples.

Au-delà de ces constats critiques très détaillés, l'auteur propose dans une dernière partie des solutions pour sauver notre système de santé. N'étant pas moi-même médecin ou praticien hospitalier, je laisserai au lecteur le soin de se faire une opinion. Parmi les principales mesures proposées, il s'agit de réorganiser la médecine de ville, détacher les soignants des tâches administratives, former des infirmiers de pratique avancée, mettre fin à la déqualification des personnels de l'hôpital, et en finir avec son système corporatif et bureaucratique, cause de la paralysie dont cet hôpital est victime. De son côté, l'État devrait mettre en place un plan régional précis en définissant le rôle de chacun et les objectifs à atteindre.

Je recommande fortement la lecture de ce livre pour qui veut comprendre comment la France en est arrivée à perdre son leadership en matière de politique de santé. Les maux sont multiples, vous l'aurez compris, mais l'un des moindres est la bureaucratie envahissante dont est victime notre pays. C'est ainsi que Pierre Potier, qui rappelons-le aux plus jeunes a découvert deux anticancéreux majeurs, disait : « Pour moi, en France, il existe assez de talents pour que notre industrie pharmaceutique retrouve la place d'excellence qu'elle occupait il y a cent ans. La recherche française reste plus que jamais une bureaucratie qui ne se réforme pas... ». Ce n'est bien évidemment qu'un aspect du problème.

Claude Monneret

À signaler



La cerise dans le labo ! Des femmes de sciences inspirées et inspirantes

L. Le Moine

72 p., 16 €

EDP Sciences, 2023

Préfacée par Claudie Haigneré, cette BD est une initiative du CEA qui a souhaité donner la parole à treize femmes scientifiques reconnues dans leur domaine et engagées dans les grands enjeux de notre temps. Physicienne, chimiste, biologiste, informaticienne... elles nous parlent de climat, de nucléaire, d'hydrogène, de vaccin, de particules... mais pas seulement : tout en légèreté, elles reviennent sur le droit de se tromper, de douter, ou encore sur la joie de chercher.

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1051 (février 2023)

- Détermination de la concentration micellaire critique d'une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium en présence d'alcools par conductimétrie, par L. Solé-Violan et B. Devallez.

- L'acide β -cyclocitrique, un phytostimulant naturel pour protéger les plantes de la sécheresse, par S. D'alessandro et M. Havaux.

N° 1052 (mars 2023)

- Deux méthodes de mesure de l'indice de réfraction et leurs incertitudes, par C. Mulet-Marquis.

- Lumière sur les débuts de la vie, par L. Bertrand et L. Maldanis.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

Agenda

20 avril 2023

Fraude et falsification des produits et de leurs contenants

Paris
Dans le cadre des « défis de la chimie »,
<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/fraude-et-falsification>

23-26 avril 2023

17th EFMC short course on medicinal chemistry

Oegstgeest (Pays-Bas)
www.efmcshortcourses.org

24-26 avril 2023

Solvay workshop

Bruxelles (Belgique)
Thème : New ways to do chemistry: emerging technologies for synthetic methodology.
www.solvayinstitutes.be/event/workshop/new_ways_2023/new_ways_2023.html

27-28 avril 2023

Colloque Énergie du CNRS

Paris
<https://colloqueenergieavril.sciencesconf.org>

2-5 mai 2023

ISNT 2023

11th International symposium on nitrides
Saint-Malo
<https://isnt2023.sciencesconf.org>

10-11 mai 2023

JPFSA 2023

5^e Journées pratiques francophones de sciences analytiques
Casablanca (Maroc)
Voir n° 482, p. 59.
<https://jpfsa.com>

10-12 mai 2023

Elecnano 10

Paris
Voir n° 482, p. 59.
<http://elecnano.univ-paris-diderot.fr>

11-12 mai 2023

IWMPG 12

12th International workshop on molecular and physical gastronomy
Palaiseau
<https://icmpg.hub.inrae.fr/international-activities-of-the-icmpg/iwmpg/iwmpg-12>

15-17 mai 2023

CP2P'23

French, Swiss and German conference on photochemistry, photophysics and photosciences
Mulhouse
Voir n° 482, p. 60.
<https://cp2p-23.sciencesconf.org>

22-24 mai 2023

JCAT 53

53^e Journées de calorimétrie et d'analyse thermique
Palaiseau
<https://jcat53.sciencesconf.org>

22-25 mai 2023

GFSV 2023

École thématique Spectroscopies vibrationnelles
Deauville
<https://spectrovib.sciencesconf.org>

22-26 mai 2023

Gecom-Concoord 2023

Fournols
<https://gecomconcoord23.sciencesconf.org>

22-26 mai 2023

3^e Réunion de la Fédération Hydrogène (FRH2)

Saint-Gilles (La Réunion)
<https://frh2.sciencesconf.org>

23-27 mai 2023

ICHC 2023

International conference on the history of chemistry
Vilnius (Lituanie)
www.ichc2023vilnius.chgf.vu.lt

24 mai 2023

Sciences & Médias

Paris
<http://sciencesetmedias.org>

30 mai-2 juin 2023

Réunion du GdR MEETICC

Latresne
<https://meeticc-bdx-23.sciencesconf.org>

1-2 juin 2023

JCS 2023

2^e Journées de chimie supramoléculaire
Montpellier
Voir p. 54.
<https://jcs2023.sciencesconf.org>

1-3 juin 2023

Chimie et terroir

Seyssinet-Pariset
Voir p. 54.
www.chimieetsociete.org/c-t-seyssinet-pariset-2023/inscriptionc-t.html

6-7 juin 2023

Alternatives to animal experimentation

Romainville
<https://asso.adebiotech.org/alternatives-to-animal-experimentation>

6-9 juin 2023

GECat 2023

Dunkerque
Voir n° 482, p. 60.
<https://gecat2023.sciencesconf.org>

11-15 juin 2023

ISIC

XXI International symposium on intercalation compounds
Nancy
<https://isic21.sciencesconf.org>

13 juin 2023

Maîtriser l'estimation des incertitudes de mesure

Paris & online
www.cfmetrologie.com/fr/journee-technique/13-juin-2023-detail

18-23 juin 2023

MECAREACT 2023

Thematic school on electronic and vibrational spectroscopies applied to reaction mechanisms

Paris
www.lrs.upmc.fr/fr/formations/workshop-ecoles-thematiques/mecareact.html

19-23 juin 2023

ISIEM 2023

International symposium on inorganic and environmental materials
Montpellier
<https://isiem2023.sciencesconf.org>

25-29 juin 2023

Biotrans 2023

16th International symposium on biocatalysis & biotransformations
La Rochelle
www.biotrans2023.com

En direct du Bureau



Comme vous le savez sûrement déjà, la SCF organise tous les trois ans son congrès ; il se déroulera cette année à Nantes et débutera par un week-end grand public les 24 et 25 juin au Muséum de Nantes sur le thème « Chimie, lumière et couleur ». Les trois jours suivants (26-28 juin), le congrès aura lieu à la Cité des congrès de Nantes.

L'événement a pour objectif de rassembler l'ensemble de la communauté française des chimistes tout en étant ouvert à la communauté internationale. Votre présence est indispensable, à la fois pour vous rencontrer, échanger et faire rayonner notre discipline. Nous vous rappelons que le Bureau met en place des bourses afin d'inciter nos jeunes membres à participer. Ces bourses (150 € pour les doctorant(e)s et 320 € pour les postdoctorant(e)s) sont gérées par vos divisions et sections régionales. N'hésitez pas à vous rapprocher d'elles.

Les inscriptions sont ouvertes! Rendez-vous sur le site du congrès pour vous inscrire et consulter le programme.

Nous vous attendons nombreux, afin de représenter ensemble la chimie française !

Stanislas Pommeret
Président de la SCF

Manifestations

31 mai-2 juin 2023

JNOEJC

Journées Nord Ouest européennes des jeunes chercheurs Villeneuve d'Ascq

Ces journées sont organisées par la section régionale Hauts-de-France.

La journée du 31 mai, organisée par le Réseau Jeunes, sera consacrée aux étudiants de Master 1 et 2 qui présenteront leurs activités de recherche par le biais de communications orales (environ 10 minutes suivies de 2 à 3 minutes de questions). Le prix de la communication orale sera remis à la fin de la journée. Les deux journées suivantes seront consacrées aux doctorants et postdoctorants, avec des communications orales (10 min. + 5 min. de questions) et présentations de posters. Des prix seront remis à l'issue de ces journées pour les meilleurs posters et communications orales.

Au programme : quatre conférences plénières données par des chercheurs français des milieux académique et industriel :

- Valérie Pralong (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux, Université de Normandie) : « Design de nouveaux matériaux d'électrode pour le stockage de l'énergie ».

- Sophie Sobanska (Institut des sciences moléculaires, Université de Bordeaux) : « Chemistry of atmospheric aerosols: a single particle point of view ».

- Matthieu Sollogoub (Institut parisien de chimie moléculaire, Sorbonne Université) : « Biomimesis using modified cyclodextrins ».

- Théodore Vanbésien (Entreprise Roquette Frères, Lestrem) - titre à venir.

• <https://new.societechimiquedefrance.fr/Events/jnoejc>

1-2 juin 2023

JCS 2023

2^e Journées de chimie supramoléculaire Montpellier

Organisées par le groupe thématique Chimie supramoléculaire, ces journées auront pour thématiques : chimie supramoléculaire, auto-assemblages, chimie hôte-invité, reconnaissance (bio)moléculaire, chimie de coordination, chimie covalente dynamique, polymères supramoléculaires, catalyse supramoléculaire, machines moléculaires, matériaux dynamiques et adaptables, transport et délivrance.

Au programme, 14 communications orales, session de posters, et trois conférences plénières :

- Mihail D. Barboiu (IEM, CNRS, Université de Montpellier) : « Artificial water channels-toward biomimetic membranes for desalination ».

- Anne-Marie Caminade (LCC, CNRS, Toulouse) : « Supramolecular interactions of phosphorus dendrimers and their applications in catalysis, materials, and biology ».

- Thomas Hermans (Université de Strasbourg) : « Controlling self-assembly by chemical fuels and light ».

Quatre prix seront décernés pour les meilleures communications (orales et posters) avec le soutien de *European Journal of Organic Chemistry* – ChemistryEurope.

• <https://jcs2023.sciencesconf.org>

1-3 juin 2023

Chimie et terroir

Osez l'expérience !

Seyssinet-Pariset

Débutées en 2008, les rencontres Chimie & Terroir, organisées par Chimie et Société (Commission de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie), ont lieu chaque année dans une région différente avec pour objectif de mettre en relation les jeunes et le grand public avec des chimistes pour promouvoir les études scientifiques et répondre aux interrogations du public sur la chimie et ses applications. Trois journées sont ainsi organisées en fin de semaine, les jeudi et vendredi étant réservés aux groupes scolaires et le samedi ouvert à tout public avec spectacles et conférences.

Cette année, l'organisation de ces 13^e rencontres a été confiée à Marie-Claude Vitorge, représentante de la Commission en Auvergne Rhône-Alpes.

Le programme provisoire des stands de démonstrations – la chimie des corps gras et les oméga de l'huile de noix, les pigments, les tanins, les sucres dans les aliments, les molécules odorantes, l'ozone, les matériaux composant les skis, plantes et spiritueux avec la chartreuse, la production de vanilline à partir de sciure de bois, tout ce qui brille n'est pas de l'or... – et des ateliers – produire du gaz par une réaction chimique ; composition et décomposition de la lumière, chromatographie ; la découverte des encres sympathiques... – est disponible en ligne.

Entrée libre et gratuite.

• www.chimieetsociete.org/c-t-seyssinet-pariset-2023/inscription-c-t.html

Un microorganisme (biocatalyseur) pour fabriquer des synthons biosourcés

Avec la prise de conscience de la raréfaction progressive des ressources fossiles ainsi que de l'impact environnemental de leur exploitation, substituer ces ressources par des alternatives renouvelables est devenu un enjeu important dans le contexte de la transition énergétique. Une première voie, la synthèse d'éthanol par fermentation de sucres issus de ressources renouvelables, s'est déjà illustrée dans un schéma à faible impact carbone. Aujourd'hui, ce bioéthanol est largement employé en tant que biocarburant pour les moteurs à essence.

De façon similaire, la chimie biosourcée pourrait se substituer à la pétrochimie. Le propylène est une molécule phare de la pétrochimie, produite chaque année à plus de 100 Mt à l'échelle mondiale. La synthèse de ce composé chimique par une voie « verte » est envisagée par de nombreuses entités publiques et privées. L'isopropanol peut être facilement converti en propylène par déshydratation [1].

Par exemple, la société française Global Bioenergies a testé en 2018 son procédé C3 visant la production d'acétone et d'isopropanol puis de polypropylène en fermenteur de 4 m³ [2]. Certaines souches bactériennes dites « solvantogènes » et appartenant au genre *Clostridium* sont quant à elles naturellement capables de produire par fermentation différents solvants, et notamment l'isopropanol. Elles ont par ailleurs déjà prouvé leur compatibilité avec l'industrie : la fermentation ABE (acétone-butanol-éthanol) a occupé une part majeure du secteur des biotechnologies dans la première moitié du XX^e siècle, uniquement surpassée en volume par la fermentation éthanolique. Ce procédé fermentaire a fait l'objet de nombreuses études scientifiques [3], mais qui se sont focalisées, jusque dans les années 2000, quasi exclusivement sur l'amélioration d'une souche particulière : *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824. Des études plus récentes, menées notamment par IFP Energies nouvelles (IFPEN), ont montré le potentiel de souches de *Clostridium* naturellement capables de réaliser une fermentation isopropanol/n-butanol/éthanol [4]. IFPEN développe un procédé associé, visant à exploiter ces souches pour produire de l'isopropanol et du n-butanol biosourcés pour les besoins de l'industrie chimique. Le procédé développé arrive à un stade d'extrapolation industrielle. L'objectif est de confirmer les performances à plus grande échelle d'une production d'isopropanol et de butanol biosourcés à partir d'un procédé anaérobie optimisé à productivité élevée. En parallèle de cette phase d'extrapolation, IFPEN évalue des souches (ou biocatalyseurs) de *Clostridium* naturellement productrices d'isopropanol ou génétiquement modifiées pour en produire de manière performante dans ce procédé fermentaire industriel.

Performances fermentaires et optimisation génétique de souches de *Clostridium beijerinckii*

Des travaux au sein du Département Biotechnologie d'IFPEN ont permis d'étudier plus en profondeur la souche *Clostridium*

beijerinckii DSM 6423, naturellement productrice d'un mix isopropanol/butanol/éthanol [5]. Disposant de premières données sur les performances de cette souche sur un substrat modèle, les travaux se sont ensuite focalisés sur l'évaluation de ses capacités à fermenter différents substrats issus de l'industrie sucrière. Les bilans fermentaires décrits en figure 1 démontrent les aptitudes de ce microorganisme à fermenter efficacement différents types de substrats industriels, plus particulièrement des mélasses de canne à sucre ou de betterave [6].

Ces fermentations ont été couplées à une analyse du métabolisme via différentes techniques à haut débit dites « omiques ». L'objectif était ici d'identifier des gènes d'importance pour la production d'isopropanol en fonction de chaque type de substrats. L'utilisation d'une approche nommée « capp-switch sequencing » a été appliquée à trois souches solvantogènes modèles, dont *C. beijerinckii* DSM 6423 [7]. L'approche a permis d'étudier la répartition des sites physiques d'initiation de la transcription (TSS : « transcription start site ») présents en amont des gènes et permettant leur expression. Elle a ainsi dévoilé des différences, notamment pour certains gènes indispensables à la production de ces alcools, ouvrant la voie à des optimisations génétiques permettant d'augmenter la proportion de ces différents alcools, dont l'isopropanol. Nos travaux ont ensuite permis de mieux comprendre le rôle d'un gène important pour la régulation de la production d'alcools en général et d'isopropanol en particulier : le facteur de transcription sigma 54 [8].

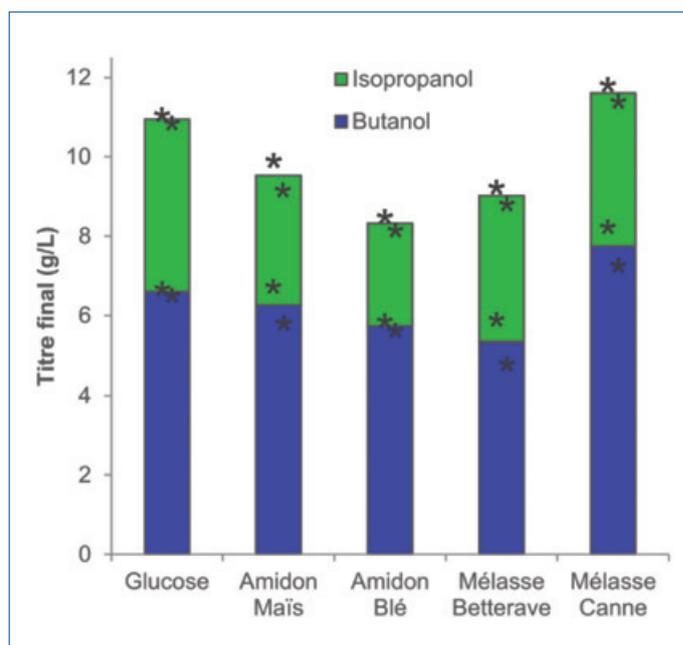


Figure 1 - Production d'isopropanol et de butanol de la souche DSM 6423 à partir de différents substrats industriels représentatifs, en comparaison à un milieu de base de laboratoire (glucose). Les valeurs correspondent à des moyennes d'expériences menées en double ; les astérisques représentent les valeurs mesurées.

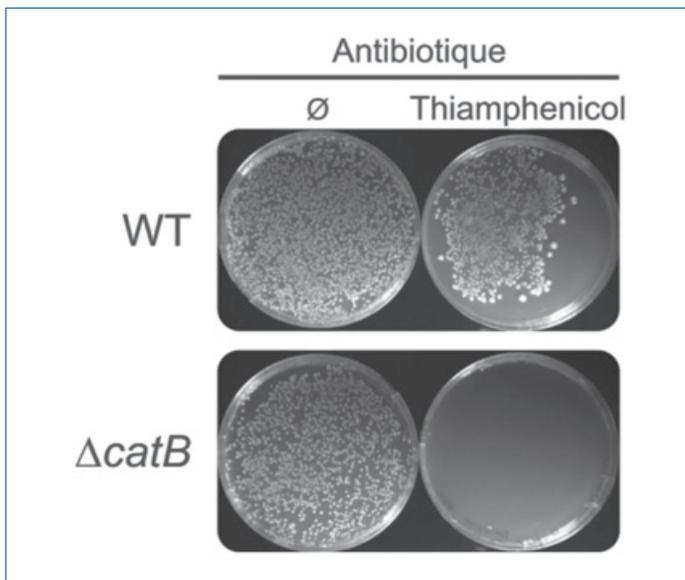


Figure 2 - Exemple d'application de l'outil CRISPR développé par IFPEN pour modifier génétiquement des souches de *Clostridium*. Un test de croissance de la souche *C. beijerinckii* DSM 6423 est réalisé sur milieux gélosés contenant ou non du thiamphénicol. Au contraire de la souche non modifiée (WT : « wild type »), la souche modifiée ($\Delta catB$) est incapable de croître en présence de thiamphénicol.

De telles informations peuvent permettre d'optimiser le génome de ces souches microbiennes pour en améliorer les performances fermentaires et disposer d'un procédé industriel compétitif. L'optimisation métabolique d'un microorganisme nécessite cependant de disposer d'outils de modifications génétiques permettant d'obtenir des souches industrielles, ce qui n'était pas le cas pour les souches de *Clostridium*.

CRISPR-Cas : un outil génétique pour la construction de souches naturellement productrices d'isopropanol

Au cours des travaux de thèse de Rémi Hocq, un outil génétique basé sur la technologie CRISPR-Cas, particulièrement adapté pour caractériser ces souches au travers de modifications génétiques, a ainsi été construit [9]. Le principe de cet outil repose sur l'expression d'éléments génétiques, appelés CRISPR-Cas9, permettant une coupure de son ADN génomique à un site bien précis [10]. Cette coupure étant létale, des systèmes de réparation s'activent et peuvent être

exploités pour introduire les modifications désirées au niveau du site de coupure. À titre d'exemple, il a été possible d'éliminer, grâce à l'outil dédié à ces souches, un gène lui permettant de résister à l'antibiotique thiamphénicol (figure 2). L'élimination ciblée du gène (*catB*) rend le microorganisme sensible à cet antibiotique, donc plus capable de croître sur un milieu contenant du thiamphénicol.

La performance de l'outil a été par la suite significativement améliorée par l'ajout d'un gène codant une protéine anti-CRISPR permettant de contrôler très finement l'action de l'enzyme Cas9. Plusieurs modifications génétiques permettant de construire une souche plateforme ont ainsi pu être obtenues, ce qui facilitera de futures modifications génétiques permettant d'optimiser le métabolisme de cette souche pour produire des alcools biosourcés [11].

L'ensemble de ces résultats et approches de génomique et génie génétique développés à IFPEN participent ainsi à l'établissement de *C. beijerinckii* DSM 6423 comme nouvel organisme de choix pour étudier son potentiel pour la production de molécules biosourcées, et d'isopropanol en particulier.

- [1] J.-L. Dubois, G. Postole, L. Silvester, A. Auroux, Catalytic dehydration of isopropanol to propylene, *Catalysts*, **2022**, 12, 1097.
- [2] Rapport d'activité 2021, p. 209 (www.global-bioenergies.com/rapport-financier-annuel-2021/?lang=en#dearflip-df_9177/19/).
- [3] H.G. Moon *et al.*, One hundred years of clostridial butanol fermentation, *FEMS Microbiol. Lett.*, **2016**, 363(3), fnw001.
- [4] C.F. Dos Santos Vieira, F. Maugeri Filho, R. Maciel Filho, A. Pinto Mariano, Acetone-free biobutanol production: past and recent advances in the isopropanol-butanol-ethanol (IBE) fermentation, *Bioresour. Technol.*, **2019**, 287, 121425.
- [5] H. Maté de Gérand *et al.*, Genome and transcriptome of the natural isopropanol producer *Clostridium beijerinckii* DSM6423, *BMC Genomics*, **2018**, 19(1), 423.
- [6] R. Hocq, Rapport de thèse, **2019**, www.theses.fr/244400784.
- [7] R. Hocq *et al.*, Genome-wide TSS distribution in three related *Clostridia* with normalized capp-switch sequencing, *Microbiol Spectr.*, **2022**, 10(2), e0228821.
- [8] R. Hocq, M. Bouilloux-Lafont, N. Lopes Ferreira, F. Wasels, $\sigma 54$ (σL) plays a central role in carbon metabolism in the industrially relevant *Clostridium beijerinckii*, *Sci. Rep.*, **2019**, 9(1), 7228.
- [9] M. Diallo *et al.*, Adaptation and application of a two-plasmid inducible CRISPR-Cas9 system in *Clostridium beijerinckii*, *Methods*, **2020**, 172, p. 51-60.
- [10] M.R. Bruder, M.E. Pyne, M. Moo-Young, D.A. Chung, C.P. Chou, Extending CRISPR-Cas9 technology from genome editing to transcriptional engineering in the genus *Clostridium*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2016**, 82(20), p. 6109-19.
- [11] F. Wasels, G. Chartier, R. Hocq, N. Lopes Ferreira, A CRISPR/anti-CRISPR genome editing approach underlines the synergy of butanol dehydrogenases in *Clostridium acetobutylicum* DSM 792, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2020**, 86(13), e00408-20.

Cette fiche a été préparée par **Rémi HOCQ**, **François WASELS***, et **Nicolas LOPES FERREIRA**, chercheurs en microbiologie moléculaire, Département Biotechnologie, IFPEN, Reuil-Malmaison (Francois.WASELS@ifpen.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.



Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site (www.lactualitechimique.org)

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

Dernières parutions :

- De la vigne aux vins (décembre 2022) : 20 €
- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €



Collection « Chimie et... », co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et agriculture durable (nov. 2022) : 25 €
- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org



Chimie
& Société



Fondation de la Maison de la Chimie



Chimie & Terroir

Osez l'expérience !

**Gymnase Louis Carrel
à Seyssinet-Pariset
du 1 au 3 Juin 2023**

**Rencontres - animations
ateliers - spectacles**

www.chimieetsociete.org

Entrée libre et gratuite

Ne pas jeter sur la voie publique

Réalisation : Eder Tomás-Mendivil, CNRS, Univ. Grenoble Alpes

