

N° 495 - JUIN 2024

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



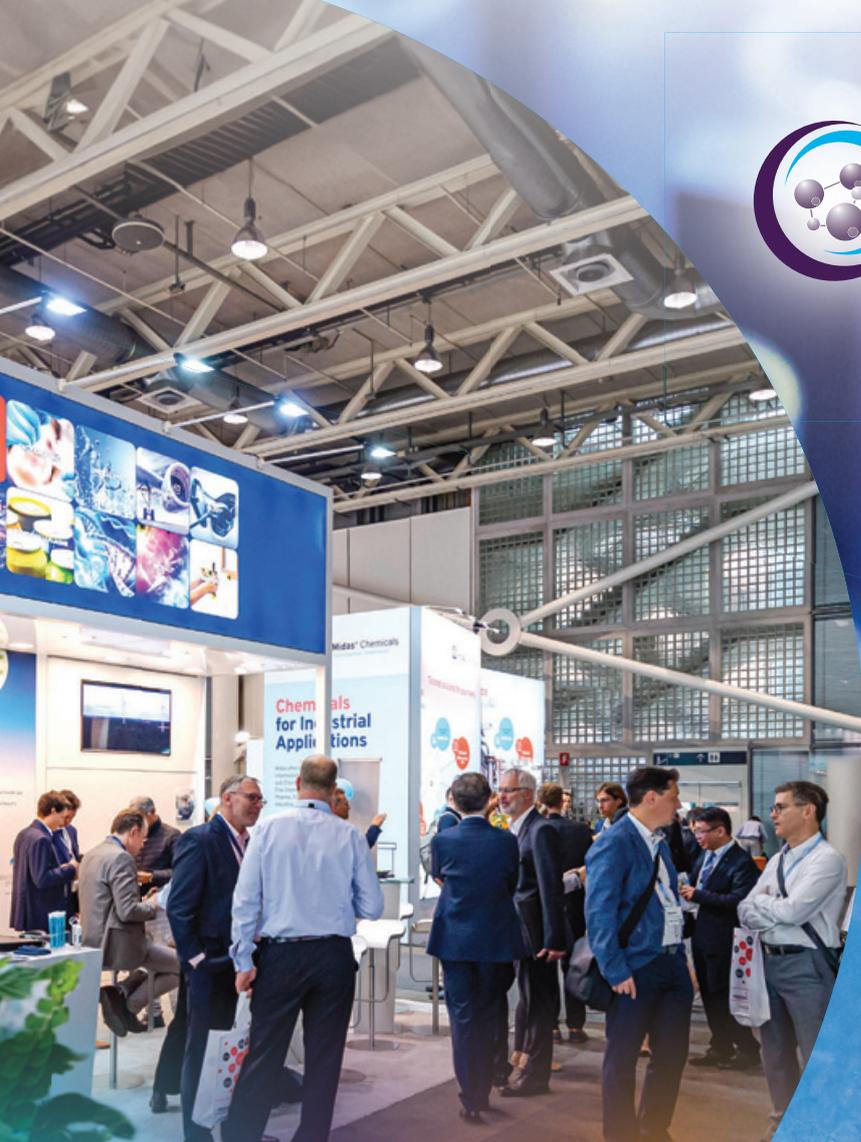
**BOIS
ARCHÉOLOGIQUES**

EXOPLANÈTES
HABITABLES

CAPTAGE ET
STOCKAGE
DE CO₂



The fine & speciality chemicals exhibition



19 - 20 juin 2024
Messe Düsseldorf, Allemagne

Connectez-vous au monde de la chimie fine et spécialisée

Élevez votre entreprise au niveau supérieur, nouez de nouveaux contacts et trouvez des solutions sur mesure et des substances innovantes :

- 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 :

- Agrochemical Lecture Theatre
- EFCG Crop Protection & Fine Chemicals Forum
- Pharma Lecture Theatre
- RSC Symposium
- Regulatory Services Lecture Theatre
- Innovative Start-ups



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@societechimiquedefrance.fr www.societechimiquedefrance.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 67 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org
Rédactrice en chef : Patricia Pineau

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colomban, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Gérard, E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, J. Lalande, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, P. Moisy, C. Monneret, X. Montagne, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, 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
adhesion@societechimiquedefrance.fr

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.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 2024 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : juin 2024

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.



L'Actualité Chimique parce qu'elle le vaut bien

Sérénité et Chimie

Depuis quelques mois, nous entendons ou lisons dans les médias que le monde s'emballe, que les catastrophes s'enchaînent, ... et la Chimie est citée voire impliquée.

Nous ne pouvons pas lutter contre certains faits mais avec le recul du temps, force est de constater que rien n'est facile. Dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*, nous avons des sujets historiques et prospectifs, le reflet des temps forts de l'humanité et de la science.

Des belles histoires, conquêtes et avancées

Les autrices et auteurs vous offrent des sujets inattendus : des exoplanètes au bois en passant par la COP climat, l'innovation sensorielle et technologique, le captage du CO₂ et les balances de

Mettler. Autrement dit, la chimie est omniprésente dans l'univers et source d'émerveillement.

Un retour à l'équilibre

Ces derniers temps, *L'Actualité Chimique* n'a pas été épargnée, sa diffusion a été perturbée mais grâce aux auteurs et aux membres de la SCF, elle est toujours là, au cœur des grands enjeux et découvertes.

Dans la tourmente, je remercie la fidélité de nos auteurs et lecteurs.

Patricia Pineau,
Rédactrice en Chef et
le Comité de Rédaction

ÉDITORIAL

- L'Actualité Chimique, parce qu'elle le vaut bien, par **P. Pineau**

1
1

CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE

- À propos de l'amiante, par **P. Avenas**
- À propos de zwitterions, par **P. Avenas**

3
3
4

À PROPOS DE

- Exoplanètes habitables, mais qui plus est fertiles ?, par **H. Toulhoat**
- Captage, utilisation et stockage du CO₂ : levier clé pour décarboner l'industrie, par **J. Barrault** et **M. Le Ravalec**

5
8
9

BOIS

Coordinateur : Jean-Pierre Foulon

- Ultrastructure et nature chimique des fossiles du plus ancien bois au monde, par **C. Strullu-Derrien**, **D. Derrien**, **S. Bernard**
- La méthode « Nucléart » : la radiochimie au service de la conservation du patrimoine, par **K. Froment**, **L. Cortella**, **C. Albino**, **A. Benadiba**
- Comment sauver les bois archéologiques gorgés d'eau ?, par **G. Chaumat**, **A. Benadiba**, **F. Hélias**, **S. Fierro Mircovich**, **H. Bernard Maugiron**

12
12
18
24

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

- Innovation sensorielle et technologique : l'intégration des systèmes électroniques dans l'industrie agroalimentaire, par **H. Abi Rizk**, **F. Ajez**, **M. Lacroix**, **C. B.Y. Cordella**

29
29

ÉNERGIE

- COP climat, quelles options énergétiques ? : le cas du nucléaire (le point de vue d'un observateur), par **C. Den Auwer**

37
37

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Erhard METTLER et ses balances (1945-1980), par **J.-F. Loude**

41
41

AGENDA

48

ACTUALITÉS DE LA SCF

49

UN POINT SUR

- Fiche n° 114 : Les revêtements de nickel-bore chimique en remplacement du chromage dur, par **V. Vitry**

51
51



Couverture :
@ARC-Nucléart

À propos de l'amiante

L'amiante est connu depuis l'Antiquité, mais ses usages se sont développés à grande échelle à partir du milieu du XIX^e siècle. Sa dangerosité, qui n'a été suspectée qu'à la toute fin du XIX^e siècle, est restée longtemps controversée, et finalement prouvée, d'où l'interdiction de l'amiante, progressivement des années 1970 aux années 1990, dans près de 70 pays (dont ceux d'Europe). Il a même fallu désamianter de nombreux édifices.

L'amiante dans l'Antiquité

Au I^{er} siècle après J.-C., l'amiante est évoqué en grec par Dioscoride et en latin par Pline l'Ancien.

Dans son ouvrage en grec, connu sous le titre latin *De materia medica*, Dioscoride nomme *lithos amiantos* une pierre qui « est produite à Chypre, ressemble à de l'alun divisé et dont, parce qu'elle est fibreuse, ceux qui la travaillent en font des tissus [...]. Jetés dans le feu, ils ne s'enflamment pas, mais deviennent plus brillants, sans brûler. » L'adjectif grec *amiantos*, signifiant « sans souillure », « incorruptible », est formé du *a-* privatif et *miansis* « souillure », du verbe *miainein* « souiller ».

Dans le Livre XXXVI de son *Histoire naturelle*, Pline latinise le nom de ce minéral en *amiantus* et écrit à son propos que « semblable à l'alun, il ne perd rien au feu, il résiste à tous les maléfices, en particulier à ceux des Mages ». Comme souvent lorsqu'il cite les auteurs grecs. Pline ajoute ici un peu de fantastique aux propos de Dioscoride. Puis dans le Livre XXXVII, le dernier, Pline emprunte tel quel en latin le mot grec *asbestos* pour une pierre qui « se forme dans les montagnes d'Arcadie ; et qui a la couleur du fer. » Ce mot est latinisé au III^e/IV^e siècle en *lapis asbestus* par l'auteur latin Solin, qui reprend tel quel le texte de Pline, en ajoutant à propos de cette pierre : « une fois rougie au feu, elle ne s'éteint plus. » En effet, le grec *asbestos* est formé, avec le *a-* privatif, sur le verbe *sbennumi* « éteindre » et signifie donc « inextinguible ». Cette signification peut surprendre car l'amiante est résistant au feu, ininflammable, et n'a donc pas lieu d'être inextinguible... Ce paradoxe s'explique ainsi : si une fibre végétale portée est portée au rouge, elle brûle et s'éteint en se consumant, alors que si une fibre d'amiante est portée au rouge, elle ne brûle pas, elle reste rouge et donne l'impression de ne pas s'éteindre (un certain temps du moins). On fabriquait en amiante les mèches des lampes à huile, ce qui les rendait difficiles à éteindre, sinon réellement inextinguibles. Notons que Dioscoride emploie d'adjectif *asbestos* à propos d'un autre minéral, la chaux vive

Asbeste ou amiante ?

L'amiante a donc été désigné à partir de deux adjectifs grecs : *amiantos* « incorruptible », mot sans rapport spécifique avec le feu, et *asbestos* « inextinguible », mot en rapport avec le feu mais un peu paradoxal. C'est cependant ce deuxième mot qui s'est, de loin, le plus répandu dans les langues européennes : *asbeste* en ancien français, *asbesto* en espagnol, dans toutes les langues germaniques (*asbestos* en anglais, *Asbest* en allemand) et slaves (*azbest* en polonais, *асбест* en russe)... Très peu de langues s'inspirent du mot *amiantos* : le grec avec *αμίαντος*, l'italien et le portugais avec *amianto*, le français avec *amiante*, attesté en 1555, qui a supplanté *asbeste*.

Plusieurs catégories d'amiante



Le chrysotile, la variété principale d'amiante

Creative Commons Attribution - Ra'ike (d) | contributions

L'amiante le plus courant est le chrysotile, nommé en 1843 par le minéralogiste bavarois von Kobell à partir du grec *khrusos* « or » et *tilma* « charpie », du verbe *tillein* « épiler, arracher les cheveux ». C'est un silicate hydraté de magnésium, $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$, nommé aussi *amiante blanc*, sans doute la pierre qui selon Dioscoride ressemble à l'alun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, du moins d'un alun qui serait de texture fibreuse.

Incidemment, il ne faut pas confondre le *chrysotile* avec la *chrysolite*, du latin *chrysolithus* employé par Pline dans son Livre XXXVII, du grec *khrusolithos* « pierre dorée ». Le terme *chrysolite* est un nom ancien de plusieurs gemmes, dont le péridot.

Pierre d'alun - Creative Commons Attribution - Pierre.hamelin



Épilogue

En anglais, d'*asbestos* dérive *asbestosis*, attesté en 1927, pour désigner une pathologie due à l'inhalation de poussière d'amiante. Ce nom de pathologie est formé sur le radical *asbest-* dans pratiquement toutes les langues, même dans celles qui désignent l'amiante à partir d'*amiantos*. Ainsi, on trouve *asbestosi* en italien, *asbestose* en portugais, comme *asbestose* en français, sauf *amiantose* au Québec. Il y a cependant l'exception du grec moderne avec *amiantôsê* « asbestose ».

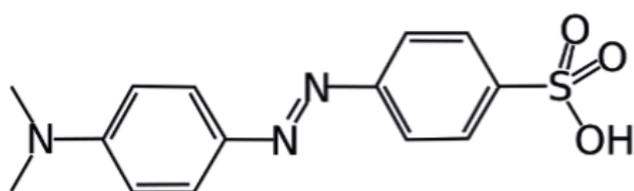
Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
*pier.avenas@orange.fr

À propos de zwitterions

Un zwitterion est une molécule globalement neutre, comportant une charge positive d'un côté et une charge négative d'un autre côté, et donc à la fois cation et anion. Le mot *zwitterion* apparaît en allemand dans une publication de 1897.

Des travaux sur l'hélianthine

Le chimiste allemand Küster travaillait sur le *méthylorange*, sel de sodium de l'hélianthine, une molécule de synthèse connue comme indicateur coloré, rouge en milieu acide et jaune en milieu basique. L'hélianthine est un colorant amino-diazényl-benzène-sulfonique ainsi nommé car sa couleur jaune orangé rappelle celle des fleurs du tournesol, du genre *Helianthus*, du grec *hélîos* « soleil » et *anthos* « fleur ».



hélianthine

Küster a montré que cette molécule pouvait être doublement ionisée, sous la forme qu'il notait :

$^+NH(CH_3)_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3^-$
d'un côté cation ammonium et de l'autre anion sulfonique. Il qualifiait cette structure moléculaire de *Zwittergebilde* (*Zwitter* + *Gebilde* « forme »), puis plus précisément de *Zwitterion* (*Zwitter* + *Ion* « ion »), c'est-à-dire, « ion double » si l'on retient le sens premier de *Zwitter*, qui vient de *zwie*, ancienne forme de *zwei* « deux ».

Hermaphrodite, hybride ou amphion ?

En biologie, l'allemand *Zwitter* signifie d'abord « hermaphrodite » et *Zwitterbildung* « hermaphrodisme ». L'hermaphrodisme (*hermaphrodisism* en anglais, et aussi *Hermaphroditismus* en allemand) est très répandu dans le règne végétal (avec toutes les fleurs comportant étamines et pistils), moins courant dans le règne animal (avec beaucoup de vers et de mollusques, ainsi que certains poissons). Cette appellation vient de la mythologie grecque : Hermès et Aphrodite ont eu un fils, Hermaphrodite, qui a refusé les avances de la nymphe Salmacis, et celle-ci obtint des dieux d'être fusionnée à Hermaphrodite, qui devint alors à la fois homme et femme, donc une forme double.

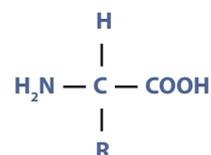
L'allemand *Zwitter* peut aussi signifier « hybride », bien que cette notion n'ait aucun rapport avec l'hermaphrodisme, sauf une origine double dans les deux cas. L'adoption du mot *zwitterion* par les chimistes anglais n'a pas été immédiate. Le chimiste américano-néerlandais Kolthoff écrivait en 1928 en anglais « *hybridion* (*Zwitterion*) +R- ». Puis, le chimiste et historien anglais de la chimie, Partington, hésitait encore en 1964 en qualifiant une molécule à la fois anion et cation de « *hybrid ion* (*Zwitterion*) or *amphion* ». Enfin, un dictionnaire de 1995 donne *amphion* (de *amphi*

« des deux côtés » et *ion*) comme synonyme de *zwitterion*. Ce mot *amphion* est un clin d'œil (involontaire ?) à la mythologie grecque : Amphion, fils comme son jumeau Zéthos, de Zeus et d'Antiope, jouait à merveille de sa lyre, donnée par Hermès. Le nom d'*Amphion* est basé sur *amphi-* « des deux côtés » parce qu'il a un jumeau, mais la fin du nom, *-on*, n'est qu'une désinence.

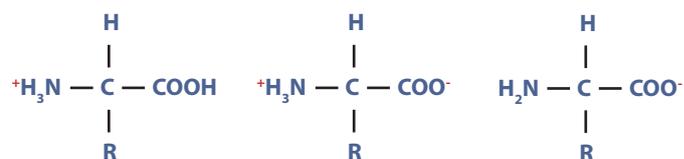
Pour clore ce sujet, l'IUPAC a officialisé le terme *zwitterion*, mais pas *amphion*, ni *hybridion*, qui ne sont même pas présents dans le dictionnaire d'Oxford.

La forme zwitterionique des acides aminés

La notion de zwitterion s'applique en particulier aux acides aminés qui, en solution aqueuse, peuvent prendre selon le pH une forme cationique, zwitterionique, ou anionique.



acide aminé (forme non ionique)

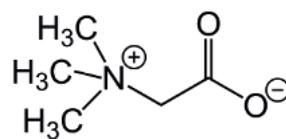


cation (à bas pH)

zwitterion (à pH isoélectrique)

anion (à haut pH)

D'autres substances prennent la forme zwitterionique, et notamment les bétaïnes (cf. l'AC de déc. 2021).



glycine bêtaïne ou triméthylglycine

Épilogue

Un zwitterion ne doit pas être confondu avec un ampholyte, c'est-à-dire une molécule amphotère à la fois acide et basique, ni avec une molécule amphiphile à la fois hydrophobe et hydrophile, même si toutes ces notions présentent certaines analogies.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

*pier.avenas@orange.fr

« Exoplanètes habitables, mais qui plus est fertiles ? »

Résumé La théorie de la différenciation chimique des planètes conforte l'origine profonde de l'hydrogène naturel sur Terre, mais elle a d'autres conséquences : elle prédit ainsi un rapport atomique N/P de 16 pour notre planète dans son ensemble, singulier dans le système solaire. Il se trouve coïncider avec le rapport nitrates/phosphates prévalent partout dans nos océans, découvert par Redfield en 1934, et lié à leur fertilité : transposée à un système stellaire quelconque, la prédiction permet de proposer, une condition de fertilité des exoplanètes situées à l'intérieur de la zone habitable de leur étoile-hôte. Un tri de la base de données sur des exoplanètes tenue à jour par la NASA permet d'identifier à date une cinquantaine d'exoplanètes habitables et potentiellement fertiles.

Mots-clés Rapport de Redfield, exobiologie, azote, phosphore, exoplanètes, ADN.

Abstract "Habitable exoplanets: are they fertile?"

The theory of chemical differentiation of planets argues in favour of a deep origine of natural hydrogen on Earth. However other consequences follow: for instance an atomic ratio N/P of 16 is predicted globally for our planet, a singularity in the Solar System. This ratio happens to coincide with the nitrates/phosphates ratio discovered by Redfield in 1934, ubiquitous in our oceans, and linked to their fertility. Transposed to any stellar system, the prediction allows to formulate a condition of fertility of exoplanets inside the habitable zone of their host star. Screening the NASA exoplanets archive with this criterion allowed to sort out a subset of 50 potentially fertile analogs of the Earth.

Keywords Redfield ratio, exobiology, nitrogen, phosphorus, exoplanets, DNA.

Dans cet article, je reviens sur les résultats de mon travail récemment publié dans « The Astrophysical Journal » [1] : c'est une conséquence du modèle « photophysique » de la différenciation chimique des planètes [2]. En effet cette théorie me permet de prévoir la composition chimique globale de la Terre, qui n'est pas mesurable directement, faute d'accès en profondeur sous la croûte terrestre superficielle. En autres, ce modèle donne le rapport atomique global azote sur phosphore (N/P) des planètes du système solaire en fonction de leur distance orbitale d au soleil (*figure 1*).

Ce profil radial dans le système solaire s'avère très particulier, avec un minimum prononcé (mathématiquement un point de rebroussement) pour la Terre, à $d = 1$ unité astronomique (u.a.). N/P croît rapidement pour $d < 1$, et $d > 1$. Aux confins du système solaire, ce rapport tend vers une valeur qui correspond à celle de la couronne solaire, que l'on admet représentative de la composition du nuage atomique primordial à l'origine de ce système.

Cette position singulière de la Terre dans le système solaire peut encore être illustrée par la *figure 2*, qui exprime que selon ce modèle « photophysique » notre planète est, au sein du système solaire, la plus différenciée de toutes sur le plan chimique par rapport à la composition primordiale : l'origine de cette situation est discutée en détails dans [2].

Au minimum correspondant à la position de la Terre, N/P vaut 16 : cette valeur coïncide de manière remarquable avec le rapport quasi constant que l'on mesure partout dans les océans, appelé du nom de son découvreur « rapport de Redfield » [3]. Ce rapport est associé au développement du plancton végétal (phytoplancton). Il en reflète la composition chimique, ainsi que sa dépendance en nutriments chimiques essentiels que sont les ions nitrates et phosphates. Ces derniers sont par exemple les constituants de base, avec le potassium, des engrais agricoles couramment désignés sous le sigle « NPK ». La mémoire chimique des êtres vivants, codée dans l'ADN, et transcrite par l'ARN en vue de la reproduction

cellulaire, repose sur la structure de ces biopolymères, dont le squelette est constitué d'un enchaînement de phosphates, « branche » qui porte les « feuilles » que sont les molécules azotées Adénine, Thymine, Guanine et Cytosine, véritables lettres du code génétique universel de la vie [4]. Il a été montré que le rapport $N/P = 16$ correspond bien à la composition chimique de cette machinerie fondamentale de la vie [5]. Pour revenir au phytoplancton, constitué d'algues unicellulaires, il faut réaliser qu'il est la base de la pyramide alimentaire marine, et par ailleurs à l'origine, et toujours le principal acteur, de la photosynthèse productrice de l'oxygène atmosphérique sur Terre.

La condition nécessaire à l'émergence puis à l'évolution de la vie quelque part dans l'univers serait donc l'existence d'un océan stable, contenant nitrates et phosphates dans ce rapport optimal, lequel inversé s'écrit P/N maximal : un monde déficitaire en phosphore par rapport à l'azote serait donc impropre à l'apparition de la vie comme au processus évolutif, même s'il leur offrait en surface des étendues océaniques suffisamment irradiées par la lumière stellaire, c'est-à-dire une niche habitable au sens envisagé jusqu'à présent par les exobiologistes. Ce rapport N/P particulier peut donc bien être vu comme indispensable à la fertilisation d'une exoplanète pour peu qu'elle soit située dans la zone habitable de son étoile, c'est à dire soumise à une température de surface compatible avec l'existence d'eau liquide.

Concernant la « niche de naissance » initiale de la vie sur notre planète, il est souvent proposé (voir par exemple [6]) qu'elle soit située au fond des océans, au voisinage des bouches hydrothermales ou « fumeurs » parsemant les rides médio-océaniques, ces joints d'expansifs des plaques tectoniques d'où s'épanche le matériel magmatique issu du manteau, en basaltes constitutifs des planchers océaniques. Les fluides chauds (300 à 400 °C) émis par ces fumeurs constituent en effet les sources d'énergie et de nutriments qui ont permis, très tôt dans l'histoire géologique, à des écosystèmes

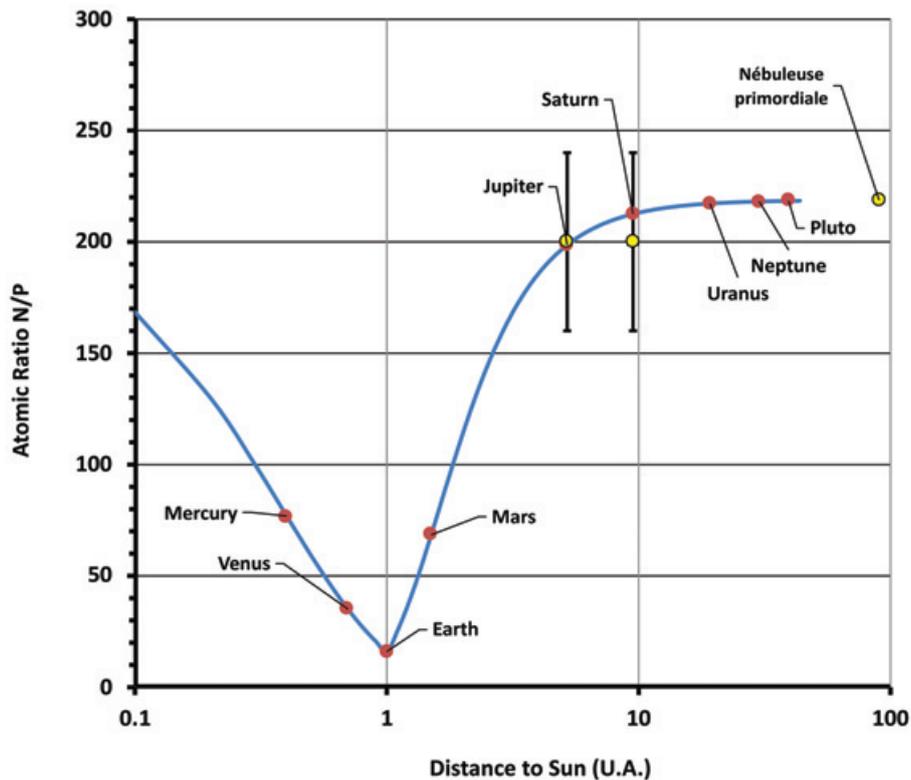


Figure 1 - Rapport atomique N/P en fonction de la distance au Soleil : en trait plein, la prédiction théorique du modèle « photophysique » ; les prédictions pour les planètes de notre système solaire sont repérées par les cercles pleins rouges. Les valeurs expérimentales des rapports molaires N/P sont repérées par les cercles pleins jaunes, avec une barre d'erreur dans les cas de Jupiter et Saturne, pour lesquels ces rapports sont approximés par les rapports molaires NH_3/PH_3 moyens dans les atmosphères. La comparaison théorie-expérience est satisfaisante quand elle est possible. Le rapport Théorique N/P prédit pour la Terre est exactement 16.

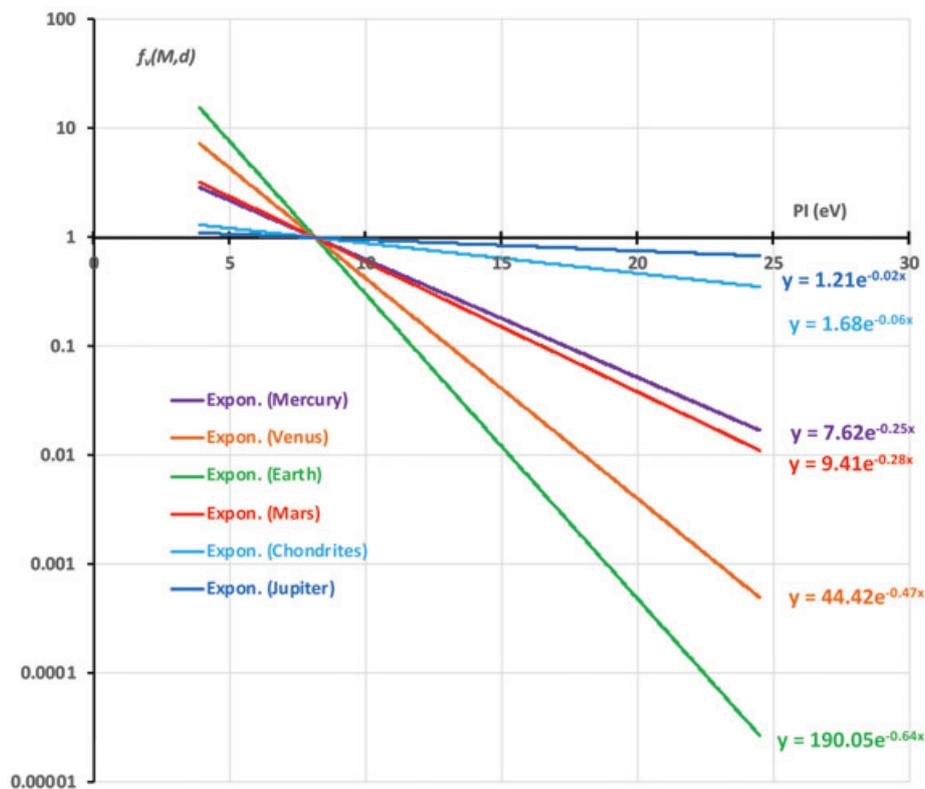


Figure 2 - En ordonnées (échelle logarithmique) les abondances relatives des éléments normalisées par rapport au silicium, prévues par le modèle photophysique pour les 5 premières planètes du système solaire et les météorites issues de la ceinture d'astéroïdes. En abscisses le premier potentiel d'ionisation des éléments chimiques. La Terre est la planète la plus différenciée par rapport à la nébuluse primitive (de composition identifiable à celle de la couronne solaire). Au-delà de Jupiter, il n'y a pratiquement plus de différenciation chimique. En deçà de la Terre, la différenciation décroît (pentes des droites décroissantes dans l'ordre Terre > Vénus > Mercure). Entre la Terre et les confins du système solaire elle décroît à nouveau (pentes des droites décroissantes dans l'ordre Terre > Mars > Astéroïdes > Jupiter, etc...).

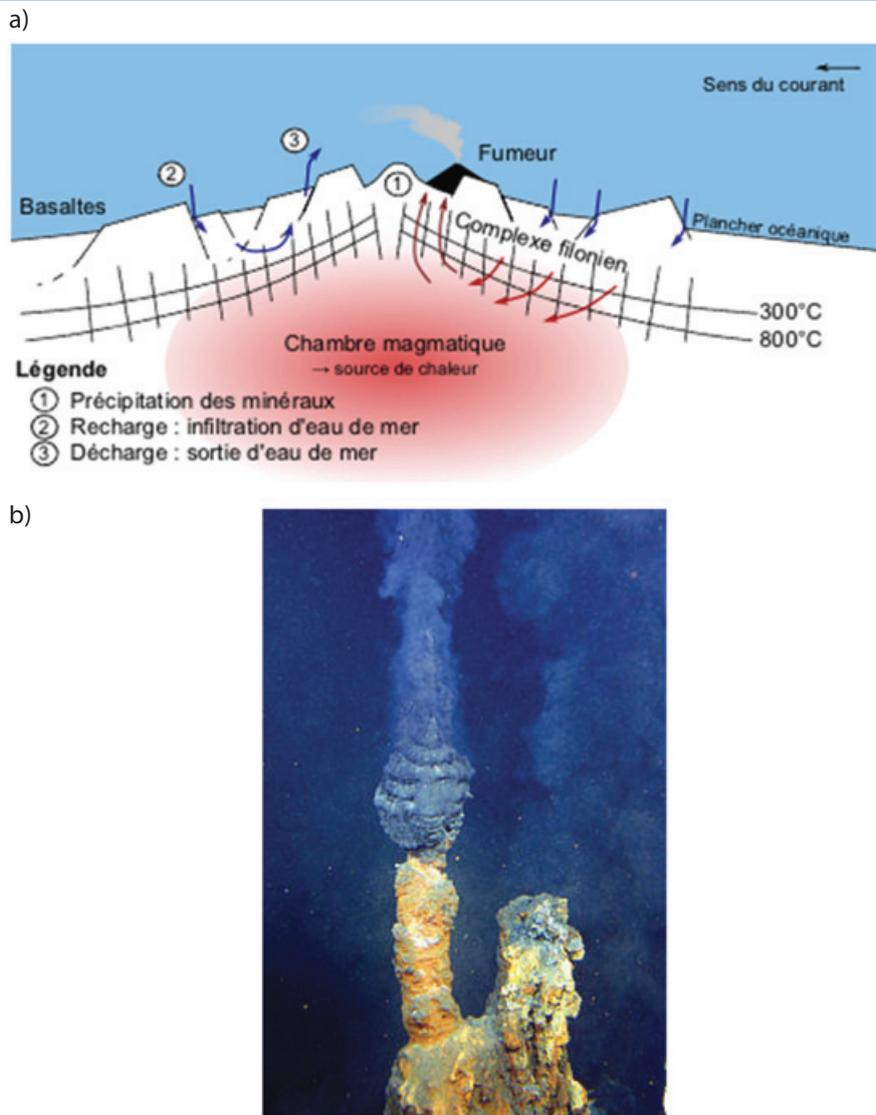


Figure 3 - Les « fumeurs » profonds des rides médio-océaniques.

A) Coupe d'une ride ; B) Photographie sous-marine d'un événement hydrothermal (https://fr.wikipedia.org/wiki/Mont_hydrothermal).

endémiques très riches de se constituer et se diversifier isolément, sans aucun apport de lumière solaire (figure 3). Pour ma part j'y souscris d'autant plus volontiers que le rapport N/P que je prédis reflète la composition chimique globale de la planète, et son empreinte au sein des océans implique des canaux de communication entre ces derniers et le volume intérieur : les rides médio-océaniques sont à coup sûr une de ces portes d'entrée, les volcans sous-marins peuvent en être d'autres. C'est pourquoi, en vue de tester mes prédictions, j'ai exploité les milliers d'analyses chimiques de ces fluides hydrothermaux sous-marins compilées dans la base de données MARHYS [7]. Le tableau I témoigne d'un excellent accord entre prédictions et valeurs moyennes observées pour les rapports atomiques C/O, C/N et N/P. Au-delà des écosystèmes profonds, la fertilisation d'ensemble des océans par l'apport continu de nutriments via les fumeurs profonds paraît donc tout à fait plausible.

Dès lors, il était légitime de chercher à généraliser ces considérations à un système stellaire quelconque, le modèle photophysique n'étant a priori pas particulier à notre système solaire. Pour cela, il était nécessaire de transposer le rayon orbital particulier de la Terre aux conditions d'une autre étoile hôte. Cette distance critique, d^* ne dépend que de deux paramètres, la

Tableau I - Comparaison des rapports molaires prédits avec ceux déduits, en moyenne, des analyses chimiques des fluides hydrothermaux profonds émis par les « fumeurs » des rides médio-océaniques, fournies par la base de données MARHYS [7].

	Prédit	Observé
C/O	2,3	2,3
C/N	30,1	29,7
N/P	16,0	16,6

température de surface T_{PST} de la protoétoile correspondante, et son rayon R_{PST} : la différenciation chimique s'établit en effet au stade du disque protoplanétaire, précurseur de la condensation des planètes dans le plan écliptique. Supposant ces paramètres dans les mêmes rapports à la température T_{ST} et au rayon actuels de l'étoile R_{ST} que ceux déjà déterminés entre Protosoleil et Soleil [2] une mise à l'échelle est possible. D'expressions analytiques homologues à celles qui m'ont permis de tracer la figure 1, découle pour une exoplanète donnée une prédiction du rapport N/P fonction de sa distance orbitale d_{ST} à l'étoile hôte et de la distance critique d^* pour ce système. Une correction doit encore être apportée pour tenir compte des différences de métallicité entre les étoiles hôtes,

Tableau II - Exoplanètes sub-joviennes fertiles situées dans la zone habitable de leurs étoiles hôtes : L'éloignement de l'étoile hôte est donné en pc (parsec, 1 pc ~3,26 années-lumière) ; d^* (u.a.), distance critique à l'étoile hôte (u.a. : unité astronomique) ; d_{Star} (u.a.) : distance de l'exoplanète à son étoile hôte ; $\rho_{N/P}^{corr}(d_{Star}/d^*)$: rapport atomique azote sur phosphore prédit, corrigé de la métallicité ; critère de fertilité adopté $11 \leq \rho_{N/P}^{corr}(d_{Star}/d^*) \leq 22$; zone habitable HZ définie par $-0,20 \leq \log_{10}(d_{Star}/d^*) \leq 0,20$; $T_{Pl_{rec}}^{eq}$: Température d'équilibre de la planète en Kelvin ; Masse de la planète rapportée à la masse terrestre ; Densité en $g.cm^{-3}$; Gravité de surface rapportée à la gravité terrestre en g ; [Fe/H] : métallicité de l'étoile hôte.

Nom de la planète	Eloignement de l'étoile hôte (pc)	$\log_{10} \left(\frac{d_{Star}}{d^*} \right)$	$\rho_{N/P}^{corr} (d_{Star}/d^*)$	$T_{Pl_{rec}}^{eq}$ (K)	Masse	Densité ($g.cm^3$)	Gravité (g)	[Fe/H]
55 Cnc f	12,6	-0,065	15,6	252	47,8	-	-	0,35
Kepler-1661 b	410,6	-0,056	18,0	247	17,0	1,62	1,14	-0,12
Kepler-22 b	194,6	-0,051	21,5	262	36,0	14,72	6,36	-0,29
HD 191939 g	53,6	-0,047	18,8	254	13,5	-	-	-0,15
HD 40307 g	12,9	-0,044	16,9	234	7,1	-	-	-0,32

c'est-à-dire des différences d'abondances relatives des éléments chimiques traduisant les degrés d'avancement variés de la nucléosynthèse dans les nuages interstellaires primordiaux. La métallicité d'un système stellaire est généralement décrite par l'abondance relative du fer par rapport à l'hydrogène. La métallicité notée $M = [Fe/H]$ a pour référence 0 dans notre système solaire. Il s'avère que la proximité à la valeur 1 du rapport d_{ST}/d^* , mesurée par exemple par $-0,2 < \log_{10}(d_{ST}/d^*) < 0,2$, fournit un critère d'appartenance à la zone habitable de l'étoile pleinement compatible avec d'autres critères reconnus, tels ceux de Kappara et al. [8]. Pour une exoplanète appartenant à une zone habitable, un critère de fertilité sera enfin donné par une valeur de N/P contenue dans un intervalle centré sur 16, compatible avec les fluctuations connues pour la composition des diverses espèces terrestres de phytoplancton (typiquement 11 à 22). Les corrections de métallicité s'avèrent non négligeables, mais de second ordre.

La base de données publique de la NASA [9] recense aujourd'hui plus de 5000 exoplanètes, avec leurs caractéristiques et celles de leurs étoiles hôtes : pour environ la moitié d'entre elles, les données sont suffisantes pour calculer les critères de tri évoqués ci-dessus. Au bout du compte, 49 exoplanètes seulement ressortent comme à la fois habitables et potentiellement fertiles. Leur liste est détaillée dans l'article original. Le *tableau II* en présente un extrait, limité aux planètes dites « sub-joviennes » (masse inférieure à 50 masses terrestres, à comparer à 318 pour Jupiter). Si la masse exoplanétaire est connue dans la majorité des cas, il faut en outre disposer d'une estimation de la densité pour en déduire la gravité de surface : pour notre sélection de 49 ce n'est le cas que pour Kepler-1661b et Kepler-22b, incluses dans le *tableau II*. En définitive, c'est la première qui pourrait s'avérer la plus hospitalière pour des êtres tels que nous. Elle est malheureusement distante de plus de 1200 années-lumière. Une analyse statistique plus détaillée des résultats de ce tri permet d'estimer la proportion d'exoplanètes potentiellement habitables et fertiles à 2,4 % du total connu, soit environ 1/3 des exoplanètes appartenant à la zone habitable de leur étoile. Les exoplanètes identifiées sont réparties jusqu'à 1000 parsecs de notre Terre, ce qui les situe dans le même bras de notre galaxie, la voie lactée, que notre Soleil. La Voie Lactée contenant de l'ordre de 300 milliards d'étoiles, ça fait tout de même de l'ordre de 7 milliards d'exoplanètes potentiellement fertiles, s'il n'y en avait ne serait-ce qu'une seule par étoile. D'autres galaxies, il y en a aussi des milliards. Mais, toujours d'après notre échantillon, ces planètes fertiles seraient espacées en moyenne d'environ 20 parsecs (65 années-lumière). Nous

sommes donc loin d'être seuls dans l'univers, mais il n'est pas étonnant que nous ne soyons pas embêtés par nos toujours très lointains voisins.

Un peu de philosophie, ou plutôt de métaphysique, en guise de conclusion : c'est comme si le Bon Dieu (ou le Grand Manitou si vous préférez), dans sa très grande sagesse, avait bien fait de mettre tant d'espace-temps entre les mondes fertiles : en effet comme les choses commencent à se gâter localement au bout de quelques milliards d'années d'évolution jusqu'à des êtres comme nous, l'anthropos, ça laisse assez de temps pour que ce dernier, en tant qu'espèce, ou bien évolue vers assez de lucidité pour surmonter sa vanité, ou bien s'auto-éradique avant d'avoir pu trouver le moyen technique de mener des guerres interplanétaires. Et si quelque part l'être vivant a suffisamment évolué pour profiter sagement de sa courte vie, en harmonie avec ses semblables et son exoplanète dont il prend grand soin, il n'a peut-être pas très envie d'aller la risquer cette bonne vie, chez des sauvages... Pour nous, les Terriens, ce n'est pas gagné, même si en principe la voie évolutive est déjà tracée [10]. Bon Dieu, je te rends donc grâce pour ta sagesse, même si tu n'existes que dans mon imagination, et même si l'humanité à laquelle j'appartiens finit stupidement par éteindre sa lumière !

[1] H. Toulhoat, Screening Earth Analog Exoplanets on the Basis of a Predicted Nitrogen over Phosphorus Ratio, *The Astrophysical Journal*, **2023**, 958(2), p. 124-139, <https://doi.org/10.3847/1538-4357/acfc4e> (en accès libre).

[2] H. Toulhoat, V. Zgonnik, Chemical Differentiation of Planets: A Core Issue, *The Astrophysical Journal*, **2022**, 924(2), p. 83-101, <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac300b> (en accès libre).

[3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Rapport_de_Redfield

[4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_désoxyribonucléique

[5] I. Loladze, J.J. Elser, The origins of the Redfield nitrogen-to-phosphorus ratio are in a homeostatic protein-to-rRNA ratio, *Ecology Letters*, **2011**, 14, p. 244-250.

[6] Conférence AFA de Nathalie Cabrol « L'énigme de la vie dans l'Univers », <https://youtu.be/2z3-4c-Ekb0?si=ggoZbhjeFkDAwmH>

[7] A. Diehl, W. Bach, MARHYS (MARine HYdrothermal Solutions) Database: A Global Compilation of Marine Hydrothermal Vent Fluid, End Member, and Seawater Compositions, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **2020**, 21, e2020GC009385, <https://doi.org/10.1029/2020GC009385>; <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.921794>

[8] R.K. Kopparapu et al., Habitable zones around main-sequence stars: new estimates, *The Astrophysical Journal*, **2013**, 765(2), p. 131-147, <https://doi.org/10.1088/0004-637X/765/2/131> (en accès libre).

[9] NASA exoplanets archive, <https://exoplanetarchive.ipac.caltech.edu>

[10] <https://www.psychanalyseintrospective.org>

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

Captage, utilisation et stockage du CO₂ : levier clé pour décarboner l'industrie

Présentation de la Table ronde : enjeux et perspectives du captage et stockage du CO₂ Quels objectifs et solutions ? À quels coûts et échéances ? Quel cadre réglementaire ?

L'industrie française a divisé ses émissions de gaz à effet de serre par deux entre 1990 et 2020, grâce notamment à l'amélioration de l'efficacité énergétique. Un effort supplémentaire est attendu, avec une nouvelle réduction de plus d'un tiers d'ici 2030.

Pour atteindre la cible de réduction de 2030 (de 72 MtCO₂eq à 45 entre 2022 et 2030), le captage, stockage et valorisation du CO₂ (CCUS) constitue un levier de premier plan. Pour le GIEC et l'AIE, 15 % des efforts de réduction passeront par la mise en œuvre de la filière CCUS. Celle-ci permettra de capter les émissions incompressibles des industries difficiles à décarboner, en particulier celles de l'industrie lourde (sidérurgie, cimenterie, raffinage et chimie).

En France, le 23 juin dernier, le gouvernement a présenté les premières orientations de sa stratégie CCUS qui considère en priorité les 50 sites industriels les plus émetteurs.

Si la communauté scientifique, les industriels et les pouvoirs publics sont mobilisés pour mettre en place une filière industrielle dédiée au CCUS, il reste encore des défis importants :

- Quel cadre réglementaire pour un déploiement à grande échelle ?
- Quelles technologies de captage pour réduire les coûts énergétiques ?
- Quelles solutions de décarbonation suivant les secteurs industriels ?
- Quelles solutions de stockage et quelle appropriation sociétale ?

Ouverture par Pierre-Franck Chevet, Président d'IFPEN
Animée par Mickaële Le Ravalec, Directrice Économie et Veille, IFPEN

Avec la participation de :

- > **Maxime Butler**, Responsable du déploiement CCUS, Holcim
- > **Rachid Chennit**, Vice-Président Solutions bas carbone et gaz, Axens.
- > **Raphaël Huyghe**, Responsable de programme Captage et stockage du CO₂, IFPEN.
- > **Henri-Pierre Orsoni**, Chargé de mission, Coordination feuille de route de la décarbonation du territoire industriel de Dunkerque, Euraénergie.
- > **Julien Viau**, Chef du Bureau des marchés du carbone et de la décarbonation de l'industrie, Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires.

Avant la présentation des principales conclusions de cette table ronde, nous rappelons brièvement les actions déjà engagées par IFPEN, organisateur de cette rencontre qui a mobilisé environ 500 personnes.

L'IFPEN a effectivement apporté des contributions significatives dans les principaux thèmes du CCUS.

• Captage

IFPEN a développé différents procédés de captage. Les travaux de recherche ont progressivement abouti à la construction de pilotes industriels.

Le procédé DMX™ est dédié au captage du CO₂ dans les émissions des installations industrielles : centrales thermiques au charbon, cimenteries, aciéries, etc. Il vise à améliorer les performances des procédés classiques aux amines, qui présentent une forte consommation d'énergie pour la régénération du solvant. Une démonstration à l'échelle du pilote industriel sur du gaz sidérurgique réel est en cours de réalisation dans le cadre du projet européen 3D à Dunkerque. Le gain énergétique attendu est de l'ordre de 20 à 30 %. Après 1 an de tests, les promesses ont été tenues : le procédé permet de récupérer le CO₂ pur à 99,9 %. La prochaine étape sera la commercialisation.

IFPEN développe aussi un procédé de captage du CO₂ utilisant la combustion en boucle chimique (CLC, pour Chemical Looping Combustion). Ces travaux sont menés en partenariat avec TotalEnergies depuis 2008. La performance à grande échelle fait l'objet du projet sino-européen H2020 Cheers. L'opération d'une unité de démonstration de CLC est en cours en Chine.

• Utilisation / Valorisation

Le CO₂ peut également servir de matière première pour générer d'autres produits comme de l'éthylène ou encore des carburants synthétiques. Ces carburants, en général liquides dans des conditions ambiantes, sont faciles à transporter, à stocker et à utiliser ; ils représentent une voie d'avenir très prometteuse pour le transport aérien et maritime. Pour exemple, IFPEN contribue au projet Take Kair en association avec EDF, Axens et Holcim qui vise à construire un pilote en Pays de la Loire permettant de générer du e-kérosène dès 2028 à partir du CO₂ capté dans une cimenterie en Mayenne. La production initiale devrait être de 50 kt de e-kérosène par an. Elle sera achetée par Air France.

• Stockage

IFPEN a été très impliqué dans les projets européens sur le stockage géologique de CO₂ dans les années 2010. Cette expérience lui a permis de développer un savoir faire dans

le domaine des outils de surveillance et de la simulation numérique. Par exemple, IFPEN a développé un outil avec SEMM Logging qui permet d'établir la composition des fluides prélevés à différents endroits dans un aquifère.

Principales conclusions des interventions de la table ronde animée par Mickaele Le Ravalec (Directrice économie et veille, IFPEN)

Le sujet CCS (CCUS) n'est pas nouveau, puisque comme présenté ci-avant et comme le mentionne **Pierre-Franck Chevet**, président directeur général d'IFPEN, dans l'introduction du séminaire, il est en attente depuis une vingtaine d'années et revient sur le devant de la scène en raison de la nécessaire décarbonation de notre industrie. Des projets de CCS ont en effet été développés dès la fin des années 90 avec Sleipner (Norvège) en 1996 ou encore Snohvit (Norvège) en septembre 2007 et In Salah (Algérie) en 2004. Il faut néanmoins remarquer que le CCUS n'est que l'un des leviers à mettre en oeuvre parmi lesquels, selon l'AIE, on peut citer par ordre d'importance :

- Accroître l'efficacité et la sobriété des procédés, sujet majeur.
- Utiliser des renouvelables.
- CCUS.
- Hydrogène.

Le CCUS qui à partir du captage, va nécessiter ensuite transport, stockage voire transformation en produits et carburants n'est donc pas la voie prioritaire mais un complément essentiel pour la décarbonation de l'industrie qu'il est important de réactiver !

En France, 55 % des émissions industrielles de CO₂ proviennent de 50 sites industriels identifiés et cela représente 10 % des émissions françaises. Il faut signaler alors, selon Mickaele Le Ravalec, qu'après mise en oeuvre des solutions présentées ci-dessus, il reste des émissions dites incompressibles, c'est-à-dire qui ne peuvent être évitées. Celles-ci peuvent être compensées par des puits de carbone naturels (par ex., forêts) ou des puits de carbone technologiques (par ex., CCUS), objet de la présente réunion avec les avis des intervenants publics et privés suivants :

Selon **Julien VIAU** (Chef du Bureau des marchés du carbone et de la décarbonation de l'industrie, Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires), la révision du marché du carbone, la quantification des enjeux de la décarbonation industrielle ont conduit à une révision de la stratégie CCUS par l'État publiée en 2023. Celle-ci doit donc être mise en oeuvre rapidement pour répondre à **l'objectif de décarbonation de l'industrie de 10 MTONNES en 2030 et de 20 MTONNES en 2050, et ceci prioritairement par les industries du ciment, de l'ammoniac, du raffinage, de la sidérurgie, ...**

Pour ces industries, si le captage est envisagé sur site, le stockage est proposé au niveau européen en l'absence de capacités de stockage installées en France. Certains sites sont néanmoins examinés dans la région de Lacq, dans le bassin parisien et offshore en prévision d'un stockage national à l'horizon 2030.

La stratégie de finalisation du transport qui en résulte (les règlements d'exportation en direction de la Norvège, des Pays-Bas, du Danemark, des pays méditerranéens, l'analyse

des différents éléments de régulation et de financement des transports) devrait être mise en place au cours de l'année 2024.

Un exemple d'application est alors décrit par Henri Pierre **ORSONI** (Chargé de mission, Coordination feuille de route de la décarbonation du territoire industriel de Dunkerque, Euraénergie), la zone industrielle bas carbone de Dunkerque-Hauts de France. Cette zone comporte 2 axes d'activités, la première de sites à décarboner et la deuxième de développement de chaînes de valeur décarbonées.

Concernant les émissions de CO₂, un abattement de CO₂ de 30 % est envisagé pour 2030 et une neutralité carbone pour 2050.

Pour atteindre ces objectifs à terme, les progrès techniques et le CCS devraient contribuer respectivement à hauteur de 75 % et de 25 %. La feuille de route comporte donc 3 grandes familles de leviers :

- 1) Sobriété et efficacité, ruptures technologiques, électrification et production d'hydrogène.
- 2) Circularité des matières, recyclage de l'acier et de l'aluminium.
- 3) Captage et stockage/utilisation du CO₂ (CCS/CCU).

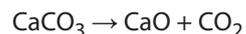
L'exécution comporte 15 projets de décarbonation ; un déjà autorisé, six autres à autoriser en 2024, les suivants en examen pour autorisation. L'ensemble conduira à une suppression de CO₂ de 8 MT en 2030 et de 6 MT supplémentaires en 2033 si tous les verrous de financement, techniques et administratifs sont levés en temps utile !

À ce jour et concernant les projets CCS, les actions suivantes sont en réalisation :

- un projet de captage industriel « Dartagnan » (site Arcelor) est en réalisation ;
- la création d'un Hub CO₂ avec un réseau d'infrastructures pour expédition ;
- un stockage temporaire avant transport ;
- la collecte et le captage de CO₂ sur le port de Dunkerque par GRT gaz.

Si tous les verrous de financement, techniques et administratifs ne sont pas levés en temps utile, l'échéance de ces actions glissera vers les années 2033-2035 !

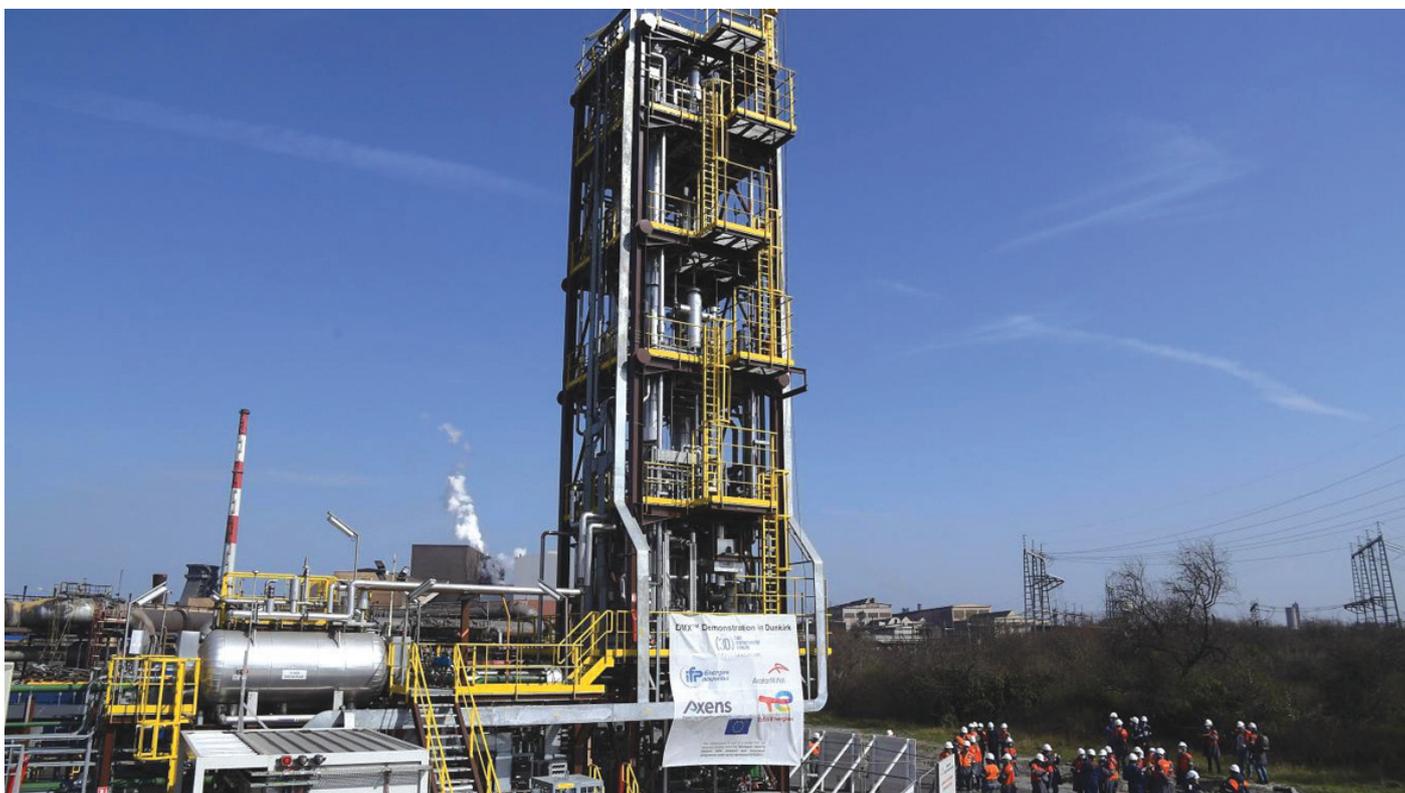
Le point de vue d'un industriel du ciment apporte un éclairage particulier : Maxime **BUTLER** (responsable du déploiement CCUS de la société HOLLCIM) présente la particularité de ce secteur industriel. La principale réaction de transformation du carbonate de calcium (calcaire) en oxyde de calcium, principal composant du ciment est accompagnée de la production de gaz carbonique.



2/3 du CO₂ vient donc de la matière première et 1/3 vient de l'énergie nécessaire (combustibles) pour réaliser la réaction.

Les principales actions spécifiques envisagées pour atteindre un procédé plus performant sont partiellement différentes :

- 1) Sobriété : moins de béton dans la construction et moins de ciment dans le béton.
- 2) Accroître l'efficacité énergétique du procédé/utiliser des déchets comme combustibles-biomasse.
- 3) Choix de matières premières décarbonées disponibles sur sites (15 %).
- 4) CCUS : captage, stockage et utilisation du gaz carbonique.



HOLCIM est engagé dans cette action CCUS, incontournable pour les cimentiers de façon à ce qu'un projet démarre en 2028 et qu'une installation d'abattement de CO₂ démarre en 2030. Pour cela, un engagement financier « maison » de 2 milliards d'euros est programmé et devra être accompagné de soutiens nationaux et Européens (dossiers en cours).

À cela et comme les cimentiers ne peuvent éviter la production de CO₂, Maxime Butler ajoute quelques attendus spécifiques concernant les exutoires à CO₂ ; stockage et transformation en produits et carburants. La profession souhaiterait en effet pour répondre au « net zero industry act » et à un abattement CO₂ de 50 MT/an :

- un exutoire prioritaire ;
- le développement rapide des infrastructures « Connecting Europe Facilities » : hub de liquéfaction, transport en pays nordiques, stockage offshore.

Raphael HUYGHE (responsable du programme captage et stockage du CO₂ à l'IFPEN), aborde ensuite « les besoins d'innovation » pour optimiser les procédés CCUS et abaisser les coûts.

Les émissions de gaz carbonique aujourd'hui de l'ordre de 450 MT/an, pourraient être respectivement à 1 GT et 6 GT en 2030 et 2050.

L'IFPEN étudie depuis au moins deux décennies des technologies innovantes de captage-compression, stockage, transport, utilisations de CO₂, la première étape de captage étant la plus coûteuse du procédé global (plus de 60 %). En partenariat avec AXENS, un procédé de captage avec des solvants innovants

(DMX) est maintenant proposé et un démonstrateur est en cours d'installation sur le site Arcelor-Mittal à Dunkerque (mise en service en 2024) comme mentionné plus haut.

Les travaux de recherche-innovation sont parallèlement poursuivis pour i) la formulation de solvants biosourcés et ii) l'extraction de CO₂ d'effluents à basse teneur voire de l'air (DAC : direct air capture). Pour ce dernier acte fortement recommandé, une technologie de rupture est nécessaire.

Si le captage est un enjeu majeur, il ne faut pas négliger pour autant le stockage, le deuxième enjeu majeur. Pour cela il faut continuer d'identifier et d'évaluer les sites de stockage (ou qu'ils soient, mais particulièrement en France) avec des outils expérimentaux de nouvelle génération.

La nécessaire approche collaborative sur des sujets comme le CCUS est confirmée et jugée essentielle par Rachid **CHENIT** (Vice-président Solutions bas carbone et gaz, AXENS). C'est à partir du savoir-faire acquis par IFPEN que la société AXENS a pu développer le procédé industriel DMX avec des solvants, à base d'amines, robuste et fiable. La poursuite des travaux est nécessaire pour des développements spécifiques en fonction d'une part de l'origine des émissions de CO₂ et d'autre part des étapes ultérieures de prétraitement, de conditionnement et des utilisations envisagées.

Joel BARRAULT* et **Mickaele LE RAVALEC**
*joel2.barrault@gmail.com

Ultrastructure et nature chimique des fossiles du plus ancien bois au monde

Résumé Les niveaux géologiques du Dévonien inférieur contenant des plantes fossiles sont relativement rares au monde. Un de ces niveaux se trouve dans le Massif armoricain (Ouest de la France). Il renferme *Armoricaephyton chateaupannense*, datant de 407 millions d'années, qui est la plus ancienne plante ligneuse au monde. Les méthodes traditionnelles de paléobotanique et la microtomographie à rayonnement X synchrotron en contraste de phase de propagation (PPC-SR μ CT) ont été utilisées pour étudier l'ultrastructure du bois et pour évaluer ses propriétés hydrauliques. La microspectroscopie d'absorption X par rayonnement synchrotron (STXM-XANES) a permis de caractériser la nature chimique de la matière organique résiduelle des fossiles préservés en 2D et en 3D. Ces études ont montré que la rigidité chez les premières plantes ligneuses aurait été acquise par la mise en place d'un bois de faible densité et que la matière organique résiduelle des fossiles du bois a une composition chimique plutôt caractéristique de composés pyrobitumineux.

Mots-clés Bois, lignine, Dévonien, microtomographie synchrotron aux rayons X à contraste de phase (PPC-SR μ CT), microscopie synchrotron à balayage à rayons X faibles (STXM), spectroscopie XANES.

Abstract Ultrastructure and chemical composition of the fossils of the world's oldest wood

Lower Devonian plant bearing deposits are relatively rare in the world. One of these deposits occurs in the Armorican Massif (West of France). It bears the 407 million-years-old plant, *Armoricaephyton chateaupannense*, which is the world's oldest woody plant. Palaeobotanical methods and propagation phase contrast X-ray synchrotron microtomography (PPC-SR μ CT) were used to document the ultrastructure of the wood and to evaluate its hydraulics properties. Data obtained using scanning transmission electron microscopy and synchrotron-based scanning transmission X-ray microscopy coupled with X-ray absorption near edge structure spectroscopy (STXM-XANES) provided information on the chemical composition of the remaining organic matter of the fossils preserved in 2D and 3D. These studies showed that axis rigidity in the earliest woody plants initially evolved through the development of low-density woods and that the remaining organic matter has a chemical composition rather typical of pyrobitumen compounds.

Keywords Wood, lignin, Devonian, propagation phase contrast synchrotron X-ray microtomography (PPC-SR μ CT), synchrotron-based scanning transmission X-ray microscopy (STXM), XANES spectroscopy.

La Terre s'est formée il y a environ 4,6 milliards d'années et la vie est apparue environ un milliard d'années plus tard. Les bactéries, dominent la Terre au cours de la plus grande partie du Précambrien (3,8 milliards à 538 millions d'années). Parmi elles, les cyanobactéries ont la particularité de réaliser un type de photosynthèse complexe, qui produit de l'oxygène. Il y a environ 2,4 milliards d'années ces cyanobactéries ont initié « la grande oxygénation de l'atmosphère ». *Eoentophysalis belcherensis* est le plus ancien fossile de cyanobactéries reconnu avec certitude. Il date de 1,89-1,84 milliards d'années [1]. Au cours du temps, la photosynthèse oxygénique s'est ensuite répandue dans certains clades eucaryotes, donnant naissance à divers types d'algues et plus tard aux plantes. Cette importante avancée évolutive a pu se réaliser grâce à une endosymbiose (internalisation d'un organisme dans un autre) primaire entre une cyanobactérie et une cellule eucaryote, suivie d'autres événements endosymbiotiques. Entre 800 et 500 millions d'importants changements se produisent dont le fractionnement d'un supercontinent (le supercontinent Rodinia il y a environ 750 millions d'années), au moins deux glaciations (il y a 750 et 600 millions d'années) et une diversification majeure des eucaryotes (vers 650 millions d'années), conduisant à l'explosion cambrienne où la vie animale a rempli les mers (entre 541 et 485 millions d'années) [2]. Un événement, tout aussi important, est la colonisation de la surface terrestre. La lignée des plantes terrestres (embryophytes) s'est individualisée au sein d'organismes photosynthétiques aquatiques.

Les études phylogénétiques privilégient une origine unique à partir d'algues vertes d'eau douce [3]. Les datations moléculaires proposent un intervalle 510-480 millions d'années pour l'émergence des plantes terrestres [4].

Les premières plantes terrestres

Des spores retrouvées dans des sédiments australiens, attribuées à des plantes terrestres, attesteraient de leur existence il y a environ 480 millions d'années, mais il pourrait s'agir de spores d'algues [5]. Des cryptospores (spores de plantes non vasculaires, de type mousses) et des restes fragmentaires de plantes trouvés dans des sédiments continentaux prouvent leur existence vers 470 Ma [6, 7]. À la fin de l'Ordovicien (450 Ma), la présence de nouveaux types de spores montre que les plantes vasculaires (les plantes pourvues d'éléments conducteurs, les trachéides) ont commencé à se développer. Les macro-restes sont présents dans le registre fossile à partir du milieu du Silurien. *Cooksonia barrandeii*, formée d'axes nus dichotomiques et dont la partie terminale est constituée par un sporange, représente la plus ancienne plante vasculaire connue [8]. Les plantes vont se diversifier durant le Dévonien (419-358 millions d'années), période qualifiée « d'âge d'or » pour leur évolution.

Pour coloniser le milieu terrestre, les premières plantes ont développé des structures leur permettant de survivre hors de l'eau. Elles ont mis en place une cuticule, sorte de revêtement

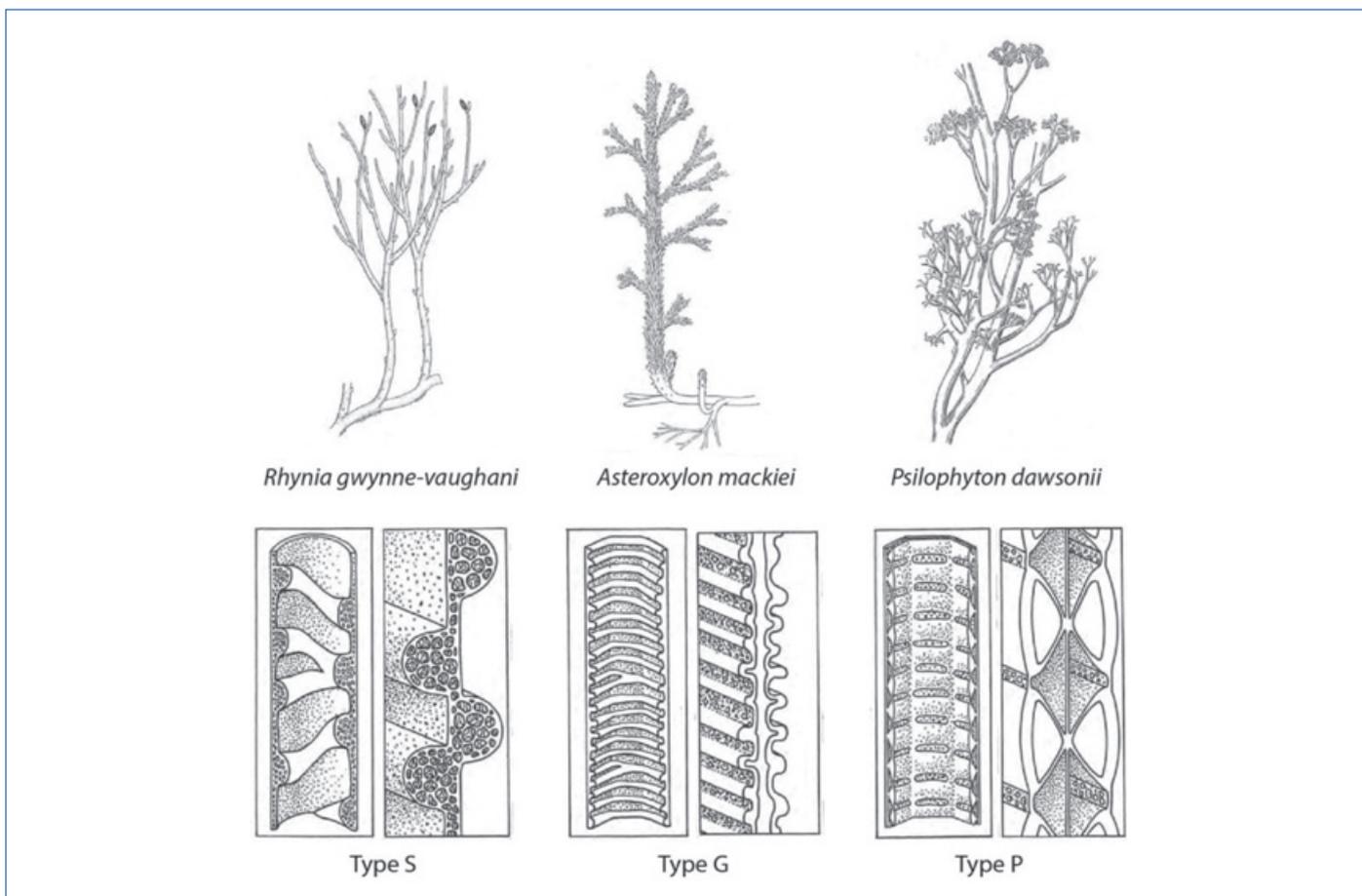


Figure 1 - Principaux types de trachéides chez les premières plantes terrestres. *Rhynia gwynne-vaughanii* [9], trachéides de type S. *Asteroxylon mackiei* [10], trachéides de type G. *Psilophyton dawsonii* [9], trachéides de type P (pour chaque type : à gauche, section longitudinale médiane, à droite, détails des parois). Images utilisées avec permission, d'après [11], Fig. 3 modifiée.

cireux étanche, des éléments de conduction, les trachéides, constituant le xylème, et des spores pour leur dispersion. Au début, elles ne possèdent ni feuilles, ni racines. Les trachéides sont caractérisées par la présence d'épaississements au niveau de la paroi secondaire des cellules. Trois types principaux ont été décrits chez les plantes du Dévonien [9] (figure 1) :

- Des trachéides de type G montrant des épaississements en hélice et un intérieur spongieux.
- Des trachéides de type S présentant des épaississements annelés ou en hélice, avec parfois des connexions croisées.
- Des trachéides de type P montrant des ponctuations aréolées, majoritairement scalariformes et une fine membrane perforée additionnelle.

Le plus ancien bois

Le Massif armoricain renferme des roches du Dévonien inférieur (419-393 Ma), contenant des plantes ; celles provenant de la carrière de Châteaupanne à Montjean-sur-Loire (Maine-et-Loire) ont été datées grâce à une étude palynologique. Un âge fiable a été donné grâce aux spores contenues dans la roche. La présence de *Dibolisporites wetteldorfensis* – le composant majeur – les caractéristiques de l'assemblage (forme et taille des spores) et l'absence de spores caractéristiques d'intervalles plus jeunes ont permis de donner à l'assemblage (et donc à la roche) un âge de 407 millions d'années. C'est aussi l'âge de la plante qu'elle renferme [12]. Cette plante a été récoltée sous forme de compressions/impressions charbonneuses (préservation en 2D) et sous forme de fragments pyritisés préservés en volume (préservation en 3D) (figures 2A, D).

Ces deux types de préservation ont permis de faire des études anatomiques et des études chimiques des fossiles de la plante qui a été nommée *Armoricaphyton chateaupannense* [13].

Étude anatomique

Armoricaphyton chateaupannense a d'abord été étudiée par les techniques classiques utilisées en paléobotanique. Les compressions ont permis de montrer les ramifications des axes (figure 2A) ; leur diamètre varie entre 1 mm et 2.5 mm et leur longueur maximale est de 15 cm. Ces axes présentent une striation longitudinale. Des sporanges, trouvés à proximité des axes ont une longueur d'environ 6 mm (figure 2B) ; ils sont enroulés et disposés par paires et ressemblent à ceux de *Psilophyton* spp.

Des morceaux de roches contenant des fragments d'axes pyritisés ont été inclus dans une résine polyester (GTS) à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes de durcisseur. Après durcissement, des sections de 1 à 1,5 mm d'épaisseur ont été réalisées en série à l'aide d'un microscie diamantée. Chaque section a ensuite été collée sur une lame de verre avec de la résine époxy et leur épaisseur a été réduite par polissage. Pour réduire l'opacité des structures pyritisées, les lames ont été plongées dans une succession d'acides et de bases. Les observations ont été réalisées en microscopie. En section transversale, la plante montre un cylindre central important avec une partie centrale de forme ronde à allongée, entourée de trachéides disposées au hasard, eux-mêmes entourées par des trachéides alignées radialement (figure 2C). La partie centrale peut ne pas être préservée et les trachéides alignées occupent la plus grande surface de l'axe (figure 2E).

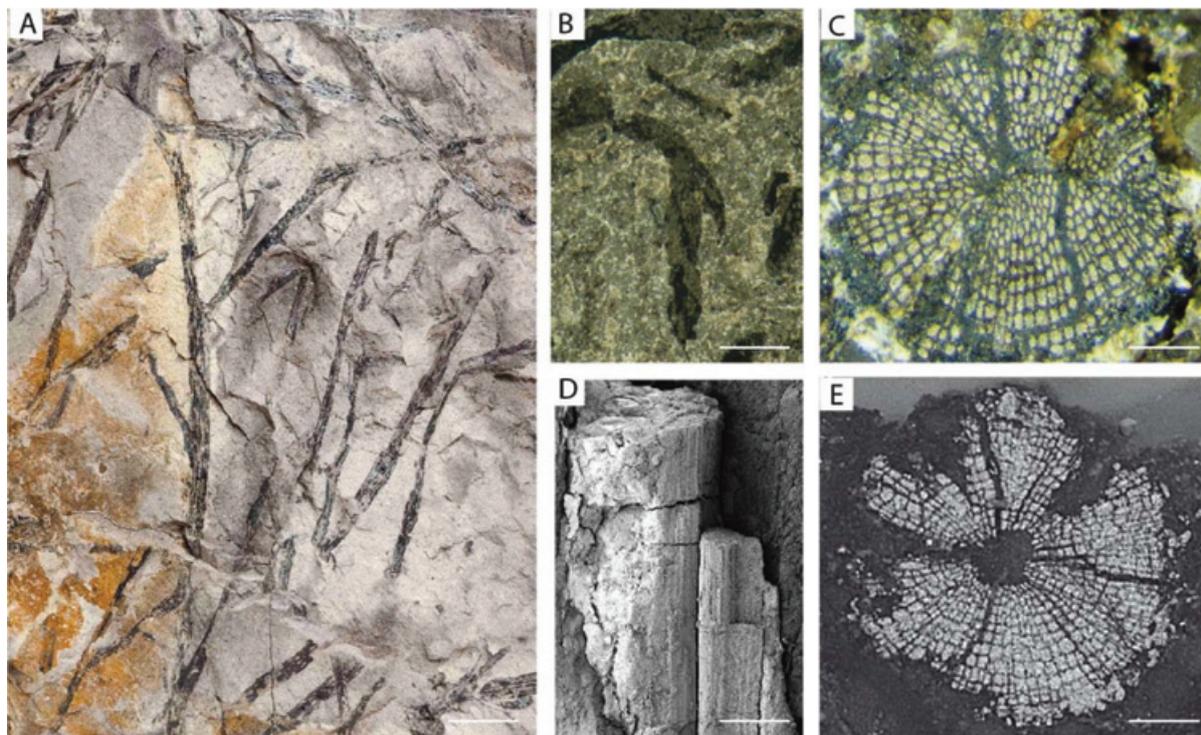


Figure 2 - *Armoricaphyton chateaupannense*. A : compressions/adpressions carbonacées. B : Sporangies enroulés et disposés par paires. C, E : Coupes transversales d'axes pyritisés observées sous loupe. D : Axe pyritisé préservé en volume observé en microscopie électronique à balayage. Barres d'échelle : A = 9 mm, B = 2,2 mm, C = 14 μm , D = 1mm, E = 300 μm . Images utilisées avec permission, B et D d'après [12] ; A et E d'après [18].

Pour aller plus loin dans l'étude anatomique, une méthode d'investigation novatrice pour la paléobotanique à l'époque (en 2008) a été utilisée, à savoir l'analyse d'un échantillon en microtomographie à rayonnement X synchrotron, en contraste de phase de propagation. Cette étude a été faite sur un fragment d'axe pyritisé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, sur la ligne de lumière ID19. L'utilisation d'un synchrotron et de l'imagerie de phase permettent de descendre à des résolutions spatiales très fines et à une sensibilité bien supérieure à ce que peuvent fournir les machines conventionnelles sur ce type de spécimens. L'échantillon a été scanné avec une taille de pixel de 0.55 μm en utilisant un faisceau monochromatique, à une énergie de 30 keV avec 20 mm de propagation entre l'échantillon et le détecteur. Ce type de tomographie est basé sur une série de 4000 radiographies en contraste de phase prises pendant la rotation de l'échantillon sur 360 degrés. Un algorithme de reconstruction est ensuite utilisé pour générer un volume 3D sous la forme d'une pile de coupes virtuelles séparées de 055 μm (voxel isotrope) (figure 3A). Le volume a ensuite été segmenté afin de générer les vues 3D et coupes histologiques 3D virtuelles (figures 3B-H).

En coupe transversale, en plusieurs endroits, les files de trachéides alignées se dédoublent en deux rangées (dédoublement) (figures 3B, C). En sections transversale et longitudinale radiale des espaces vides sont présents parmi ces files de trachéides alignées, ce n'est pas le cas au niveau des trachéides disposées au hasard. Ces espaces représentent les rayons ligneux (figures 3D, E). Le cylindre vasculaire est entouré d'une étroite zone où les cellules ne sont pas préservées et qui pourrait correspondre aux restes de l'assise cambiale. Les trachéides montrent quatre côtés et des parois épaisses

(figure 3H). Elles ont un diamètre qui varie de 10 à 50 μm . Les ponctuations sont essentiellement scalariformes et de fines couches, perforées de trous circulaires et fermant les ponctuations, sont présentes ; ce sont des trachéides de type P (voir ci-dessus) et (figures 3F-H).

Sur la base de la présence de dédoublements et de rayons parmi les trachéides alignées, le tissu vasculaire de la plante de Châteaupanne est interprété comme un type primitif de bois. Il s'agit du plus ancien bois connu à ce jour [13-15]. D'autres bois ont été trouvés au Canada [15, 16] ; ils datent de 400-395 millions d'années. L'utilisation de la technologie synchrotron a permis la visualisation de la structure anatomique des trachéides avec des détails des parois jamais atteints précédemment, révélant une structure similaire à celle des cellules lignifiées actuelles.

Étude des propriétés conductrices du bois. Pour évaluer les performances conductrices du bois, une étude a été réalisée sur une coupe histologique virtuelle obtenue à partir de la segmentation du volume acquis par microtomographie synchrotron [13]. Elle a permis de cartographier les dimensions cellulaires des trachéides. Les paramètres géométriques (zone, diamètre, périmètre) de chaque trachéide ont ainsi été mesurés pour évaluer la conductivité hydraulique individuelle ; au total 319 trachéides ont été isolées et mesurées. La modélisation des capacités hydrauliques d'*A. chateaupannense* a démontré une conductivité hydraulique individuelle de valeur élevée, pouvant être attribuée aux nombreuses trachéides de grand diamètre. Ces trachéides ont une conductivité plutôt typique de celle des vaisseaux de certaines angiospermes [17]. Qualitativement cependant la structure hydraulique d'*A. chateaupannense* ressemble davantage à celle

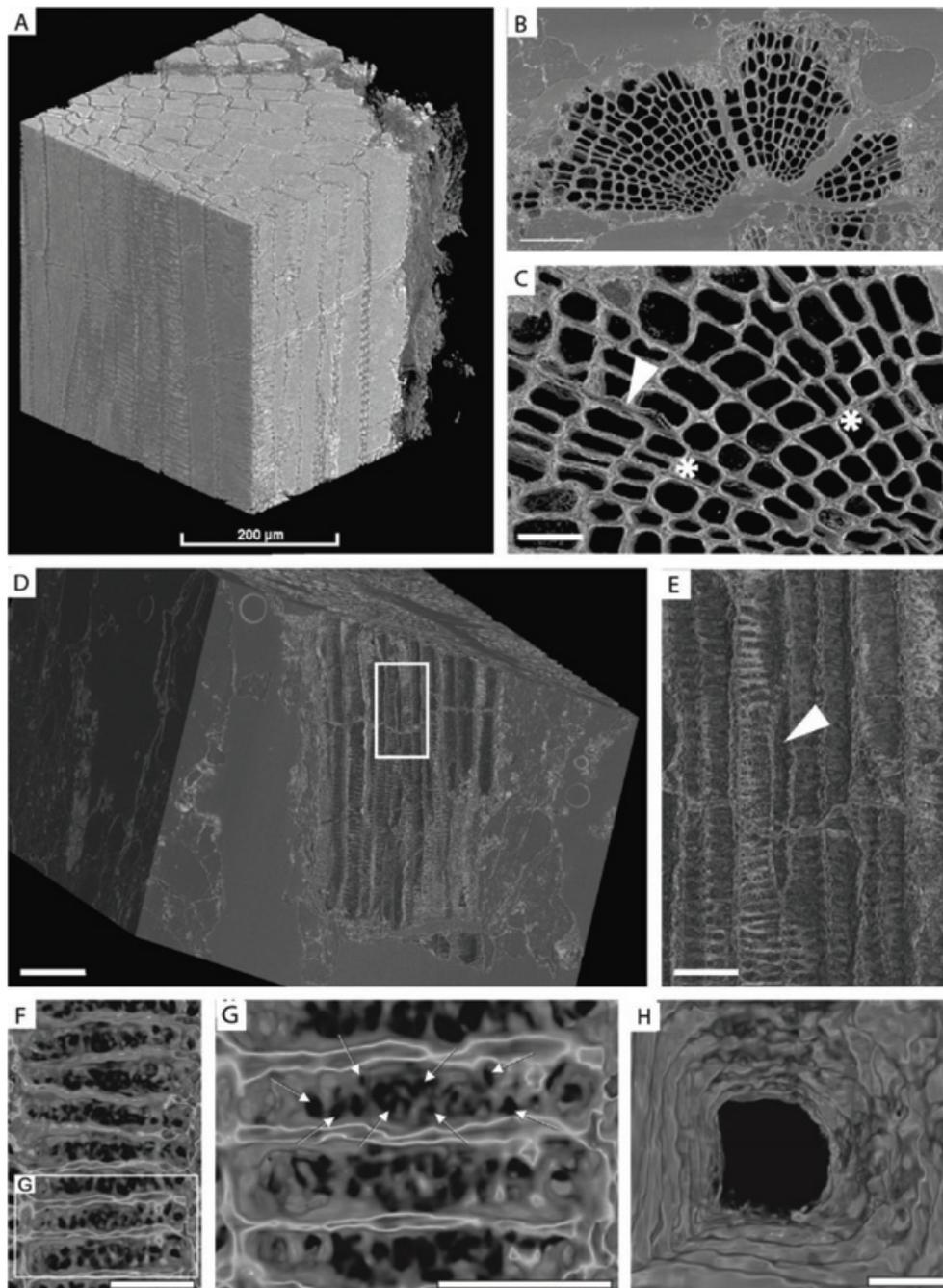


Figure 3 - Ultrastructure du bois d'*Armoricaphyton chateaupannense*. A : Modélisation 3D d'un axe pyritisé. B : Coupe histologique transversale 3D virtuelle. C : Détail de B : L'astérisque montre le dédoublement et la flèche le rayon. D : Segmentation du volume pour retirer la pyrite. Le xylème (astérisque) apparaît en coupe longitudinale radiale. E : Détail de D montrant un rayon (flèche). F-H : Trachéide de type P. Barres d'échelle : B = 0,3 mm ; D = 150 μm ; C, E, F, G = 50 μm ; H = 25 μm). Images A à E utilisées avec permission d'après [13] ; F à H, d'après [18].

du bois jeune de gymnospermes actuelles, excepté le fait que les trachéides du bois fossile (type P) ont des lumens plus larges et des parois plus fines que celles des trachéides des bois actuels [13].

Cette étude a montré que le bois fossile possède une haute performance conductrice mais une faible résistance à la tension hydraulique ; c'est un bois de faible densité.

Étude chimique

Une étude sur la nature chimique de ce bois fossile a été entreprise dans le but de rechercher la présence de lignine, qui est l'un des constituants principaux du bois actuel [18]. Des lames ultraminces (20 μm x 5 μm x 80 nm) ont été extraites des échantillons préservés en 2D et 3D à l'aide d'un FIB (Focused

Ion Beam : faisceau d'ions focalisés permettant un micro-usinage de l'échantillon) à l'Institut de Physique du Globe de Paris. Les observations en microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM) ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (Paris).

La composition des éléments chimiques a été obtenue par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). La matrice rocheuse qui entoure les spécimens fossiles comprend principalement, à l'échelle submicrométrique, des aluminosilicates riches en fer et en potassium, localement concentrés sous forme de veines (figure 4). Du quartz (SiO₂), du rutile ou de l'anatase (TiO₂) et des phosphates d'aluminium contenant des traces de cérium sont aussi présents (figure 4).

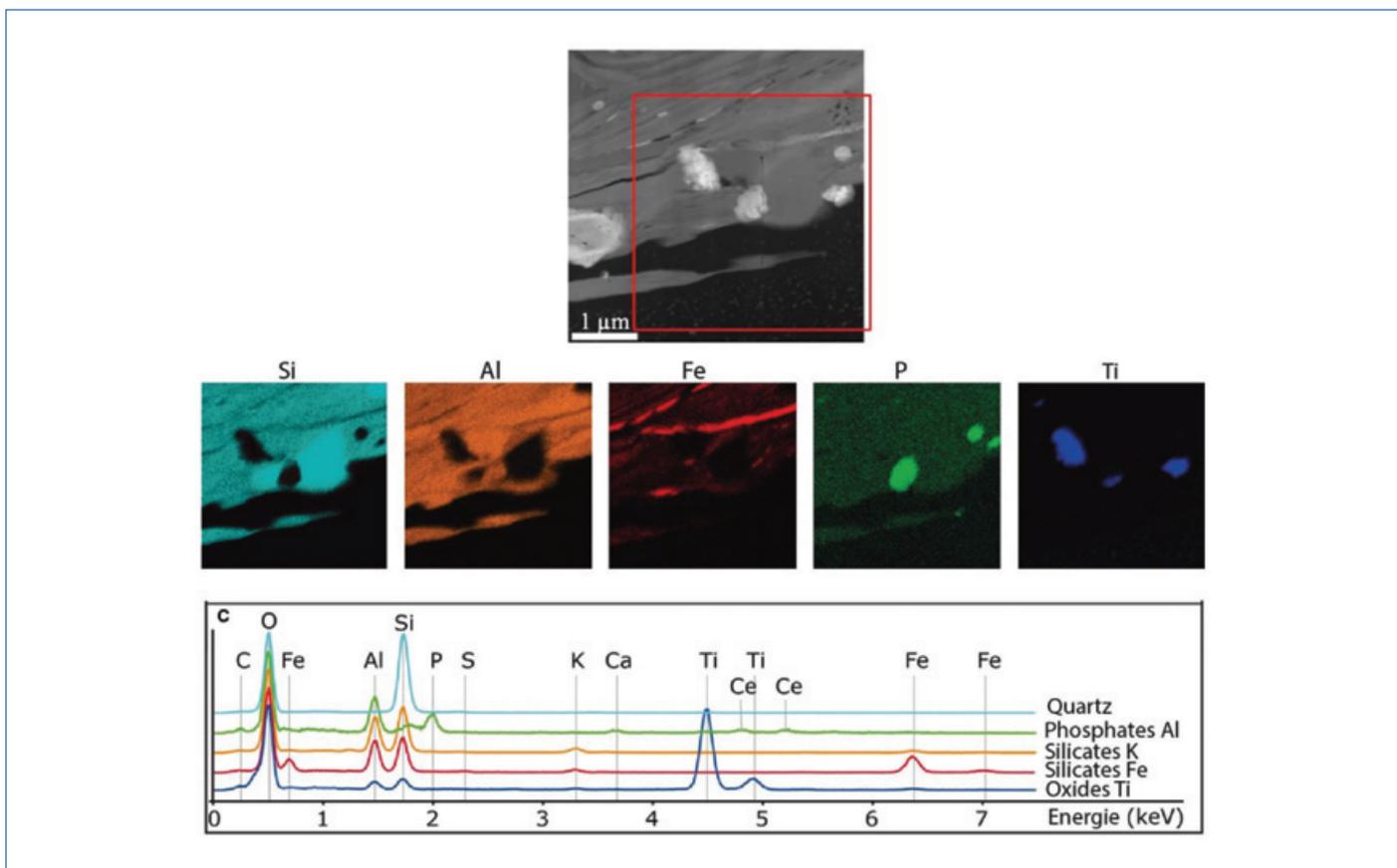


Figure 4 - Composition de la matrice minérale contenant les fossiles d'*Armoricaphyton chateaupannense*, qu'ils soient préservés en 2D ou 3D. Image STEM de la matrice minérale et cartes EDXS correspondantes montrant la distribution spatiale du silicium, de l'aluminium, du fer, du phosphore et du titane. Spectres EDX des oxydes de titane, silicates de fer, silicates de potassium, phosphates d'aluminium et quartz.

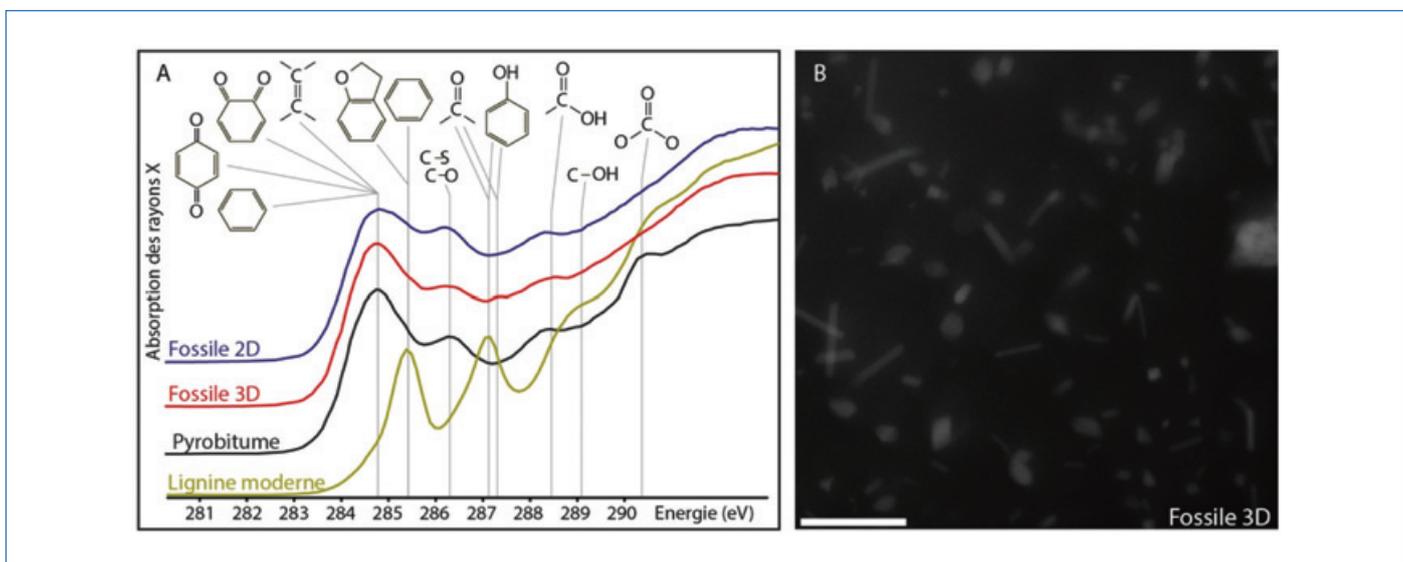


Figure 5 - A : Spectres C-XANES du carbone organique des spécimens fossiles d'*Armoricaphyton chateaupannense* préservés en 3D (rouge) et 2D (bleu), spectres C-XANES du pyrobitume et de la lignine montrés à titre de comparaison. B : Image STEM en haute résolution du carbone organique (noir) du spécimen préservé en 3D et nanominéraux de titane (gris) ; échelle = 200 nm. Image avec informations en français, d'après [18], figures 4A, B.

De la pyrite est présente en grande quantité dans le spécimen préservé en 3D. Les deux spécimens présentent un composant organique.

La microspectroscopie d'absorption X par rayonnement synchrotron (STXM-XANES) a été utilisée pour caractériser la nature chimique de la matière organique résiduelle des deux types de spécimens fossiles. Les données XANES ont été collectées sur la ligne de lumière 10ID-1 du synchrotron CLS

(Canadian Light Source) et sur la ligne HERMES du synchrotron SOLEIL. Des données hyperspectrales ont été collectées au seuil du carbone (270–350 eV) avec une résolution spatiale de 20 nm et une résolution spectrale de 100 meV. Le temps d'exposition a été fixé à moins d'une milliseconde par énergie et par pixel pour éviter tout dommage d'irradiation. Les résultats ont montré que la spéciation des molécules organiques était la même dans les deux types de spécimens (figure 5A).

Le spectre XANES du carbone organique montre un pic d'absorption relativement large à environ 285 eV, indiquant la présence de carbones aromatique ou oléfinique, un pic à 286.3 eV pouvant être attribué à des liaisons carbone-oxygène ou carbone-soufre, et un pic à c. 288.5 eV, correspondant probablement à la présence de groupements esters ou carboxyliques [19]. Un épaulement supplémentaire à 287.3 eV pouvant être attribué à la présence de phénols ou de cétones a été observé chez le spécimen préservé en 3D. Toutes ces caractéristiques sont typiques des pyrobitumes (résidus solides de craquage thermique de composés organiques solubles).

La présence de nanominéraux de titane a été observée au sein des composés organiques dans les deux types d'échantillons (figure 5B). Ceci a été rapporté chez d'autres plantes fossiles et interprété comme une caractéristique diagénétique. Dans le cas présent, la forme en aiguilles, des nanominéraux, leur distribution et l'absence de processus d'altération soutiennent l'hypothèse d'un développement authigénique (formé sur place, *in situ*) plutôt qu'une origine détritique. La biodégradation des tissus organiques enfouis dans le sédiment a probablement produit des acides organiques qui ont permis la solubilisation du titane et le transport sous la forme de complexes organiques. Ces complexes, piégés au sein des trachéïdes, ont ensuite produit les pyrobitumes et les nanominéraux de titane au cours de leur craquage thermique.

La composition chimique de la matière organique résiduelle des fossiles ne permet donc pas de prouver que le bois contenait de la lignine, mais l'absence initiale de lignine n'est pas non plus démontrée. Les phénols de la lignine se dégradent en alkylbenzènes, qui servent aussi à identifier les composants bitumineux [20]. L'étude d'autres bois de cette période serait intéressante à réaliser pour comparer leur nature chimique à celle du bois d'*Armoricaephyton chateaupannense*.

Les auteurs remercient Paul Tafforeau (Synchrotron, Grenoble), Alan RT Spencer (Imperial College, Londres), Paul Kenrick (Natural History Museum, Londres), Hervé Cochard et Eric Badel (INRAE Clermont-Ferrand, France), Laurent Remusat (Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris) pour leur collaboration à ces études. Ils remercient également le journal *Palaeontology* pour la permission de traduire en français une partie de l'article Strullu-Derrien et al., 2019.

[1] H.J. Hofmann, Precambrian Microflora, Belcher Islands, Canada: Significance and Systematics, *J. Paleontol.*, **1976**, 5, p. 1040-1073.

[2] D.H. Erwin, J.W. Valentine, The Cambrian Explosion: the construction of animal biodiversity, Roberts & Company Publishers, Greenwood Village, **2013**.

[3] A.M.C. Bowles, C.J. Williamson, T.A. Williams, T.M. Lenton, P.C.J. Donoghue, The origin and early evolution of plants, *Trends in Plant Science*, **2023**, 28(3), p. 312-329.

[4] J.L. Morris, M.N. Puttick, J.W. Clark, D. Edwards, P. Kenrick et al., The timescale of early land plant evolution, *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, **2018**, 115(10), p. E2274-E2283.

[5] P.K. Strother, C. Foster, A fossil record of land plant origins from charophyte algae, *Science*, **2021**, 373(6556), p. 792-796.

[6] C.H. Wellman, J. Gray, The Microfossil Record of Early Land Plants, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B*, **2000**, 355, p. 717-732.

[7] C.V. Rubinstein, P. Gerrienne, G.S. de la Puente, R.A. Astini, P. Steemans, Early Middle Ordovician evidence for land plants in Argentina (eastern Gondwana), *New Phytologist*, **2010**, 188, p. 365-369.

[8] M. Libertin, J. Kvaček, J. Bek et al., Sporophytes of polysporangiate land plants from the early Silurian period may have been photosynthetically autonomous, *Nature Plants*, **2018**, 4, p. 269-271.

[9] P. Kenrick, P.R. Crane, The origin and early diversification of land plants: a cladistic study. Smithsonian Institution Press, Washington & London, **1997**.

[10] R. Kidston, W.H. Lang, On old red sandstone plants showing structure, from the rhynie chert bed, aberdeenshire Part III *Asteroxylon Mackiei*, Kidston and Lang, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **1920**, 52, p. 643-680.

[11] C. Strullu-Derrien, P. Kenrick, E. Badel, H. Cochard, P. Tafforeau, An overview of the hydraulic systems in early land plants, *IAWA Journal*, **2013**, 34(4), p. 333-351.

[12] C. Strullu-Derrien, C. Ducassou, M. Ballèvre, M.P. Dabard, P. Gerrienne, H. Lardeux, A. Le Hérisse, C. Robin, P. Steemans, D.G. Strullu, The early land plants from the Armorican Massif: sedimentological and palynological considerations on age and environment, *Geological Magazine*, **2010**, 147(6), p. 830-843.

[13] C. Strullu-Derrien, P. Kenrick, P. Tafforeau, H. Cochard, J.L. Bonnemain, A. Le Hérisse, H. Lardeux, E. Badel, The earliest wood and its hydraulic properties documented in ca 407 million year-old fossils using synchrotron microtomography, *Botanical Journal of the Linnean Society*, **2014**, 175, p. 423-437.

[14] C. Strullu-Derrien, Recherches sur la colonisation du milieu terrestre par les plantes au cours du Dévonien inférieur et sur les interactions plantes/microorganismes durant les périodes Dévonien-Carbonifère, PhD Thesis, Université d'Angers, France, **2010**.

[15] P. Gerrienne, P. Gensel, C. Strullu-Derrien, H. Lardeux, P. Steemans, C. Prestiani, A simple type of wood in two Early Devonian plants, *Science*, **2011**, 333(6044), p. 837.

[16] L.A. Hoffman, M.F. Tomescu, An early origin of second-ary growth: *Franhueberia gerriennei* gen. et sp. nov. from the Lower Devonian of Gaspé (Quebec, Canada), *American Journal of Botany*, **2013**, 100, p. 754-763.

[17] J.S. Sperry, U.G. Hacke, J. Pittermann, Size and Function in Conifer Tracheids and Angiosperm Vessels, *American Journal of Botany*, **2006**, 93, p. 1490-1500.

[18] C. Strullu-Derrien, S. Bernard, A.R.T. Spencer, L. Remusat, P. Kenrick, D. Derrien, On the structure and chemistry of fossils of the earliest woody plant, *Palaeontology*, **2019**, 62(6), p. 1015-1026.

[19] C. Le Guillou, S. Bernard, F. De La Pena, Y. Le Brech, XANES-based quantification of carbon functional group concentrations, *Anal. Chem.*, **2018**, 90, p. 8379-8386.

[20] C.H. Vane, G.D. Abbott, Proxies for land plant biomass: closed system pyrolysis of some methoxyphenols, *Geochemistry*, **1999**, 30(12), p. 1535-1541.

Christine STRULLU-DERRIEN^{1,2*}, Delphine DERRIEN³, Sylvain BERNARD⁴.

¹Science Group, The Natural History Museum, London, United Kingdom.

²Institut Systématique Évolution Biodiversité, UMR 7205, Muséum national d'Histoire naturelle, CNRS, Sorbonne Université, 57 rue Cuvier, 75005 Paris.

³Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers, INRAE Nancy Grand Est, 54280 Champenoux.

⁴Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, UMR 7590, Muséum national d'Histoire naturelle, CNRS, Sorbonne Université, 61 rue Buffon, 75005 Paris.

*c.strullu-derrien@nhm.ac.uk



Les Journées d'Électrochimie 2024

Saint-Malo, France, Palais du Grand Large

Du 1^{er} au 5 juillet 2024

<https://je2024.sciencesconf.org>

La méthode « Nucléart » : la radiochimie au service de la conservation du patrimoine

Résumé Depuis plus de 50 ans, l'irradiation gamma permet à ARC-Nucléart de procéder à des traitements pour la conservation d'objets du patrimoine. Par simple exposition au rayonnement gamma, les traitements biocides stoppent les attaques d'insectes xylophages et le développement des microorganismes (moisissures, champignons, bactéries ...). L'utilisation d'une résine radio-durcissable par un procédé d'imprégnation vide-pression suivi d'une réticulation radio-induite, dit méthode « Nucléart », conduit à une consolidation par densification des objets en bois particulièrement dégradés. Différents exemples, dont des réalisations emblématiques qui ont marqué l'histoire d'ARC-Nucléart, illustrent ces techniques à travers cet article.

Mots-clés Irradiation gamma, traitement biocide, consolidation, résine, styrène-polyester, patrimoine culturel.

Abstract The "Nucléart" method: radiochemistry at the service of heritage conservation

For more than 50 years, gamma irradiation has allowed ARC-Nucléart to carry out treatments for the conservation of heritage objects. By simple exposure to gamma radiation, biocidal treatments stop attacks by wood-eating insects and the development of microorganisms (mold, fungi, bacteria, etc.). The use of a radio-curable resin by a vacuum-pressure impregnation process followed by radio-induced crosslinking, known as the "Nucléart" method, leads to consolidation by densification of particularly degraded wooden objects. Various examples, including emblematic achievements which have marked the history of ARC-Nucléart, illustrate these techniques through this article.

Keywords Gamma irradiation, biocidal treatment, consolidation, resin, styrene-polyester, cultural heritage.

Les traitements par rayonnements ionisants pour la conservation du patrimoine culturel

L'irradiation par rayonnements ionisants se révèle un outil puissant utilisé pour de nombreux procédés [1]. Parmi les sources de rayonnements utilisées, le rayonnement gamma est indéniablement le plus employé. Par exemple, l'irradiation gamma est une technique très employée par les services sanitaires pour son effet biocide. Par ailleurs, dans de nombreux domaines, la polymérisation et la réticulation radio-induites sont des procédés reconnus, qui suscitent de plus en plus d'intérêt, notamment pour obtenir ou améliorer les propriétés de certains plastiques ou gels, que ce soit en utilisant du rayonnement bêta, X ou gamma.

Dans les années 1970, à Grenoble, le rayonnement gamma a été utilisé pour traiter des objets patrimoniaux en vue de leur conservation. Parmi les nombreuses opérations réalisées dans ces années pionnières, on peut citer les traitements emblématiques de consolidation d'un parquet marqueté historique de l'Hôtel de Lesdiguières [2], de stabilisation d'objets archéologiques médiévaux en bois gorgés d'eau issus des fouilles du Lac de Paladru [3] et de désinfestation de la momie de Ramsès II [4, 5]. Ces succès ont encouragé le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) à consacrer un programme à la conservation des objets du patrimoine [6]. Cette activité se perpétue aujourd'hui au sein de l'Atelier de Recherche et Conservation Nucléart (ARC-Nucléart) à Grenoble, qui utilise toujours le rayonnement gamma comme procédé de conservation [7], tant pour le traitement biocide [8] que pour la consolidation avec de la résine radiopolymérisable [9].

Les collections et objets confiés à ARC-Nucléart proviennent de sites archéologiques, de musées, de collectivités locales, et même parfois de particuliers. Ils peuvent aussi nous être

confiés par des ateliers de restauration ou des restaurateurs indépendants qui nous sollicitent pour des traitements particuliers. Chaque élément étant unique par sa nature, ses dimensions, son histoire..., les procédures doivent être adaptées. Les traitements biocides sont les plus courants et ne nécessitent qu'une « simple » exposition au rayonnement à une dose déterminée selon le type de contaminant biologique à éliminer. Les traitements de consolidation par des résines radio-durcissables nécessitent quant à eux deux étapes bien distinctes : l'imprégnation, puis la réticulation radio-induite. Ce type de consolidation est utilisé moins fréquemment que d'autres procédés pratiqués dans notre atelier, à la fois pour des raisons techniques et déontologiques. Il n'en reste pas moins une technique très appropriée dans des cas spécifiques où il est difficile, voire impossible, de trouver des alternatives.

L'article vise à présenter ce procédé de consolidation appliqué au patrimoine, baptisé « Nucléart », dont ARC-Nucléart est à l'origine et reste, aujourd'hui encore, le spécialiste mondial.

Consolidation de matériaux poreux dégradés pour la conservation du patrimoine

Pour consolider des matériaux poreux, le conservateur-restaurateur utilise classiquement une solution constituée d'un polymère solide dissous dans un solvant qui diffuse et imprègne le volume à consolider. La solidification est obtenue par l'évaporation du solvant, laissant une couche de consolidant plus ou moins mince dans la porosité. L'alternative est d'éviter l'évaporation du solvant, de manière à augmenter la quantité de consolidant mise en jeu dans le matériau poreux : après la phase d'imprégnation, une réaction va transformer la totalité de résine liquide présente en un polymère solide, provoquant une solidification sans évaporation. Cette technique est

appelée consolidation par densification : le produit consolidant occupe tout le volume de la porosité, maximisant la quantité finale de consolidant et, par conséquent, l'efficacité de la consolidation.

L'utilisation de résines radio-durcissables permet un contrôle et une bonne maîtrise des deux étapes : l'imprégnation est réalisée avec une formulation de résine suffisamment fluide pour pénétrer toute la porosité du matériau, sans aucun agent de polymérisation. L'opérateur peut ainsi prendre le temps d'effectuer un nettoyage efficace et minutieux, afin d'éviter tout excès de résine en surface. L'exposition au rayonnement gamma permet enfin d'initier et de contrôler la cinétique de la solidification, qui est fonction de l'intensité du rayonnement.

ARC-Nucléart utilise la résine styrène-polyester insaturé, polymérisable par réticulation radio-induite, en raison de sa stabilité et de son faible coefficient de retrait. Il est à noter que par rapport à d'autres résines, comme celles à base de monomères méthacryliques, la réticulation du styrène-polyester n'est pas inhibée par la présence d'oxygène, ce qui évite les difficultés de polymérisation en surface. Le choix de cette résine tient aussi à sa fluidité, qui présente un compromis intéressant entre une bonne imprégnation et une retenue par

capillarité dans la porosité, le tout avec une volatilité contenue, qui permet d'éviter trop d'évaporation à la surface des matériaux imprégnés lors de la phase la plus exothermique de la réticulation.

L'imprégnation des objets en bois est réalisée selon la technique vide/pression : la résine est introduite et mise sous pression (de l'ordre de 4 à 5 bars) une fois l'objet poreux dégazé sous vide, afin d'obtenir une imprégnation totale (figure 1). Elle est ensuite retenue par la capillarité de la microporosité du bois. Le plus grand récipient sous pression d'ARC-Nucléart peut contenir jusqu'à 3000 litres de résine.

Après avoir soigneusement éliminé l'excès de résine de la surface, l'objet imprégné est irradié, entraînant une polymérisation de la résine par réticulation : les ionisations provoquent l'ouverture des doubles liaisons carbone-carbone insaturées du polyester et du styrène. Les radicaux libres ainsi formés se lient pour constituer un réseau tridimensionnel (voir figure 2). On obtient un composé plastique solide, de type thermodurcissable, qui comble complètement la microporosité.

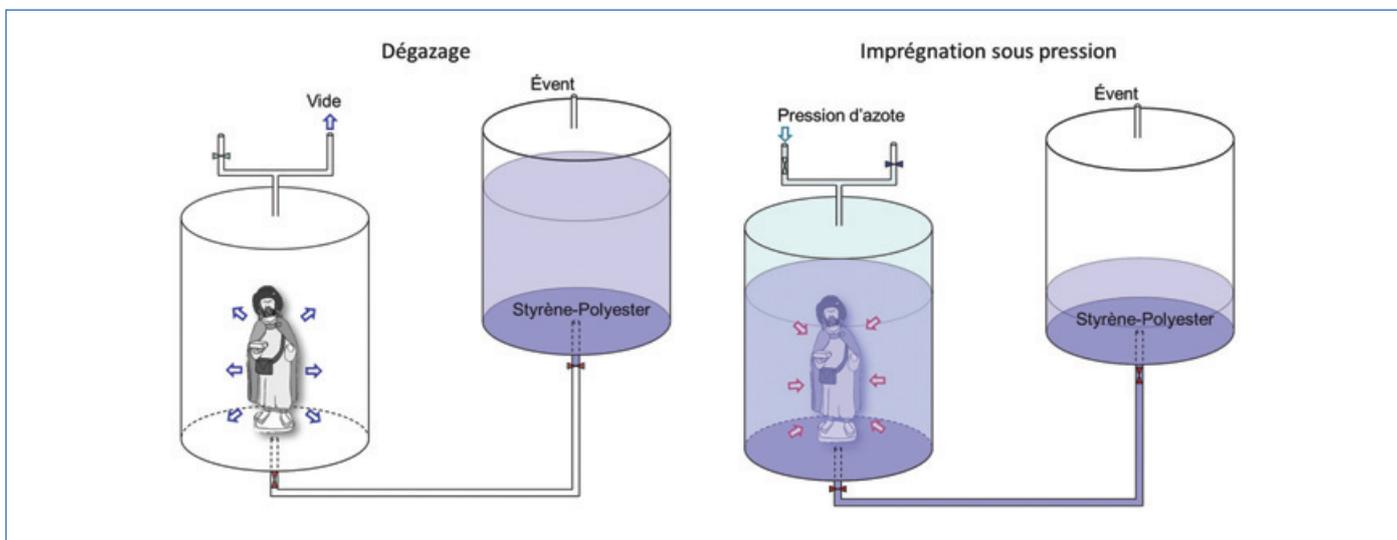


Figure 1 - Principe de l'imprégnation de résine par procédé vide/pression.

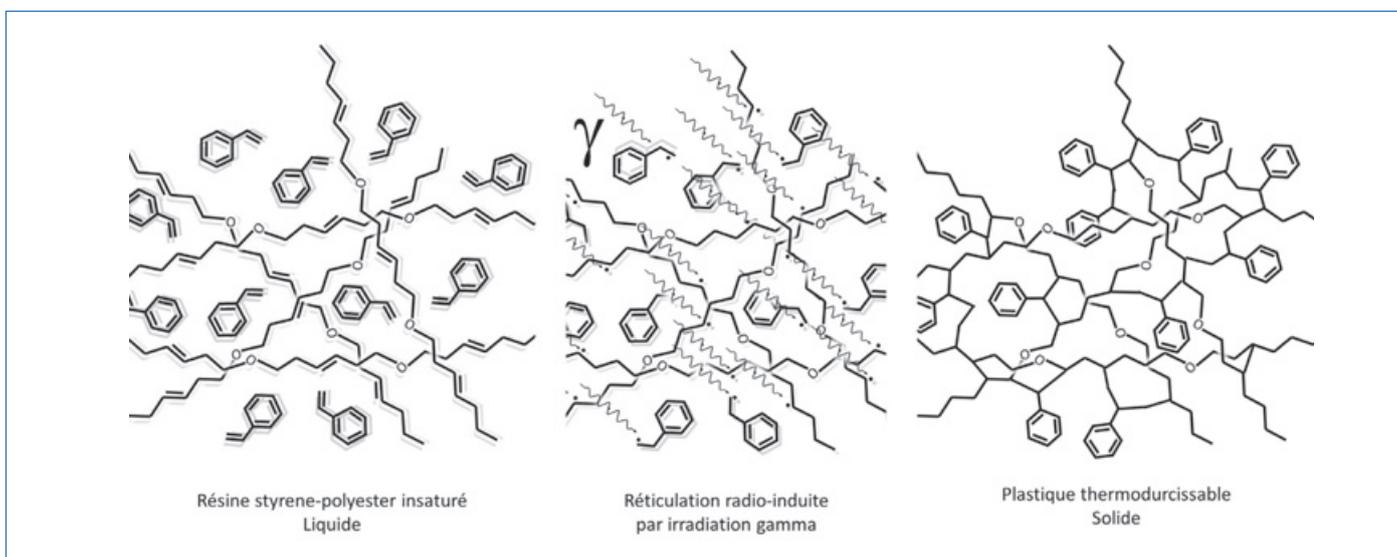


Figure 2 - Réticulation gamma de la résine styrène-polyester insaturé.

Le débit de dose doit être adapté dans les premières étapes de polymérisation, lorsque la réactivité est maximale et que la résine se transforme d'abord en gel, pour limiter les effets exothermiques. Une dose totale de 20 kGy à 30 kGy est nécessaire pour obtenir une réticulation complète.

Une technique efficace mais invasive et irréversible

Le pouvoir consolidant de la méthode « Nucléart » est évidemment largement supérieur à celui de toute autre méthode conventionnelle. La méthode peut être qualifiée d'invasive et semble aller à l'encontre des recommandations de la déontologie de la conservation du patrimoine : elle a en effet des conséquences importantes sur les propriétés physico-chimiques des objets traités. La densité et la résistance mécanique sont renforcées par l'ajout d'une quantité importante de consolidant polymérique, objectif du traitement. Néanmoins celui-ci augmente très significativement le poids, qui peut doubler, et change aussi la nature du matériau constituant l'objet. L'aspect peut également être plus ou moins modifié après imprégnation : les couleurs des surfaces sur lesquelles la résine « mouille » se trouvent légèrement rehaussées, même si l'effet de mouillage n'est pas spécifique de cette méthode et peut s'observer aussi pour des consolidations conventionnelles.

Plus fondamentalement, cette technique est irréversible, ce qui va également à l'encontre des principes déontologiques de la conservation du patrimoine. Alors que les techniques conventionnelles utilisant par exemple des acrylates dissous dans un solvant sont théoriquement réversibles – puisqu'il serait en principe possible de replonger l'objet dans des bains successifs de solvant pour éliminer petit à petit le polymère – il n'existe pas de solvant pour dissoudre le styrène-polyester réticulé. C'est la raison pour laquelle cette pratique est délibérément limitée aux cas où l'enjeu de conservation la justifie pleinement et pour lesquels il ne pourrait être garanti par l'utilisation d'une autre méthode. On peut y recourir comme « traitement de la dernière chance » pour des objets très dégradés, ou lorsqu'une résistance mécanique est requise pour conserver un usage.

L'adaptation de la méthode aux problèmes des bois archéologiques gorgés d'eau

Grâce à la stabilité du composé styrène-polyester, cette méthode est aussi appropriée pour certains traitements de bois gorgés d'eau, notamment en présence de parties métalliques indissociables de l'objet, qui seraient sensibles à la corrosion si seule la méthode conventionnelle par imprégnation de Polyéthylène Glycol (PEG) suivie d'une lyophilisation était utilisée [10]. Néanmoins, les techniques d'imprégnation par vide/pression ne peuvent s'appliquer directement sur des bois gorgés d'eau en raison de leur effondrement cellulaire lors du retrait de l'eau liquide sous vide, mais aussi de la non-miscibilité de l'eau et de la résine employée. Historiquement, pour passer de l'état « gorgé d'eau » à l'état « gorgé de résine », une technique de double échange osmotique avec solvant intermédiaire était utilisée. Néanmoins, pour des questions de sécurité et de facilité de mise en œuvre, ce procédé a été remplacé par une imprégnation à faible concentration de PEG et un séchage par lyophilisation, suivis par l'imprégnation de résine styrène-polyester par vide/pression et l'irradiation. En effet, avec cette méthode dite « Nucléart

mixte », la faible quantité de PEG nécessaire à la réalisation d'une lyophilisation sans contrainte mécanique excessive, laisse une porosité largement suffisante pour une imprégnation vide/pression efficace de styrène-polyester.

Le parquet marqueté de l'Hôtel du Connétable de Lesdiguières

Pour illustrer cette méthode, on citera pour commencer le traitement historique réalisé en 1970 du parquet marqueté de l'Hôtel du Connétable de Lesdiguières, accueillant depuis la fin du XIX^e siècle l'hôtel de ville de Grenoble. Ce parquet, copie à l'identique de 1862 du parquet original commandé en 1787 à l'ébéniste Jean-François Hache, ornait l'antichambre et le grand salon de l'Hôtel. Soumis à l'attaque des insectes et à l'usure « accélérée par les talons aiguilles »⁽¹⁾ lors de son utilisation comme salle des mariages, il fut prévu de refaire une nouvelle fois à l'identique ces 155 m² de parquet pour une nouvelle utilisation des locaux en tant que Musée Stendhal, après le déménagement de la mairie vers le bâtiment moderne qu'elle occupe actuellement.

C'est en apprenant l'existence de ce projet qu'un jeune ingénieur du service des applications des rayonnements du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (renommé ultérieurement CEA Grenoble) proposa une alternative à cette réfection à l'identique par la conservation de l'existant, en utilisant une technique originale et innovante : la consolidation par des résines radio-durcissables. Il s'agissait de démonter les quelques 700 panneaux marquetés de ce parquet, carrés de 45 cm par 45 cm, de les imprégner sous vide/pression d'un monomère de méthacrylate de méthyle, avant de les polymériser sous irradiation pour obtenir du poly-méthacrylate de méthyle (PPMA), consolidant ainsi l'ensemble du parquet.

Le traitement fût réalisé en un mois, entre mars et avril 1970. La remise en place du parquet nécessita la mise sous presse, en température, d'une centaine de carrés présentant des déformations importantes, en lien avec le retrait notable de cette résine lors de son homo-polymérisation. Encore à ce jour, on continue de marcher sur ce parquet dont l'intégrité mécanique n'est plus mise en cause (*figure 3*).

La statuaire polychromée, un patrimoine nécessitant parfois des interventions fortes

Fort du retour d'expérience de cette première application d'envergure, les chimistes du laboratoire proposèrent de changer de résine, abandonnant les monomères méthacryliques, pour une résine de type styrène-polyester insaturé. Ce changement découle d'un compromis car :

- bien que les monomères méthacryliques polymérisent de manière théoriquement réversible, le PPMA étant soluble dans l'acétone, le styrène-polyester polymérise quant à lui par réticulation, réaction irréversible ;
- le PPMA est thermoplastique alors que le styrène-polyester réticulé est thermodurcissable ;
- en revanche, lors de la polymérisation, le retrait est bien moindre avec le styrène-polyester qu'avec le PPMA.

Depuis, la résine styrène-polyester a été appliquée entre autres au traitement de très nombreuses statues en bois dont l'état le justifiait. En particulier, il est courant, dans un environnement inadapté, que les statues recouvertes de plusieurs couches opaques de polychromie soient particulièrement attaquées par les larves d'insectes xylophages, creusant leurs



Figure 3 - Parquet « Hache » de l'Hôtel de Lesdiguières après traitement.



Figure 4 - Statue équestre de saint Maurice avant et après consolidation et restauration.

galeries en consommant du bois tout en fuyant la lumière. Après la phase larvaire, l'insecte adulte cherche au contraire la lumière et l'on voit apparaître en surface des trous d'envol, traces extérieures de sa sortie. Cependant, si les couches de polychromie sont suffisamment opaques, l'insecte adulte sortira plus facilement par les zones les moins recouvertes de polychromie, par exemple le dos de la sculpture ou des parties déjà altérées. Lorsque ces statues sont de plus placées en

hauteur, et que leur surveillance est difficile, l'ampleur des infestations n'apparaît qu'une fois les dégâts devenus graves ou dramatiques. La méthode Nucléart apparaît alors parfois comme la seule méthode susceptible de sauver l'œuvre. Une illustration de ce cas de figure est donnée avec une statue équestre en bois polychromé datant du début du XVIII^e siècle, conservée dans l'église de la commune de Vicq, dans l'Allier (figure 4). Cette sculpture représentant saint Maurice, auquel

l'église est consacrée, était extrêmement fragilisée par une infestation généralisée d'insectes xylophages qui avait entraîné la rupture des jambes du cheval sous le poids de la partie supérieure. La queue du cheval était également désolidarisée et le bras droit de saint Maurice était détaché. La commune, lauréate de l'édition 2015 du concours « Sauvez le patrimoine de votre commune », que le CEA et ARC-Nucléart organisent en partenariat avec l'Association des maires de France et des présidents d'intercommunalité (AMF), a ainsi pu bénéficier des compétences et des techniques qu'ARC-Nucléart a développées pour la conservation et la restauration du patrimoine.

Dans un premier temps, afin de stopper l'attaque active du bois par les insectes xylophages, la statue a été désinsectisée par exposition au rayonnement gamma. Le constat d'état réalisé par les restaurateurs d'ARC-Nucléart les a amenés à proposer la méthode Nucléart comme solution la plus appropriée à la conservation de l'œuvre.

Après avoir réalisé les opérations préalables de nettoyage, de fixation des soulèvements de polychromies, ou encore de reprise de certains assemblages encore en place, l'ensemble des éléments, corps de la statue, socle, palme, queue et éléments de jambes du cheval ont été imprégnés et irradiés selon la méthode Nucléart. Après le traitement, le poids de l'ensemble a doublé passant de 20 kg à 40 kg, démontrant ainsi une très bonne imprégnation et par conséquent une consolidation particulièrement efficace.

À la suite de cette opération, les restaurateurs d'ARC-Nucléart ont pu procéder à la restauration de l'œuvre : réassemblage des différents éléments, comblement structurels et comblement des lacunes de polychromies, mise en teinte et autres retouches colorées, soclage, etc. Ainsi restaurée, la sculpture était prête à retourner dans sa commune d'origine.

Un chaland gallo-romain sauvé des eaux et de la pyrite

Pour les bois archéologiques, la méthode Nucléart a été utilisée pour de très nombreuses collections. En effet, tout en évitant l'effondrement au séchage des bois archéologiques gorgés d'eau, elle permet d'obtenir, à la différence des techniques classiques de consolidation, une bonne consolidation et une bonne stabilité chimique face aux problèmes que posent le traitement des objets composites bois et métal.

Un exemple emblématique d'objet traité par cette méthode est la barge gallo-romaine Arles Rhône 3, retrouvée par les archéologues après 2000 ans passés dans l'eau du Rhône, à hauteur de la ville de Arles. Pour son extraction, le bateau a été découpé en dix sections. Une fois sur les berges du Rhône, chaque section a été démantelée à l'exception de la proue dont l'assemblage, cerclé de fers plats renforçant ses flancs et son extrémité étroite, rendait essentielle la conservation de ces éléments métalliques. La présence conjuguée de soufre et de ces éléments métalliques apportait toutes les conditions préalables à une acidification par l'acide sulfurique et à la formation de pyrite. Surnommée le « cancer » des bois archéologiques, la pyrite est une problématique récurrente dans le traitement des bois archéologiques gorgés d'eau traités avec des produits hydrophiles qui favorisent la captation de l'humidité de l'air. Pour la proue d'Arles Rhône 3, seule la méthode Nucléart mixte était en mesure d'apporter une

réponse réduisant très significativement les risques d'une telle acidification.

Autre élément significatif à prendre en compte, pour sa présentation muséographique, le mât de halage devait être érigé en position verticale, sans support apparent et devait donc être tenonné. La méthode Nucléart mixte était alors la seule alternative envisageable.

En prévision du traitement Nucléart mixte, la proue et les éléments du mât ont donc été imprégnés dans une solution aqueuse de PEG à 20 % puis séchés par lyophilisation. Le traitement s'est poursuivi par une imprégnation sous vide/pression de résine styrène-polyester, puis une irradiation gamma pour provoquer la réticulation de la résine.

Tous les autres éléments du bateau, débarrassés de leurs clous, ont quant à eux bénéficié d'un second bain à 35 % de PEG et d'une lyophilisation.

La restauration de l'ensemble des éléments, parallèlement à la réalisation « à façon » du support muséographique a été effectuée à ARC-Nucléart. Un remontage « à blanc » a été exécuté une première fois à Grenoble avant le remontage final dans le nouveau bâtiment du musée départemental Arles Antique [11]. La proue, stabilisée par les résines hydrophobes styrène-polyester, est aujourd'hui ainsi protégée de l'acidification et de la formation de pyrite, et le mât, dont les éléments ont pu être tenonnés grâce à la tenue mécanique que lui confère ce traitement, a pu comme prévu être érigé en position verticale (figure 5).

La méthode Nucléart, le paradoxe d'une technique hors norme mais justifiée

Malgré une dérogation consciente à l'un des principes fondateurs de la déontologie de la conservation, la méthode Nucléart offre, depuis plus de 50 ans, des résultats difficilement atteignables avec les autres techniques de consolidation conventionnelles. ARC-Nucléart a ainsi uniquement recours à cette méthode lorsque son application est pleinement justifiée et lorsqu'il est admis que les procédés conventionnels de consolidation ne se révéleraient pas assez efficaces pour préserver l'intégrité de l'objet dégradé.

Cette méthode a pour force de permettre la conservation des œuvres considérées en péril.

En raison de la complexité des cas à traiter, une part d'inconnue subsiste quant au niveau de résultat pouvant être obtenu. La technique nécessite un savoir-faire particulier pour la manipulation des œuvres fragilisées et pour leur imprégnation. Par ailleurs, le nettoyage des excès de résine en surface peut s'avérer extrêmement délicat dans le cas de certaines œuvres très dégradées, ou dont les polychromies peuvent être ramollies par le styrène qui se comporte parfois comme un solvant, suivant les liants utilisés. Le léger retrait de la résine peut également engendrer des soulèvements ou des pertes de volume sur les zones les plus fragiles.

Pour des matériaux archéologiques, il est arrivé que des polymérisations soient contrariées sans que l'on en comprenne véritablement les raisons.

Toutefois, l'enjeu de conservation prime toujours et oriente le choix vers cette méthode lorsqu'elle est la seule à pouvoir être appliquée, malgré son caractère irréversible... Il est difficile de juger de ses résultats ou d'effectuer une comparaison critique *a posteriori*, puisque l'on y recourt uniquement lorsque toutes les autres méthodes se sont révélées inadaptes.



Figure 5 - Le chaland romain Arles Rhône 3 de 31 mètres de long. Photo © R. Benali/Studio Atlantis/MDAA/CG13.

Grâce à cette technique, nombre de sculptures ont été ainsi sauvées d'une destruction totale. Des milliers d'objets archéologiques ont été conservés, étudiés et sont aujourd'hui présentés aux yeux du public dans des musées. Beaucoup d'autres ont été protégés des risques d'acidification causés par la présence de pyrite. La méthode n'a toutefois pas vocation à remplacer les techniques conventionnelles et représente un complément essentiel aux procédés actuellement proposés pour la conservation du patrimoine. Des recherches sont menées pour trouver de nouvelles formulations de résines afin d'améliorer les aspects déontologiques et sécuritaires du procédé, notamment en recherchant une résine sans styrène et réversible.

(1) L. de Nadaillac, 8 janvier 1970. Note justificative, manuscrite. Archives ARC-Nucléart.

[1] M. Ferry *et al.*, Ionizing Radiation Effects in Polymers, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, S. Hashmi ed., **2016**, Elsevier, p. 1-28.

[2] B. Detanger, R. Ramière, C. de Tassigny, R. Eymery, L. de Nadaillac, 1976a, Application des techniques de polymérisation au traitement des objets en bois, *Proceeding of Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte Roma - Venezia 1973*, Accademia Nazionale dei Lincei (Ed.), Roma, 661-668.

[3] B. Detanger, R. Ramière, C. de Tassigny, R. Eymery, L. de Nadaillac, 1976b, Application des techniques de polymérisation au traitement des bois gorgés d'eau, *Proceeding of Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte - Venezia 1973*, Accademia Nazionale dei Lincei.

[4] C. De Tassigny, M. Brouqui, 1978, Adaptation à la désinfection de la momie de Ramses II du procédé de radio-stérilisation gamma, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 5^e réunion triennale, 78/17/5, Zagreb*, p. 1-16.

[5] L. Balout (dir.), Roubet (dir.), *La momie de Ramses II, Contribution scientifique à l'égyptologie*, Musée National d'Histoire Naturelle – Musée de l'Homme, Paris 1976-1977, **1985**, Éditions Recherche sur les Civilisations.

[6] R. Ramière, Protection de l'environnement culturel par les techniques nucléaires. *Conference proceedings of Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*, Grenoble 1981, IAEA (Ed), **1982**, Vienna, p. 255-270.

[7] L. Cortella, C. Albino, Q.-K. Tran, K. Froment, 50 years of French experience in using gamma rays as a tool for cultural heritage remedial conservation. *Radiation Physics and Chemistry*, **2020**, 171, 108726.

[8] R. Ramière, La désinfection de biens culturels par irradiation gamma, *Les contaminants biologiques des biens culturels*, M.F. Roquebert Ed., Elsevier, MNHN, **2002**, p. 291-302.

[9] Q.K. Tran, J.L. Boutaine, Trends in Consolidation of Porous Material, *Uses of ionizing radiation for tangible cultural heritage conservation*, IAEA (Ed), **2017**, p. 39-42

[10] G. Chaumat, C. Albino, K. Tran, A new protocol suitable for the treatment of composite archaeological artefacts: PEG treatment + freeze-drying + radiation-curing resin consolidation, *Proceedings of the international conference: Shipwrecks 2011 - Chemistry and Preservation of Waterlogged Wooden Shipwrecks, 18-21 octobre, Stockholm*, **2011**, p. 166-171.

[11] H. Bernard-Maugiron, M.L. Courboulès, Is it possible and reasonable to treat a 31-metre waterlogged Roman boat in just two years?, *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, WOAM 2016, Firenze*, **2018**, p. 115-124.

Karine FROMENT*, Ingénieur-Chercheur, **Laurent CORTELLA**, Ingénieur-Chercheur, **Christophe ALBINO**, Technicien, **Amy BENADIBA**, Conservateur du Patrimoine.

ARC-Nucléart – CEA, GRENOBLE.

*karine.froment@cea.fr



La chimie au service de la conservation des bois archéologiques

Résumé En raison de la nature particulière des bois archéologiques gorgés d'eau, il est nécessaire de procéder à des traitements spécifiques pour les conserver. En effet, ces objets organiques contiennent souvent plus de 50 % massique d'eau : les parois du tissu cellulaire ont perdu pratiquement toute leur charge fibreuse cellulosique et restent donc très fragiles. De ce fait, les bois archéologiques dégradés ne peuvent pas supporter leur propre séchage à l'air libre. Le procédé de consolidation du bois est réalisé par immersion des bois dans des bains de polyéthylène glycol (PEG), suivi d'un séchage (lyophilisation ou séchage contrôlé) pour limiter les phénomènes d'effondrement cellulaire, tout en tapissant les parois cellulaires par une croûte de PEG solidifié. Ce procédé au PEG est mondialement considéré comme un traitement de référence par de nombreux ateliers de conservation. Il est illustré par trois exemples de collections archéologiques contenant du bois : la pirogue de Brison-Saint-Innocent (Savoie), les ex-voto gallo-romains de Dijon (Côte-d'Or) et un bateau gallo-romain de Marseille (Bouches-du-Rhône).

Mots-clés Conservation, patrimoine archéologique, bois gorgé d'eau, polyéthylène glycol, PEG, lyophilisation.

Abstract Chemistry at the service of archaeological woods conservation

Due to the particular nature of waterlogged archaeological woods, it is necessary to carry out specific treatments to preserve them. In fact, these organic objects often contain more than 50% water mass and the cell walls having lost their fibrous load constituted by cellulose polymers remain very fragile. As a result, archaeological wood cannot withstand its own air-drying. The PEG-freeze-drying process makes it possible to consolidate the wood by covering the cell walls with a crust of solid polyethylene glycol (PEG). This consolidation treatment carried out by immersion in PEG baths is followed by drying (freeze drying or controlled drying) to limit the phenomena of cells' collapse. This PEG process used worldwide as a standard by numerous conservation workshops is disclosed and illustrated through three examples of French archaeological collections containing wood: the canoe from Brison St Innocent, Gallo-Roman ex-voto from Dijon and a Gallo-Roman boat from Marseille.

Keywords Conservation, archaeological heritage, waterlogged wood, polyethylene glycol, PEG, freeze-drying.

La transformation chimique du bois dans un sol humide

Le bois est l'un des matériaux les plus utilisés par nos ancêtres depuis l'aube de l'humanité pour façonner des outils, construire des abris et comme source d'énergie. Ce matériau inépuisable, très accessible et fourni gracieusement par la nature devrait être l'un des matériaux les plus représentés dans les collections archéologiques. Paradoxalement, il est finalement rarement rencontré sur les sites de fouilles. Le bois, comme tous les autres matériaux organiques issus du vivant (peaux, écorces, tissus osseux, corne, fibres végétales ou animales, graines, ...) est fortement biodégradable. Bien que la cellulose et la lignine (principaux constituants du bois) soient les polymères les plus représentés sur la Terre, ils restent néanmoins fortement périssables, soumis aux agressions extérieures : cycle humidification/séchage, acidité/alcalinité du sol, lumière solaire, et surtout très sensibles aux agents biologiques comme les insectes xylophages et les champignons (pourritures) capables de les métaboliser rapidement. Finalement, un objet en bois livré à lui-même en extérieur aura une durée de vie très limitée, de quelques mois à quelques années, et aura en effet très peu de chance de croiser ultérieurement le chemin d'un archéologue.

En revanche, si les objets ont été protégés dans des milieux secs, dans un environnement stable, en intérieur, à l'abri des intempéries, le patrimoine en bois peut se conserver sur une période illimitée, comme par exemple le mobilier découvert dans les tombeaux égyptiens en zone désertique. Toutefois, de telles conditions climatiques n'existent pas dans nos zones tempérées. Les vestiges en bois qui seront conservés seront

au contraire des objets qui auront eu la chance d'être enfouis assez rapidement dans des sédiments humides, à l'abri de l'air, soit de manière programmée (sépultures), soit de manière fortuite (objets abandonnés, jetés, entraînés ou perdus dans un milieu aquatique, par exemple au fond d'un puits, au bord d'un lac, d'une rivière ou de la mer). Ils ont bénéficié d'être à l'abri de l'oxygène de l'air pour éviter la dégradation du bois par les organismes xylophages du règne animal (vers, insectes et autres animaux souterrains), du règne végétal (racines des plantes) ou surtout du règne fongique (pourritures). La couche géologique idéale pour conserver de la matière organique sur de très grandes périodes est par exemple une couche sédimentaire argilo-calcaire saturée en eau. L'argile constitue en effet un substrat très hydrophile, étanche, pouvant stocker de l'humidité et dont le pH est stabilisé par l'effet tampon du calcaire. Néanmoins, ce type d'environnement qui constitue la principale réserve de vestiges archéologiques riches en matériaux organiques, est de plus en plus menacé en raison des phénomènes météorologiques extrêmes induits par le réchauffement climatique (érosion des sols, sécheresse, inondation, développement des racines de la couverture végétale sur d'anciennes zones marécageuses, ...).

Toutefois, même si l'enfouissement rapide des vestiges organiques au sein de couches sédimentaires protectrices est essentielle pour permettre leur bonne conservation, il n'empêchera pas leur transformation physico-chimique progressive. La première transformation du matériel archéologique est purement mécanique en considérant tout simplement le poids et/ou le mouvement des sédiments sur les objets qui ont tendance à se déformer. Généralement il faut distinguer la forme réelle de l'objet lorsque celui-ci était

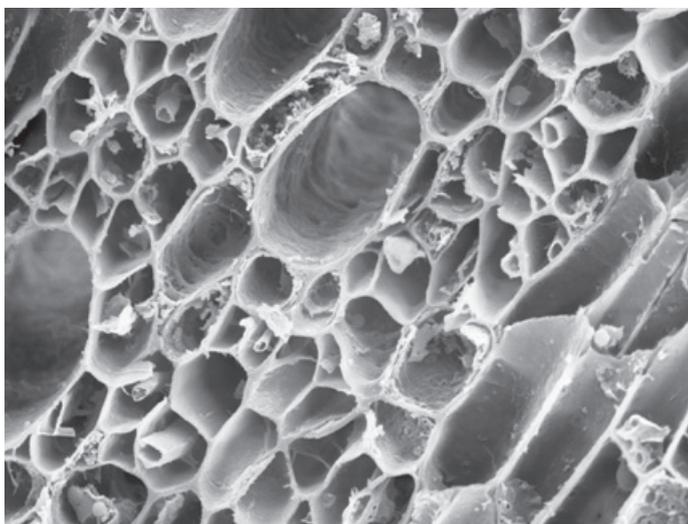


Figure 1 - Vue en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une microstructure de bois archéologique dégradé montrant des parois cellulaires très fines.

en usage, de sa forme « archéologique » finale qui est plus aléatoire : objets écrasés et matricés par la pression sédimentaire sur les formes rigides des couches géologiques sous-jacentes. Le second processus d'altération est biochimique. Il est induit généralement par des souches bactériennes du sol qui vivent en anoxie. Certaines de ces populations bactériennes sont capables, grâce à des enzymes spécifiques, de métaboliser la matière cellulosique en laissant intacte la lignine (seuls les champignons sont en effet capables d'attaquer la lignine). Durant ce long processus de dégradation, principalement induit par l'érosion bactérienne, le bois perd progressivement de sa substance solide, remplacée par de l'eau liquide. Ce nouveau matériau, né dans l'eau, peut contenir plus de 50 % en masse d'eau, parfois jusqu'à 70 %, voire 80 % massique d'eau pour les états de dégradation les plus avancés. Remis à l'air libre, à l'occasion d'une fouille archéologique, le matériau se comporte comme une éponge souple gorgée d'eau et devient fortement instable lors de son propre séchage spontané à l'air libre. Les parois cellulaires très dégradées du bois sont pratiquement réduites à la lamelle intermédiaire et la paroi primaire (figure 1) et ne sont plus capables de supporter les tensions capillaires exercées par l'eau au niveau de la microstructure poreuse du bois pendant le séchage. Il s'en suit un phénomène d'effondrement cellulaire généralisé de la microstructure très poreuse du bois sur elle-même. Pour cette raison, il est essentiel de traiter les objets selon des protocoles spécifiques pour pouvoir les conserver dans leur forme d'origine.

Généralement les traitements des bois archéologiques répondent à deux objectifs : une action qui vise à consolider la structure poreuse du bois en l'imprégnant avec un agent consolidant exogène dissous dans l'eau, suivie d'une opération de séchage par lyophilisation pour éviter l'effondrement cellulaire du bois ou collapse.

Le procédé PEG-Lyophilisation, un standard mondial indétronable depuis un demi-siècle pour le traitement des bois archéologiques

Dans les années 1960-1970, des équipes scandinaves ont identifié une famille de molécules avec un fort potentiel pour le traitement des objets en bois archéologiques : le polyéthylène glycol ou PEG [1-2]. Les premiers traitements au PEG ont

pu être développés pour conserver le célèbre bateau de guerre suédois « VASA » (XVII^e siècle) [3], ainsi que les drakkars de la période Vikings de Norvège [4] et du Danemark [5]. Cette famille d'oligomères de différentes tailles est déjà très largement utilisée industriellement dans le domaine de la cosmétique (gélifiants, épaississants) et en biologie. Même si ses précurseurs issus de la pétrochimie sont particulièrement toxiques (oxyde d'éthylène, éthylène glycol), les molécules de polyéthylène glycol, après polymérisation de l'oxyde d'éthylène, sont considérées comme stables et sans danger sur les plans sanitaire et environnemental. La taille moléculaire utilisée pour traiter les bois archéologiques est comprise entre 2000 g et 4000 g molaire (respectivement PEG 2000 et PEG 4000). Cette taille permet à la fois une dissolution totale du PEG dans l'eau (indispensable pour la phase d'imprégnation du bois) et l'obtention d'un état solide lorsque l'agent consolidant est à l'état sec (après séchage par lyophilisation). Il est donc possible de tapisser l'intérieur des parois cellulaires par une croûte de PEG pur afin de les consolider mécaniquement. L'objectif du traitement est donc bien de remplir partiellement la microporosité du bois, sans chercher à combler les macroporosités. Les excès de PEG cristallisés dans la rugosité de surface du bois (traces blanches) sont d'ailleurs retirés par les restaurateurs à l'issue du traitement de consolidation. Comme il n'y a aucune réaction chimique entre le PEG et les polymères constitutifs du bois, ce traitement de consolidation est réputé comme étant parfaitement réversible sur le plan chimique dans le sens où il est possible de retirer le PEG du bois par trempage dans de l'eau pure. En effet, les seules interactions qu'il est possible d'avoir entre le PEG et les polymères constitutifs du bois sont des liaisons faibles de type Van der Waals, en particulier des liaisons « hydrogène » avec les fonctions hydroxyles terminales du PEG.

La description du protocole de traitement comporte deux étapes successives : I) une phase d'imprégnation du bois par immersion dans des solutions aqueuses de PEG à différentes concentrations entre 20 % et 35 % massique pendant plusieurs mois à température ambiante, suivie II) par une phase de séchage par lyophilisation. En effet, il n'est pas possible de procéder à un simple séchage à l'air libre du bois en raison des forces capillaires exercées par l'eau sur les parois cellulaires du bois lors du mouvement d'eau liquide induite par le séchage au sein de l'objet : du cœur de l'objet très humide vers sa périphérie desséchée. La figure 2 montre une demie rondelle de bois archéologique dégradé ayant subi un effondrement cellulaire massif du bois lors d'un simple séchage à l'air. L'objet peut être considéré comme définitivement détruit après une perte de volume conséquente, souvent supérieure à 50 %. La lyophilisation permet de garantir un meilleur respect de la forme des artefacts pendant leur séchage. En effet, après congélation, l'eau est retirée du bois par sublimation en établissant un vide primaire (10^{-1} mbar) dans une enceinte étanche. Sans phase liquide, aucune force capillaire ne peut s'exercer sur le bois qui conserve ainsi sa structure microporeuse intacte, et donc sa forme avec tous ses détails.

Toutefois, il arrive que les vestiges archéologiques dépassent les capacités dimensionnelles des cuves de lyophilisateur (par exemple pour une pirogue). Pour éviter une trop grande déformation de l'artefact, il est possible de procéder à un traitement par saturation. L'imprégnation se fera en même temps que le séchage en augmentant progressivement la concentration des bains d'imprégnation à base de PEG jusqu'à



Figure 2 - Exemple d'un fragment de bois archéologique ayant subi un séchage à l'air montrant des déformations et une fissuration importantes induites par effondrement cellulaire.



Figure 3 - Pirogue carolingienne de Brison-Saint-Innocent (lac du Bourget – Savoie) traitée par le procédé PEG-Lyophilisation.

70-80 % massique en fin de traitement. Pour faire baisser la viscosité des bains très concentrés, il est nécessaire de chauffer au moins à 50 °C les derniers bains d'imprégnation (concentration de PEG > 50 % massique), pour permettre un bon échange eau-PEG pendant l'imprégnation. Lorsque les objets sont retirés du bain et refroidis à l'air libre, une partie du PEG se fige au sein des pores et évite la déformation du bois lors de la fin du séchage. Afin de limiter au maximum les déformations du bois lors du séchage final, celui-ci est réalisé de manière très progressive pour éviter des tensions dans le bois en contrôlant l'humidité de l'air dans un espace confiné (séchage contrôlé). Ce traitement PEG à saturation était très utilisé avant que la lyophilisation ne soit employée en routine par les ateliers de conservation.

Même si d'autres traitements de conservation ont été développés depuis plusieurs dizaines d'années en utilisant différents consolidants (saccharose, tréhalose, styrène-polyester, mélamine-formol, silicone, ...) [6], les procédés à base de PEG sont encore utilisés par la plupart des ateliers de conservation spécialisés dans le traitement des matériaux organiques archéologiques. Plus précisément, ce protocole de conservation est considéré comme un standard dans le monde entier avec toutefois plusieurs variantes proposées selon les ateliers, au niveau de la concentration de PEG ou de la taille moléculaire du PEG.

Quelques exemples de traitements PEG-Lyophilisation appliqués sur différentes collections d'objets en bois archéologique

Pirogue du Bourget, Brison-Saint-Innocent

Découverte en 1989 sur le site de la Pointe de l'Ardre, dans le lac du Bourget, en Savoie, cette pirogue (*figure 3*) a fait l'objet d'une opération de sondage en 2002 sous la conduite d'Yves Billaud (DRASSM) [7], permettant un relevé d'ensemble et un prélèvement pour datation.

Elle reposait par 30 m de fond, à 130 m de la rive, au droit du petit cap marquant la terminaison nord de la vaste baie de Mémard, connue par ailleurs pour ses stations littorales du Néolithique et de l'âge du bronze. L'embarcation de type monoxyle était faiblement enfouie sur le « tombant », forte pente (ici à près de 30°) entre les zones littorales et le fond du lac. Cette embarcation monoxyle est taillée dans du bois de chêne. Une extrémité est manquante, mais elle est toutefois conservée sur une longueur de 5,6 m pour une largeur d'1 m.

La datation par le radiocarbone, effectuée sur cet objet a donné, en âge conventionnel, 1230 ± 45 BP, soit en date calibrée, 680-940 cal. AD. La morphologie de cette pirogue et son attribution au Haut-Moyen Âge s'inscrivent dans le schéma d'évolution des pirogues monoxyles en Europe occidentale ; embarcations dont elle est l'un des exemplaires les plus méridionaux.

Le 28 juin 2017, la pirogue a été réceptionnée dans les locaux d'ARC-Nucléart, à Grenoble.

Elle a reçu un traitement d'imprégnation par immersion dans un bain de 20 % de PEG 2000 dans l'eau et augmentation progressive par paliers successifs de la concentration en PEG jusqu'à 40 % pendant 2 ans. Un rinçage rapide à l'eau des excès de PEG à la surface de l'objet imprégné, et un séchage par abaissement de la température de l'objet à -30 °C, puis sublimation de l'eau à partir de la glace durant 15 jours ont suivi. Après ces étapes longues dues au traitement de conservation, le début de la restauration a pu être entamé. Suite à l'élimination des excès de polyéthylène glycol, les dépôts d'oxydes de fer qui s'étaient déposés sur la surface de la pirogue lors de l'imprégnation du bois ont été atténués. Pour ce faire, la surface du bois a été légèrement réhumidifiée afin de remettre en solution les oxydes de fer et de pouvoir les piéger à l'aide de papier absorbant. Les fragments de bois qui ont pu se détacher lors des opérations de traitements ont été recollés au Paraloid B72® dilué dans l'acétone. Quelques comblements de fentes et mises en teinte ont été effectués. Un support spécifique a été fabriqué afin de permettre l'exposition de la pirogue dans son futur lieu de présentation. La pirogue a quitté les locaux d'ARC-Nucléart le 31 août 2022. Elle fait aujourd'hui partie des collections du Musée Savoisien de Chambéry où elle est présentée au public depuis avril 2023.

Les ex-voto du musée archéologique de Dijon

Le sanctuaire des sources de la Seine est situé dans un vallon où le fleuve prend naissance, à environ une quarantaine de kilomètres de Dijon.

Plusieurs campagnes de fouilles y ont été menées entre 1836 et 1967, permettant la découverte d'un ensemble exceptionnel de quelques 300 ex-voto anatomiques en bois (*figure 4*), essentiellement en chêne, datés entre -40 et +20 de notre ère, aujourd'hui conservé au musée archéologique de Dijon.

La présence de ces ex-voto s'explique par le culte pratiqué dans ce sanctuaire, dédié à la déesse Sequana, correspondant à un culte guérisseur. Les nombreux ex-voto en bois qui y ont



Figure 4 - Les ex-voto gallo-romains des Sources de la Seine traités selon le procédé PEG à saturation.

été retrouvés sont donc des offrandes qui représentent les parties du corps humain ou de l'animal, touchées par la maladie, pour lesquelles on sollicite, ou on a sollicité, l'action divine.

Les ex-voto des sources de la Seine ont été sauvés de la destruction par les premiers gestes conservatoires effectués, dès 1966, par les archéologues qui les ont découverts (S. Deyts et O. Reignier) en les imprégnant à saturation de polyéthylène glycol de concentration moléculaire élevée (PEG 4000). Par la suite, ils ont malheureusement été placés dans une atmosphère trop humide, celle du sous-sol du musée archéologique de Dijon, sans protection particulière. Or, l'hiver, le taux d'humidité relative dépasse 90 %. Ces conditions extrêmes ont fragilisé leur structure et compromis les premiers temps de leur conservation.

Dès la fin des années 1970, il est noté une évolution, parfois alarmante, de l'état de conservation des ex-voto liée aux mauvaises conditions environnementales du lieu de présentation.

Depuis 1991, une salle climatisée les protège et, progressivement, des actes de restauration sont accomplis sur ces pièces. Les responsables successifs du musée ont tout fait pour améliorer leur conservation et leur présentation.

En 1998, une expertise menée par Christine Sirand, stagiaire au Musée Archéologique de Dijon et Xavier Hiron, Conservateur-restaurateur à ARC-Nucléart, a eu pour but de définir la nature exacte des travaux de restauration à mener et leurs



Figure 5 - Étrave Romaine de la Place Jules Verne Marseille N°8 après traitement PEG/Lyophilisation disposé sur son support muséographique.

conséquences en terme de temps de travail sur chaque ex-voto, tout en proposant par ailleurs des solutions pratiques pour assurer le suivi objectif de l'évolution des pièces dans le temps (évolution dimensionnelle et développement des fentes et fissures), ce qui n'avait jamais pu être mis en place jusqu'alors.

En 2007, Christian Vernou [8], Conservateur en chef de l'établissement, a demandé une nouvelle expertise au laboratoire ARC-Nucléart, afin d'établir un constat d'état détaillé des bois sculptés, dans l'intention de noter l'évolution éventuelle des détériorations liées notamment à l'instabilité des conditions climatiques environnementales.

Suite à une dernière expertise effectuée en 2020 sur un lot représentatif de cette collection, une campagne de restauration et de soilage est actuellement menée sur 14 pièces représentatives, par le laboratoire ARC-Nucléart de Grenoble.

Étrave romaine JV8, Marseille

Dans le cadre de « Marseille Provence capitale européenne de la culture 2013 », la Ville de Marseille a décidé de rénover, agrandir, moderniser son musée d'histoire et, pour cela, a lancé une consultation pour le traitement, la restauration et le montage de différentes épaves antiques. La Ville de Marseille possède en effet une exceptionnelle collection d'épaves de navires parmi lesquelles JV8 (figure 5), découverte avec quatre autres embarcations lors des fouilles qui se sont déroulées en 1992-1993, place Jules Verne à Marseille.

L'étrave de cette embarcation datant du III^e siècle de notre ère, traitée et restaurée par ARC-Nucléart après sa sortie de fouilles, est présentée dans le musée depuis la fin des années 1990.

Les vestiges conservés de JV8, de 1 m x 1,2 m, correspondent à l'extrémité supérieure, vraisemblablement l'avant, d'une petite barque, annexe de navire, embarcation portuaire ou de pêche. L'ensemble comporte la partie haute de la pièce d'étrave et, sur chaque flanc, cinq virures et trois membrures. Les extrémités de la pièce d'étrave et des membrures conservent des traces de sculpture rudimentaire alors que les extrémités des membrures sont taillées pour servir d'apertures. L'intérêt de l'épave est de présenter l'extrémité supérieure d'une embarcation antique alors que celle-ci est généralement détruite. Ce vestige est l'ancêtre des capians actuels qui naviguent dans le Vieux-Port.

Les bois gorgés d'eau de JV8 avaient été confiés à ARC-Nucléart en 1993, traités par imprégnation de PEG 400 (polymère à courtes chaînes moléculaires) dans un premier

temps pour le bois peu dégradé, puis de PEG 4000 pour consolider les zones de bois très dégradés, puis séchés par lyophilisation en 1994/1995, restaurés et mis sur support en 1995 et enfin, restitués au musée en 1997 pour présentation au public.

[7] Y. Billaud, Relevage de la pirogue médiévale de la Pointe de l'Ardre (Brions-Saint-Innocent, lac du Bourget, Savoie) : rapport de fouille programmée subaquatique 2017, Marseille : DRASSM, 2018, p. 34.

[8] C. Vernou, *Ex-voto – Retour aux sources – Les bois des sources de la Seine*, Musée archéologique de Dijon, 2011, p. 64.

[1] D.W. Grattan, R.W. Clarke, *Conservation of waterlogged wood*, Ed. Colin Pearson, Butterworths, 1987, p. 164-181.

[2] G. Chaumat *et al.*, Conservation-restauration du bois archéologique gorgé d'eau, *Techniques de l'Ingénieur*, août 2017, n° 4-250, p. 1-17.

[3] M. Sandström *et al.*, Deterioration of the seventeenth century warship Vasa by internal formation of sulfuric acid, *Nature*, 2002, n° 415, p. 893-897.

[4] P. Holck, The Oseberg Ship Burial, Norway: New Thoughts On the Skeletons From the Grave Mound, *Eur. J. Archaeol.*, 2013, 9 (2-3), p. 185.

[5] O. Crumlin-Pedersen, O. Olsen, The Skuldelev Ships I, Roskilde, Viking Ship Museum in Roskilde, Topography, History, Conservation and Display. Ships and Boats of the North 4.1, *Scandinavian Studies*, 2004, vol. 76, No. 1, p. 87-89.

[6] I. Stelzner *et al.*, Evaluation of conservation methods for archaeological wet wood with structured light 3D scanning and μ -CT, Proceedings of the 15th ICOM-CC Wet Organic Archaeological Materials Working Group Conference, Mainz 2023, p. 96-105.

Gilles CHAUMAT*, docteur, Amy BENADIBA, Conservateur du Patrimoine, Floriane HELIAS, Conservateur-restaurateur, Sophie FIERRO-MIRCOVIH, Conservateur-restaurateur, Henri BERNARD-MAUGIRON, Conservateur-restaurateur.

ARC-Nucléart, CEA-Grenoble, Grenoble.

*gilles.chaumat@cea.fr



CHIMISTES sans frontières

Une chimie sûre, responsable, durable

Des actions au service des causes humanitaires

Instrumentation
Monitoring qualité des eaux

Diffusion du savoir
Apprentissage actif collèges/lycées

Développement
Travaux pratiques en Réalité Virtuelle

Expertise
Traitements des effluents d'une école

Coopération
Valorisation de ressources naturelles

Avec les soutiens



contact@chimistessansfrontieres.fr
www.chimistessansfrontieres.fr

Rejoignez nous !

Chimistes sans frontières n'est pas affiliée à Médecins sans Frontières

Innovation sensorielle et technologique : l'intégration des systèmes électroniques dans l'industrie agroalimentaire

Résumé Les nez et les langues électroniques accompagnés des systèmes de vision artificielle et regroupés sous le terme de machines sensorielles, occupent une place cruciale dans l'industrie agroalimentaire en détectant, analysant et contrôlant divers aspects des produits alimentaires. Les nez électroniques équipés de capteurs gaz, identifient les odeurs, garantissant ainsi la qualité des produits et leur conformité aux normes de sécurité alimentaire. Les langues électroniques, fondées sur des capteurs ioniques spécialement conçues pour des environnements liquides, évaluent les propriétés gustatives des aliments, recueillant ainsi les informations relatives aux saveurs et détectant d'éventuelles altérations dans les produits. Les systèmes de vision artificielle inspectent visuellement les produits alimentaires, détectant les défauts, les contaminants et les irrégularités de forme pour améliorer la qualité de la production. Pour extraire des informations pertinentes des signaux enregistrés, ces machines sensorielles recourent à des techniques de chimiométrie avancées permettant d'optimiser les processus de production, de maintenir la qualité des produits et de répondre aux attentes des consommateurs. Cette approche renforce ainsi la sécurité alimentaire et l'efficacité opérationnelle de l'industrie agroalimentaire.

Mots-clés Analyse sensorielle, systèmes électroniques, e-Nose, e-Tongue, e-Eye, qualité.

Abstract **Sensory and technological innovation: integration of electronic systems in the agri-food industry**
In the agricultural and food industries, an array of sophisticated sensory machines – including electronic noses, tongues, and artificial vision systems – plays a critical role in monitoring and analyzing various aspects of food products. Electronic noses, equipped with gas sensors, detect odors to ensure product quality and compliance with food safety standards. Electronic tongues, designed with ion sensors for aqueous environments, evaluate the taste properties of foods, collecting data on flavor and detecting any deviations. Additionally, artificial vision systems inspect food items visually, spotting defects, contaminants, and irregular shapes to elevate production quality. Utilizing advanced chemometric techniques, these sensory machines analyze the data from these observations to refine production processes, maintain high product standards, and satisfy consumer expectations. This integrated approach significantly enhances both safety and efficiency in the agri-food industry.

Keywords Sensory analysis, electronic systems, e-Nose, e-Tongue, e-Eye, quality.

Introduction

Au cours des trois dernières décennies, les crises sanitaires ont considérablement élevé les attentes des consommateurs en matière d'aliments sains et durables, issus d'une agriculture et d'une chaîne de production et de distribution éco-responsable. Cette prise de conscience environnementale a mis en lumière l'importance cruciale de garantir la qualité des aliments pour répondre à ces nouvelles exigences. Dans ce contexte, les caractéristiques sensorielles telles que l'odeur, le goût et l'apparence revêtent une importance particulière. Il s'agit de caractéristiques internes telles que la composition chimique, les propriétés physiques et microbiologiques, de facteurs externes (forme, taille, couleurs, défauts de surface), le tout associé à la flaveur (saveurs et odeurs). Pour analyser ces caractéristiques, des dispositifs électroniques tels que les nez électroniques et les langues électroniques ont été conçus afin de capter précisément le profil sensoriel des produits alimentaires [1]. Ce processus conduit généralement à l'acquisition d'une empreinte analytique distinctive. En parallèle, bien que l'analyse sensorielle humaine conserve une place prépondérante, elle est confrontée à ses propres contraintes, notamment les limitations sémantiques et linguistiques ainsi que des facteurs tels que la fatigue, la subjectivité et la variabilité interindividuelle. En tant qu'expression de notre expérience et de notre mémoire sensorielle, elle demeure essentielle à l'évaluation de la qualité des aliments [2]. Néanmoins, les

technologies modernes sont capables de surmonter les contraintes inhérentes aux évaluations humaines. Les progrès dans le domaine des capteurs et l'intelligence artificielle, ont facilité la création de dispositifs électroniques sophistiqués, capables de mesurer et d'analyser divers paramètres physico-chimiques pour assurer la qualité des aliments. Ces appareils désignés sous le terme de « e-devices » ou machines sensorielles, capturent et traitent les données en utilisant des techniques avancées telles que la reconnaissance de motifs et l'apprentissage automatique pour affiner les processus décisionnels. Les méthodes chimiométriques, qu'elles soient supervisées ou non supervisées, se déploient selon trois grandes orientations – exploratoires, de classification et de régression – et sont intégrées à ces technologies. La sélection de la méthode adéquate doit être effectuée en fonction de l'objectif spécifique et du type de données à analyser. Les algorithmes exploratoires de réduction de la dimensionnalité des données sont essentiels pour analyser les données collectées, car ils facilitent la visualisation et la différenciation des échantillons [3]. Des méthodes telles que l'analyse en composantes principales (PCA) et l'analyse en composantes indépendantes (ICA) sont fréquemment utilisées à cet effet. Pour la classification des échantillons, une gamme d'approches, tant linéaires comme l'analyse linéaire discriminante (LDA), l'analyse factorielle discriminante (FDA), que non linéaires comme les réseaux de neurones (ANN), a été largement mise en œuvre, reflétant la diversité des méthodologies

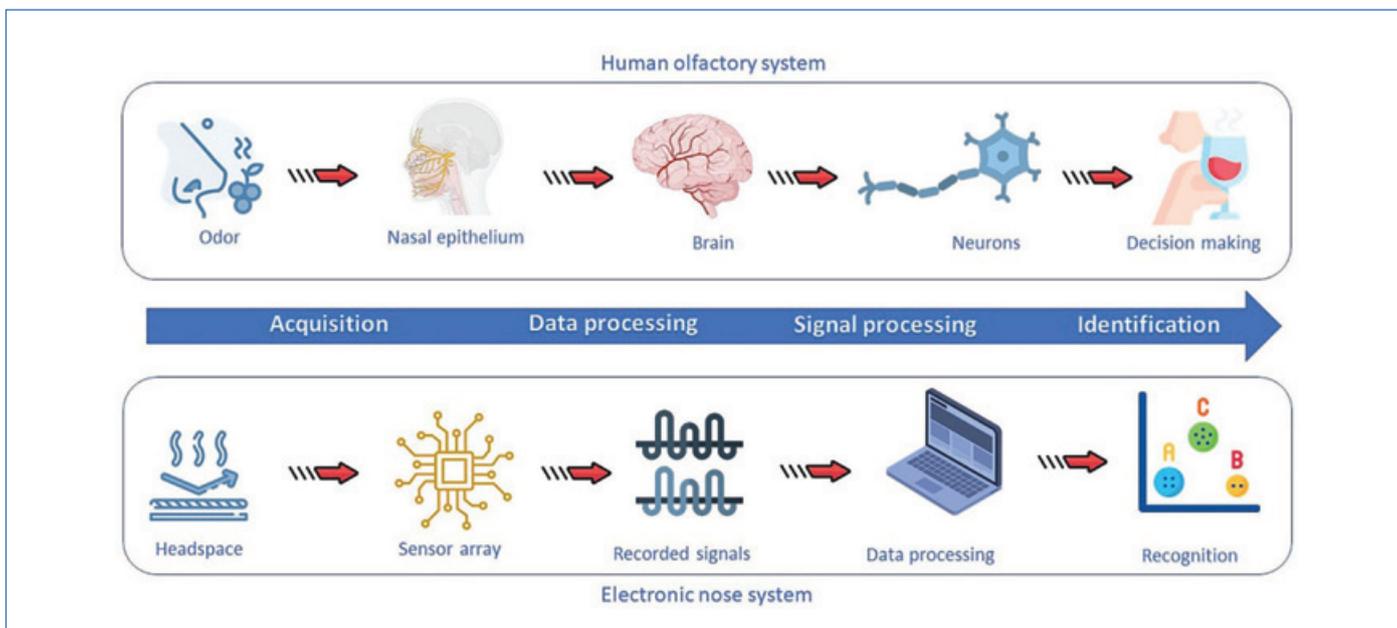


Figure 1 - Corrélation entre l'olfaction humaine et l'olfaction artificielle, extrait de [1].

disponibles. Pour l'objectif de modélisation prédictive, utilisant un ensemble de variables indépendantes en corrélation avec un second jeu de données (variables dépendantes) représentant les caractéristiques des échantillons, les méthodes de régression linéaire comme les moindres carrés partiels (PLS) et la régression ridge, ou plus généralement les techniques de régression linéaires multiples, sont préconisées [4].

Cet article examine les principaux systèmes de nez et langues électroniques dédiés à l'évaluation de la qualité des aliments. L'analyse se concentre sur les principes de fonctionnement de ces dispositifs, les matrices alimentaires étudiées, les méthodes chimiométriques utilisées, ainsi que sur les avantages et les limites associés à leur emploi.

Les nez électroniques

Principes de fonctionnement

L'outil d'analyse olfactive idéal doit suivre les variations temporelles et mesurer objectivement les perceptions sensorielles humaines. Les nez électroniques, apparus dans les années 1980, ont répondu à ce besoin en utilisant des capteurs et des systèmes de reconnaissance pour identifier et différencier diverses odeurs, trouvant une application répandue dans l'industrie agroalimentaire [5]. La figure 1 montre l'analogie entre les systèmes olfactifs artificiels et l'olfaction humaine. L'évolution vers les nez électroniques dernière génération basés sur la chromatographie en phase gazeuse ultra-rapide, appelés « Fast-GC », dans les années 2000, a permis des analyses encore plus rapides et automatisées des arômes alimentaires, conciliant la rapidité avec une identification moléculaire plus précise que n'étaient en mesure de le faire les capteurs gaz. La technologie Fast-GC a ainsi réduit le temps d'analyse par rapport aux analyseurs chromatographiques classiques de 30-50 minutes à 6-8 minutes, favorisant des séquences d'analyses à haut débit [6], se positionnant ainsi comme une alternative sérieuse aux nez-électroniques. Cette approche Fast-GC n'a cependant pas éliminé l'usage des technologies capteurs dans l'offre commerciale des nez et langues électroniques. Dans les pages suivantes, nous dresserons un bref inventaire des capteurs les plus fréquemment

utilisés. Pour une exploration détaillée des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre dans ces capteurs, le lecteur est invité à consulter les travaux de Debliqy *et al.* [7].

Types de capteurs

Selon la définition admise d'Otto Wolfbeis [8], un capteur doit être un dispositif compact comprenant un élément de reconnaissance, un transducteur et un élément de traitement du signal. Il doit permettre une mesure continue et réversible de l'évolution d'une concentration chimique, soulignant l'importance de la réversibilité pour un fonctionnement permanent et dynamique. Un capteur chimique doit convertir une grandeur chimique en grandeur électrique, réagir rapidement, maintenir son activité sur une longue période, être de petite taille, avoir un faible coût de production et être spécifique d'un analyte ou d'au moins une famille d'analytes. Les capteurs chimiques se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. La figure 2 résume toutes les catégories de capteurs chimiques pouvant être utilisés pour la conception d'instruments de mesure. En particulier, deux classes de capteurs sont largement utilisées : les capteurs électrochimiques et les capteurs gravimétriques. L'attention sera portée ici essentiellement sur les capteurs les plus couramment utilisés pour des applications industrielles.

Les capteurs à oxydes métalliques (MOS)

Les nez électroniques utilisant des capteurs à semi-conducteurs sont généralement constitués d'un assemblage de capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS). Le fonctionnement de ces derniers consiste à mesurer les changements de résistance électrique de leur couche d'oxyde métallique chauffée lorsqu'elle entre en contact avec des gaz. La résistance varie spécifiquement selon le type et la concentration du gaz, permettant ainsi une analyse qualitative et quantitative. Ces capteurs sont largement utilisés pour leur sensibilité et leur simplicité [10a]. Avec l'occurrence de l'adultération de la viande d'agneau par la viande de porc, l'utilisation d'un nez électronique à base de capteurs MOS, conjointement avec les Réseaux de Neurones à Propagation en Retour (BPNN) a permis de développer un modèle quantitatif capable de

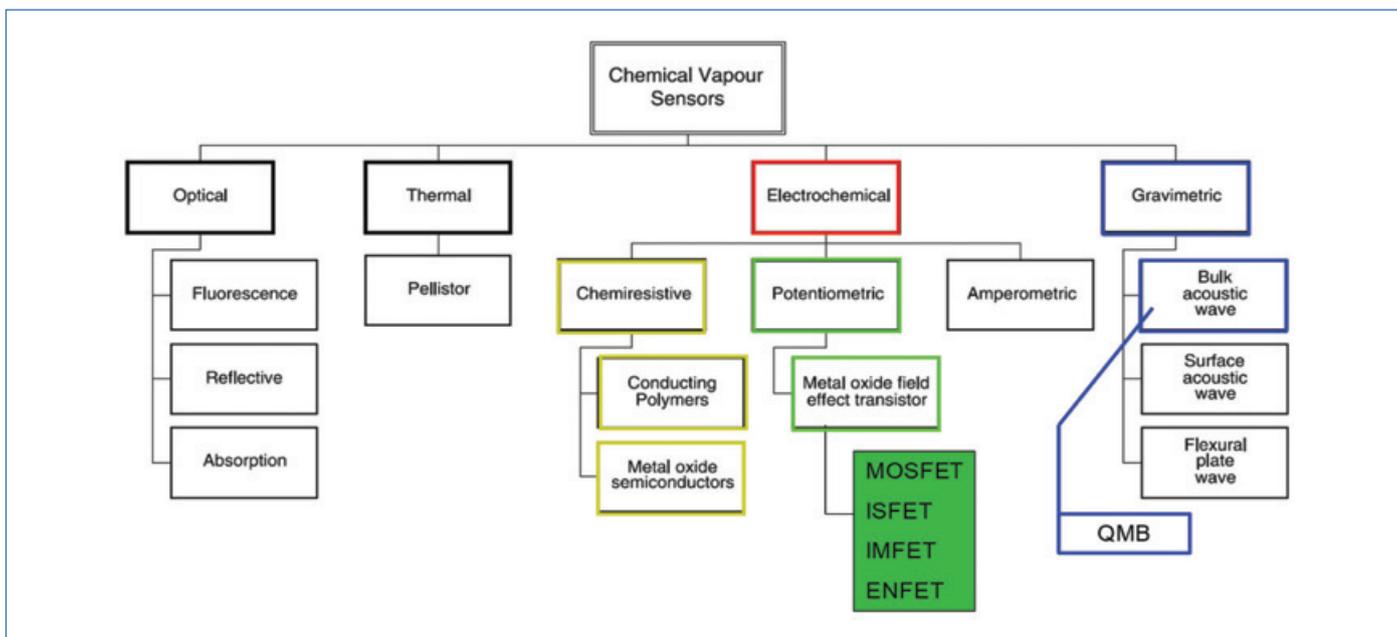


Figure 2 - Classification des capteurs chimiques (extrait de la réf. [9]), MOSFET (Metal Oxide Sensor-Field Effect Transistor), ISFET (Ion Sensitive-Field Effect Transistor), IMFET (Immuno-Field Effect Transistor), ENFET (Enzyme-Field Effect Transistor), QMB (Quartz Microbalances).

prédire le niveau d'adultération en teneur de viande de porc avec une corrélation élevée (supérieure à 0,97) pour les ensembles de calibration et de validation [11].

Les polymères conducteurs

Les capteurs à base de polymères conducteurs utilisent des matériaux polymères qui conduisent l'électricité pour détecter divers composés chimiques dans l'environnement. Ces polymères modifient leurs propriétés électriques, notamment leur résistance, en présence de certaines substances chimiques. Ces polymères sont appliqués sur des électrodes. Lorsqu'un gaz cible ou un analyte entre en contact avec le polymère, cela provoque une modification de la structure du polymère, changeant ainsi sa conductivité. Ces capteurs sont appréciés pour leur flexibilité, leur sensibilité à faible coût et la possibilité de les fabriquer sur mesure pour détecter des cibles spécifiques [10b]. À titre d'exemple, un nez électronique à base de 32 polymères conducteurs a été employé pour surveiller la dégradation fongique du colza. Une variation notable de la conductivité de ces capteurs a été constatée en raison de la présence de cétones, d'acides gras, d'esters et d'alcools, substances couramment retrouvées dans le colza altéré. La PCA appliquée sur les signaux enregistrés a permis d'identifier six groupes de niveaux de détérioration différents montrant que le nez électronique est un outil prometteur pour la détection rapide et non destructive du niveau de détérioration des graines oléagineuses [12].

Les microbalances à quartz

Les capteurs à base de microbalance à quartz (QMB) utilisent un cristal de quartz pour mesurer des variations de masse infimes à sa surface, causées par l'adsorption de molécules gazeuses. Ce type de capteur fonctionne sur le principe de la résonance piézoélectrique : un courant électrique est appliqué au cristal de quartz, le faisant vibrer à sa fréquence de résonance naturelle. Lorsque des particules ou des molécules se fixent à la surface du quartz, elles ajoutent une masse supplémentaire qui modifie cette fréquence de résonance. La variation de fréquence, très précise, est proportionnelle à la

masse des molécules adsorbées, permettant ainsi de détecter et de quantifier divers composants gazeux. Les QMB sont utilisés dans diverses applications, notamment la surveillance environnementale et l'analyse de la qualité de l'air, mais également dans la détection de microorganismes ou de molécules issues du vivants (protéines, anticorps, etc...). Alanazi *et al.* [10c] soulignent les avancées dans les technologies de capteurs QCM, telles que les améliorations des revêtements de capteurs et les capacités d'analyse en temps réel, en mettant en évidence la précision et la polyvalence du QCM pour diverses applications scientifiques et pratiques.

La Fast-GC

Les nez électroniques Fast-GC (FGC) intègrent les fonctionnalités de la chromatographie en phase gazeuse employant deux colonnes de longueur réduite (entre 2 et 10 m contre 30 à 60 m sur un système classique) à polarités différentes. Ils sont équipés de détecteurs FID qui permettent de générer rapidement les empreintes olfactives utilisées dans un processus de différenciation des échantillons de tout type et de toute nature [13]. Les systèmes FGC se distinguent par plusieurs avantages significatifs. Premièrement, ils permettent des analyses beaucoup plus rapides que les systèmes GC classiques, ce qui est crucial pour les applications nécessitant des réponses immédiates, comme dans les contrôles de processus industriels ou la surveillance environnementale. La réduction du temps d'analyse entraîne également des économies en gaz porteur et en énergie, rendant le processus plus écologique et moins coûteux. De plus, la nature compacte et la facilité d'utilisation des systèmes FGC les rendent accessibles même pour les opérateurs non spécialisés, facilitant leur déploiement dans divers environnements, y compris sur le terrain. Ces systèmes maintiennent également une haute sensibilité, capable de détecter de faibles concentrations de composés dans des échantillons complexes. Cela est particulièrement bénéfique dans les industries alimentaire et cosmétique, où la détection rapide et précise des composés volatils est essentielle pour assurer la qualité et la sécurité des produits.

Cependant, un inconvénient notable des systèmes FGC est leur tendance à offrir une résolution inférieure par rapport aux systèmes GC traditionnels. Cette limitation peut rendre difficile la séparation et l'identification de composés très proches chimiquement. Il importe donc de les utiliser pour leur force, c'est-à-dire en configuration « nez-électronique » avant tout où ils montrent des performances élevées. Par exemple, la discrimination des liqueurs de cacao, basée sur leur empreinte olfactive, a été réalisée grâce à la FGC. Quatorze liqueurs de cacao provenant de dix origines géographiques différentes ont été étudiées. L'ACP a été utilisée pour analyser les empreintes olfactives et a réussi à discriminer la plupart des échantillons à l'étude [14].

Grandes classes d'applications

Les nez électroniques sont utilisés pour analyser un grand nombre de matrices alimentaires en détectant les composés organiques volatils présents dans l'espace de tête des échantillons. Leurs applications comprennent l'évaluation de la qualité, de l'authenticité et de la fraîcheur des produits carnés tels que le bœuf, le porc, le poulet et le poisson [15], ainsi que la détermination du niveau de maturité et la présence de pesticides dans les fruits et légumes tels que les raisins, les tomates, les bananes et les pommes [16]. De plus, ces systèmes sont utilisés pour analyser les produits laitiers, en identifiant le niveau de maturité des fromages et en déterminant l'authenticité et la qualité du lait et du beurre [17]. Les breuvages (vin, bière, jus) ont également été analysés pour déterminer leur fraîcheur, variété aromatique et origine géographique [18].

Traitement de données

Le prétraitement des données est également une phase cruciale dans l'analyse des données générées par les nez électroniques. Les nez et langues électroniques étant le plus souvent utilisés pour répondre à des objectifs de contrôle-qualité, de comparaison de produits ou encore de caractérisation de variété de produits, les algorithmes mis en œuvre sur les données collectées restent le plus souvent dans le domaine de l'analyse factorielle tels que la PCA, l'AFD, les algorithmes de classification automatique comme SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class analogy*) ou les outils statistiques de suivi de procédé (*Statistical Quality-Control - SQC*). La correction de ligne de base, la compression et la normalisation ont été utilisées pour prétraiter les signaux des capteurs MOS. Pour les données chromatographiques générées par les nez électroniques basés sur la FGC, la PCA est régulièrement appliquée pour réduire la dimensionnalité des données lors du prétraitement [19]. À titre d'exemple, la PCA et la FDA ont été employées pour traiter les données générées FGC dans le but de différencier divers types d'aliments ou de boissons alcoolisées [19a-19d].

Avantages et limites

Les nez-électroniques à capteurs gaz, intégrant divers types de capteurs tels que les capteurs à oxydes métalliques ou à polymères conducteurs, offrent une réponse rapide et sont relativement peu coûteux à produire. Leur capacité à fonctionner à température ambiante sans préparation spécifique des échantillons en fait des outils pratiques pour le contrôle de qualité en temps réel dans les industries alimentaire, de l'environnement et de la santé [20]. Toutefois, leur manque de spécificité peut conduire à des interférences croisées,

réduisant leur fiabilité pour des analyses complexes. À l'opposé, les nez-électroniques basés sur la Fast-GC se distinguent par une meilleure sélectivité et sensibilité. Ils permettent une séparation efficace des composants d'un échantillon avant détection, ce qui réduit significativement les interférences. Cela les rend particulièrement adaptés pour l'analyse de mélanges complexes dans les industries chimiques et pharmaceutiques. La sensibilité est également supérieure avec la Fast-GC, qui peut détecter des concentrations infimes de composés grâce à sa technologie de séparation fine et de détection spécifique. En ce qui concerne la stabilité de la ligne de base, la Fast-GC montre une performance remarquable due à une meilleure gestion des fluctuations environnementales et à une technique plus contrôlée, réduisant les risques d'interférences et améliorant la reproductibilité des mesures. Néanmoins, ces systèmes sont plus coûteux, tant en termes d'équipement initial que de maintenance, et nécessitent des opérateurs qualifiés pour leur manipulation.

En conclusion, le choix entre ces deux types de nez-électroniques dépend largement des besoins spécifiques de l'application industrielle visée et des ressources disponibles. Les capteurs gaz sont préférables pour des applications nécessitant une grande simplicité et rapidité, tandis que la Fast-GC est mieux adaptée pour des analyses détaillées et précises dans des contextes plus complexes.

Les langues électroniques

Principe de fonctionnement

Les langues électroniques, une variante des nez électroniques pour l'analyse des liquides, évaluent certaines composantes du goût des produits. À l'instar des nez-électroniques, les langues électroniques ont été conçues avec l'idée de collecter des données dans un processus calqué sur ce que pourrait faire le système gustatif humain (*figure 3*). Elles offrent une sélectivité globale, regroupant les informations des capteurs pour évaluer la qualité gustative.

Grâce à leur rapidité, leur sélectivité et leur sensibilité, elles sont considérées comme des unités sensorielles analytiques, détectant des substances spécifiques par des réactions électrochimiques. Elles permettent ainsi l'analyse de matrices liquides, produisant des empreintes caractéristiques de mélanges dont on souhaite mesurer les saveurs [21]. Ces systèmes peuvent utiliser divers types de capteurs, notamment électrochimiques, gravimétriques et optiques. Les langues basées sur un principe potentiométrique ou voltamétrique rencontrent le plus de succès [22].

Types de capteurs

Les capteurs potentiométriques

Les capteurs potentiométriques mesurent la différence de potentiel électrique entre une électrode de référence et une électrode sensible aux ions spécifiques dans une solution. Cette mesure permet d'identifier et de quantifier les composants chimiques présents, utile pour analyser des arômes ou détecter des polluants dans l'environnement. Ils sont la clé pour des applications où la composition chimique précise doit être rapidement évaluée. La différence de potentiel mesurée est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce ionique, selon l'équation de Nernst. Leurs avantages résident dans leur prix abordable, leur fabrication simple et leur sélectivité. Ils sont en revanche sensibles à la température

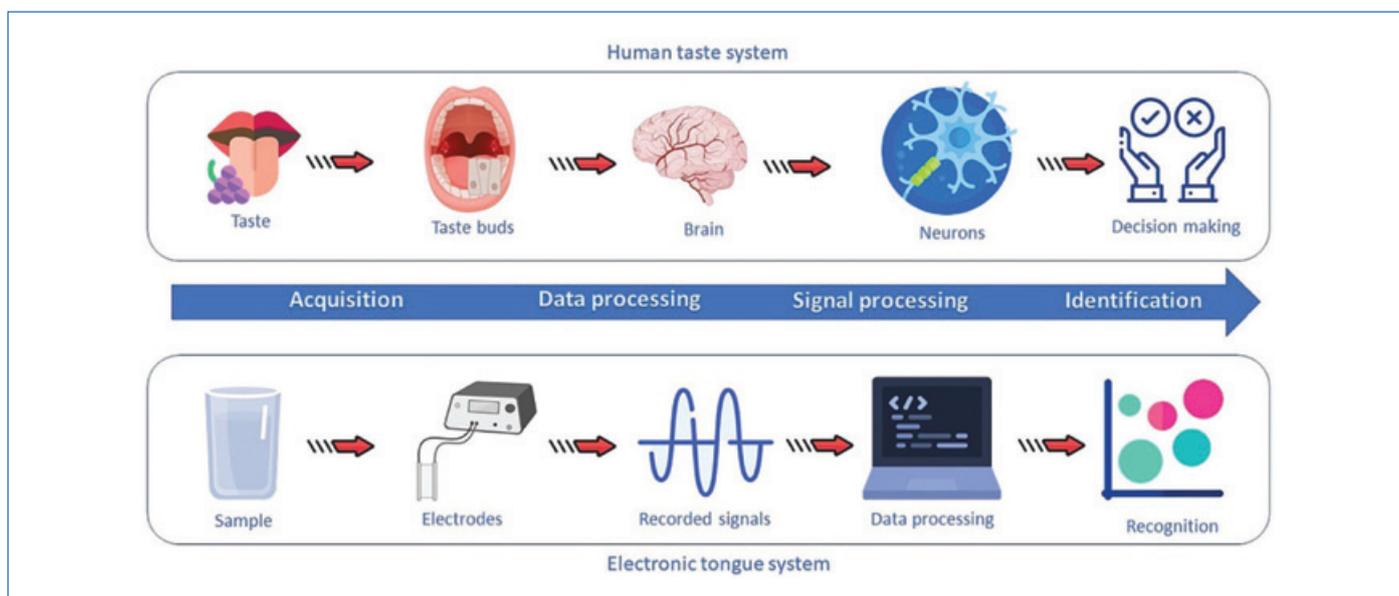


Figure 3 - Organigramme décrivant le fonctionnement d'une langue électronique, extrait de [1].

et sujets à l'adhérence de la solution à l'électrode, pouvant entraîner des changements de potentiel [23]. L'étude de Bobiano *et al.* [24] sur les huiles d'olive illustre est un exemple de mise en œuvre d'une langue électronique à capteurs potentiométriques, en combinaison avec l'analyse linéaire discriminante pour détecter les défauts sensoriels des huiles d'olives extra vierge (EVOO) et lampantes (LOO) modifiées par ajout d'herbes aromatiques naturelles pour les rendre sensoriellement acceptables. Pour limiter l'occurrence de cette pratique frauduleuse, une approche utilisant une langue électronique est efficace et montre des performances de « démasquage » donc de détection satisfaisante par rapport au groupe de dégustation humain. La LDA appliquée sur les signaux enregistrés sur les capteurs potentiométriques montre une discrimination satisfaisante entre les huiles lampantes des huiles extra vierge.

Les capteurs voltamétriques

Les capteurs voltamétriques dans les langues électroniques fonctionnent en appliquant un potentiel électrique aux électrodes immergées dans une solution contenant des analytes. Le potentiel est ajusté pour provoquer des réactions d'oxydation ou de réduction sur les électrodes, générant un courant électrique mesurable. Ce courant est directement proportionnel à la concentration de l'espèce chimique cible dans la solution. En variant le potentiel appliqué et en analysant le courant résultant, ces capteurs peuvent identifier et quantifier une large gamme de substances, ce qui les rend particulièrement utiles pour détecter des composants spécifiques dans des applications environnementales, de santé ou de sécurité alimentaire. Ils offrent une méthode rapide et sensible pour analyser la composition chimique des échantillons. Malgré leur capacité à atteindre de faibles limites de détection, ces capteurs peuvent subir une dérive et une perte de sensibilité lors de l'analyse de matrices complexes comme le lait, ce qui peut endommager les capteurs à long terme [25]. Dans le domaine viticole, les travaux de Cetó *et al.* [26] mettent en œuvre une langue électronique à capteurs voltampérométriques comme un outil de discrimination des vins capable de classer les échantillons selon les modalités de vieillissement en barriques et de prédire les notes sensorielles

globales attribuées par un panel sensoriel entraîné. Dans une première tentative, les données enregistrées sur des vins élevés en fûts de chêne français et américains ont été traitées par analyse en composantes principales montrant ainsi la grande facilité à différencier les deux types de vins à partir des données capteurs. En outre, des modèles PLS-R avec une performance satisfaisante ont été construits pour prédire l'âge du vin (RMSE = 0.77) et corrélérer les réponses-capteurs aux notes sensorielles de vins (RMSE = 0.11) pour des scores allant de 0 à 10. Ces résultats confirment le potentiel de cette approche à modéliser l'information sensorielle humaine par le biais de systèmes de langues électroniques.

Quelques grandes classes d'applications

Les langues électroniques ont été largement employées dans l'analyse alimentaire pour évaluer une gamme diversifiée de matrices. Elles ont permis d'étudier les boissons et condiments tels que le vin, le vinaigre, le thé, le café en se concentrant sur des aspects tels que le goût, l'âge, l'origine géographique et la composition chimique [27]. De plus, les huiles ont été examinées pour évaluer leur qualité physico-chimique, leur authenticité et leur composition [24], tandis que les produits laitiers ont été sujets à des études visant à fournir une analyse plus objective et rapide de leurs propriétés sensorielles [28]. Enfin, les fruits et légumes ont également été soumis à des analyses pour évaluer leur qualité, leur fraîcheur et déterminer leur origine géographique [29].

Traitement de données

Le prétraitement des données est crucial pour garantir la fiabilité des informations recueillies par les langues électroniques. La normalisation des signaux des capteurs réduit le bruit et standardise les données. En outre, la PCA a été employée pour sélectionner les variables les plus pertinentes, minimisant ainsi la redondance et améliorant la qualité des données en complément à des méthodes supervisées de régression : PLS-R, PCR (Régression par composantes principales), MLR (Régression linéaire multiple) et de discrimination : LDA, PLS-DA (Partial Least Squares Discriminant Analysis), DA (Analyse discriminante). À titre d'exemple, Cetó *et al.* [26] ont utilisé un système de langue électronique avec des capteurs

voltamétriques pour distinguer les vins selon leur élevage en barriques et prédire leurs notes globales données par un panel sensoriel. En utilisant la PCA, les données sur les vins élevés en fûts français et américains ont montré une capacité à différencier les deux types de vins. De plus, des modèles de PLS-R ont été élaborés pour corrélérer les réponses de la langue électronique avec les notes sensorielles attribuées par le panel, montrant le potentiel de cette approche pour modéliser l'information sensorielle humaine à travers des systèmes analytiques [26].

Avantages et limites

Les langues électroniques, dispositifs imitant la perception gustative humaine, permettent une analyse rapide et précise des saveurs. Leurs avantages incluent une grande sensibilité aux composés chimiques variés, la capacité à évaluer des échantillons complexes, et la fourniture de mesures répétables et objectives, sans la subjectivité humaine. Elles sont utiles dans des domaines comme le contrôle qualité alimentaire, la surveillance environnementale, et la médecine. Cependant, elles ont des limitations importantes. Leur interprétation dépend fortement de systèmes de calibration et de modélisation avancés, ce qui peut s'avérer complexe et coûteux. De plus, ces dispositifs peuvent être sensibles aux variations de conditions environnementales telles que la température et l'humidité, ce qui peut affecter leur fiabilité. Le coût initial élevé de l'équipement et la nécessité d'un entretien régulier pour assurer une performance optimale sont également des considérations importantes. Ces systèmes requièrent une expertise technique pour la configuration et la maintenance, limitant ainsi leur usage à des utilisateurs qualifiés ou nécessitant des formations spécifiques [30].

Systèmes sensoriels électroniques vs Panels sensoriels humains

Les systèmes sensoriels électroniques, tels que les langues et les nez électroniques, sont des alternatives aux panels humains pour l'évaluation du goût et de l'odeur des produits agroalimentaires. Bien qu'ils offrent une analyse rapide et objective (tableau 1), ces dispositifs ne peuvent pas prendre en compte des facteurs humains tels que les émotions ou la mémoire et n'évaluent pas de la même manière la texture ou la température des aliments. Les sensations humaines

chimioesthésiques ou chimiothermiques⁽¹⁾ ne sont pas perçues et donc absentes dans des données provenant d'une langue électronique. L'image sensorielle globale est donc incomplète pour rendre compte des aspects hédoniques (agréable, désagréable, étonnant, surprenant, écœurant, douloureux, etc...). Par conséquent, les panels sensoriels demeurent indispensables pour évaluer les caractéristiques les plus complexes des aliments, des études comparatives entre les panels humains et les systèmes électroniques sont menées dans le but d'établir des corrélations entre ces deux univers sensoriels. Le défi réside dans la corrélation des descripteurs humains avec les réponses des machines sensorielles. Cela implique un choix judicieux d'un référentiel sensoriel avec des descripteurs communs à tous les échantillons. D'autre part, il est crucial de sélectionner des échantillons pour lesquels l'évaluation quantitative peut être réalisée sur une échelle numérique, visant une représentativité étendue dans le domaine de mesure. Tudou *et al.* [31] ont utilisé des réseaux de neurones pour modéliser les données sensorielles humaines recueillies sur des échantillons de thé noir à partir des réponses des capteurs d'un nez électronique. Cinq capteurs sensibles à divers composés typiques de l'arôme du thé noir (géraniol, linalol, 2-phényl-éthanol) ont été sélectionnés pour modéliser l'information sensorielle humaine. Une validation du modèle avec des échantillons inconnus a abouti à un taux de classification de plus de 90 %. Cette approche favorise la réduction des coûts associés aux tests sensoriels humains à grande échelle.

Les technologies capteurs les plus récentes

L'électronique étant en perpétuelle évolution et la production de masse conduisant toujours à une baisse des prix à l'unité, les technologies capteurs de type MOS et autres QMB ou polymères conducteurs seront toujours des options intéressantes pour l'élaboration de dispositifs bon marché et relativement simples à mettre en œuvre. D'autres technologies sont en cours de maturation aujourd'hui et viennent déjà ou viendront à remplacer les plus anciennes pour en augmenter les performances. L'avenir des machines sensorielles, repose sur l'intégration de technologies nouvelles telles que la spectroscopie à mobilité ionique (IMS). L'IMS peut être utilisée pour la détection rapide des odeurs à des niveaux extrêmement faibles (traces). Cette technique sépare les ions en

Tableau 1 - Comparaison entre les performances des systèmes sensoriels électroniques et les panels sensoriels humains (inspiré de Sanaeifar *et al.* [5]).

Paramètre	Panel sensoriel humain	Langues et nez électroniques
Coût d'une analyse	Élevé	Faible
Durée d'une analyse	Quelques secondes	De quelques secondes à quelques minutes
Préparation de l'échantillon	Aucune	Pour un échantillon complexe analysé par langue électronique
Simplicité de la mesure	Très simple en apparence mais peut nécessiter un entraînement long	Très simple
Reproductibilité	Dépend des dégustateurs humains	Dépend de la structure du système et de la qualité de l'ensemble de données d'apprentissage
Analyse qualitative	Oui	Oui
Analyse quantitative	Oui sur des échelles simples	Oui
Automatisation	Non	Oui
Analyse en temps réel	Oui, mais pas de façon prolongée	Oui

fonction de leur mobilité dans un courant de gaz sous l'influence d'un champ électrique. Autre technologie prometteuse, les capteurs optoélectroniques. Ces dispositifs détectent les changements dans la lumière transmise ou réfléchie causés par l'absorption de composés volatils. Les capteurs optoélectroniques sont particulièrement utiles pour les applications où les composés cibles ont des propriétés d'absorption optique distinctes. Dans cette classe de capteurs, on peut citer les photodétecteurs. Ces derniers utilisent des photodiodes, des phototransistors ou des photomultiplicateurs pour mesurer l'intensité lumineuse. Ils sont souvent employés dans les dispositifs de mesure de lumière ambiante, les systèmes de sécurité, et pour la détection de la présence ou de l'absence d'objets par interruption de faisceau lumineux. Les capteurs de fluorescence : capables de détecter la lumière émise par certains composés après avoir été excités par une source lumineuse spécifique, ces capteurs sont extrêmement sensibles et sont utilisés pour la détection de traces de substances dans les domaines médical, environnemental et biologique. Les capteurs Raman : basés sur la spectroscopie Raman, ces capteurs analysent la lumière dispersée par les molécules pour identifier la composition chimique des substances. Ils sont utiles dans les analyses chimiques complexes, notamment pour identifier les matériaux, les substances chimiques et les biomolécules. Les capteurs de réflectance : ces capteurs mesurent la lumière réfléchie par les surfaces pour déterminer la couleur, la texture ou d'autres propriétés matérielles. Ils sont fréquemment utilisés dans les systèmes de contrôle qualité en production industrielle et l'analyse alimentaire. Les interféromètres optiques : utilisés pour mesurer avec une extrême précision de petites distances ou des changements d'épaisseur, ces capteurs exploitent l'interférence de la lumière pour fournir des données sur les propriétés physiques des matériaux ou des composants optiques. Les capteurs à fibre optique : incorporant des fibres optiques comme éléments de détection, ces capteurs peuvent détecter des changements de température, de pression, ou de composition chimique en mesurant les variations dans la transmission de lumière à travers la fibre. Ils sont particulièrement utiles dans des environnements difficiles ou dangereux, comme les installations pétrochimiques ou les centrales nucléaires. Enfin, les capteurs CCD (Charge-Coupled Device) et CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) : utilisés dans les caméras et les scanners, ces capteurs convertissent la lumière en charges électriques qui sont ensuite traitées en images numériques. Ils sont essentiels dans la photographie, la vidéographie, l'astronomie, et la vision industrielle. Ils sont notamment utilisés dans la construction de caméra hyperspectrales infrarouge ainsi que de caméra infrarouge thermiques adaptées à la détection à distance de composés chimiques volatils pour des applications de sécurisation de sites chimiques, ou d'investigations à distance dans le cadre d'opérations militaires.

Ces technologies récentes sont autant d'alternatives intéressantes pour le développement de nouvelles machines sensorielles encore plus versatiles et plus performantes que celles qui ont été produites et commercialisées durant les trente dernières années. On peut anticiper dès aujourd'hui que la combinaison de plusieurs d'entre elles avec des IA spécifiquement développées pour la reconnaissance et le traitement d'un grand nombre de propriétés sensorielles feront naître de futurs *e-devices* doués d'une sensibilité et de capacités d'apprentissage quasi humaines. Les capacités en mémoire

aidant, ces nouvelles machines sensorielles seront-elles alors un jour douées de conscience ? L'avenir ne marquera pas de surprises ?

Conclusion

Depuis les années 1980, l'industrie agroalimentaire a vu une montée en popularité des systèmes sensoriels électroniques, tels que les nez et langues électroniques, ainsi que les technologies avancées de chromatographie en phase gazeuse ultra-rapide (Fast-GC). Ces innovations se distinguent par leur précision, rapidité, facilité d'usage, coût modéré, et la capacité de surveiller les processus en temps réel avec une préparation minimale des échantillons. Le traitement sophistiqué des données joue un rôle crucial, fusionnant les réponses de ces capteurs avec les perceptions sensorielles humaines pour une analyse plus intégrée et précise. L'émergence des sciences des données a rendu précieuse la combinaison des signaux issus de divers systèmes sensoriels électroniques, améliorant ainsi leur sélectivité et fiabilité. Néanmoins, les panels sensoriels humains, bien que coûteux et exigeant une formation extensive, demeurent essentiels pour évaluer les nuances complexes des aliments que les technologies ne parviennent pas encore à capturer pleinement. Les progrès futurs prévoient l'intégration de capteurs encore plus performants et l'application de l'intelligence artificielle, rendant ces outils électroniques encore plus attrayants pour la prédiction des caractéristiques des échantillons. Ces avancées promettent de transformer ces systèmes en composantes fondamentales des usines agroalimentaires intelligentes de demain, marquant une nouvelle ère de précision et d'efficacité dans le contrôle qualité.

⁽¹⁾ Les sensations chimoesthésiques et chiothermiques sont des sensations qui sont enregistrées par le nerf trigéminal qui traverse notre visage. Lors de la dégustation des aliments il procure les sensations de chaud et de froid physique ou chimique et de pétillant. Il nous fait également percevoir l'irritant et l'âcre et il procure également la capacité à détecter l'astringence.

[1] H. Abi Rizk, D. Bouveresse, J. Chamberland, C.B.Y. Cordella, Recent developments of e-sensing devices coupled to data processing techniques in food quality evaluation: a critical review, *Analytical Methods*, **2023**, doi: 10.1039/d3ay01132a.

[2] M.G. Ghasemi-Varnamkhashi, M. Aghbashlo, Electronic nose and electronic mucosa as innovative instruments for real-time monitoring of food dryers, *Trends in Food Science and Technology*, **2014**, 38(2), p. 158-166, Elsevier Ltd, doi: 10.1016/j.tifs.2014.05.004.

[3] E. Szymańska, Modern data science for analytical chemical data – A comprehensive review, *Analytica Chimica Acta*, **2018**, 1028, p. 1-10, Elsevier B.V., doi: 10.1016/j.aca.2018.05.038.

[4] J.L.Z. Zaukuu, G. Bazar, Z. Gillay, Z. Kovacs, Emerging trends of advanced sensor based instruments for meat, poultry and fish quality – a review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **2019**, doi: 10.1080/10408398.2019.1691972.

[5] A. Sanaeifar, H. ZakiDizaji, A. Jafari, M. de la Guardia, Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review, *TRAC - Trends in Analytical Chemistry*, **2017**, 97, p. 257-271, doi: 10.1016/j.trac.2017.09.014.

[6] Y. Zhang, G. Wu, C. Chang, Y. Lv, W. Lai, H. Zhang, X. Wang, Q. Jin, Determination of Origin of Commercial Flavored Rapeseed Oil by the Pattern of Volatile Compounds Obtained via GC-MS and Flash GC Electronic Nose, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2020**, 122(3), doi: 10.1002/ejlt.201900332.

[7] M. Debligny, Capteurs chimiques, Techniques de l'Ingénieur.

[8] O.S. Wolfbeis, Chemical sensors - Survey and Trends, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1990**, 337(5), p. 522-527, doi: 10.1007/BF00322857.

[9] D. James, S.M. Scott, Z. Ali, W.T. O'Hare, Chemical sensors for electronic nose systems, *Microchimica Acta*, **2005**, 149(1-2), p. 1-17, doi: 10.1007/s00604-004-0291-6.

[10] a) A.D. Wilson, M. Baietto, Applications and advances in electronic-nose technologies, *Sensors*, **2009**, 9(7), p. 5099-5148, doi: 10.3390/s90705099; b) A. Verma, R. Gupta, A.S. Verma, T. Kumar, A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases, *Sensors and Actuators Reports*, **2023**, 5, 100143, <https://doi.org/10.1016/j.snr.2023.100143>.

- [11] X. Tian, J. Wang, R. Shen, Z. Ma, M. Li, Discrimination of pork/chicken adulteration in minced mutton by electronic taste system, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **2019**, *54*(3), p. 670-678, doi: 10.1111/ijfs.13977.
- [12] M. Gancarz, J. Wawrzyniak, M. Gawrysiak-Witulska, D. Wiącek, A. Nawrocka, R. Rusinek, Electronic nose with polymer-composite sensors for monitoring fungal deterioration of stored rapeseed, *Int. Agrophys.*, **2017**, *31*(3), p. 317-325, doi: 10.1515/intag-2016-0064.
- [13] D. Melucci, A. Bendini, F. Tesini, S. Barbieri, A. Zappi, S. Vichi, L. Conte, T.G. Toschi, Rapid direct analysis to discriminate geographic origin of extra virgin olive oils by flash gas chromatography electronic nose and chemometrics, *Food Chem.*, **2016**, *204*, p. 263-273, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.02.131.
- [14] H. Rottiers, D.A. Tzompa Sosa, L. Van de Vyver, M. Hinneh, H. Everaert, J. De Wever, K. Messens, K. Dewettinck, Discrimination of Cocoa Liqueurs Based on Their Odor Fingerprint: a Fast GC Electronic Nose Suitability Study, *Food Anal. Methods*, **2019**, *12*(2), p. 475-488, doi: 10.1007/s12161-018-1379-7.
- [15] J. Chen, J. Gu, R. Zhang, Y. Mao, S. Tian, Freshness evaluation of three kinds of meats based on the electronic nose, *Sensors (Switzerland)*, **2019**, *19*(3), doi: 10.3390/s19030605.
- [16] N. Aghilinategh, M.J. Dalvand, A. Anvar, Detection of ripeness grades of berries using an electronic nose, *Food Sci. Nutr.*, **2020**, *8*(9), p. 4919-4928, doi: 10.1002/fsn3.1788.
- [17] C.J. Yang, W. Ding, L.J. Ma, R. Jia, Discrimination and characterization of different intensities of goatly flavor in goat milk by means of an electronic nose, *J. Dairy Sci.*, **2015**, *98*(1), p. 55-67, doi: 10.3168/jds.2014-8512.
- [18] H.G. Jordan Voss, J.J.A. Mendes Júnior, M.E. Farinelli, S.L. Stevan, A prototype to detect the alcohol content of beers based on an electronic nose, *Sensors (Switzerland)*, **2019**, *19*(11), doi: 10.3390/s19112646.
- [19] a) P. Wiśniewska, M. Śliwińska, T. Dymerski, W. Wardencki, J. Namieśnik, Differentiation Between Spirits According to Their Botanical Origin, *Food Anal. Methods*, **2016**, *9*(4), p. 1029-1035, doi: 10.1007/s12161-015-0280-x; b) L. Strani, A. D'Alessandro, D. Ballestreri, C. Durante, M. Cocchi, Fast GC E-Nose and Chemometrics for the Rapid Assessment of Basil Aroma, *Chemosensors*, **2022**, *10*, 105, <https://doi.org/10.3390/chemosensors10030105>; c) Z. Berna, C.C. Webb, M.C. Erickson, Electronic Nose and Fast GC for Detection of Volatils from *Escherichia coli* O157:H7, *Escherichia coli* and *Salmonella* in Lettuce, *Acta Hort.*, **2013**, *1012*, p. 1255-1261, <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2013.1012.169>; d) M. Śliwińska, P. Wiśniewska, T. Dymerski, *et al.*, Evaluation of the suitability of electronic nose based on fast GC for distinguishing between the plum spirits of different geographical origins, *Eur. Food Res. Technol.*, **2016**, *242*, p. 1813-1819, <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2680-6>; e) M. Śliwińska, P. Wiśniewska, T. Dymerski *et al.*, Application of Electronic Nose Based on Fast GC for Authenticity Assessment of Polish Homemade Liqueurs Called Nalewka, *Food Anal. Methods*, **2016**, *9*, p. 2670-2681, <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0448-z>.
- [20] W. Jia, G. Liang, Z. Jiang, J. Wang, Advances in Electronic Nose Development for Application to Agricultural Products, *Food Anal. Methods*, **2019**, *12*(10), p. 2226-2240, doi: 10.1007/s12161-019-01552-1.
- [21] J. Zeravik, A. Hlavacek, K. Lacina, P. Skládal, State of the art in the field of electronic and bioelectronic tongues - towards the analysis of wines, *Electroanalysis*, **2009**, *21*(23), p. 2509-2520, doi: 10.1002/elan.200900285.
- [22] M. Podrazka, E. Bącznyńska, M. Kundys, P.S. Jeleń, E.W. Nery, Electronic tongue-A tool for all tastes?, *Biosensors (Basel)*, **2017**, *8*(1), doi: 10.3390/bios8010003.
- [23] L. Escuder-Gilbert, M. Peris, Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis, *Analytica Chimica Acta*, **2010**, *665*(1), p. 15-25, Elsevier B.V., doi: 10.1016/j.aca.2010.03.017.
- [24] M. Bobiano, N. Rodrigues, M. Madureira, L.G. Dias, A.C. Veloso, J.A. Pereira, A.M. Peres, Unmasking Sensory Defects of Olive Oils Flavored with Basil and Oregano Using an Electronic Tongue-Chemometric Tool, *JAOCs*, **2019**, *96*(7), p. 751-760, doi: 10.1002/aocs.12249.
- [25] F. Winquist, Voltammetric electronic tongues - Basic principles and applications, *Microchimica Acta*, **2008**, *163*(1-2), p. 3-10, doi: 10.1007/s00604-007-0929-2.
- [26] X. Cetó, A. González-Calabuig, N. Crespo, S. Pérez, J. Capdevila, A. Puig-Pujol, M. Del Valle, Electronic tongues to assess wine sensory descriptors, *Talanta*, **2017**, *162*, p. 218-224, doi: 10.1016/j.talanta.2016.09.055.
- [27] M. Śliwińska, C. Garcia-Hernandez, M. Kościński, T. Dymerski, W. Wardencki, J. Namieśnik, M. Śliwińska-Bartkowiak, S. Jurga, C. Garcia-Cabezón, M.L. Rodriguez-Mendez, Discrimination of apple liqueurs (Nalewka) using a voltammetric electronic tongue, UV-Vis and Raman spectroscopy, *Sensors (Switzerland)*, **2016**, *16*(10), doi: 10.3390/s16101654.
- [28] I. Tazi, A. Choiriyah, D. Siswanta, K. Triyana, Detection of taste change of bovine and goat milk in room ambient using electronic tongue, *Indones. J. Chem.*, **2017**, *17*(3), p. 422-430, doi: 10.22146/ijc.25288.
- [29] D. Németh, G. Balázs, H.G. Daood, Z. Kovács, Z. Bodor, J.L. Zinia Zaukuu, V. Szentpéteri, Z. Kókai, N. Kappel, Standard analytical methods, sensory evaluation, NIRS and electronic tongue for sensing taste attributes of different melon varieties, *Sensors (Switzerland)*, **2019**, *19*(22), doi: 10.3390/s19225010.
- [30] W. Wang, Y. Liu, Electronic tongue for food sensory evaluation, in *Evaluation Technologies for Food Quality*, Elsevier, **2019**, p. 23-36, doi: 10.1016/B978-0-12-814217-2.00003-2.
- [31] B. Tudu, A. Jana, A. Metla, D. Ghosh, N. Bhattacharyya, R. Bandyopadhyay, Electronic nose for black tea quality evaluation by an incremental RBF network, *Sens Actuators B. Chem.*, **2009**, *138*(1), p. 90-95, doi: 10.1016/j.snb.2009.02.025.

Hala ABI RIZK^{1,2,3}, Farah AJEJ^{1,2,3}, Mélanie LACROIX^{1,2,3},
Christophe B.Y. CORDELLA^{1,2,3*}

¹Laboratoire de Recherche et de Traitement de l'Information Chimiosensorielle – LARTIC, Université Laval, Pavillon Paul-Comtois 2425, rue de l'Agriculture, Québec, QC G1V 0A6.

²Département Sciences des Aliments, Université Laval, Pavillon Paul-Comtois 2425, rue de l'Agriculture, Québec, QC G1V 0A6 Canada.

³Institut de la Nutrition et des Aliments Fonctionnels, Université Laval, Pavillon des Services, 2440 Bd Hochelaga Suite 1710, Québec, QC G1V 0A6.

*christophe.cordella@fsaa.ulaval.ca



**Culture
sciencesChimie**



ENS



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



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



COP climat, quelles options énergétiques ? : le cas du nucléaire (le point de vue d'un observateur)

Les COP (Conférence des Parties, en anglais Conference of the Parties), sont au nombre de trois : la COP biodiversité, la COP sur la lutte contre la désertification et la COP sur les changements climatiques. Elles rythment l'agenda du dossier de la transition environnementale chaque automne. De toutes les COP des Nations Unies, la COP climat rassemble le plus d'acteurs et reste, à date, la plus connue du public. Rappelons que la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC, en anglais United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) est créée en 1992. La mise en place de la COP1 suit de peu cette initiative en mars 1995 à Berlin. Deux ans après avait lieu la signature du protocole de Kyoto [1]. La dernière en date, la COP28 vient de se dérouler à Dubaï (EAU) en décembre 2023 après les éditions de 2022 à Sharm el Sheikh, de 2021 à Glasgow, et des années 2020 – 2017 perturbées (pandémie en 2020, annulation au Chili en 2019, retrait des USA de l'accord de Paris en 2017). C'est en 2015, lors de la COP21 qu'un tournant s'opère avec l'adoption de l'Accord de Paris. L'accord de Paris (adopté par les 196 parties représentées) vise à intensifier les actions et les investissements nécessaires pour un avenir à faible émission de carbone. Son objectif peut être formulé selon la double injonction de : poursuivre les efforts actuels pour limiter l'augmentation de la température à 1,5 degré Celsius d'ici 2050 et par ailleurs maintenir l'augmentation de la température mondiale au cours de ce siècle bien en dessous de 2 degrés Celsius par rapport aux niveaux préindustriels.

Cet article est le fruit d'une synthèse de deux sessions d'observation et de contribution aux deux dernières COP, la COP 26 (2021, Glasgow) et 27 (2022, Sharm el Sheikh) et d'une réflexion sur les stratégies actuellement en discussion concernant la place du nucléaire dans un futur de mix énergétique⁽¹⁾. Cette réflexion répond aux enjeux liés à l'Objectif du Développement Durable 7 [2] qui repose notamment sur le constat qu'à date, les sources renouvelables fournissent approximativement 30 % de la consommation d'énergie en matière électricité, mais que des limites subsistent dans d'autres secteurs, y compris le secteur du transport. Il ne s'agit pas ici de faire le plaidoyer d'une solution énergétique (notamment nucléaire) parmi les autres mais plutôt de mettre en miroir les données projetées par les derniers rapports du GIEC et qui sont au centre des discussions des COP et les stratégies proposées à différents niveaux (états, organisations mondiales) concernant plus spécifiquement la place de l'option nucléaire. L'importance du débat sur l'option nucléaire, comme faisant partie des stratégies nécessaires au respect de l'accord de Paris, s'est traduite au cours des dernières COPs par la présence de L'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) dans la zone dite « bleue » [3] de la COP26 avec sa plateforme de discussion #Atoms4Climate et ce dans la continuité de la publication de son rapport de 2021 *Nuclear Science and Technology for Climate Adaptation and Resilience* [4]. À la COP27, l'AIEA était à nouveau présente, IAEA@COP27 [5].

À titre de complément, le pavillon GWEC (Global Wind Energy Council) était également présent à la COP27 pour présenter son manifeste sur l'urgence de déploiement des énergies solaire et éolienne [6]. Outre la présence institutionnelle du Pavillon de l'AIEA, la COP27 a également accueilli le Pavillon Associatif *Nuclear4Climate* animé par les réseaux jeunesse International Youth Nuclear Congress, European Nuclear Society – Young Generation Network et la SFEN (Société Française d'Energie Nucléaire). Enfin, la question du nucléaire a également été abordée au cours de plusieurs événements organisés par les Pavillons des Etats membres à l'image du Pavillon France qui a organisé une table-ronde sur le thème « Déployer à grande échelle des énergies bas carbone : focus sur le nucléaire et l'hydrogène » qui a réuni l'International Energy Agency (IEA), la SFEN et VINCI [7].

Une mission d'observation aux COP26 et 27

L'accréditation en qualité d'observateur qui donne accès aux zones bleues et vertes (qui ne nécessite pas d'accréditation) de la COP climat permet de s'informer et d'interagir sur les actions en cours, les initiatives, les réflexions menées par les états, partenaires, organisations ou associations présents dans cet espace de la COP sous forme de représentations. Les représentations de la zone bleue (ou « pavillons accrédités ») sont des forums de discussion qui visent à promouvoir, partager ou débattre certaines stratégies, à présenter la diversité des initiatives et solutions scientifiques, technologiques ou politiques à toutes les échelles envisagées. Plus encore, ces forums de discussion se veulent force de proposition pour influencer les négociations et s'assurer que les décisions adoptées font écho aux besoins réels des territoires et de ses habitants.

Pour replacer les thématiques abordées dans un panorama global, il convient dans un premier temps de poser quelques chiffres très généraux.

En 2021, la population mondiale rapportée par les Nations Unies était de 7 877 millions, avec une projection autour de 10 500 millions sur la période 2080-90 (ce qui pourrait constituer un maximum). En regard de cette évolution de la démographie mondiale, l'entrée dans ce que certains auteurs ont nommé la période anthropocène [8] (depuis 1784, date de l'invention de la machine à vapeur par J. Watt) représente le début d'une trajectoire très rapide du système terrestre, induite par l'homme, et qui s'éloigne du cycle limite glaciaire-interglaciaire [9]. Selon les travaux du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, IPCC en anglais) la température moyenne à la surface de la terre sur la période 2011-2020 est supérieure de 1,1 °C à la période de référence sur 1850-1900 et sur cette même période de référence, la concentration de GES (CO₂ notamment) est passée de moins de 300 ppm en 1850 à 410 ppm en 2019 [10]. Dans ce même rapport, il est estimé que la part de l'influence humaine sur cette évolution est totale.

L'Accord de Paris demande notamment de réduire considérablement les émissions mondiales de gaz à effet de serre afin de limiter l'augmentation de la température mondiale à 2 degrés Celsius au cours de ce siècle. Il prévoit de revoir les engagements des parties tous les 5 ans et de fournir un financement aux pays en développement pour limiter le changement climatique, renforcer la résilience et améliorer les capacités d'adaptation aux effets du climat. Notons que la COP27 s'est clôturée sur un accord historique visant justement à financer les pertes et préjudices avec la création d'un fonds et de dispositions de financement nécessaires pour les pays vulnérables confrontés à des catastrophes climatiques, et son inscription à l'ordre du jour permanent.

Le GIEC estime que les émissions mondiales de GES d'ici à 2030, en prenant en compte la mise en œuvre des Contributions Nationales Déterminées annoncées avant la COP26 (Glasgow 2021), seraient probablement responsables d'un réchauffement supérieur à 1,5 °C au cours du 21^{ème} siècle et rendraient plus difficile la limitation du réchauffement en deçà de 2 °C au cours du siècle. En 2019, les concentrations atmosphériques de CO₂ ont atteint 410 ppm, celles de CH₄ 1 866 ppb et celles d'oxyde nitreux 332 ppb. Depuis 1750, l'augmentation des concentrations en CO₂ (47 %) et en CH₄ (156 %) dépasse largement les taux de changements naturels plurimillénaires observés entre les périodes glaciaires et interglaciaires au cours des 800 000 dernières années au moins. Les projections futures (2021-2100) de l'évolution de la température à la surface de la terre ont été présentées dans le rapport de 2023 du GIEC pour 5 scénarios (Shared Socio-economic Pathways) d'émissions de GES très faibles, faibles, intermédiaires, élevées et très élevées. Les deux scénarios de grande (SSP3-7.0) et très grande (SSP5-8.5) émission de CO₂ prévoient des émissions qui doublent d'ici à 2100 et 2050 respectivement. Le scénario intermédiaire (SSP2-4.5) simule une émission de CO₂ égale au niveau actuel jusque vers le milieu du siècle. Enfin les deux scénarios les plus restrictifs (SSP1-1.9 et SSP1-2.6) ont des émissions de CO₂ qui déclinent à un bilan nul (l'option *NetZero* pour 2050 ou 2070, respectivement), suivi d'émissions négatives à différents niveaux (*figure 1*) [11].

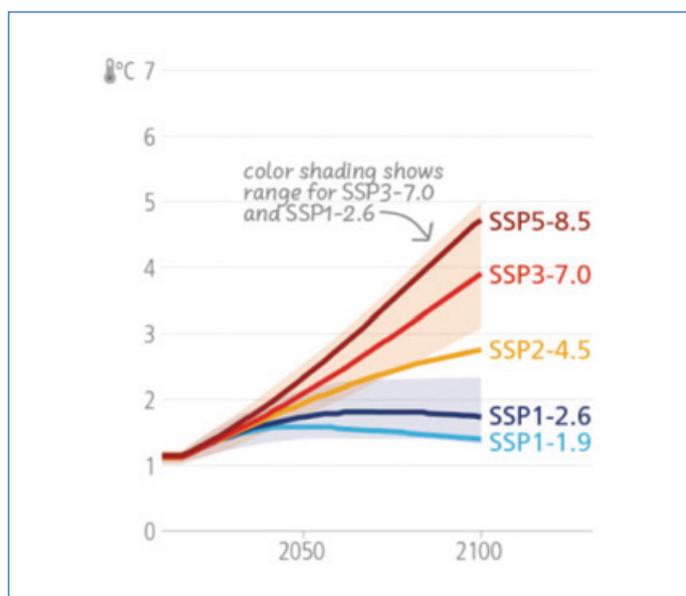


Figure 1 - Temperature for SSP-based scenarios over the XXIth century. © IPCC AR6 SYR Synthesis Report (long report), 2023.

Il est à noter que seuls les scénarios SSP1-1.9 et SSP1-2.6 permettent de rester en deçà d'une augmentation de la température de 2 °C au cours du siècle et seul le scénario le plus restrictif répond pleinement aux exigences de l'accord de Paris.

Face à ce constat, de très nombreux acteurs du climat avancent la nécessité d'adopter des stratégies de décarbonation [12]. Ce terme renvoie à de très nombreuses facettes de l'activité industrielle et sociétale d'un pays (industrie, transports, chauffage individuel et collectif, agriculture). Parmi ces postes d'activité, le besoin en énergie est un prérequis à toute activité humaine. Le scénario *NetZero* d'ici 2050 est un scénario normatif de l'IEA qui montre une voie possible à suivre pour que le secteur mondial de l'énergie parvienne à des émissions nettes nulles de CO₂ d'ici à 2050, les pays à économies avancées [13] parvenant à des émissions nettes nulles avant les autres [14]. Selon ce scénario l'utilisation globale des véhicules électriques doit être multipliée par 6 d'ici à 2030, les énergies renouvelables doivent couvrir 60 % de la production électrique (30 % aujourd'hui) et la demande en électricité passe d'environ 20 % de l'énergie finale consommée aujourd'hui à 30 % [15]. On voit donc que la production électrique représente un enjeu clé (mais pas unique) des stratégies énergétiques mondiales.

Les options mettant en jeu un mix nucléaire

Dans ce contexte, l'AIEA a présenté à la COP26 de Glasgow une stratégie pour atteindre les objectifs du scénario *NetZero* [16]. Quelques chiffres permettent de dresser un panorama global des différents pôles énergétiques mondiaux. Précisons tout d'abord qu'il convient de différencier l'énergie primaire de l'énergie finale consommée (dont l'électricité). Les combustibles fossiles représentent toujours (en 2022) 70-80 % de la source d'énergie primaire totale utilisée, bien que ce chiffre soit en légère baisse [17]. En 2021, le pétrole représente environ 30 % des sources d'énergie primaire (le charbon 26 %, le gaz 23 %) et l'énergie nucléaire se situe autour de 5 %. En 2021, 19,5 % de l'énergie finale consommée est électrique. Dans le scénario *NetZero*, discuté ici, la production d'énergie électrique est presque multipliée par 2 entre 2021 et 2050 (pour atteindre une production annuelle de 50 000 TWh) [18]. L'énergie nucléaire, dont la proportion a légèrement diminué depuis les années 1980-90 (18 % de la part mondiale de l'électricité dans les années 1990, 9,8 % en 2021) représente un potentiel de déploiement qui est ainsi mis à contribution dans les différentes options pour décarboner le mix énergétique. L'AIEA décompte à la fin 2021, 437 réacteurs nucléaires de production électrique en opération dans le monde et 53 en construction (dont 18 en Chine).

Dans les pays dits à économie avancée, la part de l'énergie nucléaire comme source d'électricité représente la plus grosse proportion (40 %) des sources d'énergie bas carbone (viennent ensuite l'hydroélectricité puis l'éolien) [19]. Sur le plan mondial, l'hydroélectricité reste pourtant le principal contributeur de source d'électricité bas carbone, avec une part de 16 %. Pour autant, la production d'électricité reste à l'origine de 42 % des émissions de GES (chiffre de 2018) [20]. Dans son document édité à l'occasion de la COP26, l'AIEA présente donc sa stratégie pour respecter les accords de Paris en développant une approche intégrée et mondiale du recours à l'énergie nucléaire aussi bien pour la production d'électricité que de di-hydrogène ou encore de chaleur... [21]

Pour assurer l'augmentation de la production électrique décarbonée, proposée dans le scénario *NetZero*, L'AIEA préconise de déployer approximativement 550 GWe de capacité nucléaire [21], en plus des 400 GWe actuels.

Pour fixer les ordres de grandeurs, la construction des 550 GWe représente environ 344 réacteurs de type EPR (de puissance installée de 1.6 GWe chacun), ou plus de 1830 réacteurs de 300 MWe. La construction de ces nouveaux réacteurs impliquerait donc une augmentation de la consommation d'uranium naturel d'un facteur 2,5 environ par rapport à la situation actuelle (estimée à 65 kt par an environ), en supposant que les nouveaux réacteurs déployés reposent sur l'utilisation de combustibles proches de ceux actuellement utilisés. Selon ces hypothèses, le parc mondial en 2050 proposé par le scénario *NetZero* conduirait donc à une consommation de l'ordre de 160 kt à mettre en regard des 6 millions de tonnes des ressources identifiées (6 078 500 tU au 01/01/2021 au prix < \$US 130/kgU [22].

Ces ressources permettraient alors de répondre à la demande en supposant que l'extraction minière ainsi que l'enrichissement en ^{235}U soient capables de s'adapter à cette hausse de la consommation mondiale d'uranium naturel, une hypothèse forte qu'il conviendrait de discuter. Le développement d'un cycle du combustible, c'est-à-dire le recyclage des matières fissiles (uranium et plutonium) et la gestion des déchets nucléaires, permettrait de détendre la contrainte sur la disponibilité de l'uranium naturel en utilisant des combustibles de type MOX, comportant une fraction de plutonium, en particulier avec des réacteurs à neutrons rapides (RNR) dans des réacteurs de 4^{ème} génération. La maturité des usines françaises de traitement/recyclage des matières fissiles, issues du combustible irradié, permet d'envisager à moyen terme le déploiement de nouvelles usines qui permettront une augmentation de la quantité de combustible nucléaire. Toutefois, le changement d'échelle, l'adaptation des combustibles aux différentes filières électronucléaires et l'amélioration du cycle de vie des matières nécessitent encore des développements qui restent à évaluer. Si ce développement semble technologiquement accessible, il faut bien noter qu'il est également conditionné aux nécessités de sûreté et de non-prolifération. Par ailleurs la localisation de ces usines dans quelques pays désignés conduirait à une augmentation du transport des combustibles et de leurs stockages, ce qui nécessite un débat transparent avec les différentes composantes de la société civile.

Une problématique de constante de temps

La part nucléaire de la stratégie *NetZero* repose sur plusieurs catégories de réacteurs comme les réacteurs de puissance refroidis à l'eau (majoritaires actuellement), les réacteurs modulaires refroidis à l'eau (SMR, de puissance inférieure à 300 MWe) et les réacteurs modulaires avancés (AMR : sodium, sels fondus...). Cette dernière catégorie de technologie de réacteurs regroupe les réacteurs très innovants de petite puissance, en rupture technologique avec les réacteurs à eau largement déployés dans le monde.

Pour tenter d'estimer les possibilités de construction de nouveaux réacteurs, commençons par un état des lieux de la situation actuelle. Au 31 Décembre 2022, 438 réacteurs sont en fonctionnement dans 38 pays [23]. 53 réacteurs sont

actuellement en construction, dont 42 sont dits de grande puissance (c'est-à-dire supérieur à 1GWe). Parmi eux, 11 sont en chantiers depuis plus de 10 ans. D'autre part, sur la période 2011 – 2017, 46 réacteurs ont été mis en service (et 39 ont été arrêtés, portant le solde de nouveaux réacteurs disponible à 7). Depuis 2017, 3 EPR ont été mis en service (Taishan 1&2 et Olkiluto 3) après des temps de construction respectivement de 9 ans, 9 ans et de 17 ans.

À partir de ces données, il est raisonnable d'estimer très improbable d'assister à la mise en service de dizaines de nouveaux réacteurs (en plus des 53 en cours) d'ici une dizaine d'année. Pour tenir les objectifs du scénario *NetZero*, il faudrait alors démarrer dans le monde la construction d'environ 300 nouveaux EPR d'ici 5 ans. Outre les problématiques financières, ces nouveaux chantiers devraient nécessairement se situer dans des pays nucléarisés, là où l'électricité est déjà en cours de décarbonation. Le recours à des technologies de plus faible puissance pourrait éventuellement réduire les temps de construction.

Aujourd'hui, de nombreux acteurs industriels se sont impliqués dans la conception de petits réacteurs modulaires, appelés communément SMR (Small Modular Reactor) et dont la puissance est inférieure à 300 MW(e). Le principe de déploiement des SMR repose sur une fabrication en amont, en usine de modules contenant la cuve et le (ou les) générateur(s) de vapeur. Ces modules peuvent être ensuite assemblés sur le site d'exploitation dans une configuration souhaitée. L'objectif est de réaliser une économie d'échelle sur la construction des réacteurs et la compétitivité économique des SMRs repose donc sur l'hypothèse d'un déploiement massif de chaque technologie de SMR. Il y a actuellement plus de 70 types de SMR à l'étude ou en développement dans le monde [24], dont une poignée peuvent être considérés matures technologiquement alors que d'autres sont des concepts papier. La petite puissance de ces réacteurs fait des SMR de bons candidats pour être déployés dans des pays n'ayant pas encore de programme nucléaire en cours, à condition de garantir les conditions de sûreté et de non-prolifération. Pour accompagner ces pays dits primo-accédants, l'AIEA propose des programmes personnalisés basés sur une démarche en trois étapes (avant-projet, projet, construction) au cours desquelles doivent se développer les infrastructures nationales dans 19 domaines identifiés comme supports à la concrétisation de tout programme nucléaire. Dans son document « Milestones in the Development of a National Infrastructure for Nuclear Power » [25], l'AIEA estime qu'une durée minimale de 10 à 15 ans est nécessaire pour valider ces étapes avant de pouvoir envisager/procéder à la mise en service de la première installation de production. Ces délais permettent aux primo-accédants d'organiser nationalement le fonctionnement opérationnel de la filière et permettent, entre autres, de construire une autorité de sûreté et de concevoir une stratégie de gestion des déchets nucléaires.

Basée sur le constat que le déploiement des réacteurs de puissance est soumis à de fortes contraintes d'investissement monétaire, l'idée des SMR est séduisante. Cependant, l'exemple de NuScale, considéré comme une des technologies les plus matures et dont la fabrication de la première unité de production vient d'être repoussée [26] essentiellement pour des raisons économiques renforce le besoin de prudence sur la communication face au potentiel déploiement de l'énergie nucléaire dans les deux prochaines décennies.

Si le recours aux réacteurs matures technologiquement comme les REP (ou les EPR) et les petits réacteurs à eau type SMR semble déjà difficile pour remplir les objectifs du scénario *NetZero*, le recours à des technologies non matures industriellement semble difficile pour décarboner la production d'électricité mondiale aux échelles de temps en question. Les AMR (Advanced Modular Reactors) présentant des innovations sur le combustible ou sur l'extraction de chaleur sont tous au stade de projet et de nombreux efforts de recherche doivent encore être mobilisés avant même d'espérer leur homologation par les autorités de sûreté. Au-delà d'un rôle dans la lutte contre le climat à moyen terme, les AMRs gardent néanmoins un intérêt certain qui justifie leur étude en particulier pour développer de nouvelles approches et concepts de réacteurs et permettre à la filière industrielle de gagner en compétence pour les réacteurs de 4^{ème} génération, très intéressants pour l'économie des ressources naturelles et l'optimisation potentielle de la gestion des déchets. Enfin pour compléter ce panorama de production d'énergie (électricité, chaleur, di-hydrogène, ...) le développement de réacteur hybrides à neutron rapide (cogénération chaleur électricité) de type neutron rapide (RNR) permet une diversification des énergies décarbonées produites pour une diversification des applications. Ce type de réacteur permet également une valorisation plus importante des matières nucléaires recyclées (uranium de retraitement, plutonium) ou encore des stocks de matière radioactive (uranium appauvri).

Les efforts en cours et ceux à venir accéléreront la contribution de la production d'énergie nucléaire à la décarbonation des énergies et faciliteront son intégration au mix énergétique. C'est pourquoi il sera indispensable de maintenir cet effort d'accélération des constantes de temps du nucléaire. Enfin il faut souligner que le scénario *NetZero*, comme tous les scénarios, est une construction d'un futur possible qui permet de discuter des hypothèses des réflexions prospectives. Ce scénario en particulier, est un scénario normatif qui cherche à mettre en lumière les besoins et les difficultés pour construire un mix énergétique décarboné permettant de limiter le changement climatique. Il montre ainsi que le nucléaire pourrait jouer un rôle important dans la décarbonation du mix électrique d'ici 2050 avec cette approche d'accélération des développements et d'innovations nécessaires sur l'ensemble du cycle (extraction minière, recyclage et enrichissement). Celles-ci sont liées aux besoins législatifs et sociétaux, à la démonstration de sûreté des réacteurs ainsi qu'aux problématiques d'ingénieries et de savoir-faire pour la construction et l'opération des réacteurs et du cycle des combustibles irradiés. L'épopée nucléaire des années 60-80 montre que des déploiements rapides, semblables à ceux du scénario *NetZero* ont été possibles mais dans un contexte sociétal et législatif très différent.

Après la COP28 à Dubaï, les questions énergétiques portant en particulier sur l'évolution de la demande en énergie électrique sont plus que jamais au centre du débat. En France, la prolongation des centrales actuelles, la simplification de l'EPR2 pour accélérer son déploiement, l'investissement dans le projet de SMR NUWARD (NUclear forWARD) ainsi que le

déploiement d'études innovantes sur des SMRs et AMRs semblent être les voies identifiées et mises en oeuvre pour consolider la part du nucléaire à moyen et long terme dans le mix énergétique.

⁽¹⁾ Ce texte est une édition augmentée d'un séminaire organisé par la Division Transverse Energie et donné en ligne le 17/03/2023.

[1] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. Kyoto, 11/12/1997.

[2] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/objectifs-de-developpement-durable/>

[3] All of the official sessions, meetings, side events and press conferences are taking place in the "blue zone", the formal conference and negotiation space managed by UN Climate Change. Only Party delegations, Heads of State, admitted observers and the accredited press can enter the blue zone.

[4] IAEA, Nuclear Science and Technology for Climate Adaptation and Resilience, A Reference Document, IAEA, Vienna, 2021.

[5] www.iaea.org/topics/climate-change/the-iaea-and-cop/cop27, consulté 11/2023.

[6] <https://gwec.net/gwec-cop27-hub/>, consulté 11/2023.

[7] Pavillon France COP27, 15/11/2022, <https://www.ecologie.gouv.fr/cop27-france>, consulté 11/2023.

[8] P.J. Crutzen, *Nature*, **2002**, 415(23).

[9] W. Teffen *et al.*, *PNAS*, **2018**, 115, 8252.

[10] IPCC AR6 Synthesis Report (long report), 2023.

[11] IPCC AR6 Synthesis Report (long report), 2023.

[12] Climat, crises : le plan de transformation de l'économie française, the shift project, Ed. Odile Jacob, Paris, 2022.

[13] Advanced economies consist of Australia, Canada, Chile, the 28 members of the European Union, Iceland, Israel, Japan, Korea, Mexico, New Zealand, Norway, Switzerland, Turkey and the United States.

[14] IEA, Global Energy and Climate Model, www.iea.org

[15] IEA Energy Technology Perspectives, 2023.

[16] IAEA, Nuclear Energy for a Net Zero World, 2021.

[17] IEA Energy Technology Perspectives, 2023.

[18] IEA, Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector, 2021.

[19] IEA, Nuclear Power in a Clean Energy System, 2019.

[20] IAEA, Transitions to low carbon electricity systems: Key economic and investments trends, Vienna, 2021.

[21] IAEA, Nuclear Energy for a Net Zero World, 2021.

[22] IAEA, Uranium 2022, Resources production and demand, Red Book, IAEA-NEA, OECD-NEA, 2023.

[23] IAEA Reference data series n° 2, Nuclear Power Reactors in the World, 2023.

[24] IAEA, No. NR-T-1.18, Technology Roadmap for Small Modular Reactor Deployment, 2021.

[25] IAEA, Milestones in the Development of a National Infrastructure for Nuclear Power, 2015.

[26] <https://www.sfen.org/rgn/decryptage-le-projet-smr-de-nuscale-dans-lidaho-annule>, publié 21/11/2023.

Christophe DEN AUWER^{1*}, Philippe MOISY², Xavier DOLIGEZ³, Annick BILLEBAUD⁴, Sara-Anne COMEL⁵.

¹ Université Côte d'Azur, ICN, CNRS, 06100 Nice.

² CEA, DES, ISEC, Université Montpellier, Marcoule, France.

³ Université Paris Saclay, IJCLab, CNRS - IN2P3, 91405 Orsay.

⁴ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LPSC-IN2P3, 38000 Grenoble, France.

⁵ Université Côte d'Azur, Europe et Relations Internationales, 06100 Nice.

*christophe.denauwer@univ-cotedazur.fr

Erhard Mettler et ses balances (1945-1980)

Résumé Après un apprentissage en mécanique de précision, complété par une brève formation commerciale, Erhard Mettler (1917-2000) décida en 1945 de fonder sa propre entreprise, en fabriquant des instruments pour la chimie. En accord avec son premier collaborateur, Hans Meier, le choix se porta sur un modèle non-conventionnel de balance, la balance de substitution à un seul plateau, dont aucun modèle n'avait jusqu'alors rencontré de succès commercial. Le premier modèle, la balance Mettler type A, vit le jour au début de 1947 dans un petit atelier près de Zurich. Après un début difficile, les ventes démarrèrent. L'expansion fut rapide, accompagnée du développement d'un réseau international de représentations. De 1947 à 1980, les modèles de balances de substitution mécaniques se succédèrent, avec en même temps une diversification de la production : balances de micro-analyse, balances à plateau supérieur. J'en montre des exemples de la collection UNIL/EPFL. Mais à la fin des années 1960, il devint clair que l'avenir appartenait aux balances électroniques, à compensation de force électromagnétique, qui, dès 1973, remplacèrent peu à peu les balances mécaniques dans le catalogue. Quand Erhard Mettler vendit son entreprise à Ciba-Geigy en 1980, elle occupait environ 2200 personnes dans le monde.

Mots-clés Mettler, balances, substitution, pesée.

Abstract Erhard Mettler and his balances (1945-1980)

After an apprenticeship in precision mechanics, supplemented by a brief commercial training course, Erhard Mettler (1917-2000) decided in 1945 to set up his own company, manufacturing instruments for the chemical industry. In agreement with his first collaborator, Hans Meier, the choice fell on an unconventional model of balance, the single-pan substitution balance, of which no model had yet been commercially successful. The first model, the Mettler type A balance, was produced in early 1947 in a small workshop near Zurich. After a difficult start, sales took off. Expansion was rapid, accompanied by the development of an international network of sales representatives. From 1947 to 1980, there was a succession of models of mechanical substitution balances, while at the same time production diversified to include micro-analysis balances and top pan balances. I show some examples from the UNIL/EPFL collection. But by the end of the 1960s, however, it became clear that the future lay in electronic balances, with electromagnetic force compensation, which gradually replaced mechanical balances in the catalogue from 1973 onwards. When Erhard Mettler sold his company to Ciba-Geigy in 1980, it employed some 2200 people worldwide.

Keywords Mettler, balances, substitution, weighing.

Erhard Mettler : jeunesse et formation

Erhard (Eri pour les intimes) Mettler est né à Saint-Gall, ville du nord-est de la Suisse, le 20 avril 1917, dans une famille très à l'aise financièrement, habitant une grande villa en périphérie de la ville et possédant déjà une voiture [1]. Un père sévère, actif dans l'industrie textile, se montrait plutôt distant envers ses enfants. Eri, second d'une fratrie de quatre, eut ainsi une enfance privilégiée, tout en recevant une éducation stricte. Créatif et bricoleur, il se révéla un mauvais écolier, si bien qu'à l'âge de 12 ans ses parents l'envoyèrent dans une école privée, un internat au bord du Lac de Constance qui appliquait les principes de « l'Éducation nouvelle », où il passa jusqu'à l'âge de 16 ans une période heureuse de sa vie. Peu doué pour les études supérieures, il effectua ensuite un apprentissage de mécanicien de précision à Winterthur, puis un semestre au Technikum de cette ville, avant de faire son service militaire obligatoire, jusqu'au grade de lieutenant.

De 1941 à 1944, il travailla comme mécanicien chez Wild Heerbrugg SA, fabricant renommé d'instruments de géodésie, notamment de théodolites. Ces années, pendant lesquelles il eut l'occasion de se former en optique, furent interrompues par des périodes de service militaire qui lui donnèrent l'occasion d'affirmer ses qualités de chef. Il suivit ensuite une brève formation commerciale.

En 1945, il partit vivre à Zurich avec son frère Matthias, étudiant en architecture. Son but était de devenir indépendant, en fondant sa propre entreprise. Orienté vers la chimie par un ami chimiste, il put visiter les laboratoires de l'École polytechnique fédérale (ETHZ), où il vit toutes sortes d'instruments, parmi lesquelles les balances, objets complexes et coûteux, relevant de la mécanique de précision. Elles lui paraissaient démodées. Il suivit donc le conseil de son frère aîné Hans : « Fais quelque chose pour la chimie, ils ont de l'argent ! ».

Balances de chimie : état de la technique vers 1945

Les balances à deux plateaux ont derrière elles une très longue histoire [2]. L'évolution des modèles utilisés dans les laboratoires de chimie, dès le 18^{ème} siècle, a convergé sur un type standard caractérisé par un boîtier de bois vitré, une capacité de pesage autour de 200 grammes, avec une sensibilité de 1 milligramme, ou mieux, et depuis les années 1890, un fléau court [3, 4]. La balance de la *figure 1*, comme toutes les balances que je montre, fait partie de la Collection d'instruments scientifiques UNIL/EPFL [5].

La pesée s'effectuait en plaçant sur un des plateaux les poids extraits d'une boîte. La lecture de la dernière décimale résultait de la lecture de l'inclinaison résiduelle du fléau.



Figure 1 - Balance à deux plateaux avec son jeu de poids (début 20^{ème} s.). Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.0154.

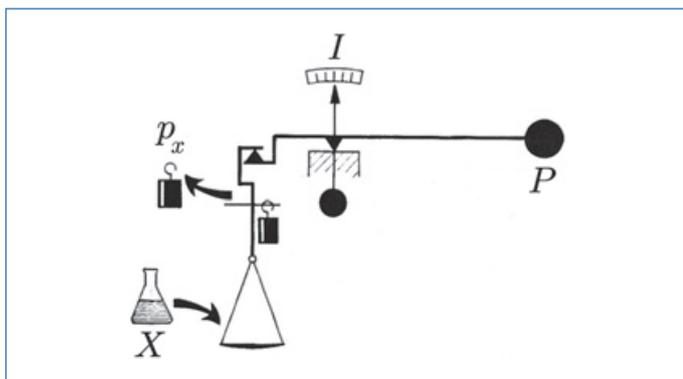


Figure 2 - Principe d'une balance de substitution. Adapté de L. Biétry, « Lexique du pesage », figure 13.

Les modèles haut de gamme étaient pourvus de couteaux et de paliers en agate, fragile et assez tendre [6], d'amortisseurs pneumatiques diminuant le temps d'oscillation, d'une lecture micrométrique de l'inclinaison du fléau, et exceptionnellement d'un jeu de poids incorporé, actionné par des boutons placés à l'extérieur du boîtier [7].

Il y a plusieurs sources d'erreur possibles lors d'une pesée avec une telle balance : parmi elles, l'inégalité résiduelle de la longueur des deux bras du fléau, et la charge variable de celui-ci. Pour s'en affranchir, deux méthodes étaient pratiquées :
- la *transposition*, déjà mentionnée par Lavoisier en 1773, et souvent attribuée à Gauss [8]. On fait deux pesées, une fois avec la masse à peser sur le plateau de gauche et les poids à droite, une seconde avec la masse inconnue à droite, et on fait la moyenne des résultats ;

- la *substitution*, utilisée par Borda [9] et décrite par Biot [10]. La masse inconnue est équilibrée par un lest sur l'autre plateau, puis la masse est remplacée par des poids connus jusqu'à l'équilibre.

Pour effectuer la suite des manipulations requises pour une pesée de précision, il faut un opérateur expérimenté et patient. Des constructeurs se sont demandé comment simplifier les opérations.

Une solution est de construire une balance dite de *substitution* avec un seul plateau et deux paliers. Un jeu de poids correspondant à la capacité de pesage de la balance maintient à l'horizontale le fléau pourvu d'un contre-poids P (figure 2). Lors de la pesée d'une masse X , on enlève le nombre de poids p_x nécessaire au ré-équilibre de la balance [11]. La charge du fléau est ainsi constante.

À ma connaissance, la plus ancienne balance de substitution conservée est celle de Bochkoltz [12], décrite en 1833 (figure 3), et retrouvée récemment par Françoise Khantine-Langlois dans les collections de physique de l'Université Claude Bernard Lyon 1 [13, 14].

Plus tard, d'autres modèles ont été proposés par différents constructeurs [15], mais aucun n'a connu de succès commercial. Seule la petite balance hydrostatique de Westphal (figure 4) a été produite et copiée pendant plus de 50 ans [16].

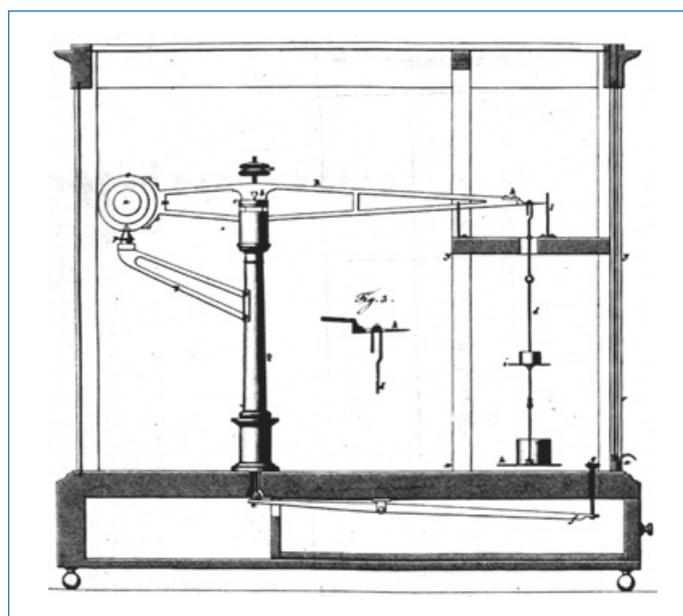


Figure 3 - Balance de Bochkoltz. Th. Olivier (1833).



Figure 4 - Balance pour la mesure de la densité des liquides. G. Westphal, Celle, 1881. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.0917.



Figure 5 - Erhard Mettler. Wikimedia © Mettler Toledo Inc., CC BY-SA 3.0.

1947 : premières balances de substitution Mettler

En 1945, Erhard Mettler (figure 5) prend la décision de construire des balances, mais il ne sait pas encore de quel type [17]. Il loue un atelier à Küsnacht, tout près de Zurich, et engage son premier collaborateur, le mécanicien-construc-teur Hans Meier (1914-2004). Ils échangent leurs idées, et s'accordent sur un projet de balances de substitution, faciles d'emploi, permettant des pesées rapides sans avoir à ouvrir le boîtier. Fin 1946, le première balance est prête : le modèle 200A4N (capacité 200 g, sensibilité 0,1 mg), auquel succède en 1950 le modèle B5 (figure 6), extérieurement presque identique, mais se prêtant mieux à une fabrication en série, et avec un fléau asymétrique comme dès lors dans toutes les balances analytiques de Mettler.

La figure 7 montre schématiquement une coupe de la balance type A. L'amortisseur à air est combiné avec le contrepoids. La principale innovation, inspirée par l'industrie horlogère, est l'utilisation de deux paliers en saphir synthétique, beaucoup plus dur (Mohs 9) et plus résistant aux chocs que l'agate, très fragile. Elle répond à un problème que posent toutes les balances de substitution : le fléau supporte constamment la charge maximum. Le système de lecture optique par projection (4 ou 5 décimales selon les modèles) est un reflet de l'expérience acquise par Mettler chez Wild Heerbrugg.

La fabrication en série est lancée, mais les ventes peinent à démarrer et les stocks s'accumulent : les responsables des achats des grandes entreprises de la chimie bâloise, principal client potentiel, préfèrent acheter auprès de constructeurs connus. Ils sont aussi rebutés par l'aspect non-conventionnel de la balance, avec son boîtier métallique tourné de 90 degrés. Mettler va donc en personne présenter sa balance aux chefs, chimistes eux-mêmes, de petites entreprises, et leur laisse la balance à l'essai pour deux semaines. Succès ! Il obtient d'excellentes références qu'il peut utiliser dans sa publicité. Si 34 balances seulement sont vendues en 1947, l'année suivante ce nombre grimpe déjà à 200.

Un réseau de vente et de service international se développe rapidement : Pays-Bas (1948), USA (1949-1950), où les balances sont d'abord vendues par Fisher-Scientific Co.



Figure 6 - Balance Mettler B5, dans son boîtier métallique vitré. 4 boutons rotatifs actionnent le jeu de poids interne : 0-100 g, puis 3 décades 0-90 g, 0-10 g et 0-1 g. Lecture optique des décimales suivantes. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.0740.

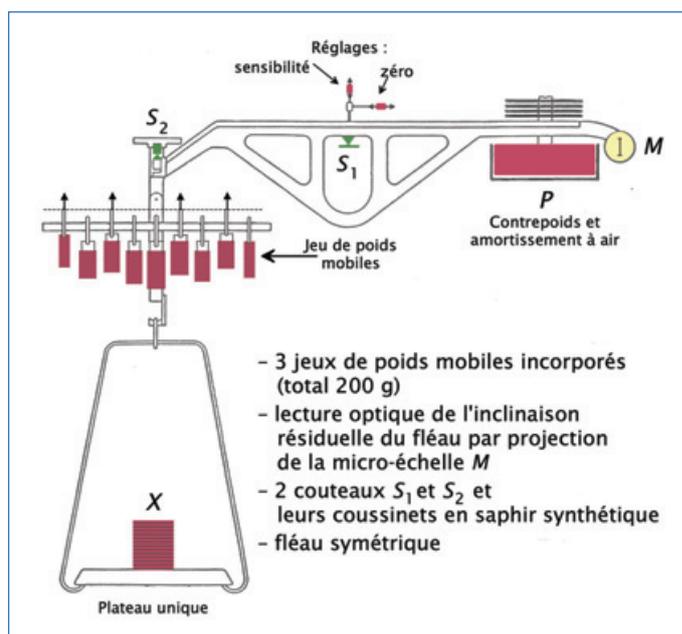


Figure 7 - La balance 200 A4N de 1946 vue en coupe. © Mettler (env. 1950).

et Eimer & Amend sous le nom de *Gram-Atic*, Allemagne, France (Sofranie), etc. La présence aux USA est renforcée par la fondation de Mettler-Instrument Corp. (MICO) à Hightstown, NJ, en 1954. Au milieu des années 1950, il y a déjà plus de 50 représentations dans le monde, et il est possible d'acheter des balances Mettler dans environ 75 pays.

La gamme B est étendue par l'introduction d'une balance « semi-micro » B6 (100 g, sensibilité 10 µg), de balances de capacité atteignant 8 kg, et complétée par une série E5 plus économique « pour l'exportation ».

La première balance de micro-analyse M5, d'une capacité de 20 g avec une sensibilité de 1 µg, est proposée dès 1949. Une double enceinte y protège la chambre de pesée des influences extérieures. C'est un produit de niche qui doit être utilisé dans un laboratoire à température constante, à l'abri des vibrations et des courants d'air, etc.

Manquant de place, la firme Mettler déménage et s'installe en 1952 à Stäfa, au bord du lac de Zurich, dans une usine flambant neuve.

Dès 1954, la série K, conçue et fabriquée sous la direction de Hans Meier, comme la série B, répond au besoin de balances moins précises, mais d'un usage plus aisé. Ces balances à plateau supérieur couvrent le gamme de 100 g à plusieurs kg. Un seul bouton rotatif suffit pour actionner l'unique décade de poids. Les balances de la série P, de principe et d'aspect semblable, leur succèdent dès 1963. Le modèle P162 (figure 8) a été fabriqué jusqu'en 1980.

En 1962, 90% des Mettler vendues font partie des gammes B et K, à parts à peu près égales.

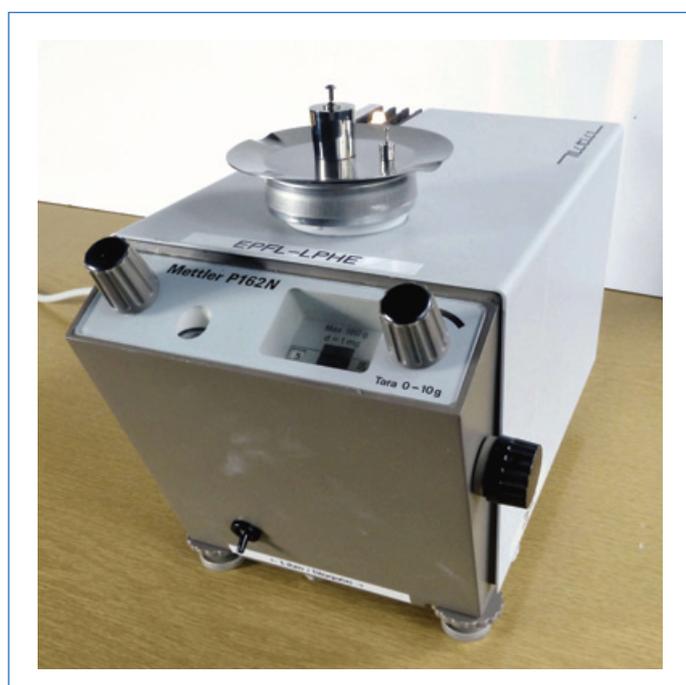


Figure 8 - Balance Mettler P162N. Capacité 160 g. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.1039.

1957-1967 : balances des séries H

1957 est une année importante : Mettler acquiert la firme Spoerhase de Giessen (RFA), Meier invente les jeux de poids en anneaux, rapidement brevetés, et c'est le début des balances de la série H.

Cette année-là, Friedrich Holler (*1891), propriétaire de l'ancienne fabrique de balances Spoerhase, sans héritier, décide de vendre son entreprise à la jeune firme Mettler, en pleine expansion. Mettler y gagne un accès direct au marché de la Communauté Européenne, dont la Suisse ne faisait pas et ne fait toujours pas partie. De son côté, Spoerhase avait aussi construit une balance de substitution, et, d'après Jenemann [18], les premières balances de la série H [19], « à usages multiples », en boîtier plastique (figure 11, gauche) sont fabriquées à Giessen. Elles sont présentées comme « économiques » [20]. Comme désormais toutes les futures balances des séries H, elles utilisent un jeu de poids en anneaux concentriques (figure 9), qui a l'avantage de préserver



Figure 9 - Jeu de poids en anneaux d'une balance H54AR. En bas, 4 poids de 10 g, 20 g, 40 g et 80 g. En haut, 5 poids de 1 g, 2 g, 3 g, 6 g et 10 g. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.1037.

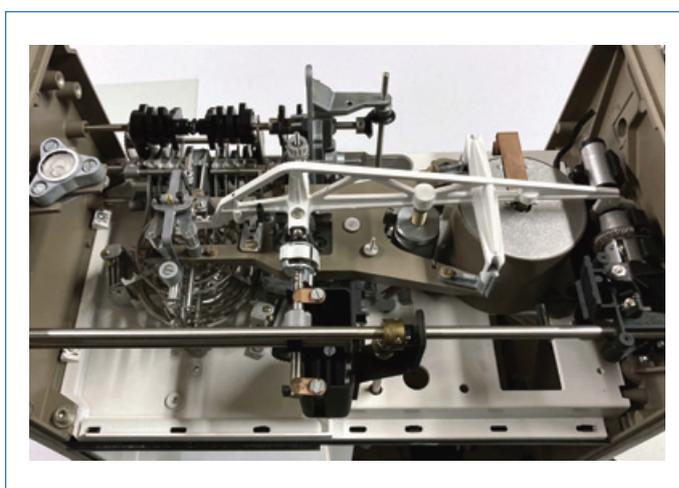


Figure 10 - Intérieur d'une balance H33 (bloquée pour le transport). Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.1036.

la symétrie de la balance lors d'un changement de poids [21]. Ce jeu de poids limite le domaine de pesée à 160 g, ce qui ne décourage pas les acheteurs.

En 1959, en prenant une participation majoritaire dans la firme Dr. Rüst AG, Mettler internalise la production des micro-échettes destinées à la lecture optique par projection du déséquilibre résiduel du fléau.

La figure 10 montre une vue intérieure d'une balance équipée d'un tel jeu de poids.

Une autre série H, avec un boîtier métallique ressemblant à celui des balances A et B, est ensuite introduite (figure 11, milieu) [22].

Les balances S5 et S6 – des curiosités rares

Présentées en 1961, d'un extérieur séduisant et d'une construction intérieure particulièrement soignée (figure 12), les balances S5 (160 g) et S6 (80 g) devaient être des « Super » balances. Elles utilisent les poids en anneaux de la série H. Une innovation remarquable est l'affichage entièrement numérique, comme un peu plus tard celui de la H6 digCap. Il s'avéra que des problèmes de charges électrostatiques, attribués à l'usage inconsidéré de matières plastiques, ainsi que



Figure 11 - Exemples de balances des trois séries H : à gauche, H6 digCap (Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.1038) ; au milieu, H10 (Inv. 603.1035) ; à droite, H54AR (Inv. 603.1037).

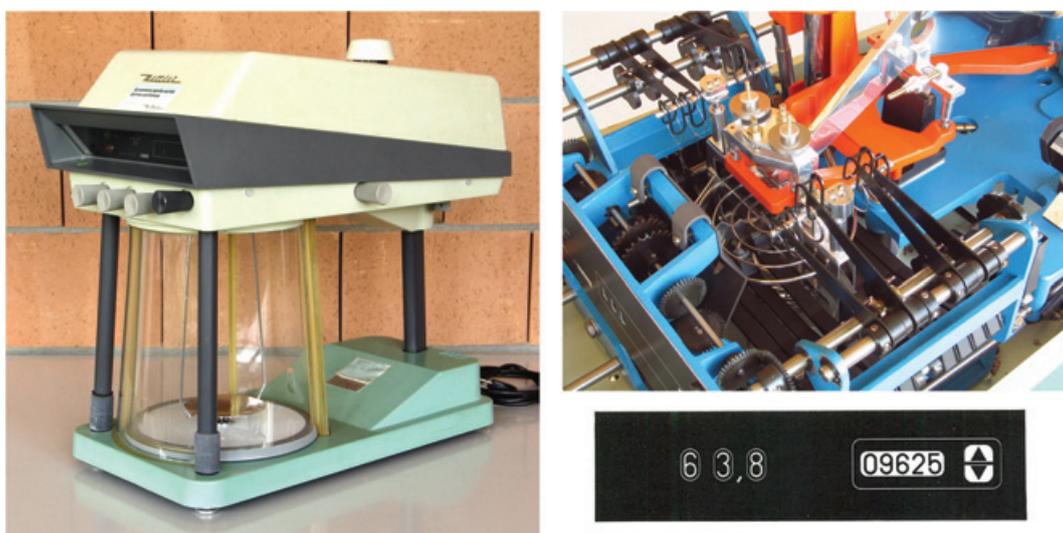


Figure 12 - Balance « semi-micro » S6 (capacité 80 g, sensibilité 5 µg), et aperçu de l'intérieur. L'affichage montre une combinaison de poids de 63,8 g actionnés par les 3 boutons rotatifs et une projection optique d'un déséquilibre de 09625 microgrammes. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.0422.

des courants d'air dus à la convection, perturbaient les mesures. Ces défauts auraient pu être corrigés. Mais avec les boutons de commande en haut, contrairement aux balances de la concurrence, elles sont déjà démodées, et disparaissent vite du programme de fabrication.

1967-1980 : Expansion, transition vers l'électronique

1967 est une autre année de transition. La firme compte à cette époque environ 1000 employés, dont 700 en Suisse. Manquant de place à Stäfa et dans les autres sites de production, le siège principal de Mettler est transféré à Greifensee, non loin de Zurich. L'administration, la recherche et le développement y sont centralisés. A Noël, coup de tonnerre ! Mettler se sépare de Hans Meier, après plus de 20 ans de collaboration, pour des raisons restées obscures [23].

La concurrence n'avait d'abord pas pris la jeune firme Mettler au sérieux, puis elle avait essayé de dénigrer les balances de substitution, provoquant une réponse circonstanciée de Mettler [24]. Constatant leur succès persistant, elle a donc aussi commencé à fabriquer des balances de substitution. Le principe était connu depuis si longtemps qu'aucun brevet ne les protégeait. Les balances de la concurrence ont un avantage sur celles de Mettler : boutons de commande et affichage dans le socle, d'où une utilisation à longueur de journée moins fatigante. Pas besoin de lever les bras ! Mettler doit finalement s'adapter à la demande du marché. Introduite en 1967, la dernière série de balances H possède aussi des boutons de réglage rotatifs et l'affichage dans le socle de la balance [25]. Le dernier modèle, la H54AR (figure 11, droite), est offert jusqu'en 1982. Une brochure de Mettler, en plus de donner les caractéristiques des deux séries de

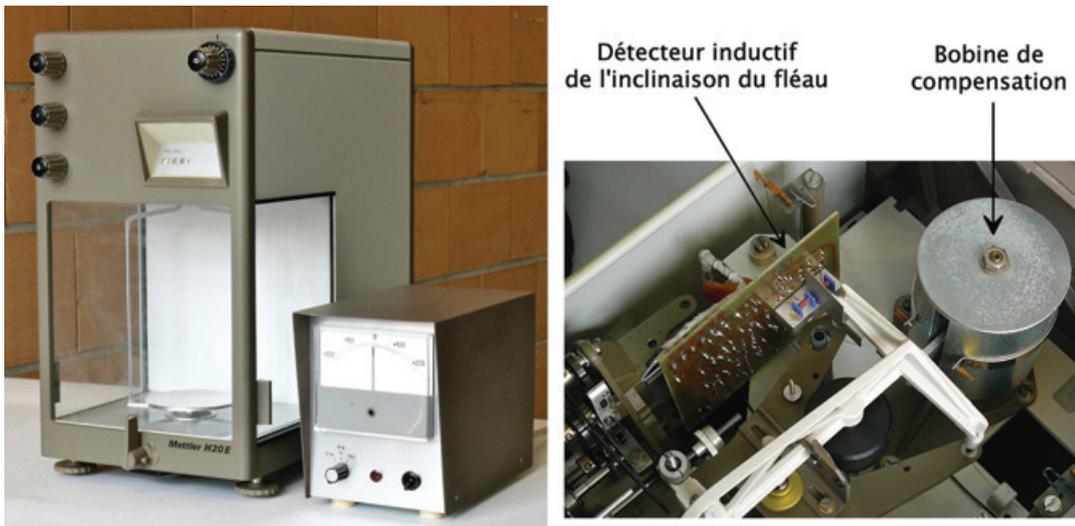


Figure 13 - Balance (partiellement) électronique H20E, avec 3 gammes de lecture du déséquilibre du fléau : ± 20 mg (précision $\pm 0,02$ mg), ± 200 mg ($\pm 0,1$ mg), ± 2 g (± 1 mg). Des trous dans le socle de la balance et dans la table permettent de suspendre la masse à peser au-dessous de la balance, par exemple pour faire des mesures de densité par la poussée d'Archimède. Collection UNIL/EPFL, Inv. 603.0916.

balances H en boîtier métallique, détaille toutes les instructions nécessaires au service [26].

L'expansion se poursuit par la reprise en 1970 de la petite fabrique suisse de balances Microwa, fondée en 1945, et liquidée en 1973. En 1971, c'est un important concurrent allemand (500 employés) qui est absorbé : la firme Sauter KG à Albstadt (RFA), fondée en 1856.

Il devenait clair que l'électronique allait jouer un rôle important dans les méthodes de pesée. Un laboratoire de recherche sur les balances électrodynamiques, dites électroniques, avait donc été ouvert en 1963. Une première balance sort en 1969 : la H20E (figure 13), modification de la H20 standard. Avec une électronique encore entièrement analogique (transistors et diodes), elle permet de mesurer et d'enregistrer des variations de poids en fonction du temps.

Mais Mettler était en train de se faire rattraper par la concurrence, notamment celle de Sartorius (Göttingen, RFA). Finalement, en 1973, Mettler sort le modèle PT1200 à plateau supérieur, sa première balance entièrement automatique, à compensation de force électromagnétique [27]. C'est un gros succès ! Peu à peu toute une gamme de balances d'analyse électroniques, entièrement automatiques, est développée et se substitue aux balances de substitution mécaniques.

1980 : le Dr Mettler vend son entreprise – le succès continue

Un doctorat honoris causa a été octroyé en 1968 par l'ETHZ à Erhard Mettler, en récompense de ses mérites comme ingénieur et entrepreneur, honneur plutôt rare pour quelqu'un qui n'avait pas de diplôme universitaire.

En 1980, la société Mettler SA emploie environ 2200 employés dans le monde, dont 1100 en Suisse, avec un chiffre d'affaires de 240 millions de francs. Voyant venir l'âge de la retraite, et désirant assurer l'avenir de l'entreprise dont il est le seul propriétaire, le Dr Erhard Mettler, alors âgé de 63 ans, engage des pourparlers avec une importante société chimique de Bâle, Ciba-Geigy (devenue Novartis en 1996). Le 29 août 1980, Mettler lui vend tout son paquet d'actions, par un contrat

tenant sur une seule page, pour un montant resté confidentiel. Il reste au conseil d'administration jusqu'en 1985.

Désirant récompenser la fidélité de son personnel, il distribue 20 millions de francs à ses employés en Suisse.

L'expansion de la société Mettler continue. Entre 1989 et 1991, elle fusionne avec la société américaine Toledo Scale Corp., important producteur de balances pour le commerce et l'industrie, donnant naissance à Mettler-Toledo SA, puis fait l'acquisition de Ohaus Corp.. Le siège reste à Greifensee.

Les balances occupent toujours une place importante dans la gamme de produits [28], déjà élargie dès 1965 par la production d'autres instruments pour la chimie. En 2020, Mettler-Toledo employait 16 500 personnes dans le monde et son chiffre d'affaires était de 2,8 milliards de dollars.

[1] E. Fueter, *Erhard Mettler, Gewagt – Gewogen – Gewonnen, Schweizer Pioniere der Wirtschaft und Technik, Zürich, 2015, Bd. 103.*

[2] H. R. Jenemann, E. Robens, *A Brief History of the Balance in Society, J. Therm. Anal. Calorim., 1999, 55, p. 339-346.*

[3] P. Bunge, *Neue Construction der Wage, Repertorium für Physikalische Technik, für Mathematische und Astronomische Instrumentenkunde, 1867, 3, p. 269-271 et p. 382-384; 1870, 6, p. 391-395.*

[4] H. Jenemann, *Paul Bunge and the Introduction of the Short-Beam Analytical Balance, Bulletin of the Scientific Instrument Society, 1985, 6, p. 8.*

[5] Toutes les balances photographiées font partie de la collection d'instruments scientifiques UNIL/EPFL : <https://www.epfl.ch/campus/art-culture/museum-exhibitions/fr/collection-dinstruments-scientifiques/>. Photos de l'auteur, reproduction autorisée.

[6] L'échelle de Mohs fut inventée en 1812 par le minéralogiste allemand Friedrich Mohs afin de mesurer la dureté des minéraux. Elle est basée sur dix minéraux facilement disponibles, classés du plus tendre, le talc (Mohs 1) au plus dur, le diamant (Mohs 10), en passant par le quartz (Mohs 7) qui raye l'agate (Mohs 6,5).

[7] H. Jenemann, *Die Waage des Chemikers/The Chemist's Balance, DEHEMA, 1997.*

[8] A. Lavoisier, *Second mémoire sur la nature de l'eau, Mémoires de l'Académie Royale, Paris, 1773, p. 90 (voir p. 101).*

[9] H. Jeneman, *Zur Geschichte der Entstehung der Substitutionswägung zur genauen Massenbestimmung (Borda'sche Wägung), Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, 291, p. 1-9.*

[10] J.-B. Biot, *Traité de physique expérimentale et mathématique, Paris, 1816, T. 1 (voir Chap. I : De la Balance, et de la manière de s'en servir).*

[11] L. Biétry, *Lexique du pesage, Mettler Instrumente AG, 1984.*

[12] Th. Olivier, *Rapport sur la balance de substitution de M. Bockholtz, Bulletin de la Société d'Encouragement, 1833, 32, p. 148-150, 334-338 et pl. 563.*

[13] Th. Allgeier, The Bochkoltz Substitution Balance, or: Was Mettler First? *Equilibrium, Quarterly magazine of the International Society of Antique Scale Collectors (ISASC)*, **2016**, 2, p. 4261-4267.

[14] F. Khantine-Langlois, 120 ans avant celle de Mettler, la balance de Bochkoltz, *L'Act. Chim.*, **2018**, 429, p. 50-52.

[15] H. Jenemann, Zur Geschichte der Substitutionswägung und der Substitutionswaage, *Technikgeschichte*, **1982**, 49(2), p. 89-131.

[16] G. Westphal, Ueber Wagen zur Bestimmung des specifischen Gewicht von Flüssigkeiten, *Zeitschrift für Analytische Chemie*, **1870**, 9. Jahrgang, p. 233-236 und Taf. 3.

[17] H. Jenemann, *Die frühe Geschichte der Mettler-Waage*, Scripta Mercaturae Verlag, **1992**.

[18] H. Jenemann, Zur Geschichte der Präzisionsmechanik und der Herstellung feiner Waagen in Giessen – Die Firma Spoorhase (§ 8 zu 12), *Nach einem Vortrag*, Giessen, 13. März **1981**.

[19] Première série H, arrêtée en janvier 1967 : balances H3, H4, H5, H6, H6 digCap, H15, H16.

[20] Mettler-News 1 - 22, April **1959** - Oktober **1961**.

[21] Brevet CH349808, à Johann Meier, **1957/1960**.

[22] Deuxième série H, dont un modèle reste au catalogue jusqu'en janvier 1977 : H7, H8, H9, H10 et variantes, H11, H14, H18, H20 et variantes, H21, H800C, H1000. Les deux balances H10T et H20T se distinguent par la lecture et les boutons placés dans le socle. La balance HE20 est la première balance électronique de Mettler. La H800C, arrêtée en 1981 seulement, est destinée aux joailliers, avec une échelle de 800 carats métriques (160 g).

[23] Voir Jenemann (1992), p. 65-78.

[24] L. Biétry, Warum Substitutionswägung? *Chimia*, **1957**, 11, p. 92-96.

[25] Troisième et dernière série H, de 1967 à janvier 1982 : H30 à H35, H 43, H45, H51, H54, H72, H78, H311, H315, H542.

[26] Mettler Service, Manual H Analysen Waagen, **s.d.**, ME-700 956.

[27] Strictement, ces balances dites électroniques sont des *dynamomètres*, qui mesurent la force F exercée sur la masse inconnue m par l'accélération g de la pesanteur terrestre : $F = m \cdot g$. La latitude et l'altitude sont les principaux facteurs affectant la valeur locale de g . Une masse de 1 kg paraîtra plus légère d'environ 5 g à Quito (presque sur l'Équateur, à une altitude de 2850 m) qu'à Reykjavik (près du Cercle arctique et au niveau de la mer). Un étalonnage avec un poids connu est donc nécessaire lors de l'installation.

[28] P. Aerni, B. Nufer, 0,0000001 Gramm : Mettler-Toledo – von Balkenwaagen zu hochauflösenden elektronischen Waagen, *Ingenieure bauen die Schweiz - Technikgeschichte aus erster Hand*, Verlag Neuer Zürcher Zeitung, **2014**, Bd. 2, p. 258-266.

Jean-François LOUDE*,
Dr ès Sc. techniques EPFL, professeur honoraire de l'Université de Lausanne (UNIL), a participé à plusieurs expériences de physique nucléaire et corpusculaire. Depuis sa retraite, il inventorie et documente les anciens instruments de physique de l'UNIL.

* jean-francois.loude@epfl.ch



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

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



L'association	Actualités et Ressources
L'Udppc ?, Nos positions, Tarifs,	De la maternelle au supérieur,
Charte graphique, Olympiades,	Au collège, Au lycée, Au labo
Partenaires, Nous soutenons, Enquêtes	Annales
Publications	Baccalauréats, Concours général, DNB
Le Bup, Nous avons lu,	Divers
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Agenda, BupDoc, Concours, Congrès,
Parus au BO, Autres publications, Publiothèques	Réseaux sociaux, Sites académiques

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 2024 :
♦ Pour tous : 1907 → 2019
♦ Pour les abonnés : 2020 → 2024



...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



3-7 juin 2024

N-Ligand'2024

8th EuChemS conference on nitrogen ligands

Cassis

www.cinam.univ-mrs.fr/site/NLigands2024/index.php?page=Accueil

4-5 juin 2024

Journées du GdR Synt Flux

Nancy

<https://gdrsynth-flux.cnrs.fr/prochaines-journees-du-gdr-synth-flux-en-2024-a-nancy>

4-6 juin 2024

VIP 2024

Vieillessement des polymères

Saint Valéry en Caux

<https://www.vieillessementdespolymeres.com>

10-12 juin 2024

Journées scientifiques SCF-Bretagne & Pays de la Loire

Logonna-Daoulas

<https://scf-bpl2024.sciencesconf.org>

16-20 juin 2024

CEMEPE & SECOTOX

11th International conference on environmental management, engineering, planning and economics

Lefkada (Grèce)

<http://cemepe11.civil.auth.gr>

16-21 juin 2024

SCTE 2024

23rd International conference on solid compounds of transition elements

Prague (Rép. Tchèque)

www.scte2024.org

17-21 juin 2024

3rd C@T Summer School

Catalysis : from understanding to applications

Albi

<https://schoolcat2024.sciencesconf.org>

17-21 juin 2024

SPEA 12

12th European conference on solar chemistry and photocatalysis: energy and environmental applications

Belfast (Royaume-Uni)

www.ulster.ac.uk/events/research/spea12-conference



19-20 juin 2024

Chemspec Europe 2024

37th International exhibition for the fine & speciality chemical industry

Messe Düsseldorf (Allemagne)

www.chemspeceurope.com

24-28 juin 2024

Liverpool summer school in catalysis

Liverpool (Royaume-Uni)

www.liverpool.ac.uk/chemistry/events/catalysis-summer-school-2024

25 juin 2024

10^{ème} édition des Mardis de la Chimie Durable

Webinaire

<https://my.weezevent.com/10eme-edition-des-mardis-de-la-chimie-durable>



26-27 juin 2024

CIEC-2024

1^{er} Congrès interdisciplinaire sur l'économie circulaire

Montpellier

<https://ciec2024.sciencesconf.org>

27-28 juin 2024

Premières Journées Communes des sections régionales Centre-Ouest et Auvergne

Clermont-Ferrand

https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/centre-ouest/premieres-journees-communes-des-sections-regionales-centre-ouest-et-auvergne/

1-5 juillet 2024

JE 2024

Journées d'Électrochimie 2024

Saint-Malo

<https://je2024.sciencesconf.org>

3-4 juillet 2024

NeMMo

New materials for future mobility

Rennes

www.sfip-plastic.org/evenements/3177

3-5 juillet 2024

RICT 2024

International conference on medicinal chemistry

Bordeaux

<https://sct-asso.fr/RICT-international-conference-on-medecinal-chemistry>

7-11 juillet 2024

9th EuChemS chemistry congress

Dublin (Irlande)

www.euchems2024.org

8-12 juillet 2024

IMMS-12

12th International Mesosstructured Materials Symposium

Montpellier

<https://imms12.sciencesconf.org/>

10-12 juillet 2024

Spectrocat 2024

Thème : « Advanced spectroscopies and operando characterizations for catalysis ».

Caen

www.lcs.ensicaen.fr/spectrocat-2024

10-12 juillet 2024

International Symposium Catalytic Chemistry of C1 Molecules

Lille

<https://c1chem.org>

14-19 juillet 2024

ICC 2024

18th International congress in catalysis

Lyon

www.icc-lyon2024.fr

14-19 juillet 2024

29th PhotoIUPAC

IUPAC symposium on photochemistry

Valence (Espagne)

www.photoiupac2024.com/index.php/welcome

28 juillet-2 août 2024

ISOCS-30

30th International symposium on the organic chemistry of sulfur

Florence (Italie)

www.chim.unifi.it/vp-699-30th-international-symposium-on-the-organic-chemistry-of-sulfur.html

Prix et distinctions

Prix DCI 2024



• Prix DCI Jeune Chimiste 2024 : Péroline Helbling

Péroline a obtenu en 2019 son diplôme d'ingénieur chimiste à l'ENSCM, Montpellier, suivi par un Doctorat en 2023 en collaboration avec Saint-Gobain et le LCPO, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques à Bordeaux. Ses travaux menés sous la direction du Pr Henri Cramail, du Dr Thomas Vidil et du Dr Fabien Hermant, ont porté sur la synthèse de résines polyuréthanes sans isocyanates. Il s'agit d'un sujet important pour la protection de la santé humaine et de l'environnement vu la dangerosité des isocyanates. Ses recherches ont permis d'explorer de nombreuses voies, appuyés par un travail de compréhension fondamentale tout en intégrant au maximum les contraintes liées aux applications industrielles en privilégiant par exemple des voies de synthèse douces et ne nécessitant pas de purification. Elles ont fait l'objet de deux publications comme premier auteur dans des revues de premier plan ainsi que d'un dépôt de brevet. Péroline poursuit maintenant ses activités dans l'équipe Adhésifs Composites Thermoplastiques de Saint-Gobain recherche Paris.



• Prix DCI 2024 : Jérémy PARIS

Jérémy Paris est CEO et fondateur de la **société SON**, une entreprise spécialisée en nanomatériaux.

Titulaire d'un master 2 en Nanotechnologies et Nanobiosciences de l'université de Dijon, il y a ensuite passé un doctorat de Physique-

Chimie en 2013 sur les « Nanoparticules d'oxyde de fer et nanotubes de titanate pour l'imagerie et à destination de la thérapie anticancéreuse ».

Après une première expérience en enseignement, il a choisi de poursuivre et valoriser les travaux menés durant sa thèse au sein de SAYENS (Société d'Accélération du Transfert de Technologie, SATT) dans le cadre du projet SON. Ayant complété son cursus en parallèle dans le domaine du Management et de l'Administration des Entreprises, c'est en 2020 qu'il crée l'entreprise SON.

L'entreprise SON est spécialisée dans le développement des procédés de synthèse pour la production de nano-objets (nanoparticules, nanoparticules fonctionnalisés, bifonctionnelles et monofonctionnelles). Les recherches et les études établies au sein de l'entreprise ont permis de proposer à ses clients des procédés sur-mesure grâce à la conception de nano-objets pour plusieurs applications. Ses chercheurs ont mis au point une technologie qui facilite la conception de nouvelles créations pour nos clients.

SON touche à divers domaines notamment le médical ou l'environnemental. Les nanoparticules peuvent ainsi être utilisées comme agent de contraste en IRM ou en MPI ou encore pour délivrer des molécules actives pour des traitements en utilisant les fonctions chimiques à leur surface. Dans le domaine de l'environnement, les nanoparticules contenant des agents

de complexation des métaux lourds et précieux sont utilisées dans des applications de décontamination des eaux, en mettant l'accent sur les eaux usées industrielles.

Prix Gaston Berthier 2024



• Isabella Merritt

Le prix bisannuel Gaston Berthier, co-décerné par ThéMoSiA et la subdivision Modélisation et Simulation de la Division Chimie Physique de la SCF.

Depuis 2012, il a pour ambition de récompenser une thèse marquante obtenue en France dans le domaine des théories, modélisations et simulations atomistiques (liste des précédents lauréats). Il permet également de commémorer la précieuse contribution de Gaston Berthier (1923-2009) au développement de la chimie quantique en France tant au niveau recherche que formation. Cette année, le prix Gaston Berthier a été attribué à Isabella Merritt pour sa thèse intitulée : « Modelling of photochemical reactions through non-adiabatic dynamics simulations » (Laboratoire CEISAM, Université de Nantes). Les travaux d'Isabella comportent notamment l'amélioration d'algorithmes de dynamiques non-adiabatiques mixtes quantiques-classiques, leurs implémentations dans des codes de chimie quantique, et l'utilisation de ceux-ci. Isabella a notamment pu mettre en évidence un mécanisme non décrit précédemment de piégeage à l'état excité lors de l'isomérisation cis vers trans de l'azobenzène expliquant la baisse de rendement quantique par rapport au processus inverse trans vers cis.

Prix DivCD 2024



• Prix Jeune Chimiste DivCD2024 : Aliénor DELAVARDE

Après avoir obtenu son diplôme d'ingénieur Chimie Génie physique à l'ENSMAC, Ecole Nationale Supérieure de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie (ex-ENSCPB), de Bordeaux, Aliénor vient d'obtenir en avril

2024, un Doctorat en Chimie et Physico-chimie des Matériaux à l'ICGM de Montpellier sous la direction de Sylvain Caillol et Julien Pinaud et en collaboration avec la société Sýnia.

Ses travaux ont porté sur l'élaboration de résines polyuréthanes pour le doming, une technique employée dans la production d'étiquettes en relief, largement utilisées dans les secteurs de l'automobile, de la cosmétique et de la parfumerie. Au cours de sa thèse, Aliénor a développé plusieurs formulations de résines polyuréthanes biosourcées et a pris en charge l'extrapolation industrielle et la validation de l'une d'entre elles. Cette formulation est désormais commercialisée.

D'un point de vue plus académique, Aliénor a réalisé la synthèse du premier diisocyanate diaromatique biosourcé à partir de la vanilline, évitant ainsi l'utilisation de substances dangereuses habituellement nécessaires pour la synthèse des isocyanates

tel que le phosgène. Ses recherches ont abouti à la publication de deux articles scientifiques et d'un article de revue scientifique, ainsi qu'au dépôt de deux brevets.



• Prix Jeune Chimiste Confirmé DivCD2024 : Mathieu LEPAGE

Mathieu Lepage a obtenu son doctorat en 2014 à l'université de Strasbourg sous la direction de Philippe Compain. Après avoir effectué plusieurs post-doc et contrats au Canada et en Hollande, il est maintenant

chercheur au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée à Toulouse (UMR 5069 CNRS/Université Paul Sabatier). Le parcours de Mathieu est varié, aux frontières de nombreux domaines, et en particulier de la chimie durable. Il est auteur de plus de vingt-cinq publications ainsi que de 8 brevets.

Ses travaux effectués à l'université de Groningen (Pays-Bas) en collaboration avec la société Akzo-Nobel ont été plus spécifiquement remarquables. Ils ont porté sur le développement de revêtements biosourcés basés sur le furfural, dérivé de la biomasse lignocellulosique. Le furfural permet d'obtenir des buténolides servant de substitut aux acrylates. La contribution de Mathieu a porté sur la compréhension et l'optimisation des mécanismes de polymérisation de ces systèmes biosourcés afin de permettre leur utilisation à l'échelle industrielle.

Manifestations

10-12 juin 2024

Journées scientifiques SCF-Bretagne & Pays de la Loire

Logonna-Daoulas, Finistère

Les Journées scientifiques organisées par la section régionale Bretagne & Pays de la Loire se dérouleront au Centre Moulin-Mer.

Conférenciers invités :

- Marc Fourmigué (ISCR, Rennes) : « Chalcogen bonding in catalysis, crystal engineering and material science ».
- Elisabeth Lojou (BIP, Marseille) : « From H₂ oxidation to copper homeostasis: a bioelectrocatalysis contribution ».
- Jennifer Molloy (DCM, Grenoble) : « Redox active complexes for the detection of oxidative stress ».
- Franc Meyer (Univ. Göttingen, Allemagne) : « Exploiting the Disulfide/Dithiol Switch for Artificial Photosynthesis and Photoredox Catalysis ».
- Franck Zal (Hemarina, Morlaix) : « Oxygène et Hémoglobine un couple indissociable depuis 3,9 milliards d'années. De l'origine de la vie sur terre jusqu'à Hemo2life®, HEMHealing®, HEMDental-care®... ».
- Alexandre Martinez (ISM2, Marseille)

<https://scf-bpl2024.sciencesconf.org>

25 juin 2024

10^{ème} édition des Mardis de la Chimie Durable

Webinaire

La division Chimie Durable de la SCF organise le 10^{ème} Mardi de la Chimie Durable, le mardi 25 juin 2024 de 9h45 à 11h30 en visioconférence.

Les 2 interventions présentées au cours de cette session

concernent respectivement un fractionnement optimisé de la biomasse respectueux de l'environnement et une stratégie de synthèse durable, associant activations chimique et physique.

<https://my.weezevent.com/10eme-edition-des-mardis-de-la-chimie-durable>

27-28 juin 2024

Premières Journées Communes des sections régionales Centre-Ouest et Auvergne

Clermont-Ferrand

Pour la première fois, les sections régionales Centre-Ouest et Auvergne de la SCF s'associent pour un colloque commun qui se déroulera sur le campus des Cézeaux à Clermont-Ferrand.

Au programme :

- Des conférences plénières sur le thème « Chimie-Santé »
- Des conférences invitées (sections régionales Centre-Ouest et Auvergne).
- Des communications orales, principalement de doctorants et post-doctorants (deux sessions parallèles).
- Deux tables rondes en parallèle : une table ronde « pédagogie » sur le thème « Approche par compétences » et une table ronde « industrie » pour favoriser les échanges entre le monde socio-économique et les jeunes scientifiques formés dans nos universités et laboratoires.

<https://new.societechimiquedefrance.fr/sections-regionales/centre-ouest/premieres-journees-communes-des-sections-regionales-centre-ouest-et-auvergne/>

1-5 juillet 2024

JE 2024

Journées d'Électrochimie 2024

Saint-Malo

Les Journées d'Électrochimie est le congrès scientifique bisannuel organisé sous l'égide de la subdivision électrochimie de la SCF. Cette manifestation réunit la communauté des électrochimistes francophones et, par-delà, les chercheurs en électrochimie des pays de la francophonie, pour faire le point sur les avancées majeures du domaine. Cette année, les participants se réuniront à Saint-Malo, en Bretagne.

Les journées s'articuleront autour des thématiques suivantes :

- Photo et spectro-électrochimie
- Électrochimie Moléculaire, Electrosynthèse et Electrocatalyse
- Électroanalyse, Capteurs et laboratoires sur puce
- Énergie : batteries, supercondensateurs et piles à combustible
- Bioélectrochimie, Biocapteurs et Biopiles
- Génie électrochimique : électrolytes, recyclage, procédés électrométallurgiques
- Corrosion, Revêtements et Traitements des Surfaces

<https://je2024.sciencesconf.org>

14-19 juillet 2024

ICC 2024

18th International congress in catalysis

Lyon

La communauté française de catalyse organise le 18^{ème} ICC qui se tiendra à Lyon. Un programme scientifique riche qui mettra en avant les défis sociétaux, notamment l'environnement, l'énergie ou encore la mobilité et l'économie circulaire.

www.icc-lyon2024.fr

Les revêtements de nickel-bore chimique en remplacement du chromage dur

Les revêtements de chrome dur à base de chrome hexavalent sont des technologies très populaires en raison de leurs atouts techniques et économiques : ils allient une mise en œuvre facile et un coût limité à une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure et un faible coefficient de frottement. Leurs applications sont donc innombrables dans presque tous les secteurs industriels. Toutefois, depuis plusieurs décennies, ces dépôts sont une source d'inquiétude en raison de la toxicité des sels de chrome hexavalent utilisés pour leur mise en œuvre et sont visés par des législations environnementales, qui poussent les utilisateurs à chercher des alternatives à ces traitements. Toutefois, malgré de nombreuses années de recherche, il n'existe pas encore de solution unique pour le remplacement de ces revêtements et les utilisateurs sont contraints de se tourner vers des solutions multiples, selon les applications qui les concernent. Le projet Interreg France - Wallonie-Vlaanderen « Alt Ctrl Trans » s'est penché sur l'évaluation des besoins industriels en termes de solutions de remplacement du chromage et sur le développement de technologies alternatives, dont deux de TRL (Technology Readiness Level ou niveau de maturité de la technologie) élevées, basées sur les dépôts de nickel en voie liquide, les revêtements de nickel-bore chimique et les revêtements d'alliages de nickel [1].

Les revêtements chimiques de nickel-bore

Petits-frères des revêtements de nickel chimique, les revêtements chimiques de nickel-bore ont longtemps souffert en industrie de la présence de sels de métaux lourds tels que le plomb ou le thallium dans les bains de traitement. En effet, cette technologie est basée sur la réduction en phase liquide de sels de nickel par un agent chimique présent dans la solution [2]. Le processus est donc basé sur des

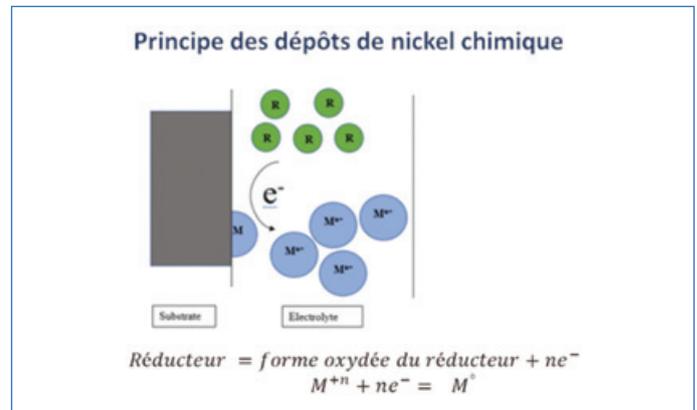


Figure 2 - Principe des dépôts de nickel chimique.

réactions spontanées et requiert deux conditions majeures : l'utilisation d'un agent dont le potentiel d'oxydo-réduction permet de réduire le métal d'intérêt (ici le nickel), et une activité catalytique suffisante du métal récemment réduit (et en début de process, du substrat), pour permettre l'oxydation du réducteur, qui est la première étape de la réaction [3]. La réaction est donc catalysée par la surface de la pièce à traiter, comme le montre la figure 2. La régulation de cette catalyse a longtemps été réalisée par l'addition des sels de métaux lourds susnommés. Des développements récents ont permis le remplacement et l'élimination de ces sels, rendant les bains nouvellement formulés accessibles pour des applications industrielles. Les formulations actuelles contiennent un ou des sels de nickel, un agent complexant destiné à en augmenter la solubilité (en général de l'éthylène diamine), un agent réducteur (contenant du bore, par exemple le borohydrure de sodium, pour les dépôts de nickel-bore), un régulateur de pH et, selon les cas, un agent stabilisant tel que des sels d'étain ou de bismuth [4-5].

Mise en œuvre et développements en cours

Les revêtements de nickel-bore chimique sont réalisés industriellement sur des lignes de productions très similaires aux lignes de galvanoplastie classique, exemptes toutefois d'alimentation électrique, et équipées de systèmes de chauffage et d'agitation, et, dans la plupart des cas, de contrôle en ligne de la composition des bains. Le maintien d'une température constante (de l'ordre de 95 °C) et l'agitation permettent de garantir un dépôt homogène et de bonne qualité. Les étapes de préparation de surface sont également très importantes pour la bonne mise en œuvre des dépôts en raison de la nature catalytique du procédé. En effet, les surfaces doivent d'une part être très propres et exemptes d'oxydes et de résidus graisseux et doivent d'autre part présenter une activité catalytique pour l'oxydation de l'agent réducteur (qui peut être naturelle ou induite par un traitement spécifique).

Le tableau 1 présente une composition de bain stabilisé sans sels métalliques, et un bain standard stabilisé aux sels de plomb.

Les recherches concernant l'optimisation des process de dépôt de nickel-bore chimique sont toujours en cours et diverses méthodes, telles que l'utilisation d'ultrasons et de surfactants pour améliorer la microstructure des dépôts ou l'incorporation de particules dures et/ou lubrifiantes pour en modifier les propriétés mécaniques, sont toujours en cours [7].



Figure 1 - La zone d'action du projet « Alt Ctrl Trans » et les 8 partenaires du projet.

Tableau I - Conditions opératoires de bains de nickel chimique [5, 6].

Rôle	Composé	Bain stabilisé sans sels métalliques	Bain stabilisé au plomb
Sels de nickel	NiCl ₂ ·6H ₂ O	24 g/L	24 g/l
Agent réducteur	NaBH ₄	0,4 g/L	0.48 g/l
Complexant	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ (ED)	160 g/L	59 g/L
Stabilisant	PbWO ₄		0.021 g/l
Ajusteur de pH	NaOH	120 g/L	39 g/l
Température		95 ± 1 °C	95 ± 1 °C
Agitation		Mécanique	Mécanique

Tableau II - Principales propriétés des revêtements de nickel-bore comparées au chromage dur hexavalent.

Propriété Revêtement	Chrome dur (épais)	Chrome dur (mince)	ENB-Pb	ENB	ENB HT	ENB-Sn
Épaisseur (µm)	50 (hétérogène)	10	25	14	14	18
Rugosité (Ra) (µm)	1.2	0.92	0.30	0.28	0.28	0.62
Structure	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Cristallin	Amorphe
Dureté de surface (hv50)	1050		896 ± 57	933 ± 62	1277 ± 181	842 ± 59
Composition (% masse)			93.5 Ni ; 5.5 B ; 1 Pb	96 Ni ; 4 B	96 Ni ; 4 B	94 Ni ; 5 B ; ~1 Sn
Première trace de corrosion en brouillard salin (h)	150	24	24	48	12	48

Propriétés des revêtements de nickel-bore chimique et comparaison au chromage dur hexavalent

Les revêtements de nickel-bore chimique présentent, selon la méthode de stabilisation utilisée, des morphologies pouvant aller de presque lisse (pour des revêtements exempts de stabilisant métallique) à des textures fractales marquées en « chou-fleur » (voir figure 3). Ces revêtements présentent, comme tous les dépôts chimiques, une excellente homogénéité d'épaisseur, qui permet dans de nombreux cas de se passer de rectification, même pour des pièces aux tolérances dimensionnelles strictes. Leur dureté, qui est de l'ordre de 800 hk₅₀ à l'état brut, peut atteindre des valeurs dépassant les 1100 hk₅₀ après un traitement thermique adapté (en général de l'ordre de 30 minutes à 4 heures entre 350 °C et 450 °C). Leur résistance à l'usure est également excellente, et certains dépôts (la résistance à la corrosion est influencée par le mode de stabilisation) présentent d'excellentes performances en brouillard salin. Ils constituent donc une excellente alternative au chromage dur pour des applications à température ambiante ou modérée. Le tableau II résume les propriétés principales des dépôts de nickel-bore chimique et des revêtements de chrome dur hexavalent. Ces dépôts présentent donc, pour la majorité des propriétés, des valeurs similaires ou proches de celles observées pour les dépôts de chrome dur à base de chrome hexavalent.

Perspectives

Le remplacement du chromage dur hexavalent dans l'industrie est un problème complexe auquel il n'existe pas à l'heure actuelle de solution unique. Toutefois, les revêtements de nickel-bore chimiques proposent une alternative qui peut convenir pour des applications où la dureté de surface et la corrosion sont essentielles. Les technologies de dépôt de nickel-bore chimique ont été brevetées aux USA il y a de nombreuses années. Les développements récents utilisant des métaux moins toxiques sont également protégés par des brevets et sont en cours d'industrialisation aux États-Unis. Les dépôts exempts

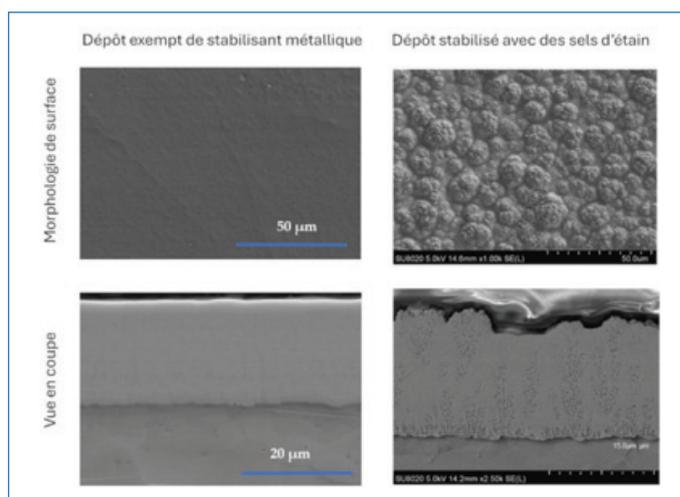


Figure 3 - Morphologie en surface et en coupe de revêtements de nickel-bore de dernière génération.

de stabilisant métallique, quant à eux, seront industrialisés dans le cadre d'un projet Interreg VI qui démarre en 2024, le projet ACHEVALD.

- [1] <https://interreg5.interreg-fwv.eu/fr/alt-ctrl-trans> (consulté le 27/03/24).
- [2] F. Delaunois, V. Vitry, L. Bonin, *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*, 2019, CRC Press.
- [3] W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*. ASM International, Metals Park, 1991.
- [4] L. Bonin, V. Vitry, F. Delaunois, The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2019, 357, p. 353-363.
- [5] M. Yunacti, A. Megret, M. Staia, A. Montagne, V. Vitry, Characterization of electroless nickel-boron deposit from optimized stabilizer-free bath, *Coatings*, 2021, 11(5).
- [6] V. Vitry, *Electroless Nickel-Boron deposits: Synthesis, formation and characterization; Effect of heat treatments; Analytical modeling of the structural state*, thèse de doctorat, Université de Mons, 2010.
- [7] V. Vitry, J. Hastir, A. Megret, S. Yazdani, M. Yunacti, L. Bonin, Recent advances in electroless nickel-boron coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2022, 429, 127937.

Cette fiche a été réalisée par **Véronique VITRY**, Professeur, Service de métallurgie, Université de Mons (veronique.vitry@umons.ac.be). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées 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 :

- Surveillances de l'eau (mars 2024) : 20 €
- Sport et dopage (février 2024) : 20 €
- Biomarqueurs pour la médecine du futur (décembre 2023) : 20 €
- Chimie et bois (mai-juin 2023) : 32 €
- 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 €



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

Dernières parutions :

- Chimie et matériaux stratégiques (février 2024) : 25 €
- Chimie et Notre-Dame de Paris (août 2023) : 25 €
- 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 €



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

"Made in Europe for the World" Oui, avec vos contributions !

Analytical and Bioanalytical Chemistry



L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

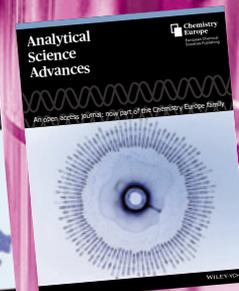
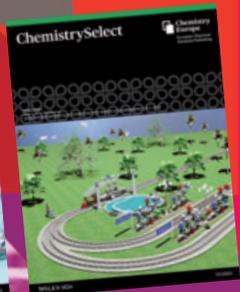
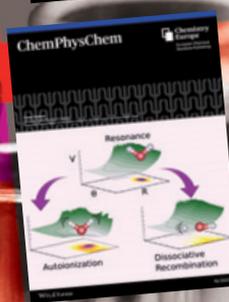
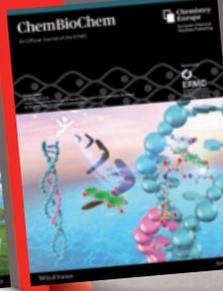
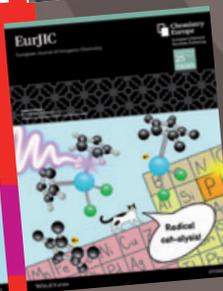
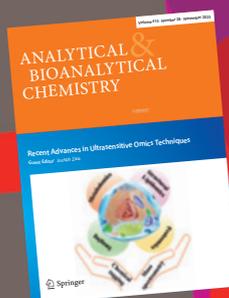
Les journaux de Chemistry Europe*

*Chemistry Europe regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry - A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry (EurJIC)
- European Journal of Organic Chemistry (EurJOC)
- Analysis & Sensing
- Analytical Sciences Advances (ANSA)
- Batteries & Supercaps
- Chemistry Europe
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- Electrochemical Science Advances (ELSA)
- ChemSusChem
- ChemSystemsChem
- Chemistry - Methods
- ChemistryOpen
- ChemistrySelect
- ChemViews



WILEY-VCH



**Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications.**