



DE LA CHIMIE ANALYTIQUE AUX PROCÉDÉS INDUSTRIELS

R. Gauguin ¹

La chimie analytique peut apporter plus qu'on ne le pense habituellement aux procédés industriels de la chimie.

La première réflexion sur ce sujet fait apparaître, de façon classique, le besoin essentiel d'analyse pour le contrôle des produits fabriqués, pour celui des opérations industrielles (du contrôle ponctuel à la robotisation, en passant par l'analyse en ligne) et, enfin, lors de la mise au point des procédés.

Mais une réflexion plus profonde amène à constater que, pour la mise au point de nombreux types de procédés, il existe un échange beaucoup plus subtile, mais aussi important, entre les deux domaines de connaissance.

Pour bien apprécier cette liaison, en saisissant les limites et juger de son utilité, il est nécessaire de préciser d'abord aucun de ces domaines.

1. Les analystes et l'analyse

Ces termes, sous leur caractère anodin, recouvrent en fait plusieurs philosophies ou mieux, plusieurs disciplines.

D'abord si l'analyse au sens strict a pour but de déterminer une composition d'un produit ou d'un mélange donné avec une approximation variable, le mot peut être étendu à la détermination de toute grandeur caractéristique d'un produit ou d'un matériau.

Mais, c'est surtout dans le concept scientifique de l'analyse qu'apparaissent des différences, entraînant l'existence de plusieurs types d'analyses, qui réagissent différemment devant les autres domaines de connaissance.

1.1. La chimie analytique et la chimie des solutions

Vers le milieu de ce siècle, on faisait au niveau international, de l'exégèse sur l'analyse chimique et la chimie analytique.

Les grands noms de l'époque voulaient sortir l'analyse essentiellement chimique de son état de recettes de cuisine pour en faire une science : la Chimie analytique.

L'effort fut d'abord fait dans le domaine de la chimie minérale et, plus particulièrement, des solutions aqueuses, puisque l'analyse nécessitait alors généralement d'abord une mise en solution.

Ce fut surtout une adaptation méthodologique dans un but pratique (l'analyse au sens strict) de concepts thermodynamiques et

physico-chimiques propres aux solutions. Ce fut essentiellement une systématisation des raisonnements sur les phénomènes réversibles d'échange d'ions et de protons, accompagnés ou non de précipitation. Les phénomènes d'oxydo-réduction, donc d'échange d'électrons, furent traités de la même manière, avec quelques difficultés supplémentaires, liées à une irréversibilité plus fréquente des phénomènes.

Ces modes de raisonnements ont permis de développer la prévision puis la systématisation des réactions employées pour l'analyse qualitative et quantitative. Ils permirent (et permettent toujours) d'optimiser les conditions expérimentales, d'une part, pour améliorer la sélectivité des réactions et éviter ainsi les séparations préalables et, d'autre part, pour les rendre plus quantitatives. Cette démarche d'esprit entraîna tout naturellement l'utilisation de nouveaux réactifs (minéraux ou organiques) à la place des sempiternels sulfures, hydroxydes ou carbonates.

A noter que quelques composés organiques simples (la plupart ioniques) entrèrent rapidement dans cette systématique. Cependant, quelques tentatives limitées d'établissement de réactions spécifiques pour l'analyse qualitative dans le domaine organique et leur enseignement restèrent sans lendemain. A cette époque, après séparation par des méthodes classiques, comme la distillation ou la cristallisation, l'analyse élémentaire couplée avec des déterminations de propriétés physiques simples (point de fusion, indice de réfraction), restait la règle dans ce domaine.

Les causes de ceci sont multiples; on peut citer, entre autres, la multiplicité des composés, l'irréversibilité de nombreuses réactions et l'apparition d'autres méthodes qui seront évoquées ultérieurement. Ces difficultés ne remettent pas en cause le principe de raisonnement employé.

Pour en revenir à la chimie analytique minérale, on observa alors une saine émulation entre (pour prendre le langage moderne) des recherches finalisées avec, comme objectif pratique, l'analyse, et des recherches cognitives concernant la chimie des solutions, chacune forçant l'autre à sortir de ses limites. La chimie analytique étendit ses raisonnements aux solvants non aqueux, minéraux ou organiques, comme l'ammoniac, l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, le chlorure de sulfure, des hydrocarbures, des alcools, des amides, des nitriles, etc. avec, par exemple, la systématisation des échelles d'acidité. L'extension se fit aussi du côté des sels et des hydroxydes fondus avec, par exemple, des échelles de pO_2^- utilisables comme celles du pH en milieu aqueux.

Pendant ce temps, si la partie application à l'analyse s'estompa un peu, la partie application de la méthode de raisonnement à l'étude des réactions en solution s'amplifia en chimie minérale et parallèlement s'élargit à certains aspects des réactions organiques

1. 23, rue Édouard Nortier, 92200 Neuilly-sur-Seine.

en milieu aqueux d'abord, puis en milieu solvant plus ou moins polaires (par exemple réactions des hydrocarbures en milieu hyperacide, certaines études sur les organomagnésiens, les estérifications, etc.). De même, certaines études de sels fondus débordèrent presque, dès l'origine, l'aspect analytique pour aborder des réactions comme celles mises en jeu dans la métallurgie extractive (chimie des laitiers, solution d'alumine dans la cryolithe fondue, etc.).

*
**

Parallèlement à cette évolution, un second domaine, que ne pouvait ignorer l'analyste, amena très tôt une extension supplémentaire de la chimie analytique vers la chimie des solutions : ce fut celui des séparations analytiques.

Malgré l'arsenal de méthodes et de concepts mis en jeu et l'amélioration de la spécificité des réactions utilisées pour les dosages, l'analyste ne put éliminer complètement le problème des séparations préalables au dosage proprement dit. A cause de l'orientation initialement proprement minérale, les procédés thermiques comme la distillation, la sublimation ou la cristallisation, répondaient mal au problème posé : ou la réalisation pratique était impossible ou l'exigence des analystes (vis-à-vis du rendement de la séparation ou de la qualité du produit séparé) était trop grande. Ils étudièrent ainsi des méthodes plus sophistiquées basées sur des changements de phase variés comme la précipitation en milieu complexe, l'extraction par solvant, l'échange d'ions, l'adsorption, etc. qu'ils abordèrent et perfectionnèrent avec la même systématique de raisonnement.

*
**

Enfin, l'apparition concomitante des premières méthodes instrumentales appliquées d'abord aux solutions paracheva cette évolution.

Ce fut d'abord la potentiométrie, la pH-métrie, la « colorimétrie », puis la polarographie suivie par d'autres méthodes électrochimiques. Elles firent partie intégrante du développement de la chimie analytique et leur évolution suivit à la fois les besoins accrus des analystes et les perfectionnements apportés par l'électronique dans les appareillages.

La polarographie, puis les diverses méthodes électrochimiques, qu'elles soient directes, dérivées ou cycliques ont été d'emblée adoptées par la chimie analytique en introduisant dans ses modes de raisonnement des considérations cinétiques qui avaient été négligées jusque là. On peut d'ailleurs dire, qu'en échange la chimie analytique a apporté à l'électrochimie et, en particulier, à l'électrochimie de synthèse, sa connaissance et sa représentation du milieu de travail : la solution. Elle lui a aussi apporté, quelque chose de plus subtile qui est sa méthodologie pour aboutir à un objectif concret.

*
**

Finalement, la rénovation de la chimie analytique et son extension l'ont amené à s'identifier progressivement à la chimie des solutions avec ses multiples aspects : son domaine est tout simplement devenu l'étude des réactions où intervient une solution. Par suite de son passé, la méthodologie de recherche et d'application reste parfaitement adaptée à la visée d'un objectif concret ; l'acquisition des connaissances est essentiellement orientée par cet objectif. Mais sa finalité dépasse l'Analyse qui n'est plus qu'une application particulière.

Par ailleurs, il faut noter que si son domaine d'application privilégié reste la chimie minérale, il la déborde largement, comme cela sera montré dans les lignes qui suivent.

*
**

A ce domaine de compétence ainsi étendu, correspond un certain profil « d'Analyste ». C'est à celui-ci qu'il sera fait allusion par la suite, lors de l'examen de la méthodologie de recherche et développement des procédés.

1.2. Les méthodes instrumentales

Durant la même période, sont apparues, puis se sont fortement développées, de nombreuses méthodes instrumentales d'analyse, en particulier dans le domaine des méthodes spectrales dont l'ancêtre fut certainement la spectrographie d'émission dans le domaine minéral. A l'excitation thermique utilisée dans cette dernière ont succédé de nombreuses méthodes où l'excitation de la matière est provoquée directement par des rayonnements ou des particules variées.

L'étude de leur succès est intéressante et est au centre de la discussion, car cela a fait apparaître de nouveaux profils d'analystes.

Ces méthodes se sont développées sous la pression des fabricants d'appareillages, en particulier de l'industrie électronique, pour répondre à certains besoins des analystes et en créer d'autres selon une technique commerciale classique. Leur succès est dû à leur fiabilité et à leur précision dans la mesure où l'analyste les utilise dans le domaine pour lequel elles sont créées. Pour les produits minéraux elles évitent une mise en solution rebutante, même si la préparation de l'échantillon est difficile et sujette à des risques variés. Mais surtout, elles procurent un sentiment de sécurité facile en donnant toujours un résultat. L'appareil presse-bouton reste le rêve de tous ceux qui doivent disposer de résultats analytiques.

De même que l'analyste, du type « chimie analytique », ne peut être efficace que par ses connaissances de chimie des solutions, le spécialiste d'une méthode instrumentale doit pour tirer le maximum de son appareillage connaître les lois du domaine de physique utilisées pour l'analyse. Ceci l'amène à orienter sa culture vers d'autres domaines que la chimie des solutions. Il peut alors être un interlocuteur valable pour d'autres chimistes, ceux de la chimie du solide, par exemple, pour les spécialistes de la diffraction X, ceux de la chimie organique structurale pour les spécialistes de la RMN, par exemple. Il ne l'est plus pour l'homme de procédé, confronté à des problèmes de chimie des solutions.

Le pire est qu'on observe souvent, parmi cette famille d'analystes, certaines tendances qui réduisent énormément les possibilités de dialogue. C'est le cas lorsque l'analyste préfère des solutions mathématiques, pour corriger les résultats bruts, à une recherche des facteurs d'actions qui lui permettraient d'avoir des résultats directement utilisables avec sécurité mais qui nécessiteraient une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu. On peut citer, à titre d'exemple, toutes les astuces de déconvolution des courbes expérimentales ou des facteurs de correction plus ou moins arbitraires. C'est aussi le cas lorsque l'analyste se transforme en spécialiste de l'appareillage qu'il ausculte, modifie, dépanne plus qu'il n'interprète les résultats et les phénomènes mis en jeu. Ceux-là ne sont plus des interlocuteurs que pour leurs homologues.

Des remarques analogues pourraient être faites sur la chromatographie à propos de la culture de ses spécialistes, de leur possibilité d'ouverture vers les procédés (en particulier pour les procédés de séparation) et leurs défauts potentiels limitant le dialogue.

2. La mise au point d'un procédé

2.1. La recherche industrielle

La mise au point des procédés dans l'industrie chimique représente une part importante de la recherche industrielle.

Une observation systématique, qui peut paraître un peu trop

simpliste mais qui est pourtant proche de la réalité, permet de conclure que la recherche, dans ce secteur particulier qu'est l'industrie chimique, peut être partagée en deux grands domaines :

- la recherche d'application,
- la mise au point de procédés.

Dans le premier domaine, le chercheur essaie de trouver des applications nouvelles à un produit déjà fabriqué ou de trouver le produit qui répond à un besoin détecté sur le marché et qui engendrera une nouvelle activité commerciale.

De nombreuses réflexions peuvent être faites sur la diversité des connaissances nécessaires pour arriver à ce but. Après avoir identifié un besoin sur le marché et avoir défini le produit correspondant en termes pratiques, c'est-à-dire en terme d'usage, il faut par des études pouvant mettre en jeu des connaissances très variées, définir, en terme de chimie, le produit visé en précisant sa nature et la qualité nécessaire. Il suffit de penser à la traduction en terme scientifique des phénomènes mis en jeu, par exemple, dans la peinture, la détergence, la photographie, le domaine des pesticides ou le stockage magnétique de l'information pour apprécier l'étendue des connaissances nécessaires.

Il peut être noté au passage que parmi ces connaissances la chimie des solutions est souvent représentée et que l'analyste précédemment identifié peut déjà être impliqué hors de son domaine analytique.

* *

Dans une deuxième étape, il s'agit de mettre au point le procédé qui permettra de passer de matières sélectionnées au produit ou au matériau désiré et défini dans la première étape. L'importance du choix et de la mise au point du procédé est encore plus grande qu'on ne l'imagine habituellement. Si le choix du procédé, pour obtenir un produit, conditionne souvent ses qualités, sa pureté et son prix de revient, dans le cas d'un matériau la liaison est encore plus importante : une modification mineure d'un procédé de préparation peut changer radicalement les propriétés du matériau final. Par exemple, dans la fabrication de catalyseurs, de petites modifications de pH ou de température lors du dépôt de la matière active sur le support peuvent changer beaucoup l'activité ou la sélectivité du produit obtenu. On peut même arriver à dire que, dans ce cas, la recherche de procédé et la définition du matériau sont fortement imbriquées.

D'une manière générale, en observant les différents secteurs de l'industrie chimique, et en regroupant avec les recherches de mise au point de procédés, les recherches de perfectionnement des procédés existants, on peut conclure qu'en première approximation les deux domaines sont d'un même ordre de grandeur d'importance par les dépenses entraînées et le nombre de chercheurs impliqués. La mise au point de procédés représente ainsi quelque chose d'important qui mérite donc réflexion.

2.2. Synthèse et séparation d'un produit

En observant maintenant les divers procédés de fabrication, en chimie, on peut distinguer grossièrement (mais d'une façon quasi générale) deux étapes : d'abord l'étape de réaction de synthèse ou de préparation proprement dite, ensuite une étape de séparation et de récupération du produit désiré pour le mettre sous une forme commerciale ou utilisable pour d'autres transformations. Ceci est vrai pour toutes les fabrications chimiques quel que soit le domaine scientifique auquel elles appartiennent : chimie minérale, chimie organique, ou biochimie. C'est vrai pour un oxyde de Terre rare destiné à la fabrication d'un luminophore, c'est aussi vrai pour un acide aminé destiné à l'alimentation animale, c'est encore vrai pour un antibiotique à usage pharmaceutique. Ceci sera mieux illustré par les exemples évoqués au chapitre 3.

Il faut d'ailleurs remarquer que si la réaction de synthèse considérée représente la partie essentielle du procédé et lui confère

son individualité, la seconde partie de séparation et de récupération met en jeu des concepts qui peuvent paraître plus ordinaires, qui sont d'ailleurs communs, là encore, aux trois disciplines minérale, organique et biochimique, mais qui pour le succès d'un procédé sont au moins aussi importants. L'investissement, la consommation d'énergie et de main-d'œuvre peuvent être très supérieurs aux éléments correspondants de la partie réactionnelle proprement dite et la qualité du produit final en dépend essentiellement.

Cette dichotomie se retrouve alors dans la mise au point d'un procédé : une partie de l'effort de recherche porte sur la (ou les) réaction(s) de chimie préparative, une autre, aussi importante porte sur la séparation et la récupération du produit désiré.

2.3. Les diverses étapes de recherche

Pour chacune des deux phases observées (préparation et séparation), on peut noter systématiquement quatre étapes dans la mise au point d'un procédé :

- le choix et la définition de la réaction chimique pour la phase préparation et de la réaction ou du processus physique pour la séparation. Selon l'état de connaissances, cette définition peut résulter de données bibliographiques ou de travaux théoriques ou expérimentaux;
- une première optimisation des facteurs d'action des réactions ainsi définies, dans des conditions quasi idéales, en négligeant les problèmes de transfert;
- une deuxième optimisation de ces facteurs d'action, en faisant intervenir les phénomènes de transfert de masse ou de chaleur;
- enfin, la définition du matériel nécessaire pour la réalisation des opérations ainsi définies.

Chacune des trois dernières étapes donne lieu ou non à des travaux de laboratoire, une simulation mathématique, des essais sur maquette ou en pilote intégré, le tout évidemment accompagné (ou même précédé parfois), d'un travail d'analyse important. Évidemment, ces étapes comportent une part de calcul économique aidant à l'optimisation.

La mise au point d'un procédé peut donc nécessiter en première approximation, la juxtaposition de huit étapes qui constituent la phase Recherche et Développement d'un nouveau procédé ou d'un procédé amélioré. On ne peut, sur la seule base de concepts intellectuels mis en jeu, tracer une limite nette entre la partie Recherche et la partie Développement; d'ailleurs une bonne part des travaux nécessités par les huit étapes sont souvent superposés dans le temps et de fréquents retours en arrière sont effectués lorsqu'une difficulté apparaît : par exemple une difficulté de séparation peut amener à revoir la réaction de synthèse pour en changer la sélectivité, un problème de matériau peut nécessiter de revoir un schéma de procédé.

Comme pour les procédés eux-mêmes et contrairement à l'idée fréquemment répandue parmi les chercheurs, selon laquelle la définition au laboratoire de la réaction de synthèse représente la partie noble de la mise au point, le succès de celle-ci dépend autant, sinon plus, des autres étapes. Si l'on pense, qu'en outre, les dépenses de recherche correspondantes y sont souvent beaucoup plus élevées, on peut conclure qu'elles doivent nécessiter la même rigueur dans la méthodologie de recherche, le même niveau de concept scientifique et le même effort de recherche en amont en particulier, aussi bien pour les séparations que pour la réaction de synthèse.

3. L'analyste et la recherche de procédés

La comparaison des deux ensembles de connaissances ainsi définis permet de préciser leur intersection et de mettre en évidence le rôle que peuvent jouer certains analystes dans la mise au point de procédés.

Ceux des analystes, qui ont la maîtrise des différents aspects de la chimie des solutions, sont les partenaires idéaux pour l'étude des deux premières étapes de chacune des deux phases (synthèse et séparation) de la mise au point de procédés... évidemment lorsque ces phases mettent en jeu des solutions, au sens large.

Cette observation peut varier d'un domaine scientifique à un autre, mais le chimiste des solutions, s'il peut participer éventuellement à la définition de la réaction de synthèse, est souvent le plus qualifié pour en préciser les facteurs d'action permettant l'optimisation. Ceci est encore plus général pour la définition et l'optimisation de la séparation.

3.1. Chimie minérale

Dans le cas de la chimie minérale, on peut même dire que les deux domaines de recherche (analyse et procédés) sont identiques : les mêmes raisonnements sont seulement utilisés avec des finalités et donc des contraintes différentes. En effet, dans la majorité des cas, la fabrication d'un produit minéral commence par la mise en solution d'un solide (minerai ou produit intermédiaire) et se poursuit par l'addition de réactifs variés dans des conditions précises pour ensuite se terminer par d'éventuelles réactions de séparation, en solution aqueuse, le produit désiré étant alors récupéré parfois par cristallisation mais souvent par précipitation d'un hydroxyde ou d'un sel.

Par exemple, pour la fabrication d'un oxyde pur de la série des Terres rares, la chaîne industrielle comprend schématiquement l'attaque de la monazite en milieu de soude concentrée, la filtration des Terres rares, insolubles dans ce milieu, une redissolution en milieu acide, une ou plusieurs étapes de séparation par extraction par solvant ou par échange d'ions et enfin une précipitation d'un hydroxyde, d'un carbonaté ou d'un oxalate, calcinés ensuite pour obtenir la forme commerciale. Cette suite d'opérations est analogue à un mode opératoire d'analyse chimique d'un minerai de Terres rares.

La différence de finalité entraîne des différences de conditions opératoires, mais celles-ci résultent des mêmes concepts de base. On préférera, par exemple, en analyse mettre en jeu un extractant très sélectif et très quantitatif permettant de faire la séparation en une seule étape même s'il est cher. Dans le procédé industriel, le compromis économique entre l'amortissement de l'installation et la consommation d'extractant fera peut-être préférer un extractant meilleur marché mais qui nécessitera des opérations multiples à contre-courant et avec reflux. De même pour une séparation chromatographique à effectuer sur une solution, l'analyste préfère avec raison utiliser une chromatographie par élution qui assure sélectivité et rendement et le fabricant, le même type de chromatographie mais dans des conditions de « déplacement » pour disposer de concentrations plus élevées, au détriment (calculé), d'autres impératifs.

Dans les deux exemples cités, les facteurs d'action sont du même type pour l'analyse et pour le procédé : ce sont les caractéristiques des solutions aqueuses ou organiques ou ceux introduits par le caractère de systématisme des opérations multiples.

*
**

D'autres exemples peuvent être évoqués. L'hydrométallurgie (domaine important de l'industrie chimique minérale) représente un terrain idéal, d'application de la chimie analytique des solutions. Elle a subi une forte impulsion, lors du démarrage de l'industrie nucléaire, nécessitant l'extraction des matériaux fissiles et le retraitement des produits de fission. Les analystes participèrent activement à son développement. Leurs méthodes de raisonnement et leurs techniques répondirent rapidement aux exigences de cette industrie naissante, à l'époque, et de plus il n'y avait de ce fait aucun blocage par les habitudes et les procédés du passé.

Les méthodes hydrométallurgiques, après avoir permis le

développement de nouveaux procédés pour l'extraction du cuivre, du nickel, du zinc, du cobalt, etc. ont atteint un degré de perfectionnement tel, qu'elles sont devenues la base des procédés industriels de purification extrême, comme ceux mis en jeu dans la fabrication des Terres rares, ou de purification plus grossière, mais à une échelle beaucoup plus grande, comme la purification de l'acide phosphorique employé dans la fabrication des phosphates alcalins d'applications variées. Elle continue de se développer dans le domaine de la récupération des produits minéraux en trace, comme l'uranium dans les minerais pauvres ou dans l'acide phosphorique ou comme le gallium dans les solutions d'aluminate des circuits Bayer, d'attaque des bauxites.

Pour en rester dans le domaine des solutions aqueuses et des procédés minéraux, force est de constater que si tous les problèmes qui se présentent dans l'étude des procédés ne sont pas de ce domaine, nombreux sont les procédés où la méthodologie de la chimie des solutions doit nécessairement intervenir au moins dans une des étapes intermédiaires.

Un premier exemple est celui des procédés électrochimiques. Si les phénomènes de transfert d'électron à l'interface sont essentiels, la mise au point d'un procédé de synthèse électrochimique, d'oxydation ou de réduction ne peut se passer de la connaissance des réactions successives (désirées ou non) qui vont se produire dans l'anolyte, la catholyte ou dans l'électrolyte plus ou moins immobilisé dans le diaphragme.

On peut citer aussi de façon très superficielle l'oxydation des vapeurs nitreuses dans la fabrication de l'acide nitrique, certaines étapes de la fabrication du carbonate de baryum, de la cryolithe, etc.

*
**

Un domaine d'application encore relativement ignoré est celui de la préparation de solides minéraux à propriétés physiques, morphologiques, texturales et structurales définies. La chimie du solide étudie avec beaucoup de moyens et de résultats les solides magnétiques, semi-conducteurs, les pigments colorés, les matériaux luminescents, les catalyseurs, etc. Mais en général les moyens de synthèse mis en œuvre sont pauvres et peu variés, alors que les qualités du matériau dépendent très souvent du procédé de fabrication.

La chimie des solutions peut être ici encore fréquemment d'un grand secours. Par exemple, pour préparer un oxyde magnétique utilisé pour l'enregistrement, préparer un support de catalyseur, ou des produits qui, par frittage, donneront des céramiques électroniques, il faut lors de l'étude du procédé, mettre en jeu des connaissances de chimie du solide (par exemple, à propos de la germination ou de la croissance cristalline, de l'évolution structurale, etc.) mais ces seules connaissances sont insuffisantes. La méconnaissance de la chimie des solutions, lors de la préparation par voie aqueuse, des produits précurseurs risque d'amener à une mauvaise optimisation du procédé, mais aussi, ce qui est plus grave, à ignorer certaines qualités qui auraient pu être imposées au produit final via le précurseur.

La fabrication des catalyseurs déjà évoquée précédemment est une autre illustration de l'intervention de la chimie des solutions dans la synthèse des matériaux. Les qualités structurales et texturales du support, obtenu par calcination d'un hydroxyde précipité, dépendent beaucoup des conditions de précipitation à partir de la solution aqueuse initiale. Ensuite, les caractéristiques finales du catalyseur dépendront aussi de la qualité et même quelquefois de la place de la matière active sur ce support et, par ce biais, des conditions de fixation et de la qualité du précurseur de la matière active, précurseur introduit très souvent par imprégnation à partir d'une solution aqueuse. La chimie des solutions, en liaison d'ailleurs avec les phénomènes d'adsorption ou d'échange d'ions comme dans les chromatographies correspondantes, intervient ainsi une deuxième fois dans la mise au point du procédé de fabrication du catalyseur.

*
**

Enfin, l'extension de la méthodologie de la chimie des solutions aux solvants et aux sels fondus, étend parallèlement le domaine où l'analyste peut intervenir efficacement. En ce qui concerne les solvants, le meilleur exemple reste celui de l'extraction par solvant déjà évoquée plusieurs fois. Quant aux sels fondus, on voit l'application de ce mode de raisonnement dans les procédés d'attaque par fusion alcaline ou par carbochloration en milieu chlorure fondu, également dans les études de bains d'électrolyse comme la solution d'alumine dans la cryolithe pour l'aluminium et même dans la chimie des laitiers avec leur possibilité d'élimination des impuretés des métaux fondus par extraction liquide-liquide oxydo-réductrice.

3.2. Des objections

Avant de passer aux autres domaines de la chimie où les idées précédentes sont moins facilement admises, il est nécessaire de répondre au préalable à deux objections, l'une concernant la méthodologie, l'autre davantage liée à un aspect scientifique de ce domaine de connaissances.

La première concernant la méthodologie vient de l'opposition de deux conceptions de méthodes d'étude des procédés. Dans l'une, on fait varier systématiquement tous les facteurs d'action imaginables et l'on établit expérimentalement, avec l'aide de la statistique, des corrélations avec les résultats obtenus. Cette méthode « de la boîte noire » est brutale. Elle amène rarement une innovation, même si elle peut permettre une optimisation fine. Elle traduit souvent une incompréhension des phénomènes mis en jeu et l'on risque de buter lors de l'extrapolation sur des problèmes chimiques mal identifiés. Cette méthode est souvent coûteuse, au vu des résultats obtenus, même avec les outils de la recherche opérationnelle... sauf si elle a été orientée par le flair du chercheur, flair qui n'est, dans le domaine étudié qu'une forme frustrée de culture, ici encore bien utile.

L'autre méthode, plus déductive, consiste en l'étude préalable des phénomènes particuliers mis en jeu, étude suivie d'une simulation analytique théorique. Après avoir récolté dans la littérature ou déterminé expérimentalement les constantes d'équilibre ou cinétiques à prendre en considération, l'optimisation est aisée par voie purement déductive grâce à une simulation mathématique des phénomènes. Il reste, alors, à effectuer une vérification expérimentale et apporter les corrections fines éventuelles autour des points de fonctionnement ainsi déterminés. Cette méthode est plus sûre quand le niveau des connaissances le permet. Elle est moins lourde en définitive, malgré sa réputation. En cas de difficulté, elle permet d'identifier plus sûrement leur cause et peut-être d'y parler.

Cette deuxième démarche est exactement celle d'un analyste, chimiste des solutions digne de ce nom, lorsqu'il doit mettre au point une méthode d'analyse ou de séparation en solution.

*
**

L'autre objection, qui correspond à un fait réel, est que l'analyste opère sur des solutions diluées alors que l'industriel opère pour des raisons de productivité, sur des solutions concentrées, moins « idéales » sur le plan thermodynamique pour appliquer les lois habituelles de la chimie des solutions qui ne représentent, comme toutes les lois scientifiques, qu'une première approximation. En fait, le sens des différents facteurs d'action reste généralement le même et les interventions du chercheur restent identiques au stade semi-quantitatif. Pour continuer de disposer de l'outil mathématique de prévision, il faut seulement introduire des facteurs de correction (constantes d'activité, constantes apparentes, etc.). C'est effectivement une complication supplémentaire mais elle n'est pas rédhibitoire et ne change pas fondamentalement les concepts à utiliser.

3.3. Chimie organique et biochimie

Qu'en est-il dans le domaine des procédés organiques ou biochimiques ?

En ce qui concerne la réaction de synthèse initiale dans le domaine organique, la grande irréversibilité des phénomènes amène la prédominance de la notion de mécanisme qui désarme un peu le chimiste des solutions dans sa méthodologie d'étude et de prévision des réactions. La systématique d'étude doit être différente.

Cette observation étant admise, elle n'explique pas, seule, le déphasage observé et l'ignorance souvent totale de la chimie des solutions lors du choix de la réaction de synthèse et de son optimisation. La chimie des solutions, si elle n'est pas essentielle, pourrait pourtant souvent apporter un complément de concepts très utile, en particulier lors de l'étape d'optimisation des conditions réactionnelles.

C'est particulièrement vrai lorsque la réaction est réalisée en milieu liquide (avec ou sans solvant auxiliaire) et que ce liquide est plus ou moins ionisant. C'est par exemple le cas des réactions de fluoration, de dimérisation ou d'alkylation en milieu HF anhydre où l'on peut utiliser des diagrammes analogues aux bons vieux diagrammes E/pH de la chimie minérale, même, si cette fois, entrent en jeu des radicaux en plus des ions et des molécules.

C'est également le cas de la catalyse par transfert de phase, où le raisonnement type « chimie des solutions » permet de préciser un certain nombre de points plus ou moins bien compris.

C'est enfin le cas (pour se limiter à des exemples types) des réactions de catalyse hétérogène en phase liquide. Il faut associer les concepts de la chimie des solutions (adaptée au milieu particulier) à la connaissance de l'interface et à celle du solide catalytique, pour tirer la quintessence de la réaction.

En biochimie, la situation est un peu analogue, et les études universitaires de biomimétisme et de membranes (pour ne citer que celles-là) intègrent souvent un aspect chimie des solutions. Dans l'industrie, la biochimie est encore principalement représentée par les opérations de fermentation; celles-ci sont généralement réalisées en milieu aqueux et la chimie des solutions participe normalement aux concepts utilisés.

*
**

Si l'on aborde alors la deuxième étape de la mise au point des procédés, l'étude des processus de séparation et de récupération, la chimie des solutions reprend toute son importance. Curieusement, c'est dans la biochimie industrielle (malgré, ou peut-être à cause de son développement plus récent) que les méthodes de la chimie des solutions pénètrent le plus facilement. On peut citer, à titre d'exemple, la purification des aminoacides ou des antibiotiques par échange d'ions, extraction liquide-liquide, etc. sans parler des précipitations plus classiques. Les concepts de l'analyste prennent toute leur importance pour la mise au point de tels procédés et effectivement, cela est entré progressivement dans les faits.

Dans les procédés organiques, les méthodes de séparation par distillation ou cristallisation restent importantes. L'extraction par solvant, par exemple, reste souvent limitée à un aspect particulier, que l'on peut appeler extraction moléculaire par immiscibilité partielle, telle qu'elle est pratiquée en grand dans le raffinage. Il semble que diverses possibilités de la chimie des solutions restent méconnues alors qu'elles pourraient être utilisées évidemment pour des acides et des bases et probablement pour d'autres dérivés fonctionnels.

Il en est un peu de même des réactions de précipitation ou de cristallisation où si la méthode est utilisée, l'optimisation ignore souvent à tort la façon d'utiliser les grandeurs caractéristiques des solutions (y compris des solutions solides pour la cristallisation).

Cet état de fait tient probablement à la prédominance traditionnelle, dans les équipes de mise au point de procédés, d'hommes de synthèse vis-à-vis des analystes (au sens chimiste des solutions).

3.4. Autres points d'applications

Sans vouloir être trop provocant, on peut cependant affirmer que même dans les dernières étapes de la mise au point de procédés, qui sont plus orientées vers le génie chimique et la technologie, la chimie des solutions ne doit pas être ignorée.

Ainsi, le transfert de masse dans un liquide, où les diverses particules sont localement en équilibre chimique et électrique, ne peut être parfaitement décrit s'il néglige ces réactions locales. On peut évoquer simplement, à titre d'exemple, les blocages d'attaque de minerai, les perturbations de transfert à travers une membrane ou un diaphragme en électrolyse, certaines « passivations » d'électrodes, tous phénomènes dus à des précipitations locales intempestives liées aux équilibres en solution près de la surface de transfert et faussant les cinétiques prévues.

De même, dans l'étape de définition du matériel et des matériaux à mettre en œuvre, les études de corrosion sont souvent essentielles. Comme toute réaction d'interface, elles ne peuvent être bien menées et comprises que si, en plus des phénomènes propres aux interfaces, sont prises en considération la chimie des deux côtés de cette interface : la chimie du solide ou la métallurgie et la chimie des solutions. L'absence d'une des disciplines amène à une conclusion partielle, peu extrapolable... et souvent surprenante. L'analyste, chimiste des solutions, là encore, a un rôle à jouer.

Conclusion

La part importante des réactions « en solution » dans les procédés de la chimie industrielle confirme le caractère essentiel, pour leur mise au point, des connaissances dans le domaine de la chimie des

solutions et montre le rôle que doivent y jouer les analystes spécialistes de cette discipline.

Il est en effet banal de dire que l'analyse est nécessaire pour l'exploitation d'un procédé industriel. Elle permet de contrôler les produits fabriqués ou intermédiaires. Elle permet, avec la régulation, d'assurer une bonne marche de l'installation et une constance du produit fabriqué. Cependant, on pourrait dire qu'à la limite si tous les facteurs d'action restaient constants (ainsi que les matières premières) on pourrait se passer d'analyse une fois la fabrication bien lancée.

Pour la mise au point d'un procédé, l'analyse est déjà plus essentielle. Sans analyse (donc sans analyste) le chimiste de procédé serait aveugle et aucun progrès ne serait possible.

Mais, surtout, certains analystes (ceux qui maîtrisent bien la chimie des solutions) doivent déborder du domaine strictement analytique et participer eux-mêmes à la conception puis à la mise au point des procédés, avec les autres membres des équipes concernées.

*
**

Une conséquence secondaire est que la chimie des solutions doit rester enseignée et, pour être efficace, enseignée avec une finalité concrète, dont le domaine analytique, facile à cerner, paraît le support idéal. Elle doit donc subsister à côté des autres spécialités analytiques.

Elle doit par ailleurs être traitée avec une largeur de vue suffisante pour que l'analyste puisse voir s'ouvrir à lui un vaste domaine d'intérêt renouvelé et que la mise au point des procédés en profite.

Elle doit aussi être enseignée assez largement pour que le dialogue avec les autres spécialistes intervenant dans ces recherches soit facilité.

Mais tout ceci pourrait faire l'objet d'un long débat, même si une évolution dans ce sens est déjà perceptible dans certains programmes d'enseignement.

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.C.F. : 70 F.

Non membres de la S.C.F. : 140 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris W), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.