ISSN : 0151-9093

N° 4 Juillet-Août-Septembre 1990

l'actualité chimique

Monochromateur HR 640 et logiciel PRISM™

JOBIN-YVON, division d'INSTRUMENTS S.A.
16/18, rue du Canal - B.P. 118
91163 LONGJUMEAU cedex
Téléphone : (33) 1/64.54.13.00
Télex : JOBYVON 602882 F
Fax : (33) 1/69.09.07.21

JOBIN YVON
DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

NOUS ON LES TROUVE EPATANTS LES CREATEURS !

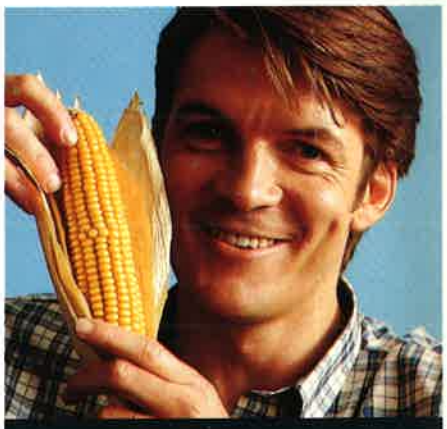
"MON BALLON RÉSISTE MÊME AUX DENTS DE MON CHIEN"

"MES INTERVENTIONS SONT FACILITÉES"

"L'EAU EST PURE DANS MA MAISON"

"MON CHANTIER TOURNE MIEUX"

"MA VOITURE EST SÛRE ET JE M'Y SENS BIEN"



"MA RÉCOLTE DÉPASSE MES ESPÉRANCES"

C'est vrai, les créateurs d'aujourd'hui sont épatants. Et la chimie d'ATOCHEM est là pour les aider.

Pour les aider à concevoir de nouveaux produits plus performants, plus sûrs. Pour leur permettre d'anticiper et de répondre aux exigences de la technologie de pointe comme à celles de la vie quotidienne.

ATOCHEM contribue activement, tant dans le domaine des matières plastiques que dans celui de la chimie, au développement de secteurs d'activité aussi variés que la santé, le sport, l'agro-alimentaire, le bâtiment, l'automobile, le traitement de l'eau.

Les laboratoires pilotes d'ATOCHEM, ses centres de recherche, ses sites de production sont les partenaires actifs des entreprises. Chacun trouve dans cette collaboration étroite une source complémentaire de réussite. De nouvelles voies s'ouvrent à l'innovation.

ATO
ATOCHEM
elf aquitaine

UNE CHIMIE POUR LES CRÉATEURS

4, cours Michelet - La Défense 10 - Cedex 42 - 92091 Paris-La Défense (France) - Tél. : (1) 49.00.80.80 - Télex : ATO 611 922 F

l'actualité chimique Juil.-Août-Sept. 1990 - N° 4

- Éditorial **147**
- Rapprochement SFC-SCI : naissance du Comité exécutif commun **149**
- Polymères et milieu vivant
  J. Jozefonvicz, M. Josefowicz **157**
- L'électrolyse en courant pulsé
  B. Nguyen, E. Chainet **167**
- Situation actuelle et perspectives des composés oxygénés dans les carburants **174**

Enseignement

- La problématique de l'évaluation
  M. Chastrette **181**

Informations générales **187**

Livres **189**

Petites annonces **192**

Table des annonceurs **192**

Fiche catalyse

- N° 24 : Hydroformylation en milieu biphasique **193**

Comité de rédaction
Président : Marcel Bohy
rédactrice,
adjointe au président :
Thérèse Chaudron

Roland Audebert
ESPCI (Paris)

Jean-Pierre Billon

Paul Caro
CNRS Meudon

Alain Chauvel
IFP (Rueil-Malmaison)

Marc Chérest
délégué publications (SFC)

Pierre Clément

Henri Dangeard

Jean-Claude Depezay
Paris V

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Pierre Fillet
vice-président de la SFC

Roland Gauguin

Michel Golfier
Université Paris-Sud

Claude Jeanmart
Rhône-Poulenc

Georges Maire

Jacques Metzger
IPSOI et Université Marseille

Jacques Millet
EDF

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)

Jean Weill-Raynal

Fabrication
Jacqueline Zundel

Relations extérieures, promotion et publicité
Gérard Perreau

Directeur de la publication
Jean-Baptiste Donnet

OJD DIFFUSION PUBLICITÉ 1986

SYNDICAT DE LA PRESSE SPEP

Publication analysée par Chemical Abstracts Service

Abonnements 1990
(6 numéros)
Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.
Non-membres
France . . . . . 850 F (TTC)
Europe et autres pays . . . . 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U Paris

En vente uniquement au siège de la SFC.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : (1) 43.25.20.78.
Télécopie : (1) 43.25.87.63.

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 23 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine – procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.
21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.
23. L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : l'HDN

Une nouvelle fiche paraît dans ce numéro de *L'Actualité Chimique :*

24. Hydroformylation en milieu biphasique

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

STAGE DE MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

La Formation Permanente de l'Université de Paris-Sud XI Orsay organise un stage de MODÉLISATION MOLÉCULAIRE **du 8 au 12 avril 1991** à l'école Polytechnique (Palaiseau).

Cet enseignement s'adresse à des cadres, ingénieurs, chercheurs en chimie organique, bioorganique et en pharmacologie.

Son objectif est d'initier les chimistes, biochimistes, biologistes... à l'utilisation de logiciels de modélisation moléculaire pour l'étude de problèmes concrets dans le domaine de la chimie organique et bioorganique (analyse conformationnelle, isomérie, réactivité...).

PROGRAMME :

- Généralités et finalités de la modélisation moléculaire
- Principes de la mécanique moléculaire
- Analyse conformationnelle
- Méthodes quantiques de calcul de l'énergie moléculaire
- Structure-Réactivité

ORGANISATION :

L'enseignement comporte des cours théoriques le matin et une partie pratique l'après-midi sur plusieurs logiciels (dont MAD) permettant d'approfondir les différents points du cours.

Pour tout renseignement, s'adresser au Département de Formation Permanente du centre d'Orsay, bât. 336, 91405 ORSAY CEDEX
Tél. : (1) 69.41.66.12 ou 69.41.72.66

ÉDITORIAL

L'enseignement scientifique à tous les niveaux fait l'objet de vives préoccupations dans la plupart des pays développés et il a constitué le thème central du dernier congrès annuel de l'American Chemical Society (ACS) qui s'est tenu à Boston (1).

Ce congrès dont l'impact sera sans doute important fait suite à de nombreuses interventions sur le même sujet, notamment le rapport, en février 1989, de l'association américaine pour l'avancement des sciences (AAAS), rapport intitulé « Science for all Americans », le livre-blanc destiné au congrès US et préparé fin 1989 par l'ACS : « Education Policies for National Survival », le rapport de mai 90 de l'AAAS, qui faisait suite à celui de fin 89 et qui traitait plus précisément de l'enseignement scientifique dans les « collèges » américains, enfin les rapports récents du département de l'énergie (DOE) et de la National Science Foundation (NSF) traitant, entre autres, d'enseignement et d'éducation scientifique.

Cet intérêt sans précédent pour la transmission des connaissances tant en ce qui concerne les enfants que les élèves, les étudiants et même le grand public, résulte pour une grande part de la prise de conscience des dangers à terme que comporte l'état actuel peu satisfaisant des différents ordres d'enseignement et aussi d'une certaine désaffection pour les carrières scientifiques parmi les meilleurs étudiants au moment où les besoins en techniciens et ingénieurs, chercheurs et enseignants ne peuvent que grandir considérablement. Les statistiques citées au cours du congrès de Boston sont réellement alarmantes.

Il faut aussi souligner le paradoxe de « l'analphabétisme scientifique » croissant de l'opinion publique (2) et son caractère certainement dangereux pour l'exercice de la démocratie.

Les industriels de la chimie US sont extrêmement attentifs à ces questions et les grandes entreprises américaines participent déjà à de nombreux programmes d'éveil ou d'enseignement dans les collèges et universités.

En ce qui concerne plus particulièrement l'enseignement de la chimie aux jeunes enfants et ses possibilités pour éveiller la curiosité, le sens de l'observation et de la rigueur, la créativité et une approche permettant l'accès à la compréhension de la pensée et de la démarche scientifique, d'excellents exposés ont été présentés à Boston et notre collègue Marjorie Gardner, dont beaucoup d'entre nous ont pu apprécier l'enthousiasme communicatif et que j'ai vue à l'œuvre dans les premières années de la mise en place du Centre d'enseignement de la chimie UNESCO de Ljubljana (magistralement dirigé par le Professeur Alexandre Kornhauser), a beaucoup insisté sur l'importance d'un enseignement « actif » de la chimie, chaque année, et cela depuis le tout début de l'enseignement, dans ce qu'on nomme aux USA les « kindergarten »... Ces propositions sont prises très au sérieux et font l'objet d'expériences à grande échelle menées par l'association nationale US des professeurs de science avec l'appui d'universités et des gouverneurs d'Etats !

C'est le moment où deux arrêtés publiés au *JO* du 27 juillet dernier annoncent, en dépit du rejet pratiquement unanime de toutes les instances de consultation, la suppression pure et simple de l'enseignement de la chimie en 6e et 5e de notre enseignement secondaire..., les textes et commentaires publiés à cette occasion laissent comprendre « a contrario » qu'il manque à ces enseignements le caractère « concret et attrayant » que l'on reconnaît officiellement à la biologie et à la technologie pour « commencer la formation scientifique au collège ».

Je me garderai de toute opinion sur l'enseignement secondaire dont ma formation « atypique » ne m'a pas

(1) *Chemical and Engineering News*, 1990, *68*, 27-43 (numéro du 11 juin 1990).
(2) Je traduis ici l'expression « Scientific illiteracy »...

permis de suivre le cursus, mais ce qui m'a attiré, séduit, dès mon jeune âge, ce sont les expériences de chimie, le côté passionnant et explicatif des sciences dites alors « naturelles » et qui étaient largement et souvent exactement décrites dans des revues et publications « grand public » qui incitaient à l'expérience et à la réflexion personnelle. Comment peut-on présenter la chimie (ainsi d'ailleurs que la physique) comme une science « abstraite », alors qu'elle est d'abord concrète et vivante avec, bien sûr, l'indispensable apport de la réflexion, du raisonnement.

La généralisation théorique et la si remarquable dualité « comprendre-créer » (3) dont la recherche chimique tire sa substance et sa fécondité viennent ensuite vivifier la recherche, mais alors que le ministre de l'Education nationale vient d'annoncer (4) son désir « d'engager le débat » sur ce sujet, il faut souligner que les arguments retenus pour la suppression de l'enseignement de la chimie et de la physique au cours des deux premières années de l'enseignement secondaire ne sont pas acceptables, même si au pays de Descartes le caractère concret et expérimental de notre Science est parfois ignoré.

Nos Sociétés savantes de la chimie ne peuvent se désintéresser de l'enseignement et les préoccupations de nos collègues américains, britanniques, allemands,... sont aussi les nôtres. « L'exécutif commun » qui vient d'être créé en accord avec la Société de Chimie Industrielle aura à s'en préoccuper dès ses premières réunions, ainsi bien sûr, que notre division « Enseignement de la chimie ». Dès maintenant, je fais appel à vos suggestions et commentaires pour alimenter notre réflexion et les recommandations que nous serons amenés à proposer.

J.-B. Donnet
Président de la Société Française de Chimie

(3) Rapport de conjoncture du CNRS. *Presses du CNRS*, janvier 1990.
(4) *Le Monde* du 28.08.1990, page 11.

Rapprochement SFC-SCI : naissance du Comité exécutif commun

Le 15 janvier dernier, en présence de M. Hubert Curien, ministre de la Recherche et de la Technologie, MM. Donnet et Roques, présidents des deux sociétés, ont présenté à la presse les grandes lignes du projet de rapprochement de la Société Française de Chimie et de la Société de Chimie Industrielle, rapprochement qui devrait se traduire par la mise en commun de certaines activités et par l'installation d'un Comité exécutif commun chargé de leur gestion.

On trouvera ci-après, outre l'encouragement très personnel et très chaleureux de M. le ministre Curien (qu'il en soit, ici encore, remercié), des exposés de MM. Donnet et Roques ainsi qu'une présentation synoptique du domaine concerné.

Allocution de M. Hubert Curien, ministre de la Recherche et de la Technologie.

Mesdames, Messieurs,

Mes amis chimistes m'ont invité à cette réunion, et c'est avec grand plaisir que j'ai accepté. Il me semble en effet que, pour la chimie française, c'est, un beau jour.

Nous savons bien le rôle que peuvent jouer les sociétés savantes dans l'activité scientifique, technique et professionnelle et nous regrettons quelquefois qu'elles n'aient pas, en France, tout le prestige et ne puissent pas avoir toute l'action que l'on pourrait espérer ainsi qu'on l'observe à l'étranger, notamment en Allemagne, en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis.

On s'interroge sur les causes d'une certaine désaffection des jeunes ingénieurs et des jeunes chercheurs vis-à-vis des sociétés savantes. On s'interroge aussi sur la manière de redonner ou de donner aux sociétés savantes un impact plus fort.

L'une des réponses est apportée ce matin : donner la preuve que ces sociétés ne sont pas là pour défendre des territoires exigus, pour porter en avant des revendications du passé, pour justifier l'existence d'une corporation, mais au contraire pour regarder délibérement vers l'avant, pour aider les jeunes qui entrent dans la profession à y trouver leur meilleure place et pour défendre les justes intérêts de tout un pan de la science ou de la technologie.

Pour ceci il faut, bien sûr, éviter la dispersion dans des disciplines très larges telles que la physique ou la chimie, on peut imaginer

M. Hubert Curien, ministre de la Recherche et de la Technologie et les présidents G. Roques et J.-B. Donnet.

une situation dans laquelle des sociétés professionnelles travailleraient en parallèle. Elles peuvent le faire, à condition, si j'ose dire, que les dites parallèles se recoupent de temps en temps. Et c'est bien de cela dont il est question ce matin : du rapprochement entre les deux grandes sociétés de chimie : la SFC, plus orientée vers la recherche cognitive et la SCI davantage vers les applications. Mais quand on sait que la recherche cognitive n'est vraiment excitante que si elle conduit à des applications et que les applications ne sont vraiment intéressantes que si elles peuvent se fonder sur la recherche cognitive, on voit bien la nécessité du rapprochement que vous souhaitez aujourd'hui réaliser.

Rapprocher ou fondre, vous avez choisi le parti de rapprocher, au moins dans un premier temps. Ceci me paraît tout à fait sage. Et puis, après les fiançailles, on pense au mariage. Les mœurs modernes montrent bien d'ailleurs qu'il existe bien des manières de vivre ensemble.

Les objectifs des sociétés savantes sont clairs : susciter tout d'abord davantage de vocations chez les étudiants et leur montrer les bénéfices, les vertus de tel ou tel champ scientifique - ici, la chimie. Ensuite, diffuser l'information vers le public, au sein du champ de l'activité, mais également en dehors de lui, et ce, au moins par deux voies :

- organisation de réunions, colloques nationaux et internationaux, et
- publications des résultats primaires de recherche.

La publication de résultats primaires de recherche n'est pas une tâche facile, surtout quand on est français, c'est-à-dire quand on est citoyen d'un pays qui est très significatif en ce qui concerne la recherche et la technologie, mais qui a sa langue à lui et qui, n'ayant que quelque 50 millions d'habitants, ne peut penser représenter plus de 7 % de ce qui se produit, dans le monde, dans le domaine de la science ou de la technologie.

Pour nous, la question des publications est double. Elle se présente de façon différente de celle qu'on peut constater aux Etats-Unis d'Amérique par exemple. Les Etats-Unis ne se posent aucune question en ce qui concerne la langue et, d'autre part, ont une place dans la production scientifique telle qu'ils peuvent, sans se donner mauvaise conscience, se poser en champion ou au moins en chef de file de telle ou telle publication.

Nous, nous avons naturellement à marquer nos positions : là non plus, sans faire de la francophonie à tout va, la francophonie étant d'autant plus efficace qu'elle comporte quelques nuances.

Donc organisation des publications, organisation des réunions, animation d'une profession, relation entre les actions de formation, de recherche et d'activité industrielles, voilà quelques volets d'activité des sociétés savantes qui, encore une fois, sont d'autant mieux abordés, d'autant plus efficacement traités que l'on a le sentiment de l'unité des sociétés animatrices.

Il faut bien voir également que, pour des jeunes ingénieurs, des jeunes scientifiques, l'attrait sera d'autant plus grand qu'ils sentiront que, loin d'être limitée à une spécialité trop étroite, la société donnera l'occasion d'ouvrir des portes et des fenêtres sur d'autres horizons.

Nous connaissons bien les deux sociétés qui se rapprochent, nous avons tous beaucoup d'estime pour elles, pour leurs présidents passés et présents, dont je salue ici la présence. Nous sommes très confiants dans les résultats que donneront les décisions récemment prises. Bravo.

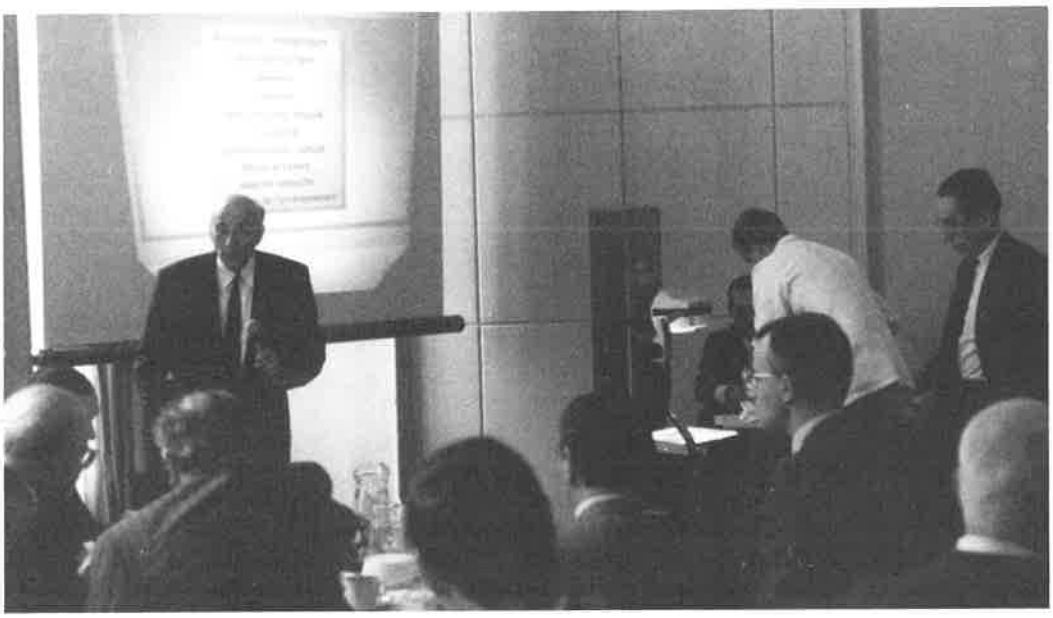
Allocution de M. Jean-Baptiste Donnet, président de la Société Française de Chimie.

Monsieur le Ministre, vous avez parfaitement dit l'essentiel et je vous en remercie.

Permettez-moi tout d'abord de vous dire, au nom de M. Roques et de moi-même, combien nous sommes sensibles à la marque d'amitié et d'estime que vous nous faites en venant présider ce que nous pensons être une étape importante dans la vie de nos deux sociétés savantes.

A l'aide de quelques schémas que nous avons choisis avec M. Roques, je vais essayer de souligner succinctement quelques repères qu'il faut avoir présent à l'esprit.

La science de la chimie a ceci de particulier, à un degré absolument étonnant par rapport à d'autres disciplines, que le passage de la connaissance à l'application et au monde de l'industrie est extrêmement fréquent, relativement rapide et porteur d'effets



Le président J.-B. Donnet pendant son allocution.

extraordinaires, « comprendre-créer » est une dialectique propre à notre discipline et d'une grande fécondité.

On trouve les traces de l'action de la chimie dans tous les aspects de l'activité des hommes. Sur le *tableau 1*, un certain nombre de ces domaines sont mentionnés et je me contenterai de rappeler que, depuis la science de la vie jusqu'à la communication sous toutes ses formes, en passant par tout ce qui concerne l'habillement, le transport, etc., vous trouvez de façon tout à fait indispensable l'effet de la connaissance chimique et de son application par le monde industriel.

Le deuxième tableau, souligne d'une façon plus précise que la chimie est une science en soi. Ce n'est pas une partie ou une annexe de tel ou tel corps de science, c'est une culture et une science en soi qui, bien évidemment, fait appel à toutes les grandes disciplines. C'est la science centrale de la transformation de la matière.

C'est grâce à cette connaissance que l'homme est devenu capable de transformer le monde qui l'entoure et d'avoir une action sur lui quotidiennement ; la création de matériaux et de produits, la connaissance des mécanismes du vivant, l'élaboration des technologies d'aujourd'hui et de demain sont étroitement associées à la chimie.

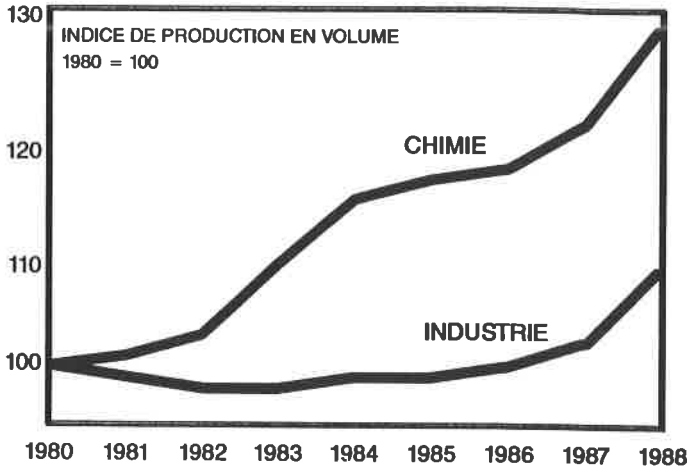


FIGURE 1. - *Croissance de l'industrie chimique et de l'ensemble de l'industrie en France de 1980 à 1988.*

TABLEAU I. - *La chimie est partout dans notre vie.*

Ressources énergétiques
Lutte contre la faim
Vêtement
Logement
Santé, hygiène, beauté
Transport
Communication, culture
Sport et loisirs
Besoins collectifs
Protection de l'environnement

M. Roques développera l'impact industriel extraordinaire de cette science, mais je voudrais déjà souligner combien la chimie est une industrie puissante et efficace qui n'a pratiquement pas d'égal. Quoi qu'on en ait dit, elle reste une des grandes « locomotives », la plus grande sans doute sur le long terme de l'activité économique, sa croissance étant pratiquement deux fois plus rapide que celle de la production industrielle *(figure 1)*.

Notre pays dispose d'une communauté de scientifiques, de créateurs scientifiques et d'un ensemble de moyens de recherche et de formation dont nous n'avons pas à rougir. Il faut que nous nous dotions certainement de structures de sociétés savantes beaucoup plus performantes qu'elles ne le sont. Et c'est la raison de notre présence ce matin pour vous dire ce que nous allons faire ensemble.

TABLEAU 2. - *La chimie.*

UNE SCIENCE	UNE INDUSTRIE	UNE FORMATION
Centrale et innovante	**Puissante et performante**	**Sérieuse et efficace**
transformation de la matière	● premier secteur industriel mondial	généraliste et expérimentale
création de nouveaux matériaux et produits	● En France : 4e rang	
	● 3e exportateur mondial	salaires attractifs
connaissance de l'Homme	● irrigue la totalité du monde industriel	
au service des technologies, aujourd'hui, demain...	● croissance 2 fois plus rapide que la moyenne des autres industries	Pour affronter les défis du troisième millénaire
	● au service du consommateur de la protection de l'environnement	
	● essentielle pour l'élévation du niveau de vie	
	● basée sur une recherche puissante	

Un mot sur la formation en chimie. C'est une formation qui est sérieuse et efficace, et c'est un message qu'il faut faire passer auprès des jeunes.

TABLEAU 3. - *Qualification. Pourcentages par catégories dans la chimie.*

	1969	1988
Cadres	9 %	13 %
Agents de maîtrise, techniciens supérieurs	13 %	29 %
Ouvriers et employés	78 %	58 %

Le *tableau 3* montre la rapidité de l'évolution et l'importance de la matière grise dans l'industrie chimique où, il y a vingt ans environ, la somme des pourcentages de cadres et de techniciens supérieurs était de l'ordre de 22 %, un peu plus du 5e de la population industrielle. Les chiffres atteignent maintenant près de la moitié, 42 %. Le pourcentage a presque doublé et cette évolution va se poursuivre.

Ainsi, la chimie non seulement est une science, un moyen de culture, un moyen de formation, mais c'est aussi pour nos jeunes un merveilleux avenir. Ceci est un message qu'il est impératif de bien faire entendre.

Enfin, je terminerai par là, l'industrie est obligée, du fait de cette utilisation quotidienne de la connaissance, à investir beaucoup en recherche et en développement. Voyez sur la *figure 2*, la comparaison sur les 20 dernières années de ce qui a été fait en matière d'investissement et de dépenses pour l'amélioration de la production chimique, c'est considérable.

Voilà les quelques points de repères que je me devais d'évoquer ici. Si les médias, que nous connaissons bien et que nous apprécions, ont évidemment leur attention attirée sur tous les problèmes que la chimie est susceptible d'engendrer quelquefois, il serait bon aussi qu'ils sachent attirer l'attention et l'intérêt du public sur les services inestimables qu'elle rend aux hommes dans tous les aspects de leur vie quotidienne.

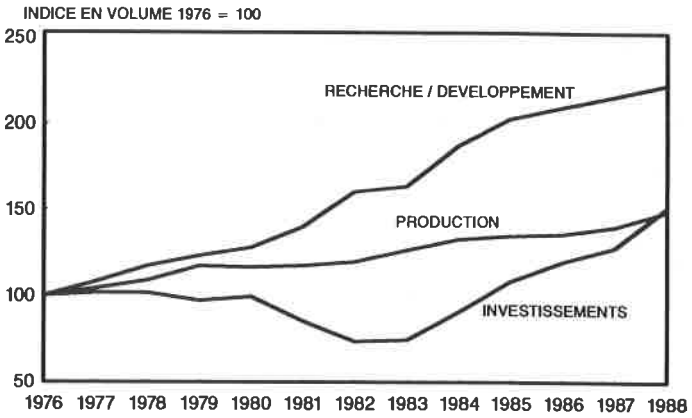


FIGURE 2. - *Evolution de la production, des investissements et de la recherche-développement de la chimie française de 1976 à 1988.*

Allocution de M. Georges Roques, président de la Société de Chimie industrielle

Maintenant, je vais aborder les problèmes touchant plus spécifiquement l'industrie chimique.

Nous avions la chance à la SCI de tenir, cette semaine, l'un de nos deux dîners annuels ou nous réunissons une vingtaine de chefs d'entreprises chimiques françaises.

M. Georges Roques, président de la SCI.

Nous avons constaté, malgré un fléchissement dans certains secteurs, que le climat économique demeure favorable. Etant donné le contexte économique général et l'implication de la chimie dans chacun des secteurs industriels, les perspectives d'avenir sont encourageantes.

Vous voyez, en examinant ce premier tableau *(tableau 4)*, que les produits de l'industrie chimique se répartissent dans tous les secteurs de la vie économique française.

Vous noterez, en particulier, que la part qui va à la consommation des ménages représentent plus de 35 % mais que le principal débouché est constitué par les industries manufacturières et bâtiments avec près de 40 %.

Que ce soit pour la consommation des ménages ou pour l'industrie et les services, l'industrie chimique contribue à la création de produits nouveaux qui se substituent à des produits traditionnels. Cela se traduit *(fig. 1)* par une croissance de l'industrie chimique beaucoup plus importante que celle de l'ensemble de l'industrie.

TABLEAU 4. - *Livraisons aux secteurs finals en 1988.*

Produits chimiques évalués aux prix de la production hors TVA	
Agriculture	16 %
Industries manufacturières et bâtiment	37,2 %
Services	11,2 %
Consommation des ménages	35,5 %

TABLEAU 5. - *Les 10 plus grandes sociétés mondiales*

Automobile	Chimie	Informatique	Electronique grand public	Agro-alimentaire	banque (prêts)
Honda	Du Pont	Fujitsu	Matsushita	Pepsico	Daiichi K.
Toyota	Dow	NEC	Sony	Anhaus. Busch	Fuji Bank
Nissan	Bayer	Hitachi	Toshiba	Conagra	Sumitomo
GM	BASF	IBM	Hitachi	Pillsbury	Mitsubishi
Ford	Hoechst	Unisys	Sharp	Ralston Purina	Sanwa
Chrysler	ICI	DEC	Mitsubishi	Unilever	Industrial Bank of Japan
VW	Shell Chemicals	NCR	Sanyo	Nestlé	Tokai
Fiat	Ciba Geigy	HP	Victor	Dalgety	LT Bank
PSA	Rhône-Poulenc	Olivetti	Philips	Grand Métrop.	Citicorp
Renault	Enimont	Siemens	Thomson	Hanson	Crédit Agricole

A cette croissance, sont associés des investissements très importants et la création de nouveaux emplois.

Il faut noter à ce propos que la nature de l'emploi dans l'industrie chimique se transforme et on constate en pourcentage *(tableau 3)* le doublement de la demande en cadres et techniciens supérieurs (entre 1969 et 1988), et une régression de la demande en employés et ouvriers.

Ceci pose d'ailleurs, Monsieur le Ministre, un grave problème du côté des écoles de chimie où il nous faut assurer un nombre de candidats suffisants pour que les industriels puissent recruter les personnels qui leurs seront nécessaires pour assurer cette croissance de l'industrie chimique.

Le tableau suivant *(tableau 5)* présente les 10 plus grandes sociétés mondiales dans les divers secteurs économiques en les répartissant suivant leur origine géographique (Europe, USA, Extrême-Orient).

Vous y voyez des situations très contrastées entre les différents secteurs industriels. Une domination du Japon ou des USA dans le domaine de l'automobile, de l'informatique, de l'électronique grand public, de la banque.

La chimie est finalement le seul secteur économique où l'Europe se trouve en position dominante avec 8 sociétés européennes dans la liste des 10 premières sociétés mondiales.

C'est une situation qui est très peu connue de l'opinion publique et, en particulier, des jeunes au moment où ils ont à choisir leur carrière.

Cette prédominance de l'industrie européenne est cependant un point très positif pour le déroulement des carrières des jeunes gens qui choisissent de se former et de travailler dans l'industrie chimique.

Le *tableau 6* qui donne les chiffres d'affaires et le solde de la balance commerciale en milliards de dollars, confirme ce que je vous disais à l'instant. On y voit clairement les poids relatifs des industries chimiques européenne, américaine et japonaise, et on constate que le solde commercial de la chimie européenne approche les 30 milliards de dollars alors que celui de l'industrie japonaise est légèrement négatif.

TABLEAU 6. - *Trois grandes industries chimiques (données 1988, en milliards de dollars).*

	Chiffre d'affaires	Solde commercial
CEE	345	+ 27,3
USA	240	+ 12,4
Japon	163	- 0,8

Cette position de l'industrie chimique européenne ne doit rien au hasard ; elle est le fruit d'investissements importants dans le domaine de la recherche. L'industrie chimique est essentielle à une industrie de matière grise, comme le montre la *figure 2*, donnant le taux de croissance de la recherche en France.

Nous avons vu, précédemment, que le taux de sa production dépassait fortement celui du PNB, mais la *figure 2* nous montre clairement que les dépenses de recherche et de développement croissent encore plus vite que la production.

Voici donc, en quelques mots, ce que je voulais vous indiquer concernant l'industrie chimique. Notre rôle de société savante est de favoriser ce développement et le Professeur Donnet va vous indiquer maintenant ce que, en liaison avec la SFC, nous allons essayer de faire pour le plus grand bien de l'industrie chimique française.

Mise en place d'un exécutif commun. Présentation par le président Donnet

Le rôle des sociétés savantes telles que les nôtres est d'œuvrer au bien de la chose, comme on disait au siècle dernier et il faut bien que cette action repose sur des hommes.

L'annonce essentielle que nous faisons ici, c'est que les deux sociétés ont décidé de mettre en place un « exécutif commun ». Exécutif commun qui aura pour but de travailler plus particuliè-

Rapprochement Société Française de Chimie - Société de Chimie Industrielle

Aujourd'hui

La SFC et la SCI ont des spécificités et des domaines qui leurs sont propres. Elles ont cependant déjà un large domaine commun.

	SFC	SCI
Spécificités membres cotisations	Ressources basées essentiellement sur des cotisations de membres individuels auxquelles s'ajoutent les produits d'une dotation.	Ressources basées essentiellement sur les cotisations d'entreprises auxquelles s'ajoutent quelques cotisations de membres individuels.
Domaine propre	***Avancement des sciences*** Division spécialisées : Chimie physique, Chimie organique, Catalyse, Analyse, Chimie de coordination, Chimie du solide, Enseignement de la chimie. Groupes thématiques : Carbones, Photochimie, Thermodynamique, Glucides, Réactivité, Colorimétrie, Spectre de masse, Diagramme de phase. Publication des revues : Bulletin, Journal de Chimie Physique, L'Actualité Chimique, Analusis… Participation aux actions de la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques. Manifestations extérieures : En liaison avec les activités ci-dessus.	***Applications industrielles/environnement*** Relations avec les industriels - Dîner des présidents - Conseil d'orientation - Club (Communication, Trésoriers, Procédés et Industrialisation…) - Groupes : Informatique et Procédés, Ingénierie analytique Groupes UIC/SCI « Image » : - Grand public : petits déjeuners - Milieu éducatif : voyage d'études, Olympiades, Opération 1 000 professeurs, conférences dans les lycées et collèges… Secrétariat Fédérations Européennes : - du Génie Chimique, - de la Corrosion, - de Biotechnologie. Organisation de congrès, forum, colloques, etc.
Domaine commun	• Club des directeurs scientifiques • Formation : Club Gay-Lussac, Colloque de Mulhouse. • Relations avec le milieu éducatif (soutien aux Olympiades, aux universités d'été). • Analusis : Collaboration pour assurer la qualité et la santé économique de la revue. • Grand Prix de Chimie Industrielle. • Formulation des produits chimiques (Formula II)	

Demain

Elles élargiront notablement ce domaine commun et travailleront ensemble au regroupement des structures très dispersées de la vie associative des chimistes français.

Activités	Propositions pour l'élargissement du domaine commun
Formation, enseignement de la chimie	- Actions concertées vis-à-vis des pouvoirs publics pour l'enseignement de la chimie. - Suite du Colloque de Mulhouse (Formation des ingénieurs chimistes). - Soutien et animation du Club Gay-Lussac
Analyse	- Regroupement des efforts dans le domaine de l'analyse. - Etats généraux de *l'analyse*. - Promotion de la revue *Analusis*. - Manifestations se rapportant à l'analyse industrielle (journées, colloques, expositions, Interchimie).
Club des directeurs de recherches des entreprises	- Mobilisation sur nos thèmes prioritaires. - Collaboration aux actions « Image de la chimie », analyse, enseignement.
Formulation	- Développement en commun de manifestations dans le domaine de la formulation des produits chimiques.
Matériaux Polymères	- Resserer la coopération entre scientifiques et industriels.
Prix de la Chimie	- Organisation avec la Maison de la Chimie d'une grande journée des Prix de la Chimie.
Conférences de la Maison de la Chimie	- Organisées en liaison avec la SFC et la SCI.
Documentation technique	- Parrainage SFC/SCI pour l'étude de faisabilité d'un centre de documentation international à la Maison de la Chimie.

M. Jean-Baptiste Donnet, président de la SFC.

rement dans les directions suivantes :

● En premier lieu, la formation. Celle-ci est, bien entendu, l'objectif numéro 1 de l'Education nationale, qu'il s'agisse des écoles d'ingénieurs et des universités ou, plus généralement, de l'ensemble des moyens de la formation permanente. Nous pensons, cependant, qu'il y a encore beaucoup à faire pour mieux comprendre les besoins de la chimie et, éventuellement, pour aider à une certaine sélection - j'emploie le mot volontiers, on en a peur et on a tort - la sélection c'est la nature, c'est la vie, et nous devons, je crois, aider à promouvoir des moyens encore plus performants dans tous les domaines d'action de la chimie à tous les niveaux. Pour cela, nous mettrons en place un groupe qui sera animé par un responsable venant de l'industrie, assisté d'universitaires compétents ayant dirigé ou dirigeant des écoles d'ingénieurs ou des formations de chimie dans les universités ou les IUT.

● Le second objectif concerne un point que Monsieur le Ministre a évoqué avec une grande clarté, il s'agit du problème un peu tragique de la publication scientifique dans ce pays ; je n'emploie pas par hasard ce qualificatif, moi qui ne suis pas du tout pessimiste, mais au contraire un optimiste impétinent. Je crois que lorsque l'on veut faire quelque chose, il faut s'en donner les moyens et on y arrive. Mais il faut aussi voir la situation telle qu'elle est et, en matière de publications scientifiques de premier niveau - ce que l'on appelle les publications primaires - ou en matière de publications de deuxième niveau - les publications d'information générale - notre langue est malheureusement dans une situation grave. Nous allons œuvrer ensemble pour que la publication en langue française en matière de chimie au sens large, primaire et secondaire, connaisse l'essor qu'elle doit connaître et réussisse sa transformation, sa mue, faute de quoi elle disparaîtra.

Enfin, le troisième objectif concerne l'animation scientifique. Si, comme le disait Monsieur le Ministre en ouvrant cette réunion, nous n'avons pas à rougir, bien au contraire, de la valeur de notre communauté scientifique, permettez-moi d'ajouter que ceci me semble vrai pour l'industrie chimique et également pour les hommes qui en font avancer la connaissance ou l'enseignement. Je vous ai dit ce que sont les effectifs des sociétés savantes, en introduction des exposés, vous imaginez bien que l'animation scientifique s'en ressent. Là, nous avons un gros effort à faire pour avoir des colloques, des forums, des réunions scientifiques françaises et européennes dans lesquelles la France sera présente et des réunions internationales initiées par la France. Monsieur le Ministre, vous avez ouvert en début de semaine, par procuration si je puis dire, le Colloque des Caoutchoucs, qui s'est tenu à Paris. Nous occupons dans ce domaine, en matière industrielle, une

Derrière la table, de g. à d. : *MM. Alain Horeau (ancien président de la SFC), Léon Denivelle (ancien président de la SCI) et Jean Montet (vice-président de la SCI).*

place qui est celle du premier rang et une bonne place en matière de production scientifique. C'est vrai dans de nombreux domaines de la chimie pure et appliquée, nos efforts doivent le mettre en évidence et permettre d'améliorer encore la situation.

Je voudrais laisser la place à vos questions. nous avons beaucoup parlé, nous avons introduit le débat. Il ne s'arrêtera pas aujourd'hui, si vous le voulez bien.

De g. à d. : *MM. C. Jeanmart (secrétaire général de la SFC), S. Catoire (ministère de la Recherche et de la Technologie), C. Fréjacques (ancien président de la SFC), L. Debiais (délégué général de la SCI).*

ANALUSIS

Vous êtes chimiste,
vous êtes analyste :
une revue vous est destinée,
il s'agit d'ANALUSIS

Chaque année, vous pourrez y consulter quelque 800 pages de mémoires scientifiques répartis en 10 numéros. C'est, pour vous, la documentation sélectionnée indispensable à votre vie professionnelle.

Parmi les dossiers parus en 1989, nous pouvons relever :

- n° 6 : Automatisation et robotique de laboratoire
- n° 7 : Caractérisation des surfaces
- n° 8 : L'électrophorèse aujourd'hui
- n° 9 : Les lasers en analyse

et ceux de 1990 :

- n° 2 (mars) : Les capteurs électrochimiques
- n° 3 (avril) : Les salles blanches
- n° 5 (juin) : De la chromatographie couche mince à la chromatographie planaire

ainsi que les comptes rendus de manifestations :

- Salon de l'Analyse industrielle (n° 3, avril)
- Pittsburgh Conference (n° 4, mai)
- Analytics 90 (n° 6, juillet/août)

Les adhérents de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Chimie et du GAMS peuvent bénéficier de conditions particulières pour s'abonner à ce périodique.

Tous renseignements

SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE
28, rue Saint-Dominique - 75007 PARIS
Tél. : (1) 45.55.69.46
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
250, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : (1) 43.25.20.78

Jacqueline Jozefonvicz
Marcel Jozefowicz

Polymères et milieu vivant

Introduction

Les biomatériaux sont des matériaux conçus et réalisés pour être utilisés sous contrainte biologique comme implants permanents ou bien au contact temporaire du milieu vivant. Ils doivent, de ce fait, être dotés d'un ensemble de propriétés désignées sous le terme de biocompatibilité (voir *encadrés*). La notion de biocompatibilité a évolué ces dix dernières années, répondant à un souci d'une conception plus approfondie des propriétés que doit avoir un biomatériau. En effet, pour être biocompatible, celui-ci doit avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possible des propriétés de l'organe, de la partie de l'organe ou du tissus (articulation, vaisseau, valve cardiaque, plasma sanguin) dont il constitue un substitut ; il ne doit pas introduire de toxicité ni par lui-même ni par ses produits de dégradation ou de relargage, il ne doit pas provoquer de réactions néfastes de la part de l'organisme hôte (mutagénicité, carcinogénicité, réaction immunitaire ou de rejet, thrombose, etc.). Il faut noter que cette définition de la biocompatibilité est encore actuellement insuffisante et qu'elle devra, à terme, être caractérisée par une série de grandeurs mesurables [1, 2].

TABLEAU I. - *Application des biomatériaux en 1982 (USA + Europe)*

Système de suppléance	nombre/an
Implants cardiovasculaires :	
valves cardiaques	75.000
pacemakers	250.000
prothèses vasculaires	250.000
Implants orthopédiques	
prothèses de la hanche	250.000
prothèses du genou	100.000
Implants ophtalmologiques :	
lentilles cornéennes	2.000.000
implants intra oculaires	250.000
Suppléances extracorporelles :	
oxygénateurs	500.000
hémodialyseurs	16.000.000
tubes pour circulation extracorporelle	17.000.000
catheters	200.000.000
poches à sang	30.000.000

Les biomatériaux sont actuellement constitués de matériaux aux propriétés physiques et chimiques très diverses puisqu'ils sont à base de métaux, de céramiques et de polymères en fonction de leur usage médical. Les thérapeutiques substitutives, ayant pour objet de suppléer aux fonctions déficientes qui apparaissent chez certains patients, relèvent de deux grandes catégories de suppléances :

Biomatériaux

Matériaux artificiels ou synthétiques destinés à travailler sous contrainte biologique, en contact direct avec le système vivant.

Ils sont utilisés pour réaliser des systèmes de suppléance :

- Organes bioartificiels
- Implants
- CEC
- Prothèses
- Oxygénateurs
- Hémodialyseurs

Trois domaines

- Cardiovasculaire
- Chirurgies orthopédique et odontologique
- Ophtalmologie.

Ils ont généralement des applications spécifiques qui dépendent de leurs propriétés chimiques et mécaniques.

Biocompatibilité

- **Thrombogénicité**
- **Immunogénicité**
  - activation de la réponse immunitaire : anticorps et système du complément.
- **Action sur les cellules**
  - modulation de la croissance,
  - expression phénotypique,
  - activité biologique,
  - mutagénicité.
- **Toxicité**

  le matériau peut être toxique :
  - par lui-même,
  - par ses produits de dégradation,
  - par ses produits de relargage.
- **Carcinogénicité**

Laboratoire de recherches sur les macromolécules, université Paris-Nord, avenue J.-B.-Clément, 93430 Villetaneuse.

- les organes dits artificiels tels que les ensembles de dialyse rénale, d'épuration plasmatique ou le pancréas artificiel assurant la compensation d'une déficience fonctionnelle momentanée ou chronique,

- les prothèses implantées telles que les prothèses orthopédiques (articulations de la hanche et du genou), cardiovasculaires (substituts du plasma sanguin ou du sang, valves cardiaques, prothèses vasculaires) ou ophtalmologiques (cristallin artificiel, lentilles cornéennes à port prolongé ou permanent, implants intra-oculaires).

Dans tous les cas, la mise en œuvre des ces thérapeutiques substitutives entraîne la mise au contact des organismes humains avec des systèmes artificiels constitués pour tout ou partie de polymères, que ce soit en chirurgie orthopédique et traumatologique, dans le domaine cardiovasculaire, ophtalmologique ou divers (pansements, sutures, substituts sanguins ou peau artificielle) *(tableau I)*.

Biocompatibilité des polymères en chirurgie orthopédique et traumatologique

Dans le domaine de la chirurgie orthopédique et traumatologique, même si les matériaux métalliques et les céramiques sont largement utilisés en raison de leurs propriétés mécaniques ainsi que le montre la *figure 1*, les matériaux à base de polymères biodégradables ou non ont fait aussi leurs preuves pour certains usages.

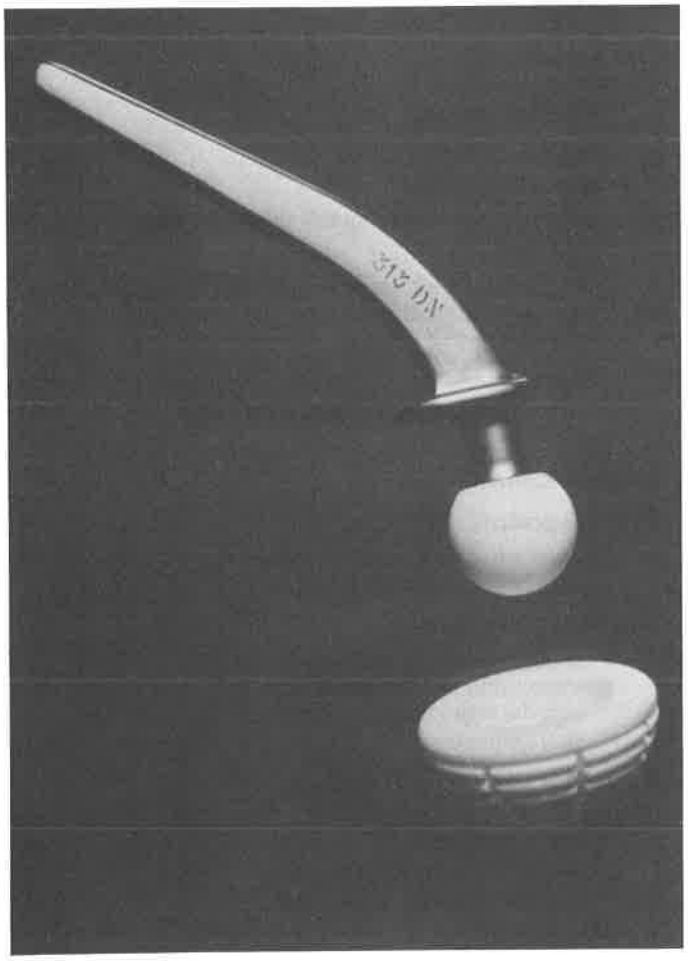


FIGURE 1. - *Prothèse totale de hanche.*
Queue fémorale : acier inoxydable ou alliage de titane.
Tête de frottement : acier, céramiques ou zircone.
Cothyle prothétique : polyéthylène ou alumine.

Ainsi, par exemple, des polymères de synthèse tels que le polytétrafluoroéthylène expansé, les polyesters sont utilisés pour réaliser des ligaments prothétiques. Dans ce domaine, des copolymères ou des alliages de polymères fonctionnalisés, capables d'interagir positivement avec les fibroblastes et, de ce fait, colonisables par les tissus vivants devraient permettre la réalisation de prothèses ligamentaires pour lesquelles n'existe actuellement aucune solution vraiment satisfaisante. De même, les polymères tels que les acides polyglycoliques, polylactiques et polymaléiques constituent des matériaux susceptibles de présenter une bonne biodégradabilité modulable en fonction du temps. Ces caractéristiques en font des matériaux de base pour la réalisation de plaques d'ostéosynthèse biorésorbables évitant les réinterventions chirurgicales d'extraction des plaques actuellement souvent indispensables. Les polymères sont toutefois surtout utilisés en tant que ciment, comme le polyméthacrylate de méthyle pour le scellement des prothèses de la hanche. Les ciments actuellement utilisés ne répondent que partiellement aux exigences de la biocompatibilité telle que définie précédemment. La mise au point de prothèses colonisables par le tissu osseux sans qu'il soit nécessaire de procéder à un scellement (ancrage biologique sur hydroxyapatite par exemple) devrait pouvoir être faite à partir de matériaux ostéoinductifs. L'attachement, l'étalement de l'ostéoblaste à la surface du matériau, la modulation par ce dernier de la croissance des ostéoblastes devraient assurer la biointégration de ceux-ci.

Ainsi, la biocompatibilité des polymères à l'interface ostéoblaste humain/biomatériau osseux comporte deux aspects :

- la biocompatibilité basale qui concerne les fonctions de prolifération cellulaire, l'état de la membrane cellulaire, la sécrétion des protéines cellulaires totales ;

- la biocompatibilité spécifique qui concerne l'ostéoblaste : morphologie, synthèse de protéines spécifiques, récepteurs membranaires spécifiques.

Ces études de biocompatibilité peuvent être actuellement réalisées en expérimentation *in vitro* en réalisant le contact direct du polymère avec les ostéoblastes.

Enfin, il faut souligner que l'étude *in vivo* et *ex vivo* d'un biomatériau après des délais d'implantation variables (aspect histologique, caractéristiques mécaniques du biomatériau, examen du tissu au contact du biomatériau) constitue aussi une part importante des aspects fondamentaux de la recherche en matière de biocompatibilité des polymères.

Biocompatibilité des polymères dans le domaine de l'ophtalmologie

Les principales utilisations des biomatériaux en ophtalmologie concernent la réalisation de prothèses destinées à corriger les déficiences de la vision. Les réalisations les plus spectaculaires dans ce domaine sont les lentilles cornéennes à base de polyméthacrylate de méthyle (lentilles dures) ou de polyhydroxyéthylméthacrylate et de ses copolymères notamment avec la polyvinylpyrrolidone (lentilles souples). Ces lentilles telles que représentées sur la *figure 2* remplissent leur fonction grâce à une perméabilité suffisante à l'oxygène et au gaz carbonique (permettant la respiration de la cornée) et à une stabilité suffisante sur ces lentilles du film de larmes qui est indispensable pour une bonne vision. Cependant, la perméabilité aux gaz de ces lentilles nécessite de les désinfecter quotidiennement, leur encrassement par la formation de dépôts de nature protéique limitant l'extension de leur usage. Des matériaux de perméabilité de plus en plus importante à l'oxygène et au gaz carbonique sont mis en œuvre tels que ceux associant, dans des proportions complexes, des dérivés de la

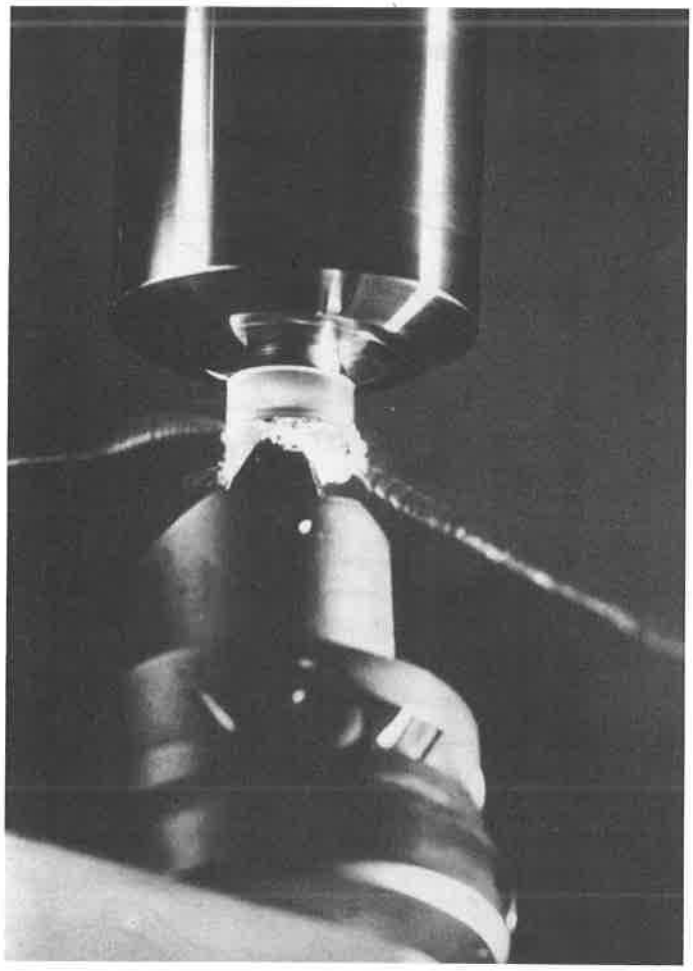


FIGURE 2. - *Lentille de contact : son élaboration.*

cellulose, le silicone et le polyméthacrylate de méthyle pour assurer aussi une bonne solidité. Les possibilités de matériaux biofonctionnels n'ont toutefois été que peu développées jusqu'à présent en raison de la difficulté à entreprendre des études *in vitro* liée, d'une part, à la faible disponibilité des larmes et, d'autre part, à l'absence de modèle biologique représentatif de l'œil. En effet, une bonne connaissance physico-chimique et biochimique de la structuration du film lacrymal sur l'épithélium cornéen est indispensable pour permettre de mieux définir les propriétés de surface nécessaires aux lentilles cornéennes pour améliorer leur biocompatibilité avec le film lacrymal. De même, une meilleure connaissance de la formation du dépôt protéique est indispensable si l'on veut empêcher l'encrassement des lentilles cornéennes en mettant en œuvre des matériaux constitutifs des lentilles « bioactifs », capables d'empêcher la formation du dépôt ou de le détruire une fois formé. Enfin, la mise au point de biomatériaux polymères nouveaux pour remplacer les hydrogels actuellement utilisés est nécessaire, la perméabilité aux gaz et/ou leurs propriétés mécaniques qui assurent la stabilité géométrique des lentilles restant insuffisantes. A côté de ces grandes applications des polymères en ophtalmologie, il faut souligner l'utilisation de polymères pour la réalisation de cristallins artificiels implantés, de gels de polymères remplaçant le corps vitré ou bien la délivrance contrôlée de principes actifs à l'aide de polymères [2]. Enfin, la mise en place d'une lentille en lieu et place de la cornée, constituée de polymères biofonctionnels favorisant la formation d'un nouvel endothélium et d'un nouvel épithélium sur le biomatériau devrait permettre, dans l'avenir, le remplacement des cornées défectueuses par des prothèses implantées aux lieux et places des greffes de cornées humaines actuellement réalisées. Des recherches portant sur les différents types de collagènes sont effectuées en vue de tester le bien fondé de cette démarche. Les collagènes étant présents dans les structures de l'œil, ces composés sont tout à fait adaptés pour éviter toute réaction inflammatoire et immunologique.

Biocompatibilité des polymères dans le domaine cardiovasculaire

Il a été largement montré dans les années passées que les polymères utilisés dans le domaine cardiovasculaire devaient posséder des propriétés d'interaction très particulières avec les tissus constituant le système cardiovasculaire, qu'il s'agisse du sang ou des parois vasculaires.

L'élargissement de cette notion de biocompatibilité des polymères qu'ils soient solubles ou insolubles selon leur usage comporte trois secteurs :

- le plus anciennement étudié, celui de l'étude des interactions des polymères avec les composants de l'hémostase et de la coagulation,

- un secteur étudié depuis une dizaine d'années, celui qui concerne les réactions avec les protéines et les cellules du système immunitaire à l'origine de manifestations pathologiques à court ou long terme lorsque le sang est en contact avec les biomatériaux constitutifs d'un système de suppléance.

- enfin le secteur le plus récent qui élargit le concept de biocompatibilité aux effets sur les cellules. En effet, la tolérance d'une prothèse vasculaire est partiellement conditionnée par sa bonne intégration dans les tissus dans lesquels elle est mise en place. Bien que les mécanismes qui gouvernent les interactions entre la prothèse et ces tissus ne soient pas encore bien connus, il est évident que les interactions entre les biomatériaux et les cellules sont déterminantes.

Le concept de polymères biofonctionnels compatibles avec différents systèmes biologiques est né d'observations relatives aux interactions entre des polymères et les protéines ou cellules, et d'observations cliniques telles que la mise en évidence de l'activation systémique du système du complément (constitué de 19 protéines présentes dans le plasma sanguin) et des globules blancs neutrophiles ou bien encore l'induction de la production d'interleukine 1 par les monocytes lorsque le plasma est en contact avec certaines membranes ou fibres creuses d'hémodialyseurs ou au cours de la circulation extracorporelle du sang en chirurgie cardiaque [3]. D'une façon générale, un polymère biofonctionnel ou biospécifique est porteur de groupements chimiques fonctionnels qui induisent des interactions privilégiées avec des sites spécifiques impliqués dans certaines activités biologiques comme les sites actifs des molécules enzymatiques, les sites de reconnaissance des récepteurs glycoprotéiques membranaires ou encore les sites de la région variable des molécules d'immunoglobulines (idiotypes ou paratopes) impliquées dans la liaison de l'anticorps à l'antigène [4]. Ainsi le concept d'hémocompatibilité longtemps restreint aux protéines de la coagulation à l'interface entre le sang et le polymère hémocompatible s'est élargi aux plaquettes sanguines, aux protéines plasmatiques du complément, aux anticorps et à certaines cellules comme les lymphocytes, les cellules endothéliales vasculaires et capillaires, les cellules musculaires lisses, les fibroblastes.

Interaction des polymères avec les protéines du sang et les tissus constitutifs des vaisseaux impliqués dans l'hémostase.

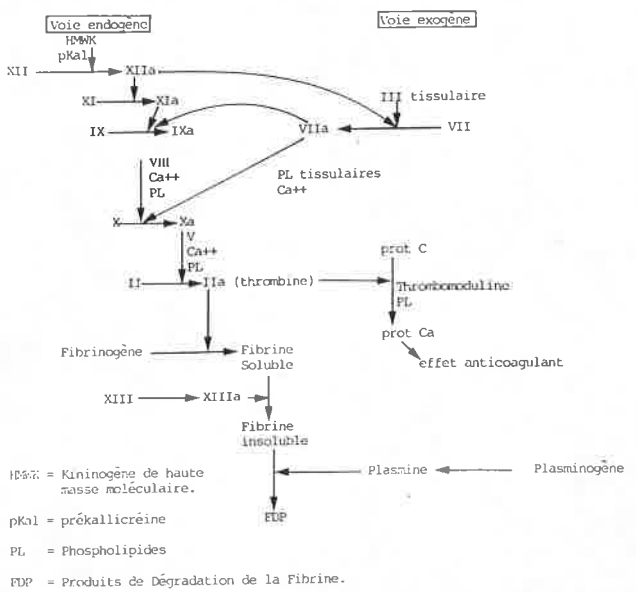
Les données biologiques du problème sont les suivantes. Au

contact du sang avec des surfaces artificielles, des protéines plasmatiques sont adsorbées rapidement sur ces surfaces. Celle-ci peuvent les « passiver » et diminuer les interactions de ces surfaces avec les protéines de la coagulation et les plaquettes. C'est éventuellement le cas, par exemple, de l'albumine, protéine qui se trouve dans le plasma sanguin à une concentration de 40 grammes par litre. D'autres interactions impliquent les protéines dites « adhésives » telles que la fibrine, la fibronectine, la vitronectine, le facteur Willebrand, la thrombospondine qui favorisent l'adhésion des érythrocytes, des plaquettes, des monocytes et des granulocytes aux surfaces artificielles.

Enfin, l'adsorption des facteurs de la coagulation tels que le facteur XII, le kininogène de haute masse moléculaire (HMWK), la prékallicréine entraîne au contraire l'activation du système de la coagulation qui aboutit à la formation du caillot fibrino-plaquettaire (voir *encadré*). Cette activation implique la génération d'enzymes telles que la kallicréine, les facteurs de la coagulation activés, facteurs XIIa, XIa, IXa, Xa, IIa (ce dernier encore dénommé thrombine) et XIIIa dont le rôle est essentiel puisqu'ils sont responsables, entre autres, de l'activation et de l'agrégation des plaquettes, de la polymérisation et de la réticulation de la fibrine, éléments constitutifs principaux, précisément, du caillot fibrino-plaquettaire. La concentration plasmatique de chaque facteur de la coagulation est de l'ordre de 10 mg par litre, à l'exception du fibrinogène dont la concentration plasmatique est d'environ 2,5 g au litre.

Physiologiquement, la coagulation est contrôlée par des inhibi-

Schéma simplifié de la coagulation sanguine



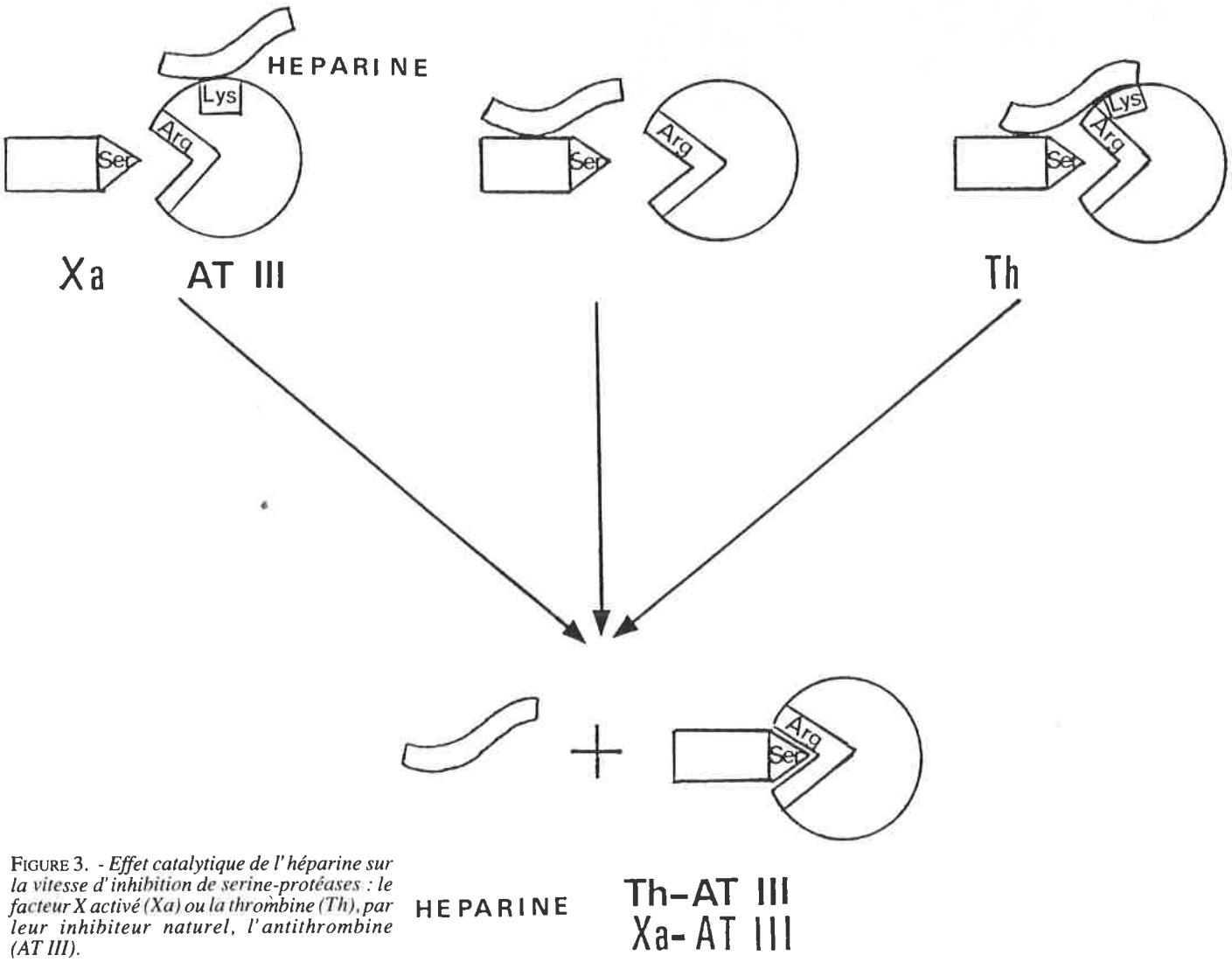


FIGURE 3. - *Effet catalytique de l'héparine sur la vitesse d'inhibition de serine-protéases : le facteur X activé (Xa) ou la thrombine (Th), par leur inhibiteur naturel, l'antithrombine (AT III).*

teurs plasmatiques de la thrombine et du facteur Xa dont le plus connu est l'antithrombine *(figure 3)*. Au cours des dernières décennies, des travaux ont montré que des surfaces de polymères possédant la propriété d'accélérer considérablement la réaction d'inhibition de la thrombine par l'antithrombine, selon un mécanisme de catalyse hétérogène, pouvaient être obtenues en introduisant par liaison covalente sur ces polymères des groupes chimiques de type sulfonate et carboxylique (4) *(figure 4)*. Ces groupes sont assez proches de ceux portés par l'héparine, glycosaminoglycane sulfaté naturel constitué d'une alternance d'acide uronique et de glucosamine diversement substitués *(figure 5)*. Cet anticoagulant naturel, principalement extrait de mucus intestinal, accélère la réaction d'inhibition de la thrombine et du facteur Xa par l'antithrombine selon un mécanisme de catalyse homogène [5].

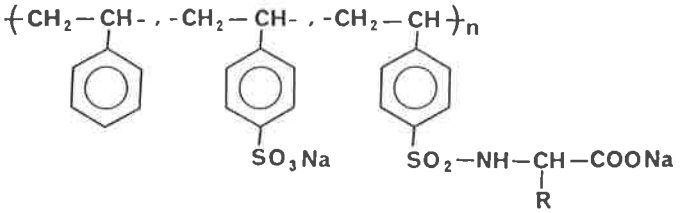


FIGURE 4. - *Structure générale des polystyrènes fonctionnalisés par des fonctions sulfonates et sulfone-amide d'acides aminés.*

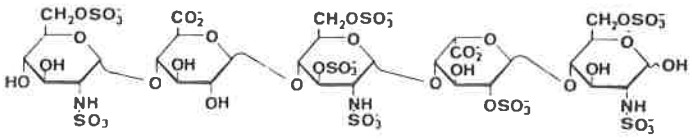


FIGURE 5. - *Structure d'un pentaccharide héparinique de synthèse à haute affinité pour l'antithrombine III.*

Des tubes de polyéthylène ont ainsi été greffés de polystyrène par voie radiochimique sur leur face interne *(figure 6)*. Ils ont alors subi des traitements chimiques pour les fonctionnaliser et se sont avérés être parfaitement anticoagulants [4]. Dans le but d'obtenir des surfaces d'élastomères dotées de propriétés anticoagulantes, des polyuréthanes ont été également, depuis peu, fonctionnalisés en introduisant des fonctions sulfonates [6, 7]. Ces nouveaux

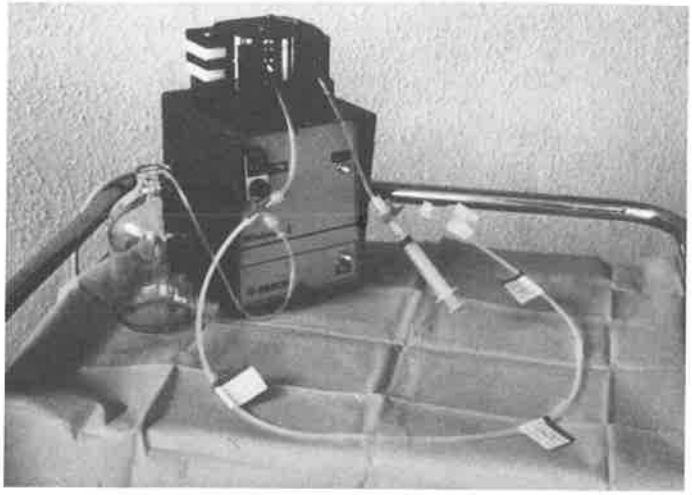


FIGURE 6. - *Schéma du dispositif expérimental utilisé pour évaluer les propriétés anticoagulantes des tubes dont la surface interne a été fonctionnalisée.*

matériaux sont en cours d'étude et montrent aussi des propriétés anticoagulantes faisant intervenir une catalyse hétérogène de la réaction d'inhibition de la thrombine et du facteur Xa par l'antithrombine. La synthèse de polysiloxanes biofonctionnels anticoagulants a également été récemment effectuée. Ces derniers polymères présentent un intérêt particulier du fait de leur propriétés mécaniques qui en font de très bons candidats pour un usage biomédical [8]. L'ensemble de ces travaux montre qu'il est possible de préparer un polymère anticoagulant à condition de le fonctionnaliser judicieusement. Il faut penser qu'une nouvelle génération de polymères biofonctionnels est en train de naître.

Polymères et système immunitaire

Les études effectuées dans ce domaine sont un exemple de l'extension du concept de « biocompatibilité » vis-à-vis de différents systèmes biologiques.

Le système immunitaire, qui contribue à la défense naturelle et spécifique de l'hôte contre des agents étrangers, implique différents acteurs :

- le système du complément constitué de 19 protéines plasmatiques,

- les anticorps qui sont des immunoglobulines du plasma sanguin reconnaissant spécifiquement des antigènes (substances étrangères solubles ou cellulaires), synthétisés par une sous-population de globules blancs, les lymphocytes B, et apparaissant généralement après l'introduction d'antigènes dans l'organisme,

- les globules blancs du sang impliqués, à des titres divers, dans la défense immunitaire, regroupés sous le terme générique de leucocytes, comprenant des sous-populations telles que les granulocytes, les monocytes et macrophages, les lymphocytes de classes B et T,

- d'autres protéines plasmatiques tels que les interférons, les interleukines, etc.

Les contacts du sang circulant avec les biomatériaux constitutifs des systèmes utilisés en hémodialyse, plasmaphérèse, circulation extracorporelle, contacts uniques ou répétés, brefs ou prolongés, s'accompagnent de réactions de l'organisme à l'origine de manifestations pathologiques. Ainsi, par exemple, l'hémodialyse effectuée sur des membranes ou des fibres creuses de cellulose et l'utilisation de dispositifs de circulation extracorporelle en chirurgie cardiaque provoquent des leucopénies transitoires associées à l'activation du système du complément. De même, des chocs anaphylactoïdes médiés par l'activation du système du complément ont été observés chez des patients recevant des perfusions de substituts de plasma sanguin, généralement constitués de dextrane, de gélatine ou d'hydroxyéthyle amidon, administrés principalement à la suite d'un choc hypovolémique.

De ce fait, des recherches sont entreprises pour améliorer la biocompatibilité des matériaux mis en œuvre dans ce type de systèmes de suppléance fonctionnelle vis-à-vis des systèmes de défense immunitaire. L'activation du complément se produit par des mécanismes différents (voie classique et voie alterne) et peut être modulée par des polymères fonctionnels. L'action de ces derniers fait appel à des mécanismes différents selon que le système « polymère/milieu biologique » est homogène ou hétérogène.

Des études effectuées sur des polymères insolubles tels que le dextrane réticulé, polysaccharide assez proche de la cellulose *(figure 7)*, montrent que la capacité activatrice du complément que possèdent ces matériaux peut être modulée en substituant les polymères par des groupements fonctionnels du type méthylcarboxylique et/ou arylsulfonate [4].

Ainsi, la capacité activatrice du complément présentée par la

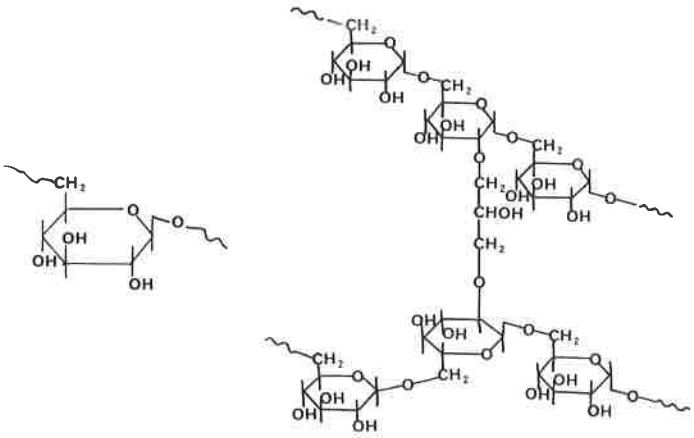


FIGURE 7. - *Structure du dextrane (a) et du dextrane réticulé (b).*

cellulose pourrait être atténuée par la fixation de tels groupes chimiques. Les hémodialyseurs dont environ 80 %, au plan international, sont à base de cellulose pourraient être ainsi modifiés et leur utilisation n'entraînerait plus les effets secondaires actuellement observés qui sont dommageables pour la santé des patients.

Des polymères solubles à base de dextrane ont été fonctionnalisés par les mêmes groupes méthylcarboxyliques et sulfonates *(figure 8)*. Ces dérivés solubles sont très proches, dans leurs diverses propriétés physico-chimiques, des dextranes qui sont largement utilisés comme substituts de plasma sanguin. En modulant le taux des groupes fonctionnels portés par le dextrane, il est possible d'obtenir un produit possédant une très faible activité anticoagulante et, au contraire, une activité d'inhibition de l'activation du complément très élevée [4]. Celle-ci est si élevée qu'il est possible de réaliser des substituts de plasma sanguin sans aucune capacité activatrice du complément, sans pour autant provoquer un risque hémorragique en ajoutant à la gélatine, au dextrane ou à l'hydroxyméthylamidon une faible proportion de ce produit. Cette action anticomplémentaire importante et thrombolytique faible confère à ce dérivé le double avantage de prévenir les chocs anaphylactoïdes liés à l'administration du substitut de plasma sanguin et de traiter les thromboses fréquemment associées aux états de choc des patients auxquels ces substituts sont administrés. D'autres applications de ce dérivé sont possibles.

Notons enfin qu'un intérêt croissant est porté au rôle de l'interleukine 1 (IL-1) et du TNF (tumor necrosis factor), médiateurs synthétisés et libérés par les monocytes activés qui sont en partie responsables de la bioincompatibilité immunologiques des surfaces artificielles. Ainsi, par exemple, la production d'IL-1 par les monocytes est stimulée au cours des séances d'hémodialyse utilisant des membranes ou fibres creuses activatrices du complément.

Les travaux effectués sur l'étude des interactions des polymères fonctionnalisés avec les anticorps permettent d'espérer des applications dans le domaine de l'épuration plasmatique ou bien encore dans celui du diagnostic par les techniques immunologiques. Ainsi, la synthèse de polystyrènes phosphorylés *(figure 9)* a permis de montrer que ces polymères sous forme de résine ont des affinités préférentielles pour les anticorps autoimmuns anti-phospholipides ou anti-ADN développés par les malades atteints de Lupus Erythémateux Disséminés, selon leur taux de substitution en groupements phosphates. Les anticorps reconnaissent ces polymères comme des analogues soit des phospholipides soit de l'ADN. Ces anticorps sont adsorbés sur certaines des ces résines et la liaison implique le fragment porteur des sites d'interaction avec l'antigène (fragment dénommé antigen binding, Fab). A partir de ces résultats, il est possible d'envisager la préparation de résines destinées à l'immunoépuration spécifique.

Les anticorps anti-facteur VIII sont détectés dans le plasma de certains hémophiles A, ayant reçu des injections répétées de facteur VIII, facteur plasmatique indispensable à la coagulation sanguine et dont ces patients sont dépourvus. L'épuration plasmatique, pratiquée si nécessaire, pourrait être réalisée sur des adsorbants sélectifs obtenus en substituant des résines à base de polystyrène par des fonctions sulfonate et sulfamide d'hydroxy-

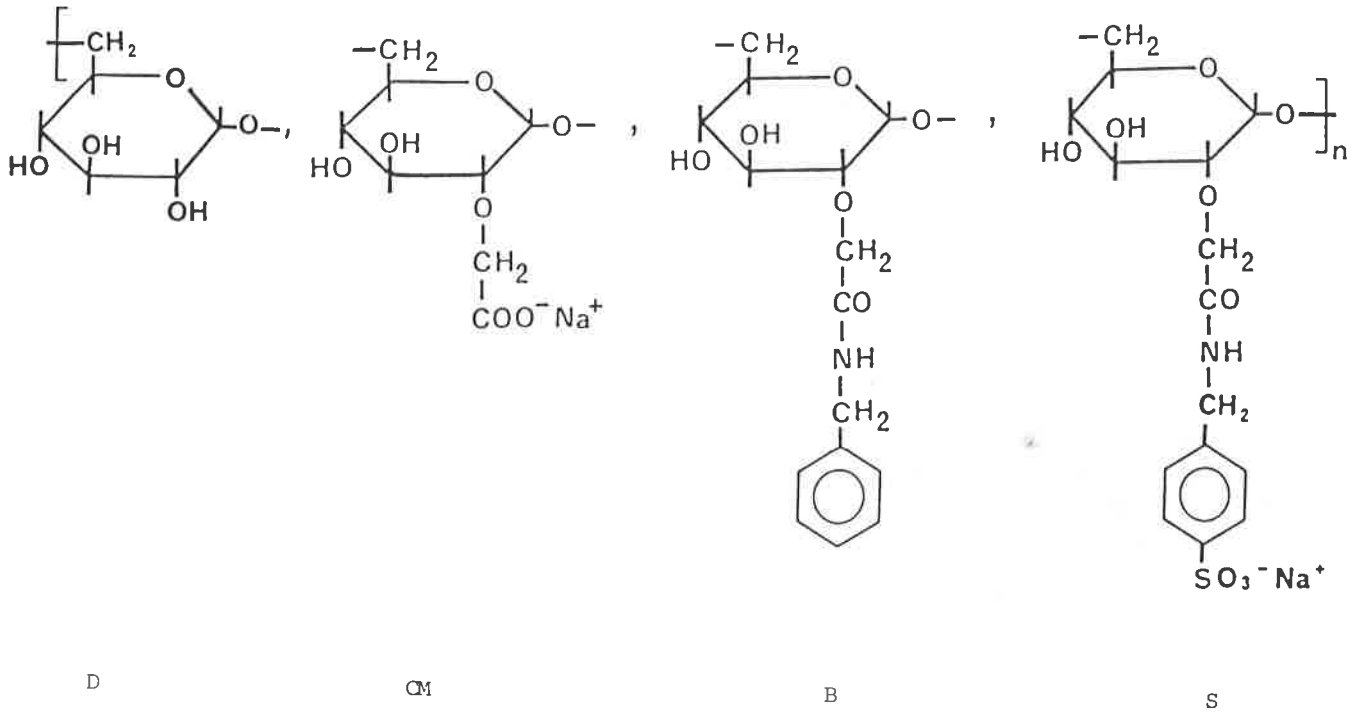


FIGURE 8. - *Famille des dextranes fonctionnalisés. Les unités osidiques sont natives (D) ou bien substituées par la fonction méthylcarboxylique (CM), benzylamide (B) ou benzylamide sulfonate (S). Elles sont statistiquement réparties au hasard le long de la chaîne macromoléculaire.*

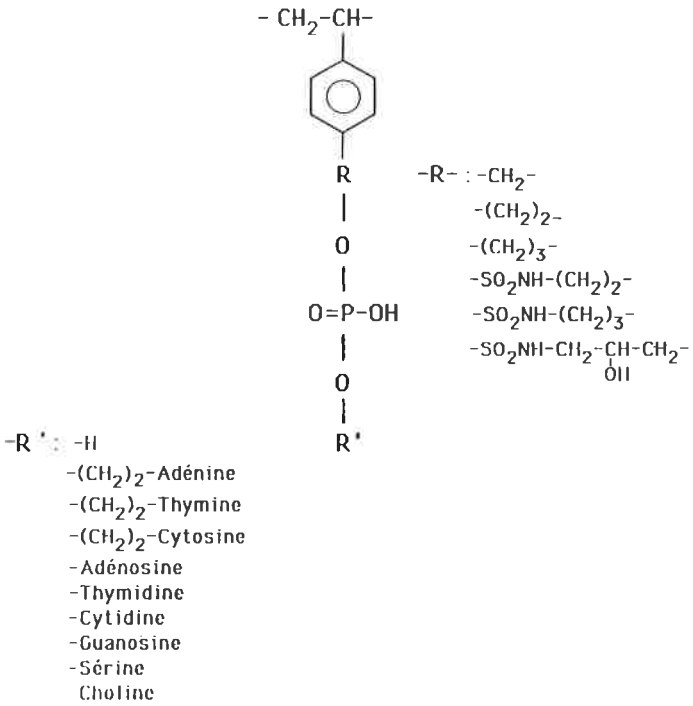


FIGURE 9. - *Résines phosphorylées dérivées du polystyrène.*

proline, par exemple. En effet, ces résines ainsi substituées ont été préparées et sont reconnues par les anticorps anti-facteur VIII. En outre, l'étude de l'adsorption du fragment F(ab')2, préparé par action de la pepsine sur l'anticorps et isolé, montre que l'interaction avec les résines implique bien ce fragment de l'anticorps porteur des sites assurant l'interaction avec les épitopes de l'antigène qui est ici le facteur VIII. La capacité des résines à adsorber les anticorps anti-facteur VIII est assez élevée puisque l'utilisation d'environ soixante grammes de résine (100 ml) conduirait à l'élimination de 90 % des anticorps anti-facteur VIII et seulement 3 à 5 % de la totalité des autres immunoglobulines G, après trois passages successifs de l'ensemble du plasma d'un patient sur une colonne de chromatographie comportant ce type de résines comme phase stationnaire. Ces résines sont aussi anticoagulantes et permettraient, en principe, une épuration plasmatique sans risque au cours de plasmaphérèses thérapeutiques.

Polymères fonctionnels et cellules

Nous avons déjà indiqué que la biocompatibilité des prothèses dépend, pour une grande part, des événements qui surviennent à l'interface tissus biologiques/biomatériau impliquant les cellules constitutives de ces tissus. De ce point de vue, de nombreuses études ont montré que les biomatériaux avaient des effets divers sur les cellules : mobilité, stimulation ou inhibition de la croissance, différenciation, expression phénotytique, variation de la morphologie, adhésion au biomatériau, activité biologique.

Les efforts de recherche portent actuellement sur l'élaboration de polymères dont la biocompatibilité est analysée en fonction de leur utilisation ultérieure (effet souhaitable d'une stimulation ou au contraire d'une inhibition de la croissance cellulaire). D'autres recherches tentent d'analyser les effets de polymères fonctionnalisés, c'est-à-dire de polymères porteurs de fonctions chimiques actives vis-à-vis des cellules. Les études prennent en compte les différents constituants présents dans l'environnement cellulaire : hormones transportées vers leurs cellules cibles par le sang, facteurs de croissance que l'on rencontre dans de nombreux tissus, récepteurs spécifiques (membranaires ou autres), constituants de la matrice extracellulaire.

L'études des interactions des cellules et des polymères insolubles a commencé vers les années 1970 [9]. Les premiers travaux ont montré que la biocompatibilité des polymères est contrôlée par les interactions entre le tissu biologique et le matériau et que la cellule qui joue un rôle primoridal dans la réaction tissulaire est le macrophage [10]. L'examen des interactions des leucocytes avec des biomatériaux de référence, polyuréthanes, polydiméthylsiloxane, polyéthylène de basse densité, montre qu'ils adhèrent plus ou moins à la surface du matériau déclenchant une série de réactions dont l'adhésion et l'étalement cellulaire, la dégranulation, l'exocytose des enzymes du lysosome et la mort des cellules. Ces conclusions entraînent à considérer que la réponse cellulaire vis-à-vis d'un matériau est de première importance pour évaluer sa biocompatibilité.

Parmi les études récentes, celles qui mentionnent que l'adhésion cellulaire est liée à l'adsorption des protéines dites adhésives présentes dans le milieu extracellulaire sont tout à fait intéressantes. Ainsi, par exemple, des copolymères polyméthacrylate d'éthyle-polyméthacrylate d'hydroxyéthyle prétraités avec des immunoglobuline G ou de la fibronectine voient l'adhésion des macrophages favorisée, macrophages qui ont des récepteurs pour ces deux protéines [11]. Parallèlement, d'autres travaux montrent que des hépatocytes de rats adhèrent sur des surfaces de polystyrène greffé de différents oligosaccharides = glucose, maltose, lactose, maltotriose [12]. L'ancrage des hépatocytes à ces surfaces dépend de la reconnaissance par les cellules des oligosaccharides présents à la surface du polymère. D'autres copolymères polyamine-polyméthacrylate d'hydroxyéthyle ont été réalisés pour obtenir un support à microdomaines hydrophobes et hydrophiles. Ces microdomaines favoriseraient des interactions spécifiques avec certaines sous-classes de lymphocytes par l'intermédiaire d'une redistribution des glycoprotéines ou des lipides présents sur la membrane cellulaire [13, 14].

De nombreux résultats montrent que les fonctions méthylcarboxyliques et benzylamides présentes sur des dextranes parfaitement insolubles car réticulés ou sur des dextranes solubles n'entraînent pas les mêmes effets vis-à-vis de certaines cellules. Dans le cas d'une lignée cellulaire tumorale insulinosécrétrice (cellules RINm5F), la présence de ces groupements fonctionnels sur le polymère insoluble favorise l'attachement de ces cellules et se traduit par une activation du processus de sécrétion d'insuline (figure 10 et figure 11) alors que le même polymère soluble n'a aucun effet. A l'inverse, les dextranes solubles fonctionnalisés par ces groupes chimiques et des groupes sulfonates inhibent la

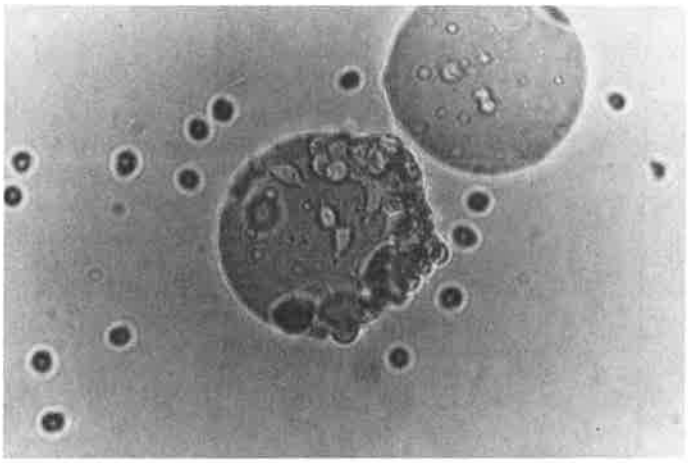


FIGURE 10. - *Cellules RINm5F (cellules pancréatiques tumorales de rats) en présence de microporteurs sphérique fonctionnalisés.*

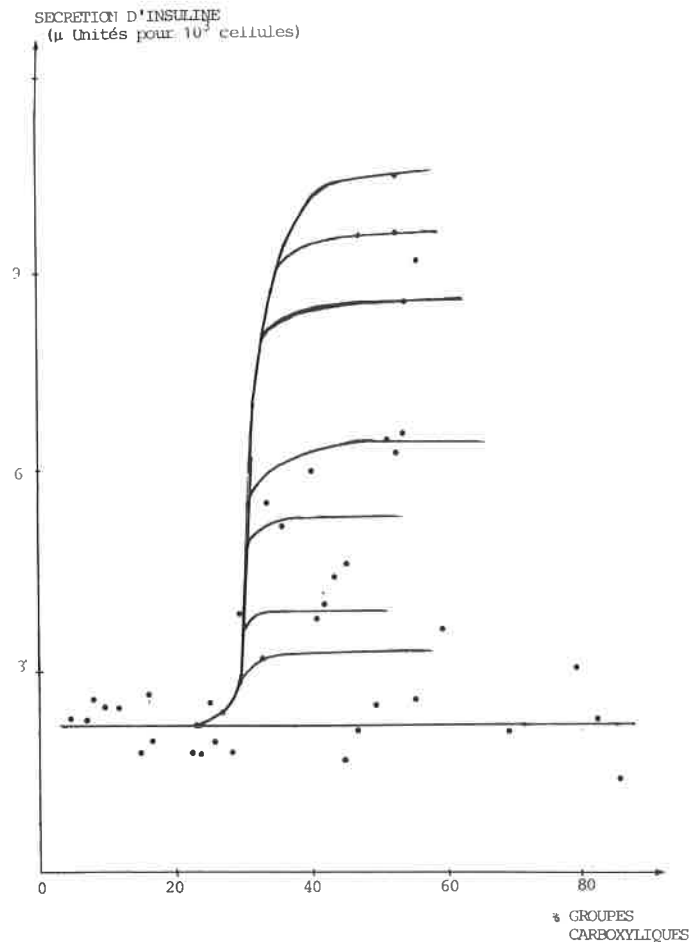


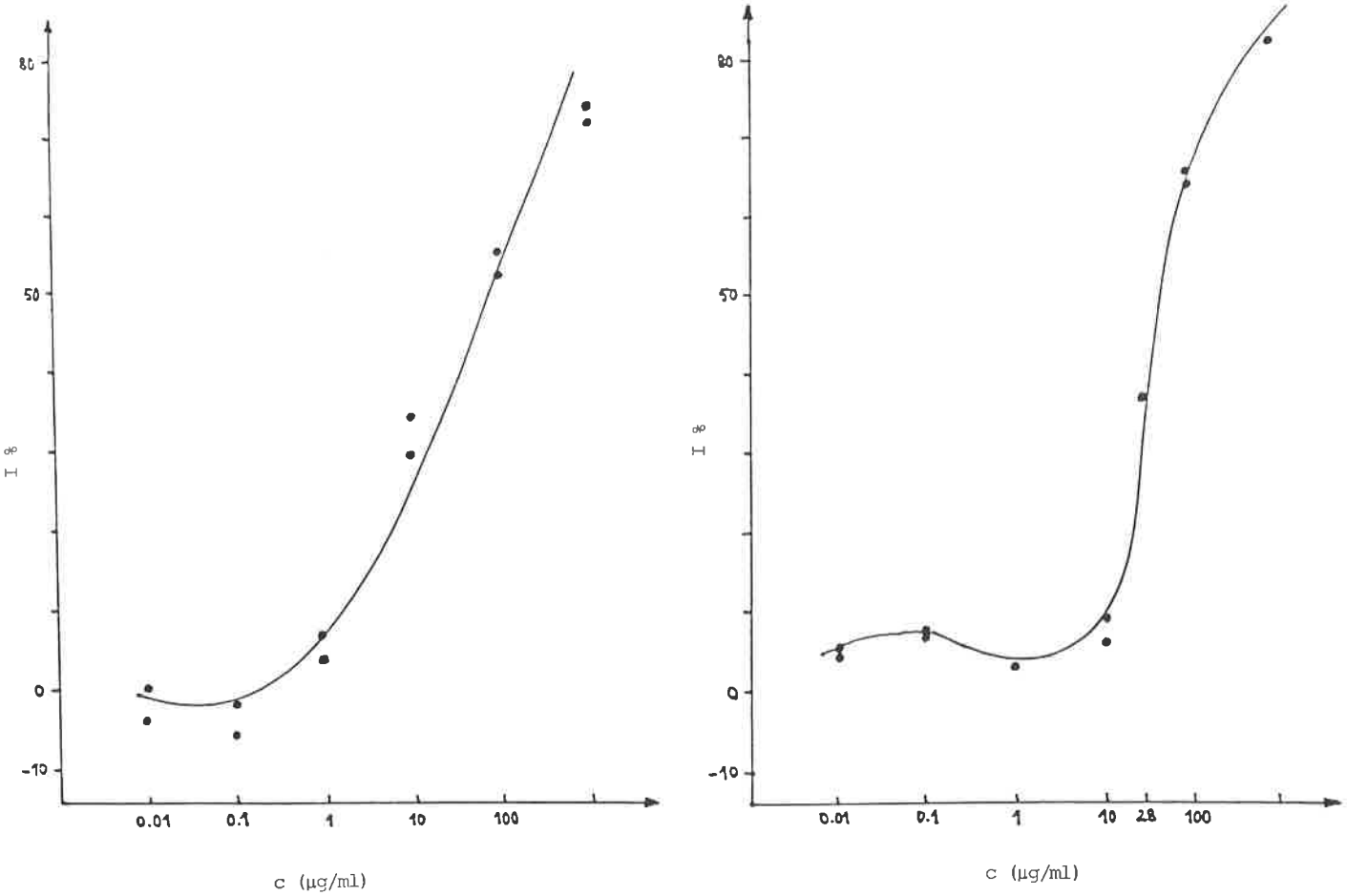
FIGURE 11. - *La sécrétion d'insuline des cellules RINm5F (cellules pancréatiques tumorales de rat), cultivées sur des supports constitués par des dérivés du dextrane réticulé, dépend de la composition chimique de ces dérivés : en-dessous d'un seuil de 30 % de substitution par des groupes carboxyliques, la sécrétion est identique à ce qu'elle est pour des cellules cultivées sur les supports traditionnels des boîtes de culture. En revanche, au-dessus de 30 % de groupes carboxyliques, une importante stimulation de la sécrétion d'insuline est observée qui est fonction de la substitution par des groupes benzylamides également présents sur ces dextranes réticulés. La sécrétion d'insuline est d'autant plus élevée que le pourcentage de benzylamide est plus important (variation de 0 à 40 %), chaque courbe correspond à un ensemble de polymères à taux constant de benzylamide.*

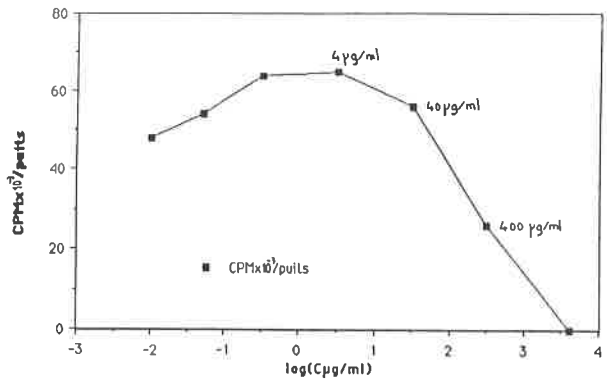
◀

prolifération et la synthèse d'ADN des cellules musculaires lisses d'aorte de rats, alors que les polymères équivalents insolubles ne semblent avoir aucun effet *(figure 12)*. Des observations analogues peuvent être faites sur les cellules endothéliales de la veine de cordon ombilical humain *(figure 13)*. Il semble certain que certains polymères insolubles, sous forme de films ou de microsphères, agissent sur les cellules en impliquant les protéines adhésives telles que la fibronectine. Celle-ci s'adsorbe à la surface des polymères en laissant disponible ou non, selon les fonctions chimiques portées par les polymères, le site d'interaction avec le récepteur membranaire de la cellule, spécifique de la fibronectine. L'affinité globale de cette surface recouverte de fibronectine vis-à-vis de la cellule dépendra en fait de la structure conformationnelle de la fibronectine. Le polymère soluble, quant à lui, peut jouer plusieurs rôles vis-à-vis de la cellule. Il peut entrer en

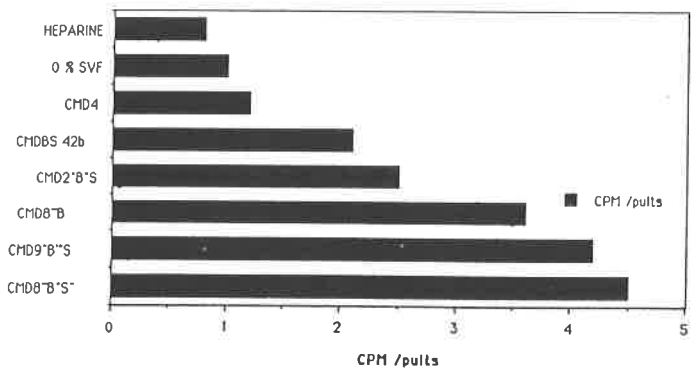
FIGURE 12. - *Pourcentage d'inhibition (I%) de la croissance des cellules musculaires lisses d'aorte de rats par l'héparine (figure de gauche) et par un dextrane fonctionnalisé (figure de droite).*

▼





a



b

FIGURE 13. - *Modulation de la croissance des cellules endothéliales de la veine du cordon ombilical humain (cellules EVCOH) par des polysaccharides.*

a) Courbe dose-réponse représentant l'incorporation de thymidine tritiée en coups par minute par puits de boîte de culture (CPM/puits) en fonction du logarithme de la concentration d'un dérivé du dextrane fonctionnalisé.

b) Effet sur la stimulation de la croissance des cellules EVCOH de l'héparine et de dextranes diversement substitués par les groupes méthylcarboxyliques (CMD), méthylcarboxyliques et benzylamides (CMDB), méthylcarboxyliques, benzylamides et benzylamide sulfonates (CMDBS). Concentration du dérivé dans le milieu de culture 4 µg/ml ; sérum de veau fœtal (SVF) dans le milieu de culture : 0 %. Témoins : celllules en carence, 0 % SVF.

compétition avec les facteurs de croissance, les hormones ou les glycosaminoglycanes reconnus par la cellule ou secrétés par elle. A l'inverse du polymère insoluble, il peut être internalisé et avoir un effet direct sur l'activité biologique de la cellule. Il peut aussi, comme le polymère insoluble, amplifier l'action d'un facteur de croissance. Les études effectuées dans ce domaine portent souvent sur l'héparine qui stimule la croissance de certaines cellules comme les cellules endothéliales humaines capillaires veineuses ou artérielles. Cette action de l'héparine, dont l'étude est en plein développement, est en relation avec l'angiogenèse et son induction par les facteurs de croissance. Cette effet de l'héparine semble neutralisé par certains stéroïdes. Le fait que cette association bloque également la croissance de certaines cellules tumorales semble en relation avec l'inhibition de la vascularisation autour de la tumeur. Enfin, des résultats récents montrent que des polymères fonctionnels synthétiques, dotés par ailleurs de propriétés biologiques analogues à celles de l'héparine, stimulent également la croissance des fibroblastes (lignée transformée CCL39) en présence de aFGF (acide Fibroblast Growth Factor) et en absence de sérum. Cette action n'est pas liée à l'activité anticoagulante des produits examinés et confirme le fait que le mécanisme fait appel à des sites de la molécule différents de ceux impliqués dans le mécanisme de l'activité anticoagulante de l'héparine.

Les recherches entreprises sur les interactions des polymères et des cellules sont tout à fait prometteuses. Outre qu'elles démontrent que la réponse cellulaire fait partie de l'évaluation de la biocompatibilité d'un matériau, elles mettent en évidence la très grande diversité des effets observés qui varient avec la nature des polymères, d'une part, et le type de cellules, d'autre part. Les recherches, dans ce domaine, permettront de concevoir de nouveaux biomatériaux qui pourront servir de base à la réalisation de prothèses implantables de biocompatibilité améliorée.

Conclusion

Les recherches fondamentales consacrées à la biocompatibilité des matériaux ont permis d'abord de mieux définir cette notion qui est restée longtemps assez vague. Ceci s'est traduit par le fait que de nouvelles définitions de la compatibilité avec le sang, de la biocompatibilité générale on été adoptées lors d'une conférence européenne de consensus à Chester (Royaume-Uni) en 1986 à laquelle participaient également des représentants des chercheurs américains et canadiens [1].

Parmi les grandes classes de polymères disponibles sur le marché, les recherches ont pu aussi orienter le choix de ceux qui étaient les plus adaptés à la réalisation de systèmes destinés aux thérapeutiques substitutives. Par exemple, dans le domaine du cardiovasculaire, les polymères à base de polyuréthanes, de polysiloxanes, de polyamides, de polysaccharides sont ceux qui sont les plus utilisés.

Un autre résultat important de ces recherches a été de démontrer qu'il était possible de préparer simplement des polymères biofonctionnels spécifiques. Ces derniers sont porteurs de substituants spécifiques dont la distribution stérique aléatoire sur la macromolécule est modulée par le degré de substitution. Pour certains taux de substitution, la distribution spatiale de ces groupes chimiques rend possible la formation d'un site plus ou moins complexe et plus ou moins accessible capable d'interagir avec les constituants des systèmes vivants : facteurs de la coagulation sanguine, protéines du complément, anticorps, récepteurs membranaires, facteurs de croissance cellulaire, etc. Cette nouvelle génération de polymères biofonctionnels dont les propriétés vis-à-vis du système vivant sont définies pour telle ou telle application verront, probablement, dans l'avenir un développement important.

Enfin, les recherches qui, au départ, visaient à élaborer des polymères utilisables dans les systèmes de suppléance fonctionnelle ont montré qu'il était possible d'envisager d'autres applications avec ces polymères. Ainsi, par exemple, les études relatives aux cellules débouchent sur la réalisation de polymères qui sont d'excellents modulateurs de la croissance et de l'activité biologique des cellules. Selon leurs propriétés, ils peuvent être utilisés en biotechnologie pour améliorer l'activité biologique de souches cellulaires en réacteur ou en cancérologie lorsque les effets d'inhibition de la croissance des cellules tumorales l'emportent sur ceux de la croissance des cellules saines.

Bibliographie succinte

[1] D.F. Williams, Definitions in Biomaterials ; Progress in Biomedical Engineering, 4 ; Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1987**.

[2] Enjeux. *In vivo, In vitro - Approches de la biocompatibilité*, **1986**, 74, 38-87.

[3] M.D. Kazatchkine, M.P. Carreno, Activation of the comple-

ment system at the interface between blood and artificial surfaces, *Biomaterials,* **1988**, *9*, 30-35.
[4] J. Jozefonvicz, M. Jozefowicz, Interactions of biospecific functional polymers with blood proteins and cells, J. Biomater. Sci. Polymer Edn, **1990**, *1*, 1-19.
[5] Heparin Chemical and Biological Properties. Clinical Applications, (D.A. Lane and U. Lindahl, Eds), **1989**, Edward Arnold, London.
[6] J.P. Santerre, N.H. VanderKamp, J.L. Brash, Effect of sulfonation of segmented polyurethanes on the transient adsorption of fibrinogen from plasma : possible correlation with anticoagulant behavior, Transactions of 15 th Annual Meeting, Society for Biomaterials, **1989**, *12*, 113.
[7] T.G. Grasel, S.L. Cooper, Properties and biological interactions of polyurethane anionomers : Effect of sulfonate incorporation. *J. Biomed. Mater. Res.,* **1989**, *23*, 311-338.
[8] G. Hélary, D. Labarre, G. Sauvet, M. Jozefowicz, résultats non publiés.
[9] M. Jozefowicz, J. Jozefonvicz, Polymères fonctionnels et cellules, Organes artificiels hybrides, (C. Baquey, B. Dupuy, Eds), Colloque INSERM, **1989**, *177*, 47-66.
[10] K.M. Miller, J.M. Anderson, Human monocyte/macrophage activation and interleukin 1 generation by biomedical polymers. *J. Biomed. Mat. Res.,* **1988**, *22*, 713-731.
[11] A.J. Lentz, T.A. Horbett, L. Hsu, B.D. Ratner, Rat peritoneal macrophage adhesion to hydroxyethylmethacrylate - ethylmethacrylate copolymers and hydroxystyrene - styrene copolymers. *J. Biomed. Mat. Res.,* **1985**, *19*, 1101-1115.
[12] K. Kobayashi, H. Sumitomo, A. Kobayashi, T. Akaike, Oligosaccharide - carrying styrene type macromers. Polymerization and specific interactions between the polymers and liver cells, *J. Macromol. Sci. Chem.,* **1988,** *25*, (5-7), 655-667.
[13] K. Kataoka, Y. Sakurai, T. Hanaï, A. Maruyama, T. Tsuruta, Immuno-affinity chromatography of lymphocyte subpopulations using tert-amine derived matrices with adsorbed antibodies, *Biomaterials*, **1988**, *9*, 218-224.
[14] Multiphase Biomedical Materials (T. Tsuruta, A. Nakajima, Eds), VSP, Utrecht, The Netherlands, **1989**.

B. Nguyen
E. Chainet

L'électrolyse en courant pulsé

Dans cet article, nous présentons diverses améliorations que l'on peut obtenir par la mise en œuvre d'électrolyses en régime pulsé comparée à celle d'opérations traditionnelles en courant continu ; nous analysons plus particulièrement le cas de l'obtention de dépôts métalliques, métaux purs ou alliages. Nous nous fondons essentiellement sur des travaux de recherche réalisés en France et citons également quelques laboratoires étrangers spécialistes du sujet. Nous signalons les cas qui, à notre connaissance, ont abouti à des essais industriels, notre but étant l'illustration de l'état d'avancement du transfert technologique et non pas l'établissement d'une liste exhaustive des unités opérationnelles à ce jour.

Introduction

Habituellement, une opération industrielle d'électrolyse se fait en imposant l'intensité du courant Icc, c'est-à-dire, dans le cas d'une réaction unique par exemple, en imposant sa vitesse ; le dispositif expérimental est conçu de façon à minimiser la différence du potentiel U à appliquer aux bornes de la cellule pour limiter le coût énergétique. Dans ces conditions, un seul paramètre électrique s'ajoute aux paramètres opératoires habituels (composition de la solution, température, agitation...) pour maîtriser la qualité du produit obtenu et, en cas de réactions concurrentes, sa vitesse d'obtention.

Comparativement, le régime pulsé le plus simple *(fig. 1a)* est défini par trois paramètres électriques :

- T la durée de l'impulsion,
- T' la durée du temps de pause,
- Ip l'intensité du courant imposé pendant l'impulsion.

Un régime un peu plus complexe, souvent préconisé *(fig. 1b)*, implique deux paramètres électriques complémentaires, I_{pa} et T_a, relatifs à l'impulsion anodique supplémentaire.

On peut citer, également, les régimes de potentiel pulsé, fondés sur le contrôle de la valeur de la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence (montage à trois électrodes) ; le plus simple *(fig. 2a)* impose la valeur de la tension d'équilibre $E_{éq}$ pendant le temps de pause T' et une impulsion de tension de valeur constante $E<E_{éq}$ pendant le temps T. Un tel régime permet, en principe, le contrôle de la nature des réactions mises en jeu, donc de la sélectivité. Cependant, la modélisation des phénomènes est délicate, car le saut brutal de potentiel à la fin de l'impulsion cathodique entraîne l'apparition d'un courant anodique au début du temps de pause *(fig. 2b)*. De plus, la régulation de la tension E est rarement utilisée en site industriel, car elle est plus délicate à mettre en œuvre que la régulation de courant qui fait l'objet de cet article.

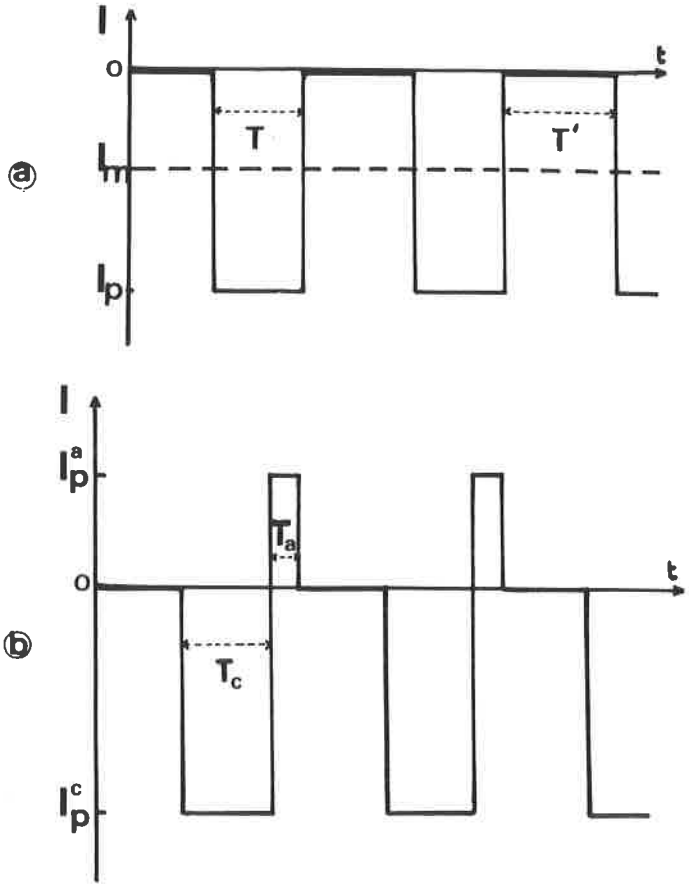


FIGURE 1. - *Régime intentiostatique pulsé :*
a - simple,
b - avec inversion du sens du courant.

On conçoit que de tels régimes offrent la possibilité d'une conduite mieux contrôlée du procédé et d'une plus grande maîtrise des qualités du produit formé.

Les essais de laboratoire ont confirmé depuis longtemps ces prévisions ; citons quelques exemples :

- la qualité d'un dépôt de chrome obtenu à partir d'un bain de Cr (VI) est améliorée si on impose périodiquement de courtes coupures de courant,
- l'utilisation d'un courant continu mal redressé est favorable pour la préparation des peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$,

Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et Génie des Procédés, INP Grenoble, unité associée au CNRS UA 1212, Domaine universitaire, Boite Postale 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères.

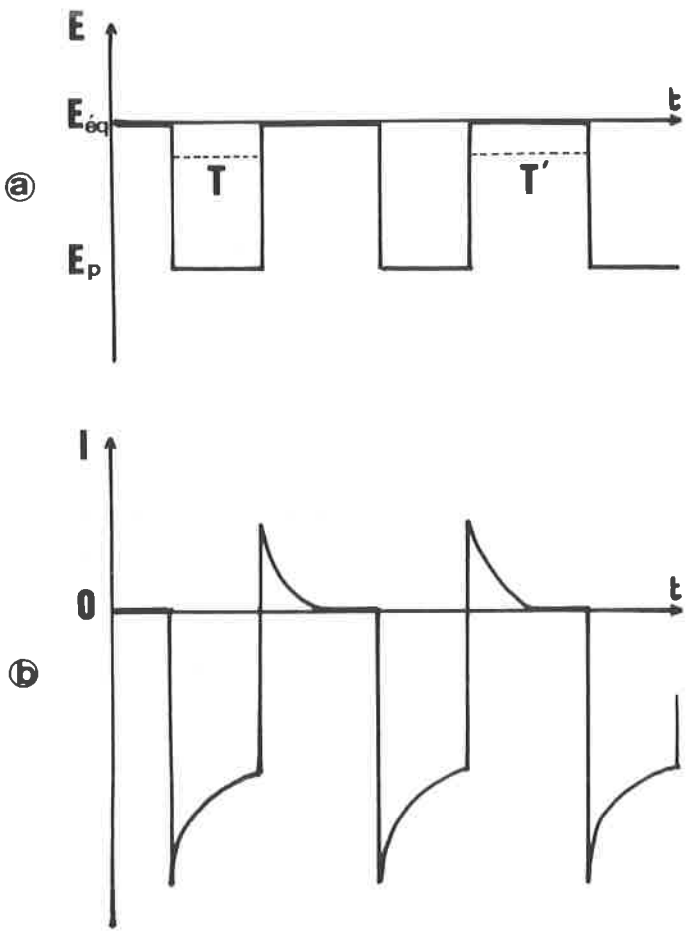


FIGURE 2. - *Régime potentiostatique pulsé :*
a - impulsions de potentiel imposées,
b - réponse en courant correspondante.

- les dépôts métalliques sont souvent moins dendritiques lorsqu'ils sont obtenus en régime pulsé,

- lors de codépôts métalliques, des alliages de teneurs variées peuvent être obtenus en modifiant les caractéristiques électriques du signal.

Cependant, les chercheurs ont rapidement constaté que ces améliorations étaient rarement transposables d'un système à un autre, d'où impossibilité de prévoir *a priori* le régime électrique le mieux adapté à l'obtention d'un produit donné.

Des recherches de nature plus fondamentale ont alors été entreprises dans le but de comprendre l'influence de la forme du signal électrique sur le déroulement des processus réactionnels. A l'heure actuelle, ce but est encore loin d'être atteint, mais il est cependant possible de classer les améliorations du produit selon les processus physico-chimiques mis en jeu.

Lorsque les mécanismes réactionnels sont constitués d'étapes multiples, chimiques, et électrochimiques (réactions d'électrosynthèse, notamment), l'influence du régime pulsé est le plus souvent liée au temps de repos qui, en défavorisant le déroulement des étapes électrochimiques, modifie les compétitions entre étapes et intermédiaires réactionnels [1]. Par exemple, en régime pulsé, le rendement d'un dépôt de cuivre peut devenir inférieur à la valeur de 100 % observée en régime continu, du fait du passage en solution de l'intermédiaire réactionnel Cu^+ pendant le temps de pause [2].

Si une réaction parasite conduit à la formation d'une couche solide sur l'électrode, des inversions de courant peuvent dans certains cas faire disparaître cette couche, au moins partiellement : ainsi, pour la production du fluor par oxydation des ions fluorure en milieu de sels fondus, des alternances cathodiques sont préconisées pour empêcher la passivation de l'électrode de graphite [3].

Ces préparations doivent pour l'instant être analysées cas par cas pour obtenir la meilleure sélectivité possible.

Nous allons détailler plus particulièrement les modes de raisonnement et les résultats concernant les dépôts de métaux purs et d'alliages. Les propriétés de dépôts concernées peuvent être classées en quatre catégories selon le mode d'action du régime pulsé sur le déroulement des réactions :

- 1. la morphologie (rugosité et répartition du dépôt sur les pièces),

- 2. la structure cristalline (qui conditionne la porosité, par exemple),

- 3. les inclusions non métalliques (impuretés ou constituants d'un dépôt composite).

L'ensemble de ces caractéristiques interviennent notamment sur les tensions internes, la dureté, la fissuration, la résistance à la corrosion...

- 4. la composition des dépôts d'alliages métalliques.

En pratique, il faut souvent prendre en compte simultanément plusieurs de ces aspects.

Les comparaisons avec le régime de courant continu se font en général pour une même vitesse de dépôt : $I_{cc} = I_m = I_p\, T/(T + T')$ *(fig. 1a)*. Les différences observées sont attribuables, notamment pour les points 1 et 4, aux modifications du transport de matière lorsque l'on passe d'un régime continu à un régime pulsé. Nous allons tout d'abord décrire ces phénomènes de transport.

I. - Transport de matière en régime pulsé

Cette analyse repose essentiellement sur les travaux de Ibl et son équipe ([4] par exemple). Ils ont proposé un modèle semi-quantitatif des phénomènes de diffusion compatible avec des calculs théoriques présentés par des équipes américaines [5, 6] ; il permet une approche phénoménologique du transport de matière à l'interface particulièrement efficace. Nous en donnons une présentation succincte dans le cas d'une réaction unique (pas de réaction concurrente).

Considérons une impulsion de courant de longue durée ; il y a consommation des espèces M à l'interface. Le profil de concentration (M) de cette espèce entre l'électrode et le cœur de la solution évolue au cours du temps comme indiqué schématiquement sur la figure 3a ; sa pente est fixée par la densité de courant imposée selon la première loi de Fick :

$$i_p = - nFD\, (d(M)/dx)_{x=0}$$

On voit qu'au bout d'un certain temps (t_3 dans cet exemple) le profil ne change plus : le régime stationnaire est établi lorsque la zone interfaciale appauvrie atteint l'épaisseur au-delà de laquelle la convection maintient la concentration constante (cette épaisseur ∂_N de la couche de diffusion dépend essentiellement de l'agitation du bain). Nous notons t_o (ici $t_o = t_3$) le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. Sur la même figure est indiqué en pointillé le profil stationnaire correspondant à la vitesse maximale i_l de la réaction (intensité limite de diffusion).

Si après le temps $t_5 = T$, on impose un courant nul, les phénomènes de convection et diffusion vont peu à peu réapprovisionner l'interface ; le profil de concentration évolue comme indiqué sur la *fig. 3b*. Dans le cas où le réapprovisionnement est total au bout du temps T', des phénomènes identiques se produisent d'impulsion en impulsion ; inversement, si le temps de pause est insuffi-

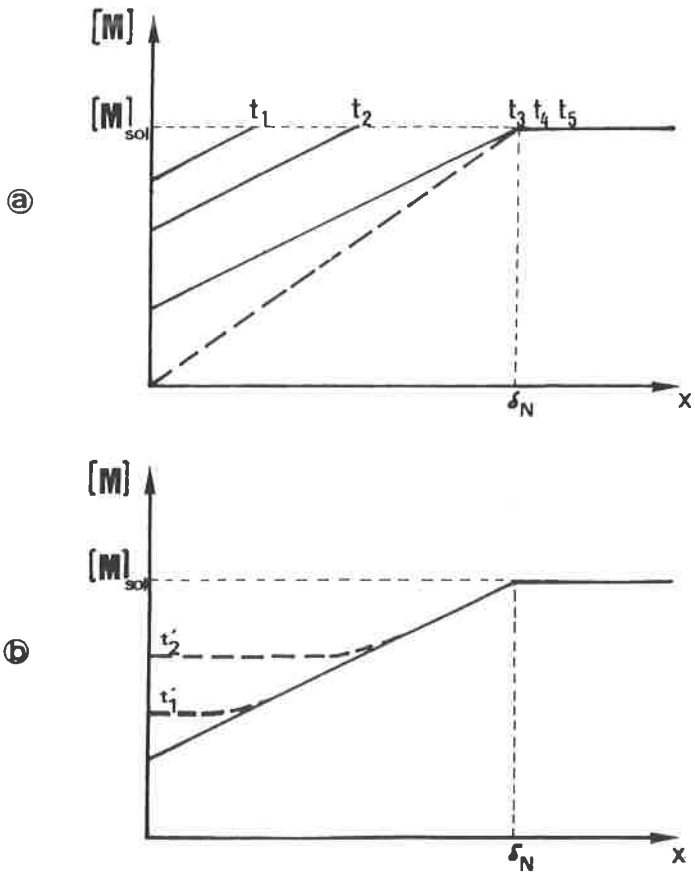


FIGURE 3. - *Impulsion intentiostatique de longue durée :*
a - évolution du profil de concentration et établissement du régime stationnaire : $T>t_3 = t_o$; — — — profil stationnaire limite,
b - évolution du profil de concentration pour les temps t' après l'impulsion.

sant pour retrouver l'état initial, la seconde impulsion voit le régime stationnaire établi au bout d'un temps t'_o inférieur à t_o.

Il en résulte que, pour $T >> t_o$ et quel que soit T', on observe pratiquement un régime « stationnaire interrompu ».

Considérons maintenant le cas d'impulsions de très courte durée : $T << t_o$; pendant la première impulsion *(fig. 4a)*, la couche appauvrie n'atteint pas l'épaisseur ∂_N ; pendant le temps de pause, le réapprovisionnement par diffusion entraîne un élargissement de cette couche ; on montre que, après un certain nombre d'impulsions, il s'établit un régime permanent modélisable par l'existence de deux couches :

- côté solution, une couche « stationnaire » où le profil de concentration est fixé par la valeur de la densité de courant moyenne i_m ;
- côté électrode, une couche « pulsée » dans laquelle le profil évolue pendant chaque impulsion et pendant le temps de pause comme indiqué sur les *fig. 4b et 4c* respectivement. L'épaisseur de cette couche ∂_p ne dépend que de T et T'.

Il existe un profil limite (indiqué en pointillé en fin d'impulsion et en fin de période) pour la valeur maximale i_{pl} de la densité de courant imposable, pour T et T' fixés.

Dans ces conditions, le régime de transport de matière est totalement différent de celui qui caractérise l'état stationnaire ; on montre cependant que la vitesse maximale de la réaction est indépendante du régime imposé (i_{ml} en régime pulsé et i_l en régime continu sont égaux).

Il convient de remarquer que lorsque T' est suffisant pour que le

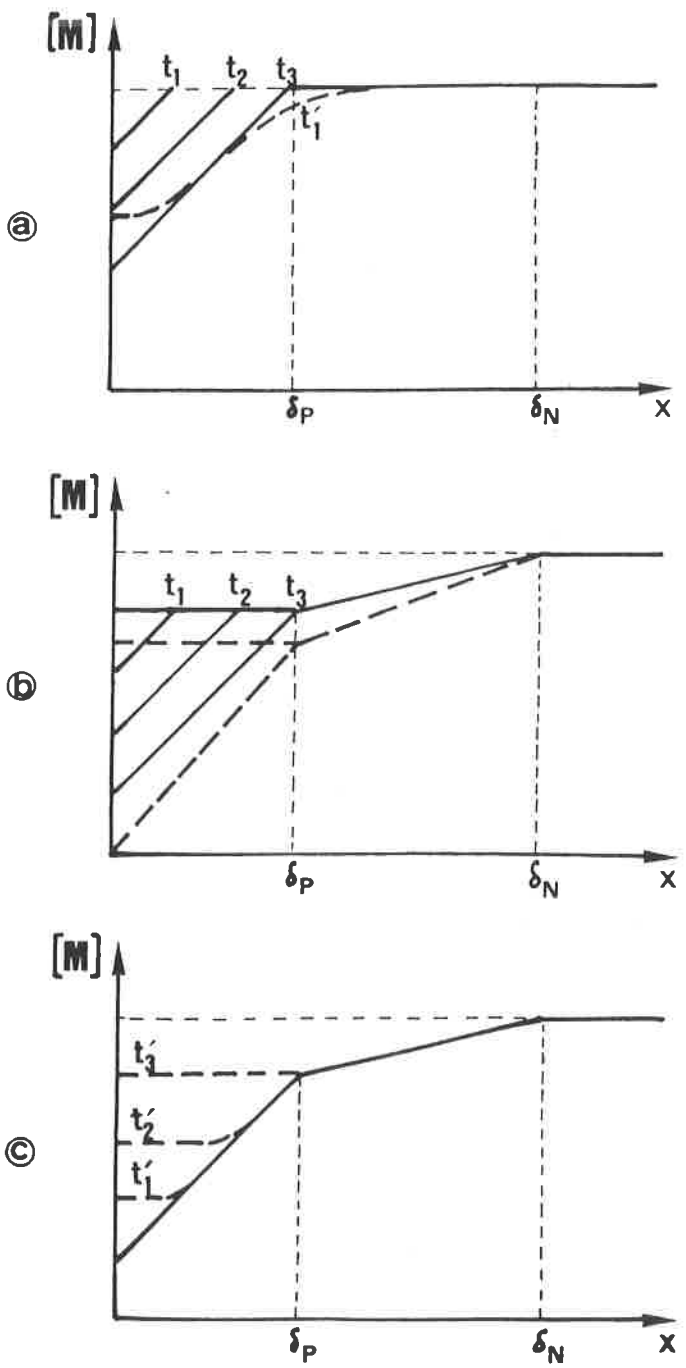


FIGURE 4. - *Impulsion intentiostatique de courte durée* $T = t_3 < t_o$
a - évolution du profil de concentration pendant ——— et après — — la première impulsion,
b - régime pulsé permanent : évolution du profil de concentration pendant une impulsion de durée $T = t_3$; — — — —profils correspondant à l'intensité impulsionnelle limite I_{pl},
c - régime pulsé permanent : évolution du profil de concentration pendant le temps de pause de durée $T' = t'_3$.

réapprovisionnement soit pratiquement total en fin de période, le régime est constitué d'impulsions indépendantes.

II - Morphologie des dépôts

En régime pulsé, on peut obtenir des dépôts ne présentant pas la croissance dendritique observée en régime continu pour une même vitesse de formation. Le modèle en deux couches est à la base de la compréhension de cette amélioration :

- soit tout d'abord le cas d'une distribution régulière des lignes de courant. En régime de courant continu, les irrégularités de la surface peuvent être amplifiées par le dépôt si leur hauteur h est inférieure à l'épaisseur ∂_N de la couche de diffusion : en effet l'apport de matière y est favorisé ; on dit qu'il s'agit d'un micropofil *(fig. 5a)*. En revanche, si h est très supérieur à ∂_N, la couche de diffusion suit la surface dont aucun point ne subit de dépôt préférentiel (macropofil, *fig. 5b*).

On conçoit qu'en régime pulsé, si l'appauvrissement interfacial est majoritairement localisé dans la couche pulsée ($\partial_p << \partial_N$, $I_p >> I_m$), cette seule couche est à considérer de sorte qu'une irrégularité de surface, de hauteur h, se comporte comme un micropofil en courant continu mais devient un macroprofil en régime pulsé lorsque $\partial_p < h < \partial_N$.

On a ainsi pu obtenir [7], pour des valeurs I_p très élevées (jusqu'à 250 A.cm^{-2}) et des durées d'impulsion très courtes (30 µs), de très bons dépôts de cuivre sans aucune tendance dendritique, ce qui n'est pas le cas pour le régime continu correspondant à la même vitesse de dépôt.

- En revanche, en cas de mauvaise répartition des lignes de courant (liée à la géométrie de la cellule), la densité de courant peut atteindre localement des valeurs élevées par effet de pointe ; l'appauvrissement interfacial important qui en résulte permet en général de réguler la vitesse de dépôt sur la pièce. On conçoit que cette limitation diffusionnelle étant moindre en régime pulsé, l'épaisseur du dépôt ainsi obtenu sera moins uniforme qu'en courant continu ; seul l'effet des «micropointes» pourra être compensé. Un tel effet défavorable vis-à-vis de la macrorépartition peut être mis à profit pour réaliser des dépôts localisés.

Essais industriels

L'amélioration de la morphologie d'un dépôt repose donc sur l'utilisation d'impulsion de très courte durée avec un rapport I_p/I_m aussi élevé que possible. De plus, on propose souvent de faire précéder le temps de pause par une courte impulsion anodique *(fig. 1b)* qui redissout préférentiellement les quelques excroissances qui auraient pu se former pendant l'impulsion précédente. De nombreux essais industriels positifs sont signalés dans la littérature ; en France, ils concernent notamment l'électroformage du nickel et de l'or [8], le zincage au tonneau [9], les dépôts d'or sélectifs pour la connectique (revêtements en bandes avec une meilleure répartition des pistes [9, 10]) et, plus généralement, les productions pour lesquelles une bonne microrépartition du dépôt est le but recherché [9].

Ces applications se heurtent cependant à une limitation pratique en réacteur industriel : l'interface électrode-solution se comportant comme un condensateur, la charge de cette capacité peut représenter un phénomène non négligeable aux fréquences élevées (typiquement supérieures à quelques centaines d'hertz) ; en conséquence, seule une partie du courant imposé sert à la réaction électrochimique ; ce courant, dit faradique, peut prendre une forme nettement différente de celle du courant imposé et même se rapprocher d'un régime continu [4] *(fig. 6)*.

A ce niveau, il convient de citer un brevet récent [11] concernant la recharge des accumulateurs nickel-zinc : il permet d'éviter la croissance dendritique du zinc qui jusqu'à présent obère l'extension du marché de ce type de générateurs ; il repose sur l'utilisation de fréquence pas trop élevées (T_c de l'ordre de quelques secondes, T_a de l'ordre de un dixième de seconde) combinée à la présence d'additifs spécifiques dans le bain.

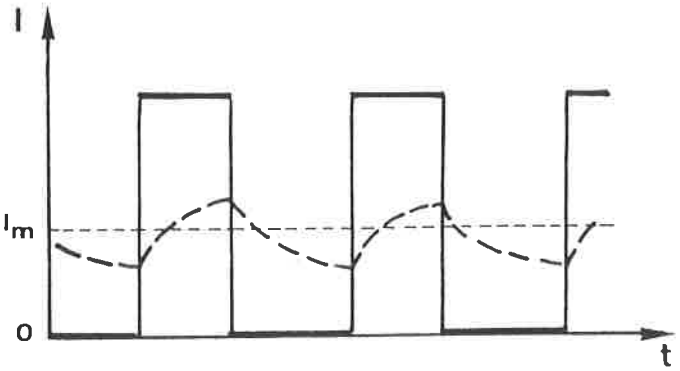


FIGURE 6. - *Influence de la charge de la capacité de double couche :*
——— forme du courant imposé,
— — — forme du courant faradique correspondant.

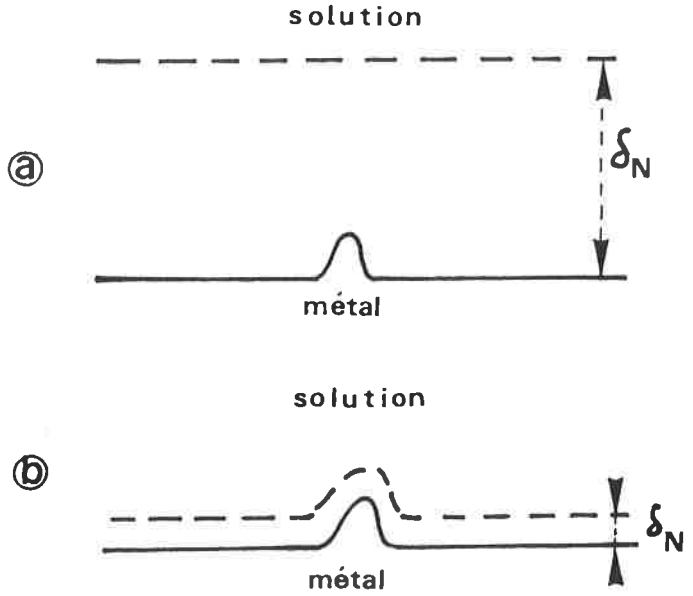


FIGURE 5. - *Irrégularité de surface se comportant comme un microprofil* (a) *ou un macroprofil* (b) *selon la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion.*

III - Structure cristalline des dépôts

Sur la base des modèles de la cristallisation électrochimique, on sait que, en courant continu, plus la tension appliquée à l'électrode est négative par rapport à sa valeur d'équilibre, plus les germes formés sont nombreux, ce qui conduit à des dépôts à grains fins.

En régime pulsé, l'intensité imposée I_p doit être importante pour assurer une vitesse moyenne de réaction acceptable ; on conçoit que les dépôts obtenus soient en général plus fins qu'avec le régime continu conduisant à la même vitesse de formation. Un tel résultat est très souvent observé [7].

Cependant d'importantes exceptions sont signalées ; elles sont habituellement associées à des temps de pause T' assez élevés : l'augmentation de la taille des grains observée, contrairement aux prévisions, semble donc corrélée :

- soit à des phénomènes de recristallisation,
- soit à des phénomènes d'adsorption de produits tensio-actifs qui bloqueraient les sites de germination pour l'impulsion suivante.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode générale de prévision de ces phénomènes secondaires.

Essais industriels

L'obtention de dépôts à grains fins s'accompagne souvent d'une augmentation de la dureté, d'une dimution de la porosité et d'un aspect semi-brillant en absence de brillanteur dans le bain. Ces améliorations ont été confirmées par des essais industriels concernant les dépôts de nickel [12] et d'or dur pour la connectique [10], notamment lorsque les pièces à traiter ne présentent pas un bon état de surface.

IV - Inclusions non métalliques

Le plus souvent, ces inclusions sont intimement liées aux réactions d'électrode proprement dites, par exemple :

- incorporation de « polymères organiques » formés lors de la réaction de décomplexation des ions or et nickel ou cobalt dans les dépôts d'« or dur » à partir de bains à base d'ions cyanure et citrate,
- incorporation d'hydrogène dégagé simultanément : dépôt de chrome, nickel...

Dans ce cas, le temps de pause, en permettant la désorption de ces espèces, permet l'obtention de produits plus purs de qualité nettement améliorée.

En revanche, lorsque le but recherché est un dépôt composite, il faut que la désorption du produit incorporé ne se produise pratiquement pas pendant le temps de pause. La plupart des essais se sont révélés plutôt en défaveur des régimes pulsés, tout au moins en ce qui concerne la teneur en élément étranger.

Essais industriels

Les dépôts d'or cités aux points précédents bénéficient également de cette amélioration : leur teneur en carbone, venant des ions CN^- du bain, est nettement abaissée [7].

Pour ce qui concerne le passage au niveau industriel, ce sont essentiellement les productions de chrome dur qu'il convient de citer : en courant continu, ces dépôts, réalisés sur des pièces de grande surface (I_{cc} vaut quelques milliers d'ampères) présentent des fissures, ce qui nécessite une épaisseur de près de 100 µm pour assurer une protection contre la corrosion. Sur la base d'un brevet récent, deux entreprises [13] mettent en place des installations nouvelles : des inversions périodiques du courant (typiquement T_c de l'ordre de quelques secondes et T_a de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes) conduisent à des dépôts non poreux parfaitement protecteurs pour une épaisseur de 15 à 20 µm, avec une vitesse de dépôt identique à celle du régime continu.

V - Composition des alliages

Dans ce cas, il s'agit de comprendre comment un régime pulsé modifie la compétition entre plusieurs réactions électrochimiques concurrentes pour, à long terme, être à même de choisir le régime pulsé qui permet l'obtention d'un alliage présentant la composition désirée.

Le cas généralement analysé est celui d'alliages binaires (M_1, M_2) obtenus avec un rendement global de 100 % [14] ; on suppose les deux décharges indépendantes et l'absence de réaction parasite. La prévision directe du rendement est, en principe, possible dans certains cas :

- les cinétiques de chacune des décharges ne sont pas limitées par la diffusion des ions en solution, mais par la réaction de transfert de charge,
- le régime imposé est du type «régime stationnaire interrompu», c'est-à-dire que $T > t_o$ (voir § I).

Dans ces deux cas, on peut raisonner à partir des courbes i(e) représentant les variations de la vitesse de chaque décharge prise individuellement en fonction de la tension de l'électrode en régime stationnaire *(fig. 7)* : pour une valeur i_p de l'intensité de l'impulsion, on obtient immédiatement les parts i_1 et i_2 du courant relatives à chaque décharge, et donc la composition de l'alliage obtenu ; celle-ci est identique à celle du produit obtenu en régime continu pour $I_{cc} = I_p$ (si on se réfère à une même vitesse de dépôt, on aura bien évidemment des teneurs différentes).

La prévision est plus délicate lorsque le contrôle cinétique par la diffusion des ions en solution doit être pris en considération.

Prenons l'exemple le plus simple où le métal M_1 est plus noble que le métal M_2 ($E_{eq1} > E_{eq2}$). Si on impose pendant l'impulsion une densité de courant supérieure à i_{p11} *(fig. 3)*, la concentration des espèces M_1 à l'électrode s'annule en cours d'impulsion à l'instant $\tau < T$; pendant le reste de l'impulsion, la vitesse de la réaction 1 diminue pour atteindre, si la durée de l'impulsion est suffisante, la valeur limite en régime continu i_{11}. Pour $\tau < t < T$, la réaction 1 ne pouvant plus assurer seule le passage du courant imposé, la décharge du métal M_2 va s'effectuer simultanément à la vitesse $i_2(t) = i_p - i_1(t)$ *(fig. 8)*.

On voit que, à chaque impulsion, le dépôt est constitué d'une couche mince du métal M_1 pur sur laquelle se forme ensuite une couche d'alliage (M_1, M_2) de plus en plus riche en M_2 ; lorsque la durée de l'impulsion est suffisamment longue, on atteint la composition stationnaire telle que $i_2 = i_p - i_{11}$.

Il s'ensuit que lorsque l'on parle de la teneur de l'alliage déterminée par analyse chimique du dépôt, par exemple, il s'agit d'une teneur moyenne qui est, en principe, ajustable par le choix de la valeur T de la durée de l'impulsion par rapport à celle de τ (fig. 8).

Si les impulsions sont pratiquement indépendantes (valeur de T' élevée (voir § I)), τ est le temps de transition τ_1, défini pour une impulsion intentiostatique individuelle ; son expression analytique est connue.

Si les impulsions ne sont pas indépendantes, la concentration en espèces M_1 n'a pas le temps de reprendre sa valeur initiale à la fin de chaque période, de sorte que, en régime permanent, le temps τ noté τ_p est inférieur à la valeur calculée τ_1 ; il n'existe pas d'expression analytique pur τ_p ; on peut envisager par exemple une modélisation expérimentale [15].

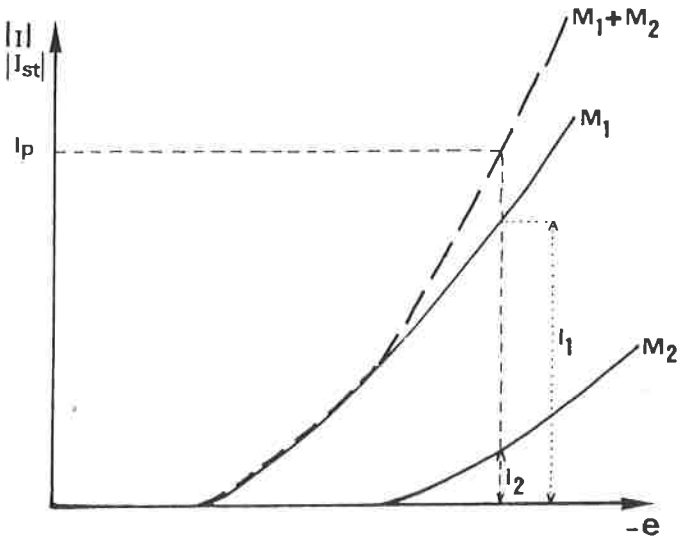


FIGURE 7. - *Prévision de la teneur d'un alliage binaire pour un contrôle cinétique par transfert de charge* (I) *ou pour un régime stationnaire interrompu* (Ist).

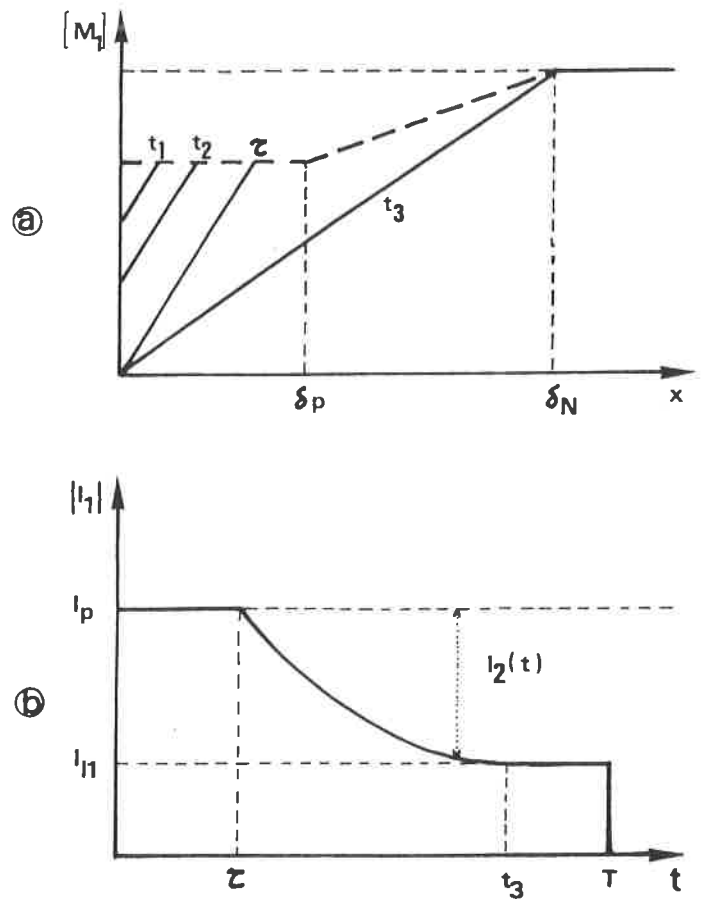


FIGURE 8. - *Prévision de la teneur d'un alliage binaire pour un contrôle diffusionnel de la décharge du métal noble* M_1 :
a - profils de concentration (M_1) (t),
b - variations du courant $I_1(t)$.

On voit que, sur un tel exemple, la prévision de la teneur de l'alliage est en principe possible à partir de la connaissance des valeurs de τ et i_1 (t).

En revanche, lorsque l'on s'écarte de ces exemples types, l'analyse de l'influence du régime pulsé doit être effectuée dans chaque cas particulier, les modèles généraux actuellement proposés étant très lourds à utiliser.

Il en est de même lorsque le dépôt de l'alliage binaire s'effectue concurremment avec un dégagement d'hydrogène puisqu'il s'agit alors de la compétition entre trois décharges.

Enfin, il faut noter que l'hypothèse initiale de décharges se déroulant de façon indépendante (additivité des courants mesurés pour les décharges individuelles) est souvent une simplification grossière qui peut invalider le résultat.

Essais industriels

Les caractérisitiques morphologiques et structurales des dépôts d'alliages bénéficient des mêmes améliorations que celle des métaux purs cités précédemment [16]. En ce qui concerne le paramètre composition de l'alliage, la littérature abonde d'exemples, à l'échelle du laboratoire ou du pilote, pour lesquels les régimes pulsés élargissent l'éventail des teneurs obtenues à partir d'un même bain [16, 17]. Cependant, en France, très peu d'essais industriels ont été signalés ; on peut citer des tests réalisés sur les alliages Sn-Pb [18].

VI - Discussion

Les régimes pulsés offrent donc de multiples possibilités d'amélioration de la qualité ou de modifications de la composition des dépôts métalliques. Il convient également de signaler qu'ils influent également sur les réactions d'oxydation anodique : polissage électrolytique avec nivellement des microrugosités [19], anodisation de l'aluminium ; dans ce dernier cas, plusieurs pilotes industriels sont en fonctionnement, notamment pour une anodisation localisée [20].

En France, le passage à l'échelle industrielle se fait de façon irrégulière, des périodes d'engouement étant suivies de périodes de rejet. Les difficultés rencontrées sont de plusieurs sortes :

- du point de vue économique, pour une installation existante, travaillant avec un fort ampérage, le générateur permettant de passer à un régime pulsé représente un investissement très important*. Il n'est donc pas étonnant que ce soient des installations nouvelles, souvent très automatisées, qui incluent ce nouveau procédé ;
- du point de vue mise au point, un certain nombre d'échecs, avec retour au régime continu, sont dus à une étude incomplète du procédé : dans le cas des dépôts métalliques par exemple, l'objectif de qualité peut être obtenu, mais avec des problèmes de fonctionnement des anodes, solubles ou insolubles. Il semble que chaque nouveau procédé doive être repensé globalement, y compris pour ce qui concerne la composition du bain ;
- enfin, dans la définition même du régime pulsé à imposer : nous avons montré (§ I) l'importance du temps t_o caractéristique de l'établissement du régime stationnaire, sur le choix des valeurs T et T' ; or, lors d'un changement d'échelle d'installation, ce temps t_o test en général modifié ; il faut donc établir les règles de transposition des caractéristiques du régime électrique, ce qui est peu étudié jusqu'à présent [21].

Il semble qu'à l'heure actuelle commence une nouvelle période d'optimisme : de nombreux industriels testent des résultats de laboratoire en vue d'une prochaine réalisation ; à ce stade, les essais restent confidentiels, ce qui peut être considéré comme une preuve de la confiance qu'ils accordent aux régimes électriques pulsés.

Remerciements : Nous tenons à remercier Messieurs Catonné et Sutter pour leur aide et leurs conseils et Messieurs Bronoel, Pagetti et Vu Quang pour la documentation qu'ils nous ont communiquée.

* *Tout au moins pour une entreprise moyenne puisque une installation conçue spécifiquement, pour une opération de nickelage pulsé, peut valoir 0,5 MF en ordre de grandeur (NDLR).*

Références

[1] P.S. Fedkiw, W.D. Scott Jr, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *131*, 1304.

[2] C.C. Wan, H.Y. Cheh, H.B. Linford, *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, *9*, 29.

[3] D. Devilliers, B. Tesseyre, M. Chemla, Journées Européennes des sels fondus, p. 103, Marseille, mai 1990.

[4] N. Ibl, *Surface Technology*, **1980**, *10*, 81.

[5] K. Viswanathan, M.A. Farrel-Epstein, H.Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125*, 1772.

[6] D.T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*, 1657.

[7] N. Ibl, J.C. Puippe, H. Angerer, *Surface Technology*, **1978,** *6*, 287.

[8] C. Janca, *L'Usine Nouvelle*, **1982,** *11*, 126.

[9] Journée « Courants Pulsés », CRITT Surface Rhône-Alpes, avril 1990.

[10] B. Sutter, *CETIM Informations*, **1986,** *97*, 35.

[11] Sorapec et Seregie, Brevet français 8805701 28/4/88.

[12] M.A. Laroche, F. Mortier, B. Sutter, G. Vasseur, *CETIM Informations*, **1984,** *86*, 38.

[13] Sociétés TSM, Gaillonnet-Seraincourt 95450, Vigny, et Traitements, Terrenoire, 42011 Saint-Etienne.

[14] D. Landolt, *Oberfläche Surface*, **1984,** *25*, 6.

[15] E. Chauveau, *Thèse*, Grenoble, **1987.**

[16] M. Cherkaoui, E. Chassaing, K. Vu Quang, *Plating and Surface Finishing*, oct. **1987,** 50 ; *Surface and Coating Technology*, *34*, **1988,** 243.

[17] A. Knodler, E. Raub, C.J. Raub, *Oberfläche-Surface*, **1984,** *25*, 46 ; *Metalloberfläche*, **1984,** *38*, 379 ; **1985,** *39*, 21.

[18] G. Messin, A. Tai, J. Pagetti, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, **1984,** *549*, 737 ; **1985,** *558*, 743.

[19] J.C. Puippe, R. Frey, N. Ibl, *Oberfläche Surface*, **1978,** *19*, 298.

[20] Procédés DALIC : Dalimat's 7 et Dalic Aero 3, 35501 Vitre.

[21] F. Lapicque, J.M. Hornut, G. Valentin, A. Storck, J. *Applied Electrochm.*, **1989,** *19*, 889.

SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 73, 1990
sFr. 515.– + postage
32.– Europe
sFr. 515.– + postage
50.– Oversea

Still available

Reprinted editions
Vols 1–27 (1918–1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions
Vols 29–72 (1946–1989)

Please request our
price list

Situation actuelle et perspectives des composés oxygénés dans les carburants

Dans une publication récente de l' **Institut Français du Pétrole** (Profils IFP, *90-1*), **Bernard Torck** *a fait le point sur les conséquences actuelles, aux Etats-Unis et en Europe, des renforcements des exigences en matières de pollution atmosphérique, en ce qui concerne la composition et les caractéristiques des carburants. On trouvera, ci-après, l'essentiel de cette analyse.*

La lutte pour la protection de l'environnement s'est concrétisée, dans un grand nombre de pays, par des programmes de diminution progressive du plomb tétraéthyle, introduit dans les essences automobiles pour en augmenter leur qualité antidétonante. En fait, cette lutte vise en premier lieu les émissions toxiques des gaz d'échappement : oxyde de carbone, oxydes d'azote et hydrocarbures imbrûlés, dont les spécifications ont évolué régulièrement en devenant de plus en plus sévères.

Ces émissions toxiques peuvent être réduites par passage des gaz d'échappement dans un pot catalytique. Toutefois, cet épurateur contient un catalyseur à base de métaux précieux qui est empoisonné très rapidement par le plomb. Ainsi, tout véhicule muni d'un pot catalytique doit impérativement utiliser une essence sans plomb.

La suppression du plomb, à partir d'un niveau de 0,4 g/l, comme c'est le cas des pays du sud de l'Europe, entraîne une chute de l'indice d'octane d'environ 6 points à partir de 97 pour le RON et de 87 pour le MON. Il faudrait donc relever les indices d'octane de la base carburant d'environ 4 points pour atteindre les spécifications de l'Eurosuper (RON = 95 et MON = 85 - $\frac{R+M}{2}$ = 90).

Les difficultés rencontrées par les raffineurs, pour adapter progressivement le pool carburant aux programmes nationaux de diminution de la teneur en plomb, sont résolues de façons très diverses selon les pays et de manière complémentaire par l'adaptation du raffinage, d'une part, et par l'introduction de composés à haut indice d'octane, tels que les composés oxygénés, d'autre part.

Bien que les situations des industries du raffinage aient été, au départ, très différentes, l'évolution de la situation aux Etats-Unis devrait permettre de mieux cerner la pénétration des composés oxygénés dans les carburants européens du futur.

Rappel de quelques définitions

Indice d'octane

RON = research octane number. Nombre d'octane «recherche», mesuré à une vitesse de rotation lente d'un moteur standard monocylindre.

MON = nombre d'octane «moteur», même mesure que le précécent, mais à vitesse plus élevée, davantage représentatif du comportement sur route.

Mélange clair : mélange d'hydrocarbures et, éventuellement, de composés oxygénes, avant toute addition de dérivés du plomb.

Pool carburants : ensemble des coupes de distillation, de reformage, de cracking, etc. qui servent à composer les carburants destinés aux moteurs à allumage commandé, donc hors diesel.

LPG : gaz de pétrole liquéfiés (propane-butanes).

CNG : méthane sous pression.

MTBU : 10^6 British Thermal Unit.

M pour mega est correct dans le texte mais, attention, aux USA on écrit :

MMBTU pour 10^6 BTU et MBTU pour 10^3 BTU (nous écririons en France kBTU).

1 MMBTU : 252 thermies : 1,05 GJ.

La seule unité légale internationalement est le joule (J). Le kWh est une unité folklorique française, imposée par EdF-GdF pour unifier leur facturation !

1 kWh = 3,6 MJ.

Les Anglais ont aussi leur folklore : ils utilisent la Therm (qui vaut 10^5 BTU, cad. 0,166 kWh ou 10^5 MJ - à ne pas retenir. Le plus important est peut-être de se souvenir que, à 5 % près, IMMBTU = 1 GJ.

États-Unis

La suppression du plomb et la course à l'octane

Les États-Unis ont connu au cours de la dernière décennie un bouleversement dans le domaine des carburants automobiles, puisque la production des essences sans plomb, inexistante en 1976, est passée à 270 millions de tonnes en 1988, atteignant ainsi 85 % du pool* carburant. Cet effort a constitué la première grande étape de l'assainissement de l'atmosphère de grandes villes américaines telles que Los Angeles.

Ce changement a pu être réalisé par les raffineurs, tout d'abord en mettant sur le marché diverses qualités d'essences, de manière à ce que l'octane moyen du pool carburant ne soit pas trop élevé *(tableau I)*. Avec un $\frac{R+M}{2}$ de 88,6, il se trouve ainsi inférieur à celui correspondant à l'Eurosuper, $\frac{R+M}{2}$ = 90.

* *Pool carburant : ensemble de tous les carburants de différentes qualités vendus dans un pays.*

TABLEAU I. - *Répartition des qualités des essences américaines. 1988 (327·10⁶ tonnes).*

Qualité	% p	$\frac{R+M}{2}$
Ordinaire plombée	17	89
Ordinaire sans plomb Intermédiaire Super	59 4 20	87 89 92
Total	100	
Octane moyen (clair)*		88,6

* *Valeur de l'octane de la base avant introduction du plomb.*

Par ailleurs, les points d'octane, nécessaires pour compenser la chute due à la suppression progressive du plomb, ont été obtenus en partie par l'adaptation du raffinage à la production de coupes à hauts indices d'octane : alkylats, isomérisats, dimates, etc., et également par l'emploi de composés oxygénés : alcools et éthers qui ont des indices d'octane particulièrement élevés *(tableau II)*.

Ce sont essentiellement les produits suivants : méthanol, éthanol, alcool t-butylique (TBA), méthyl-butyl éther (MTBE), t-amyl méthyl éther (TAME), éthyl t-butyl éther (ETBE).

A la fin des années 1970, les alcools et les éthers étaient à égalité dans la course à l'octane. Néanmoins, le composé le plus apprécié des raffineurs a été, dès le début, le MTBE.

Les alcools

Le prix du méthanol favorisait à cette époque son incorporation dans les essences mais, pour éviter les problèmes de démixtion à l'eau, un cosolvant devrait être utilisé. Arco produisant l'alcool t-butylique (TBA) en grande quantité, comme coproduit de l'oxyde de propylène, a réussi à imposer et à commercialiser le mélange méthanol/TBA appelé Oxinol. Toutefois, par suite de différentes difficultés techniques d'utilisation dues aux problèmes de tolérance à l'eau et de l'augmentation de tension de vapeur et surtout après l'envolée du prix du méthanol à la fin 1987, Arco a décidé de transformer le TBA en MTBE mettant ainsi fin à l'introduction directe du méthanol dans les carburants.

L'éthanol peut être employé dans l'essence sans cosolvant. Comme il était fortement subventionné au niveau fédéral et par les différents États, l'éthanol, produit à partir de maïs et introduit à raison de 10 % dans l'essence (Gasolhol), a connu un grand essor entre 1980 et 1985, puisque la production pour carburant a atteint 2,3 millions de tonnes. Toutefois, elle est restée par la suite stationnaire à ce niveau ; l'avenir de l'éthanol dépendra des réglementations sur la tension de vapeur et de la continuation de l'octroi de subsides, dont il est prévu actuellement qu'au plan fédéral ils soient supprimés en 1993.

Les éthers

La transformation de l'éthanol en ETBE pourrait régler une partie des problèmes dus aux alcools. Ce débouché potentiel, susceptible d'être important, est toutefois fortement dépendant de l'octroi des subsides à l'éthanol introduit dans le carburant sous forme d'ETBE, subsides qui sont remis en cause sous la pression du lobby «méthanol».

Les éthers ont un certain nombre d'avantages par rapport aux alcools. La formation d'azéotropes, entre le méthanol ou l'éthanol et les constituants légers des carburants, entraîne une élévation de la tension de vapeur, contraignant le raffineur à incorporer moins de butanes pour respecter les spécifications de volatilité. Les éthers n'offrent aucune difficulté de ce type puisque leurs tensions de vapeur de mélange, 0,55 bar pour le MTBE et 0,1 bar pour le TAME, sont inférieures à celle de l'essence. Les éthers ne présentent par ailleurs aucun risque de démixtion en présence d'eau à basse température.

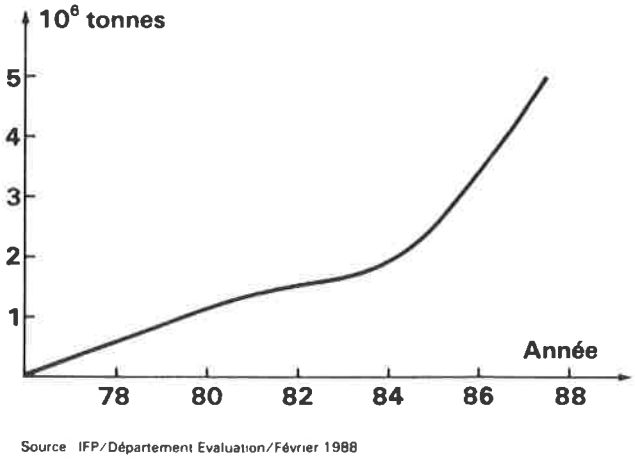


FIGURE 1. - *MTBE (évolution des capacités mondiales).*

TABLEAU II. - *Propriétés des composés oxygénés par rapport au supercarburant.*

Caractéristiques	Super	MTBE	ETBE	TAME	Méthanol	Ethanol	TBA
Masse volumétrique (kg/m³)	735-760	746	750	750	796	794	792
Température ébullition (°C)	30-190	55,3	72,8	86,3	64,7	78,3	82,8
Tension vapeur mélange (bar)	0,7-0,8	0,55	0,4	0,1	5,24	1,54	1,03
Pouvoir calorifique (PCI) (kJ/l)	32 020	26 260	26 910	27 375	15 870	21 285	25 790
Chaleur vaporisation (kJ/kg)	289	337	321	310	1 100	854	510
NOR mélange clair	95	118	118	115	123-130	120	105
NOM mélange clair	85	101	101	100	95	99	95
Sensibilité (NOR-NOM)	10	17	17	15	31	21	10

Le MTBE, obtenu par réaction du méthanol sur l'isobutène, a été introduit dans les essences américaines dès la fin des années 1970 et sa production a connu un développement important, puisqu'en 1989 les capacités mondiales de production se sont élevées à 7 millions de tonnes par an *(fig. 1)*.

Le « Clean Air Act »

Le président des Etats-Unis a lancé, en juin 1989, un nouveau plan de lutte contre la pollution de l'air, le « Clean Air Act » qui pourrait être appelé le « Clean Air Act 2 » puisqu'il vient relancer le «Clean Air Act» de 1977 du président Reagan.

Le « Clean Air Act » est en fait la résultante d'un grand nombre d'actions initiées depuis plus de 10 ans, par exemple par la Commission Energie de la Californie qui cherche à promouvoir des carburants propres de manière à réduire encore la pollution des grandes villes. En effet, par suite de l'augmentation du nombre de véhicules*, et par conséquent de la consommation de carburant, la pollution est réapparue dans les grandes agglomérations de la côte ouest et se caractérise par la formation de «smog», brouillard qui peut s'étendre à toute la région. Ce brouillard résulte de l'agglomération des fumées et des particules en suspension sous l'action de l'ozone ou de nitrate de peroxyacétyle qui se produirait par action photochimique de l'air sur les hydrocarbures imbrûlés.

Déjà dans certaines zones géographiques, l'introduction dans les essences de composés oxygénés a été rendue obligatoire de manière à respecter les standards de la qualité de l'air.

La présence d'oxygène permet, en effet, de réduire les émissions de CO. Un minimum de 2 à 2,5 % d'oxygène est requis entre novembre et février dans certaines grandes agglomérations comme Denver, Phoenix, Tucson, Las Vegas, Reno, Albuquerque. Le MTBE et l'éthanol sont les composés utilisés pour répondre à ces nouvelles normes.

Le « Clean Air Act », rompant avec la « dérégulation » des dix dernières années, entend s'attaquer en fait à toutes les formes de pollution de l'air : centrales thermiques, usines, automobiles. D'ici à l'an 2000, les centrales au charbon devront réduire leurs émissions de SO_2 et de NO_x de 10 à 2 millions de tonnes de manière à diminuer les pluies acides. Cette contrainte devrait coûter aux fabricants d'électricité 7,3 milliards de dollars et entraîner une augmentation d'environ 2 % de la facture d'électricité.

S'agissant de la pollution urbaine, les usines, qui rejettent actuellement 1,5 million de tonnes/an de produits toxiques, devront réduire ces émissions de 75 % en dix ans. Les vingt villes américaines qui souffrent du smog devront s'arranger pour réduire cette pollution de 3 %/an.

Les constructeurs automobiles de leur côté seront appelés à une conversion sans précédent. En effet, sans préjuger de ce que contiendra en définitive le «Clean Air Act», certaines propositions qui sont faites permettent de prendre conscience de l'importance du problème :

- Tous les nouveaux autobus urbains mis en service, à partir de 1991, dans des villes de plus de 250 000 habitants devront pouvoir fonctionner avec les « nouveaux carburants propres ».
- Les émissions de particules pour les bus Diesel ne devront pas être supérieures à «0,25 g per brake horse power-hour».
- Des voitures pouvant fonctionner avec les «carburants propres» (méthanol, éthanol, gaz naturel, etc.), devront être fabriquées à partir de 1995 pour être vendues dans les neuf grandes villes les plus polluées (Los Angeles, Houston, New York, Milwaukee, Baltimore, Philadelphie, San Diego, Chicago et le Connecticut) : 500 000 en 95, 750 000 en 96 et 1 million par an entre 1997 et 2004.
- Les nouveaux carburants devront être disponibles dans les stations vendant plus de 200 m^3 de carburant par mois.
- A partir de 1992, la tension de vapeur de l'essence ne devra pas excéder 0,63 bar durant la saison de l'ozone*. Toutefois les carburants contenant entre 9 et 10 % d'éthanol pourraient avoir une tension de vapeur égale à 0,7 bar durant cette période.

Engagement de la Californie

L'effervescence dans le domaine des nouveaux carburants est le plus intense en Californie, bien que d'autres grandes villes telles que New York ou Chicago soient fortement concernées par l'accroissement de la pollution. La Californie est en effet le troisième consommateur de carburant au monde. Comme elle reste relativement vulnérable pour les approvisionnements en pétrole et du fait que les principales concentrations urbaines ne respectent plus les spécifications fédérales sur la qualité de l'air, la Commission de l'Energie se devait d'engager des études sur les nouveaux carburants et plus particulièrement sur ceux qui conduisent à une diminution des produits toxiques ou provoquant la formation du « smog ».

Les programmes initiés dès 1978 envisagent la substitution d'une partie de l'essence par les alcools. Comme le prix de l'éthanol constitue un obstacle à un développement important, la Commission a focalisé ses efforts sur le méthanol. Dès 1983, une flotte de 500 Ford Escort, spécialement conçue pour fonctionner au méthanol (M85), est lancée en Californie en même temps que des bus à San Francisco. Les résultats montrent que les émissions des bus fonctionnant au méthanol sont plus faibles que celles des bus fonctionnant au carburant Diesel. Au cours des deux dernières années, la Commission a également fait initier la production de voitures dites Fuel Flexible Vehicules (FFV) (Ford et General Motors), pouvant opérer avec plusieurs carburants, alcools, essence ou des mélanges des deux. Le résultat est satisfaisant au point de conduire à la décision de produire 5 000 voitures de ce type pour la Californie d'ici à 1992. De même, un programme lancé par la Commission et par les constructeurs (Cummins, Navistar, Detroit Diesel, Ford et Caterpillar) prévoit le fonctionnement de camions poids lours au méthanol 100 % avec un additif, l'Avocet, fabriqué par ICI. Un budget de 100 millions de dollars a également été voté pour la mise en circulation dès 1990 de 1 000 bus scolaires au méthanol. Arco et Chevron se sont par ailleurs mis d'accord avec la commission de l'Energie pour l'installation d'un réseau de distribution. Il devrait y avoir 50 points de vente d'ici à la fin de 1991. Enfin, différentes instances se sont entendues pour l'installation d'un banc de test d'émissions à Los Angeles.

On peut signaler que Porsche et Volkswagen ont présenté, au congrès de l'EFOA, les résultats obtenus avec un nouveau moteur pouvant fonctionner alternativement au méthanol, à l'essence ou avec des mélanges. Ce nouveau type de véhicule (FFV) est déjà disponible sur le marché, mais est surtout destiné à celui de la Californie.

La position du Department of Energy (DOE)

Le département de l'Energie a décidé de faire établir des programmes destinés à limiter la trop grande dépendance des Etats-Unis vis-à-vis du pétrole et à promouvoir des recherches sur les nouveaux carburants non polluants. Les recommandations du « 1988 Alternative Motor Fuels Act» focalisent les priorités des travaux de R et D sur la mise au point de voitures « FFV » et sur le développement de moteurs fonctionnant au méthanol ou au gaz naturel comprimé (CNG). Cette décision a fait essaimer des programmes, comme par exemple le « Clean Fuel Program » ($ 30,4 millions) du bassin de la côté du Sud où il y a 8 millions de voitures ; il est destiné à améliorer la qualité de l'air par le

** Entre 1975 et 1987, le nombre de véhicules à moteur en service aux Etats-Unis est passé de 133 à 180 millions.*

** Période estivale, notamment.*

lancement de véhicules électriques ou fonctionnant au méthanol, au LPG ou au CNG.

Les réactions des raffineurs

Les principaux raffineurs américains se sont récemment entendus avec les trois plus gros constructeurs d'automobiles, General Motors, Ford et Chrysler, pour lancer une campagne montrant que des essences « reformulées » (hydrocarbures-composés oxygénés) peuvent permettre de répondre aux objectifs du « Clean Air Act ».

Dans ce contexte, on connaît la campagne engagée par Arco pour le lancement en Californie du Sud de son nouveau carburant EC1 (Emission Control) destiné à remplacer l'essence ordinaire plombée. La teneur en benzène est divisée par 2 pour atteindre 1 % en volume. La quantité d'aromatiques passe de 32 à 20 % en volume ; le nombre de brome, mesurant la quantité d'oléfines, de 30 à 20. La teneur en soufre est réduite de 80 % pour atteindre 300 ppm. Du MTBE est introduit, à raison de 5,5 % pour obtenir un $\frac{R+M}{2} = 88$ Arco estime que cette essence reformulée reviendra à 2 c/Gal en plus.

Le méthanol : carburant ou produit chimique

Les « bienfaits » du méthanol en tant que carburant

Si le méthanol a ainsi été choisi comme nouveau carburant propre, c'est qu'il est de plus en plus perçu aux Etats-Unis comme permettant de diminuer le niveau d'émissions toxiques.

Bien qu'il soit difficile de faire la part du politique, animé par le lobby méthanol qui a constaté ces dernières années la diminution des ventes d'Oxinol, il faut néanmoins considérer que les composés oxygénés ont un effet bénéfique sur l'émission des produits néfastes à l'environnement.

Ces résultats, ainsi que d'autres études effectuées à l'université Carnegie Mellon, montrent en effet que les composés oxygénés, d'une manière générale et plus particulièrement le méthanol, ont un effet bénéfique en diminuant la production d'oxyde de carbone, l'émission de particules et d'hydrocarbures imbrûlés, en particulier de benzène. La présence d'alcools a en revanche pour effet de favoriser la production d'oxydes d'azote et, dans le cas du méthanol, de formaldéhyde. Certains Américains se demandent donc s'ils ne sont pas en train de déplacer un problème pour en faire apparaître un autre. C'est ainsi qu'un grand nombre d'études sont engagées sur la toxicité du formaldéhyde.

Le danger du méthanol, en tant que tel, est également étudié par plusieurs compagnies de transport et par des universités, Carnegie Mellon ou Argonne.

Production du méthanol et fluctuations des prix

Le méthanol est un produit dont le marché est devenu mondial, depuis le début des années 1980. En effet, les unités sont de moins en moins installées pour des utilisations captives, mais de plus en plus sur des sites de production de gaz pour alimenter les marchés à l'exportation. Ces unités avaient été décidées en 1980-1982 lorsque le prix du pétrole avait atteint 30-35 $/baril et que l'on s'attendait encore à des augmentations telles que le prix du méthanol se serait situé à un niveau inférieur à celui du carburant issu du pétrole. En 1986, le prix du pétrole a chuté, le développement du méthanol carburant n'a pas eu lieu, tandis que les unités anciennes et plus petites, qui se trouvaient être moins rentables, devaient être fermées suite à une situation de surcapacité avec un prix du méthanol qui était descendu jusqu'à 60 $/t.

L'année 1987 a vue une remontée spectaculaire des cours, surtout au dernier trimestre tant en Europe de l'Ouest qu'aux Etats-Unis, où elle a cependant été plus progressive. Les tensions sur les disponibilités en méthanol induites par cette évolution assez brutale ont résulté de la conjonction de divers événements, dont les principaux ont été :

- aux Etats-Unis, l'arrêt de l'unité de production d'acide acétique ex butane de la Celanese à Pampa (Texas), entraînant le report des demandes sur les installations obtenant cet acide par synthèse à partir du méthanol,
- en Europe de l'Ouest, les incidents survenus sur l'unité de fabrication de méthanol de Leuna Werke, en raison des rigueurs de l'hiver 1987, qui ont entraîné sa fermeture durant 10 mois,
- d'une manière générale :

- la reprise de l'activité dans le bâtiment avec pour conséquence des besoins supplémentaires en panneaux de particules, résines, etc., c'est-à-dire en formol et méthanol qui en sont les matières premières,
- l'incompatibilité du méthanol d'importation transporté par mer avec les spécifications requises (teneur en chlorure de sodium) pour le transformer en formol,
- l'accroissement sensible de débouché représenté par les besoins en octane des carburants, plus particulièrement en MTBE.

L'arrêt, pour plus d'un an par suite d'incidents techniques de l'unité Du Pont au Texas, achèvera de faire monter très rapidement les prix en 1988 vers des sommets jamais atteints, 250 $/t, prix légèrement supérieur à celui du supercarburant en Europe.

Le redémarrage et l'extension de certaines unités ($1{,}7 \cdot 10^6$ t/an), ainsi que le démarrage d'une nouvelle installation de 750 000 t/an au Chili ont entraîné à nouveau une déstabilisation du marché conduisant à la mi-89 à une rechute de la cotation aux environs de 70 $/t, tandis que les prix remontaient début 1990 par suite des arrêts d'unité en Libye et au Canada.

Pour un produit qui reste essentiellement chimique, à l'exception des 12 % introduits dans le MTBE, dont les prix sont en permanence soumis aux aléas de l'offre et de la demande, on imagine les perturbations qu'il pourrait connaître si un débouché carburant voyait le jour dans un contexte plutôt politique qu'économique. En effet, si le plan Bush était appliqué, tel qu'il est présenté actuellement, les 5 millions de voitures qui devraient utiliser les nouveaux carburants consommeraient en l'an 2000, en supposant qu'elles ne roulent qu'au méthanol, 1,5 fois plus que ce qui est actuellement produit en Amérique du Nord soit 6 millions de tonnes/an. C'est dire l'importance du « Clean Air Act » pour l'industrie du méthanol.

Il y a toutefois lieu de relativiser les choses. En effet, même si la quantité de méthanol consommée en Californie et dans d'autres grandes villes des Etats-Unis représentait environ 30 à 40 % de celle produite dans le monde, les 5 millions de voitures utilisatrices resteraient néanmoins négligeables devant le parc automobile américain, qui pourrait alors être voisin de 200 millions de véhicules. L'impact du développement du méthanol prévu dans le « Clean Air Act » devrait donc être négligeable sur l'industrie des carburants ex-pétrole durant la prochaine décennie. La production d'essences pour moteur à allumage commandé était en effet de 320 millions de tonnes aux Etats-Unis en 1988.

Il faut ajouter que le coût de production du méthanol, obtenu dans des unités modernes de 2 000 t/jour, reste prohibitif pour une utilisation carburant étant donné le prix actuel du brut. Avec un gaz naturel à 1,7 $/MBTU*, il se situe aux environs de 0,9 F/L. Compte tenu du pouvoir calorifique et du rendement, cela coûte donc environ 2 fois plus cher de rouler au méthanol (M85) dans une voiture à moteur à allumage commandé et encore un peu plus

** 3,5 cent/kWh = prix plancher ; actuellement, en moyenne, 2 fois plus cher.*

cher avec une voiture Diesel roulant avec du méthanol 100 et de l'Avocet.

D'après l'avis de spécialistes, le prix du pétrole devrait se trouver au niveau 50 $/baril pour que le méthanol produit sur champ de gaz soit susceptible d'être utilisé comme carburant et de remplacer les hydrocarbures.

Toutefois, si le méthanol s'avère être réellement efficace pour la réduction de la pollution dans les grandes villes, il risque de prendre la part de marché correspondant au carburant consommé dans les 20 plus grandes agglomérations américaines.

Situation en Europe

Le passé

L'introduction de méthanol dans les carburants européens a commencé un peu avant le début des années 1980, puisque l'Oxinol a été mélangé aux essences allemandes dès 1979, immédiatement après l'ouverture à Rotterdam de l'usine Arco d'oxyde de propylène produisant du TBA. L'Allemagne, se sentant particulièrement vulnérable vis-à-vis des importations pétrolières, a recherché dès cette époque des substituts au pétrole (programme M15-M100). On est passé progressivement du mélange M2B2 (méthanol 2 %, TBA 2 %, dans essence) au M3B3 en 1984 puis au M3B2. L'utilisation s'est développée en Allemagne, en Autriche et dans le Benelux, essentiellement à cause des prix du méthanol et de l'Oxinol qui se situaient respectivement à 50-60 et 80-85 % de celui de l'essence.

Parallèlement, l'Europe s'est mise à produire, depuis la fin des années 1970, du MTBE soit pour l'exportation vers les Etats-Unis, soit pour l'introduction dans des essences comme en Allemagne où la teneur en Pb a été réduite à 0,15 g/l.

En 1985, les deux décisions prises par la CEE concernant le programme de diminution du plomb et l'autorisation d'introduire des composés oxygénés (alcools, éthers) à l'intérieur de certaines limites ont contribué et contribueront encore à l'avenir au développement de l'utilisation de ces produits dans les essences. En 1995, les essences sans plomb doivent représenter 40 % du pool européen et devraient atteindre 90 % en l'an 2000 *(fig. 2)*.

En 1986-1987, la chute du prix du pétrole, d'une part, et la tension sur le marché du méthanol avec la montée de ses cours, d'autre part, ont fait que l'Oxinol est devenu trop cher pour pouvoir continuer à être introduit dans les carburants. Très rapidement, Arco a pris la décision de transformer le TBA en MTBE aux Etats-Unis et aux Pays-Bas. La construction de l'unité d'oxyde de propylène de Fos n'était pas encore achevée que celle de l'unité TBA/MTBE était décidée. L'emploi du méthanol a alors été rejeté et la quantité introduite dans les essences européennes est passée de 750 000 t en 1987 à 200 000 t en 1988.

Développement futurs

Dès à présent, on constate que la constitution des carburants diffère d'un pays à l'autre sur l'ensemble de l'Europe de l'Ouest parce que, en plus des décisions communautaires, certains pays, sous la pression de divers groupes d'influence, adoptent des politiques d'incitation plus rapide à l'introduction d'essences sans plomb.

Une différenciation très nette s'établit entre les pays du nord de l'Europe et ceux du sud. Début 1988, la teneur en plomb était encore de 0,4 g/L dans 5 d'entre eux : France, Grèce, Italie, Espagne et Portugal, alors que, dans tous les autres, la teneur avait été abaissée à 0,15 g/L et que déjà un grand nombre de ces pays vendaient de l'essence sans plomb. L'Allemagne, sous la pression des écologistes, a toujours été leader en Europe de la vente de carburants sans plomb. En 1988, les essences sans plomb vendues dans ce pays représentaient 42 % du pool national *(tableau III)*. Cette pénétration a été en partie facilitée par la commercialisation de l'ordinaire sans plomb (27 %). Début 1989, les raffineurs allemands ont produit du super sans plomb (98-88) afin de satisfaire les utilisateurs de véhicules anciens. La demande a été relativement forte pour atteindre rapidement 8 % du pool carburant.

TABLEAU III. - *Répartitions des qualités des essences allemandes. 1988 (24,9·10⁶ tonnes).*

	% p	RON	MON
Super plombé (0,15 g/l)	58	99	89
Eurosuper sans plomb Ordinaire sans plomb	15 27	95 91	85 82,5
Total	100		
Octane moyen (clair)		96	85,5

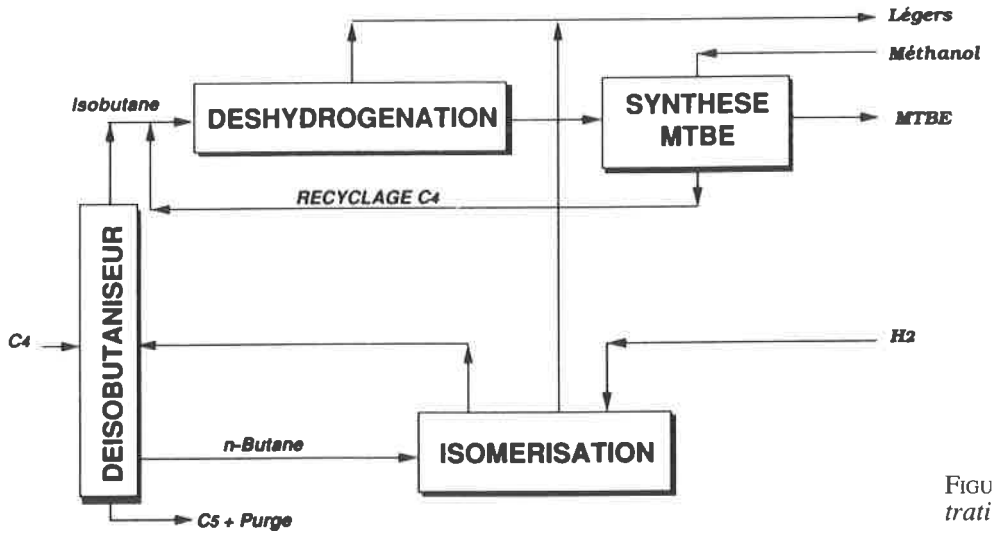


FIGURE 2. - *Carburants sans plomb. Pénétration en Europe OCDE.*

Les pays du sud s'y mettent également, puisque les autorités nationales en France, Italie et Espagne ont déjà adopté des réglementations prévoyant, entre 1989 et le 1er juin 1991, d'abaisser la teneur en plomb à 0,15 g/L. Par ailleurs, en Grande-Bretagne et en France, la vente de super sans plomb (98/88) a également été lancée par les raffineurs cette année pour essayer, entre autres, de récupérer des parts de marché avec des carburants non banalisés. Le développement des essences sans plomb en France a connu grâce à l'incitation fiscale un certain succès, puisque la pénétration est d'environ 6 % des ventes totales de super.

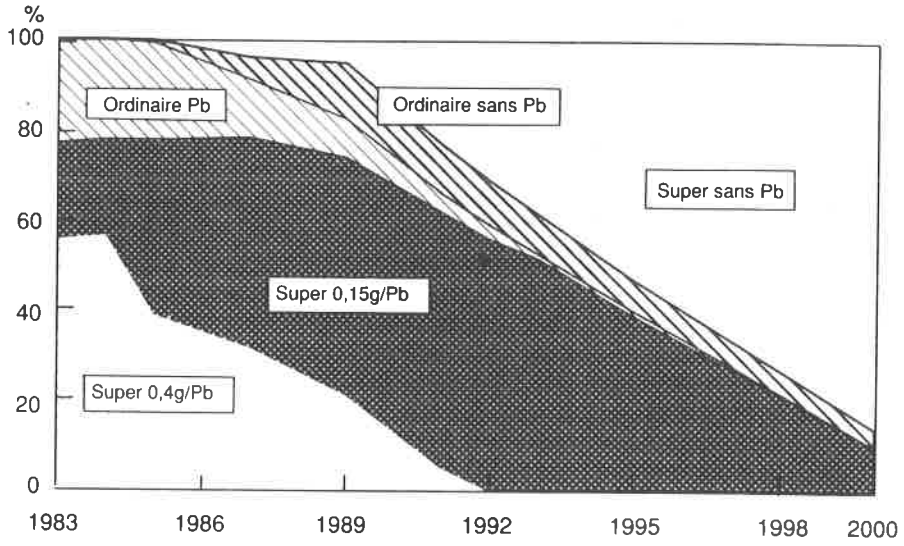
D'une manière générale, on peut dire que le problème n°1 pour l'Europe correspond à la première étape qu'ont connue les Etats-Unis, à savoir la diminution du plomb et que l'utilisation des alcools méthanol 85 ou 100 % ne constituera pas une préoccupation majeure des pays européens d'ici à 1995.

La diminution du plomb, sous l'impulsion de la CEE et, par suite des incitations fiscales des pays, nécessitera déjà des changements dans la production et la constitution des essences européennes, d'une part au niveau du raffinage par l'installation d'unités d'alkylation et d'isomérisation et, d'autre part, en pratiquant une introduction accrue de composés oxygénés.

Le MTBE devra mobiliser directement des butanes

Comme les alcools sont à l'heure actuelle plutôt rejetés, le développement se fera vers les éthers en particulier le MTBE. D'ici à 1995, l'Europe a besoin de 2 à 4 millions de tonnes de MTBE en plus *(tableau IV)*. Il est d'ores et déjà prévu que les capacités mondiales de production passeront de 7 à 13 millions de tonnes et qu'elles pourraient atteindre 22 à 25 millions de tonnes en l'an 2000. Ces quantités ne représenteraient alors qu'environ 5 % de l'ensemble des essences sans plomb.

Pour produire de telles quantités, l'isobutène, sous-produit du craquage, ne pourra pas suffire et il faudra recourir de plus en plus à l'isobutane. Jusqu'alors, la plupart des projets MTBE ex-butanes se trouvaient localisés sur les champs de production de gaz naturel *(tableau V)*. Les raffineurs américains, pour leur part, ont décidé de lancer un vaste programme de production de MTBE à partir de butanes aux Etats-Unis *(fig. 3)*. Deux unités de 8 000 b/j de MTBE ex-isobutane sont déjà programmées ; une plus importante de 12 000 b/j est également envisagée sur isobutane. Une quatrième de même capacité comporterait en plus l'isomérisation du n-butane. La demande en MTBE est tellement forte (et le prix des butanes plutôt en baisse) qu'une rentabilité de 20 % peut être assurée si le rapport des prix MTBE/essence reste supérieure à 1,4.



Source IFP/Département Evaluation - 1990

FIGURE 3. - *Production de MTBE à partir de butanes.*

TABLEAU IV. - *Pénétration des composés oxygénés dans les carburants européens (Europe OCDE) (10^3 t/an).*

	1985	1986	1987	1988	1995		2000	
					(a)	(b)	(c)	(d)
MTBE	650	750	1 000	1 500	3 300	5 500	4 500	6 000(e)
dont importations	50	100	270	250	700	2 800	1 100	1 500
Méthanol (dans MTBE)	236	273	364	545	1 200	2 000	1 636	2 182
Méthanol (avec cosolvant)	500	460	750	220	50	120	50	100
TBA	420	420	420	70	0	0	0	0
Total méthanol	736	733	1 114	765	1 250	2 120	1 686	2 282

Scénarios de pénétration des carburants sans plomb :
(a) modéré 60 %. (b) accéléré 85 %. (c) modéré 90 %. (d) accéléré 100 %. (e) en supposant l'installation d'unités MTBE ex isobutane.

TABLEAU V. - *MTBE ex-butanes.*

Pays	Site	Compagnie	Capacité (10^3 t/an)			Année de démarrage
			Réalisé	Constr.	Projet	
Amérique du Nord						
USA	Houston	Texas Petrochemical	300			1986
	Houston	Texas Petrochemical			400	?
Canada						
Alberta	Edmonton	Celanese		500		1992
Québec					500	?
Amérique du Sud						
Venezuela	Anzotoegi	Pequiven/ENI		500		1990
Venezuela		Pequiven/ENI			500	1993
Argentine	Lona de la Lata			200		1991
Asie/Moyen-Orient						
Arabie Séoudite	Al Jubail	Sabic	500			1988
Malaisie	Kuantan	Petronas		300		1991
Europe de l'Est						
Lithuanie	Mazheikiai	ENI/Ecofuel			350	1992
URSS		Etat			300	1992
URSS		Etat			1 500	> 1994
Europe de l'Ouest		Highand Hydrocarbon			500	?
Total			800	1 500	4 050	
Total			6 350			

Les Européens envisagent de rassembler les coupes C_4 de craquage catalytique pour utiliser aux maximum l'isobutène disponible. S'ils ne prévoient pas de construire d'autres unités à partir d'isobutane, ils seront contraints d'importer du MTBE depuis le Moyen-Orient, l'Asie ou le Canada.

L'ETBE

Si l'éthanol n'est pas utilisé de manière significative à cause de son coût excessif, les années qui viennent pourraient voir la mise sur le marché de l'ETBE. En effet, la Commission des Communautés Européennes doit écouler des stocks très importants d'alcool de vin. Actuellement de l'ordre de 900 000 tonnes, ces stocks doivent augmenter de 200 000 t/an. Cet éthanol sera offert très prochainement, par voie d'adjudications, à des prix qui devraient rendre l'ETBE compétitif.

Le TAME

Comme aux Etats-Unis, le TAME devrait connaître un développement important dans les raffineries, de manière à réduire les teneurs en oléfines volatiles et à cause du volume octane supplémentaire, qui peut être obtenu à faible coût lorsque le prix du méthanol est bas.

Maurice Chastrette

La problématique de l'évaluation*

La notion et les pratiques d'évaluation se sont enrichies ces dernières années de tous côtés, de sorte qu'il devient difficile de se retrouver dans la multiplicité des définitions, des courants, des pratiques. Nous commencerons donc par présenter, non pas une classification, mais une brève revue des différents types d'évaluation. La notion d'évaluation sera confrontée successivement à plusieurs notions avec lesquelles ses rapports sont parfois plus ambigus qu'il n'y paraît.

I. La part de l'implicite dans l'évaluation

L'évaluation est un besoin vital de l'individu, car elle lui sert à décider de ses actions. Elle est tellement fréquente qu'elle est devenue, dans de nombreux cas, une seconde nature et qu'on évalue sans même penser à expliciter la démarche suivie. L'institutionnalisation de l'évaluation s'accompagne d'une explicitation de plus en plus marquée, du moins en principe, des processus d'évaluation. Nous reprendrons la distinction entre les différents modes d'évaluation proposée par J.-M. Barbier (1985) auquel nous renvoyons pour plus de détails.

I.1. *Evaluation implicite*

Dans ce cas, «le jugement de valeur qui caractérise l'évaluation ne s'explicite qu'à travers ses effets». Ainsi, dans les situations où une décision doit être prise rapidement, l'évaluation qui a nécessairement lieu n'est pas formulée. Citons comme exemples de telles décisions : « Je double » ou encore « Je traverse en dehors des clous ».

Dans les processus de formation, l'autoélimination des élèves sans présentation à l'examen ou au concours, qui joue un rôle important, relève en grande partie d'une évaluation implicite.

I.2. *Evaluation spontanée*

Dans ce cas, « le jugement de valeur ne s'explicite qu'à travers son énoncé, sa formulation ».

Dans de nombreuses situations, on donne spontanément son avis sur une personne ou une situation sans que les critères qui conduisent à cet avis soient explicités.

Citons comme exemples d'avis non explicités : « Il a une sale tête » ou « tu devrais le laisser encore un peu au four » ou encore « cette petite robe te va bien ».

Dans le cas d'une action de formation, l'évaluation spontanée du cours et du professeur va son train pendant les pauses (parfois entre les pauses) où s'échangent des commentaires d'apparence sauvage qui constitueraient pour l'enseignant, s'il était là pour les entendre, une source d'informations très précieuse. Cette évaluation souvent partielle (voire partiale) et encore plus souvent contradictoire est ressentie comme un besoin indiscutable.

I.3. *Evaluation instituée*

Dans ce cas, « le jugement de valeur s'explicite entièrement dans sa production comme résultat d'un processus social spécifique dont les principales étapes sont susceptibles d'observation ». L'évaluation peut alors être définie comme : « un acte délibéré et socialement organisé aboutissant à la production de jugement de valeur ».

C'est ce dernier type d'évaluation que nous examinerons plus précisément dans ce qui va suivre.

II. La vraie nature de l'évaluation

Il est important de constater qu'il n'existe pas de consensus dans la littérature sur la définition même de l'évaluation. Nous montrerons que le concept d'évaluation est rapproché, selon les auteurs, des notions de jugement de valeur, de mesure ou de décision (liste non limitative).

II.1. *Evaluation et jugement de valeur*

D'après la définition du dictionnaire Robert, évaluer, c'est :

a) porter un jugement sur la valeur, le prix de...

b) par extension, fixer approximativement.

L'association entre l'évaluation et le jugement de valeur est très courante, sans doute par suite de l'importance de l'évaluation spontanée. Dans une situation d'enseignement, on dira ainsi que l'élève a commis une faute pour indiquer qu'il s'est trompé. L'association avec la mesure est par contre très lâche dans cette définition.

II.2. *Evaluation et mesure*

Une école québécoise donne une définition plus riche et plus adaptée à l'éducation en introduisant les notions de mesure, de

Université Claude Bernard - Lyon I, 43, bd du 11-Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

* *Conférence présentée aux 6e JIREC (Journées de l'innovation et de la recherche, dans l'éducation en chimie), 12-14 juin 1989 à Montpellier. Elle fait partie d'un cours sur l'évaluation - DEA didactique des sciences, universités de Grenoble I et Lyon I - publié par l'IREM et l'IRDIS, université Lyon I.*

cadre de référence et de décision à prendre. Evaluer, c'est :

- porter un jugement de valeur sur le résultat d'une mesure,
- donner une signification à un résultat par rapport à un cadre de référence, un critère, une échelle de valeurs.

De plus, l'évaluation implique une décision.

Il y a dans le langage courant un peu de confusion sur le sens du terme « mesure ». Mesurer c'est, d'après Guilford, « assigner un nombre à un objet ou à un événement selon une règle logiquement acceptable ».

En fait, ce qu'on appelle mesure dans l'évaluation ne se traduit pas toujours par un chiffre. Taba (1962) tire les conclusions de cette remarque en opposant mesure et évaluation :

« La mesure en éducation est généralement concentrée sur des caractéristiques spécifiques, étroites et bien définies. L'évaluation dépend de la mesure, mais elle porte sur un profil plus large de caractéristiques et de performances ».

D'après Morissette (1974), la mesure ne s'applique qu'aux variables continues. C'est « le processus systématique de quantification d'une variable continue ». Cette définition n'est opérationnelle que si l'on définit de plus les différentes échelles de mesures qui permettent de distinguer les différentes espèces de mesure.

Bloom et coll. (1982) prennent une position très large englobant l'évaluation d'objets moins attendus et écrivent que l'évaluation est :

« La formation dans un but déterminé de jugements sur la valeur de certaines idées, travaux, situations, méthodes, matériels, etc. Elle implique l'utilisation de critères aussi bien que de standards pour évaluer dans quelle mesure certaines données spécifiques sont exactes, efficaces, économiques ou satisfaisantes. Les jugements peuvent être soit quantitatifs, soit qualitatifs,... ».

L'importance à accorder à la mesure et la signification même de la mesure en évaluation sont perçues de manières contradictoires par différentes écoles.

II.3. *Evaluation centrée sur les objectifs pédagogiques*

Dans la perspective de Tyler (1942, 1950), l'évaluation consiste d'abord en une confrontation entre une performance observée et des objectifs fixés au préalable. C'est un constat où le jugement de valeur ne joue pas un grand rôle. Cette position est liée à ce qu'on appelle souvent la pédagogie par objectifs (PPO) que nous préférons appeler technique des objectifs pédagogiques (TOP). Les objectifs sont fixés par les responsables du programme. Les enseignants enseignent, collectent les informations nécessaires et déclarent les objectifs atteints ou non. Barbier (1985) a souligné la structure pyramidale de cette évaluation. Les autorités sont au sommet d'une pyramide au bas de laquelle l'élève ne peut que prendre note des constatations. Une abondante littérature existe sur ce type d'évaluation.

II.4. *Evaluation centrée sur la décision*

Dans l'évaluation selon Stufflebeam (1971, 1985), le point important est de savoir en vue de quelle décision on évalue. L'idée est qu'il faut, pour améliorer le système, être en mesure de prendre les bonnes décisions. La simple connaissance des écarts entre performances et objectifs ne suffit pas pour cela.

On prend en compte à la fois le contexte, les « inputs », les processus et les produits et on fait une analyse complète quantitative et qualitative. Le modèle ainsi défini est clairement adapté à l'évaluation des formations plus qu'à celle des élèves ou des enseignants.

De Ketele (1980) propose une synthèse de plusieurs conceptions décrites ci-dessus. Pour lui, évaluer, c'est :

« examiner le degré d'adéquation entre un ensemble d'informations valides, pertinentes et fiables et un ensemble de critères valides, pertinents et fiables, adéquats à l'objectif fixé, en vue de prendre une décision ».

L'accent est placé sur la décision à prendre, sur les informations à recueillir et les critères à fixer et non plus sur la notion de mesure ni sur celle de jugement de valeur.

L'avantage de cette définition est qu'elle est facilement opérationnalisée et qu'elle permet de réaliser l'évaluation de personnes, d'objets, de programmes selon un mode de pensée unique. C'est cette définition et ce modèle, dont la description détaillée sera donnée plus loin, que nous retiendrons.

III. Les fonctions de l'évaluation

Une action éducative, même relativement simple, met en jeu un nombre élevé de participants et d'objets divers, dont les interactions constituent une condition de réussite. On peut, dès lors, appliquer aux actions éducatives et, en particulier, à leur évaluation, les modes de pensée de la théorie des systèmes. Cette approche systémique est présentée dans un livre anonyme, publié par l'UNESCO en 1981, intitulé : « L'éducateur et l'approche systémique. Manuel pour améliorer la pratique de l'éducation ».

Pour illustrer ceci, nous empruntons à Cardinet (1977 et 1986) une analogie féconde entre une action éducative et le lancement d'un satellite *(fig. 1)*.

III.1. *Avant le lancement de la fusée*

Il faut, bien entendu, calculer la trajectoire prévue et les forces à exercer pour obtenir cette trajectoire, prévoir les sources d'énergie correspondantes, etc. Il faut aussi tenir compte des effets prévisibles en les anticipant.

Par analogie, avant le lancement d'une action didactique, il faut planifier la formation, choisir une didactique appropriée, vérifier

	VOYAGE TERRE-LUNE	FORMATION
AVANT	Calculer la trajectoire Prévoir force Sources d'énergie	Planifier la formation Choisir la didactique Vérifier aptitudes et motivation
	PRÉVISION	
PENDANT	Déterminer la trajectoire réelle-évaluer-corriger	Déceler les erreurs Évaluer-corriger
	RÉTROACTION TEMPS RÉEL	
APRÈS	Évaluer la réussite Tirer les conclusions pour le futur	idem idem

FIGURE 1. - *Moments de l'évaluation d'après De Ketele et coll.* (1988), *Guide du Formateur - De Boeck - Bruxelles.*

que les élèves possèdent les aptitudes, les motivations, les connaissances convenables.

L'évaluation prend alors une fonction d'orientation où les points importants sont de faire une analyse des ressources et de définir un plan idéal de déroulement de l'action. Le type d'évaluation qui a lieu avant une action pédagogique est appelé évaluation diagnostique ou prédictive.

Des exemples d'évaluation à fonction d'orientation sont constitués par les examens d'orientation scolaire et professionnelle, les tests, contrôles et exercices en début d'année, les discussions avec un conseiller, les examens de dossier,...

Pour l'élève, l'orientation se traduit soit par une adaptation aux exigences, facilitée par des cours de rattrapage, soit par le choix d'une autre filière si les exigences sont trop grandes.

Pour l'enseignant, l'orientation se traduit par le choix de méthodes et de moyens d'enseignement convenables (interrogations périodiques, discussions, autoévaluation).

III.2. *Pendant le déplacement de la fusée*

Il faut déterminer la trajectoire réelle, la comparer à la trajectoire prévue et corriger les déviations éventuelles. Pour que tout ceci soit fait en temps réel, il est nécessaire de disposer d'un système de prise d'informations et d'envois de commandes fonctionnant très rapidement. La notion importante à cette étape est celle de rétroaction corrective.

De même, pendant l'action éducative, il faut disposer d'un système de détection rapide des erreurs, d'évaluation de leur importance, et de détection de leur origine. Il faut aussi pouvoir appliquer en temps réel les corrections nécessaires pour revenir à la trajectoire éducative prévue. Il se peut aussi que les contraintes soient telles qu'on doive modifier la trajectoire initalement prévue.

L'évaluation prend alors une fonction de régulation où le point important est la rétroaction en temps réel. Cette évaluation est appelée évaluation formative d'après Scriven (1967).

Cette forme d'évaluation a été particulièrement utilisée dans la formation des adultes, mais elle prend une importance croissante en formation initiale. Il s'agit de guider l'apprentissage en utilisant les erreurs de l'élève comme des indices précieux qu'on ne considère plus comme des fautes. La faveur croissante de l'évaluation formative est due, au moins en partie, au fait qu'elle rend plus agréables les rapports entre les enseignants et les enseignés.

III.3. *Après le lancement*

On vérifie que l'orbite est bien celle prévue, que le satellite fonctionne bien, etc. On peut alors établir le bilan de l'opération.

De même, après la fin d'une action éducative, on peut en dresser le bilan. Par exemple, on vérifiera, à l'aide d'un examen terminal, que les élèves en général, ou tels élèves en particulier, ont bien acquis les connaissances et les capacités prévues.

L'évaluation prend alors une fonction de certification ou de classement. Ce type d'évaluation est appelé évaluation sommative.

Pour que la fonction de certification soit remplie, il faut définir clairement l'objectif final visé qui doit être significatif pour l'individu et la société. Il faut, de plus, que la compétence souhaitée soit appréciée dans des conditions d'examens aussi proches que possible de celles de la réalité (B. Schwartz, 1973).

Il est important de ne pas confondre l'objectif terminal et la façon de l'atteindre, la stratégie d'enseignement pouvant varier pour un même objectif final. De même, il ne faut pas confondre l'examen et la compétence qu'il mesure et encourager la tendance au bachotage.

IV. Décisions à prendre

De Ketele donne une typologie des fonctions de l'éducation selon les décisions à prendre et distingue huit types de décisions : certifier, classer, faire un bilan intermédiaire, diagnostiquer, classer en sous-populations, sélectionner, prédire la réussite, hiérarchiser.

Nous ne considérons, ici, que les plus fréquemment rencontrées, en prenant des exemples dans le cadre d'un enseignement par objectifs.

IV.1. *Evaluation d'objectifs globaux en vue de certification*

La décision à prendre est, par exemple, de certifier que l'élève possède les capacités et les connaissances convenables pour passer dans un cycle d'enseignement supérieur ou pour remplir un rôle précis dans la vie professionnelle.

L'examen du permis de conduire est une exemple d'évaluation de certification. En effet, on demande au candidat d'avoir maîtrisé une série d'objectifs spécifiques indispensables, mais aussi, et surtout, de démontrer sa maîtrise dans une situation complexe où il faut à la fois mettre le clignotant, regarder dans le rétroviseur, embrayer, accélérer, etc. La situation est donc une situation d'intégration qui correspond à un objectif terminal d'intégration. La décision à prendre est dichotomique ; on obtient ou non le permis de conduire.

D'une manière générale, la notion d'objectif d'intégration (De Ketele, 1986) permet de construire des situations d'évaluation présentant une complexité suffisante et, surtout, une proximité suffisante avec les situations réelles que pourra rencontrer ultérieurement l'élève. Les objectifs d'intégration constituent une excellente parade à l'un des défauts souvent mentionnés de la technique des objectifs pédagogiques : le découpage en micro-objectifs (ou saucissonage).

Notons que, dans ce type d'évaluation, il n'y a pas de compensation entre une maîtrise supérieure dans un domaine et une maîtrise insuffisante dans un autre domaine (on est recalé si on brûle un seul feu rouge, même si on embraye très bien).

IV.2. *Evaluation en vue de classement*

La décision à prendre est de situer les objets de l'évaluation (le plus souvent, mais pas toujours, des élèves) les uns par rapport aux autres. Il s'agit donc de classer une population en sous-populations plus homogènes de caractéristiques définies (par exemple des groupes de niveau), soit de classer des individus par ordre de « mérite » décroissant, selon les règles strictes.

Ce type d'évaluation est pratiqué dans les concours, dans les examens (au moins par le biais des mentions, et parfois, par un classement dans chaque mention) et, plus généralement, chaque fois qu'une sélection est nécessaire.

Dans la pédagogie traditionnelle, la pratique la plus répandue est de fonder le classement sur le total (ou la moyenne) des notes obtenues dans les différentes matières de l'examen ou du concours. Les avantages et les inconvénients de ce système sont bien connus.

Lorsqu'on utilise la technique des objectifs pédagogiques on ne peut plus utiliser des moyennes. Le classement ne peut pas reposer non plus sur les seuls objectifs minimaux puisque tous les élèves admis les ont nécessairement maîtrisés. Il est alors intéressant d'utiliser des objectifs de perfectionnement qui ne seront pas atteints par tous les élèves et dont la maîtrise servira de base au classement ou au rangement des meilleurs. Un objectif de perfectionnement peut porter sur une capacité ou sur des savoirs utiles mais non indispensables pour la suite du processus éducatif.

IV.3. *Evaluation d'objectifs intermédiaires*

La décision à prendre est de déclarer acceptable le degré de maîtrise atteint par les élèves pour des objectifs intermédiaires (non terminaux). Cette évaluation est donc pratiquée pendant le déroulement de l'action pédagogique. Elle peut servir à faire le point pour les élèves en les situant, à un instant donné, par rapport aux objectifs fixés ou encore à faire le point pour le maître en indiquant l'efficacité de l'enseignement. Le maître pourra, si nécessaire, revenir sur les points délicats, donner un enseignement de soutien ou même changer son approche pédagogique.

IV.4. *Evaluation prédictive*

La décision à prendre est de prédire, à partir d'informations convenables, la réussite future d'une personne, dans une situation scolaire ou professionnelle. Par exemple, à partir d'examens et de tests, on établira un pronostic sur les chances de réussite d'un élève dans le deuxième cycle de l'enseignement secondaire. Cette évaluation suppose deux conditions :

- il existe un modèle de fiabilité suffisante qui permet de relier les prédicteurs utilisés dans l'évaluation aux critères de réussite ultérieure.
- Les conditions dans lesquelles le modèle a été établi sont réalisées dans le cas particulier où l'on se trouve.

Ces conditions ne sont pas souvent rassemblées dans la pratique courante. En particulier, on utilise très souvent une évaluation en vue de certification comme prédicteur d'une réussite future (exemple : le baccalauréat comme gage de réussite dans l'enseignement supérieur).

Cette évaluation prédictive touche de très près l'orientation dont elle est une des composantes importantes.

V. Démarches de l'évaluation

Nous distinguons cinq étapes successives.

- La première étape est de déterminer la décision à prendre, en référence à un objectif déterminé et dans le cadre du processus éducatif. Par exemple, il s'agira de décider si un élève peut être admis dans la classe supérieure.

- La deuxième étape est d'énoncer clairement les critères de l'évaluation. Il est important dans cette étape de bien préciser les objectifs, les situations et les variables pris en compte parce que pertinents pour la décision à prendre. Il est non moins important d'avoir une claire conscience des variables et des objectifs qui, pour diverses raisons, ne sont pas pris en compte. Le degré d'atteinte des objectifs et les niveaux atteints par certaines variables permettent de préciser les critères retenus. Bien entendu, les critères peuvent être hiérarchisés, pondérés ou combinés selon les cas.

L'évaluation est valide si les critères sont pertinents, c'est-à-dire si l'on évalue bien ce qu'on souhaite évaluer. La communication des critères à tous les évaluateurs et surtout aux évalués permet de supprimer une bonne part des contestations habituelles de certaines évaluations.

- La troisième étape est le recueil des informations pertinentes. Ces informations peuvent être recueillies dans le cadre d'un examen classique ou par tout autre moyen. On détermine, en tenant compte de la décision à prendre et des critères retenus, les informations à recueillir, les situations d'évaluation et les outils nécessaires. On procède ensuite au recueil de l'information, puis à son traitement éventuel. Un grand soin doit être apporté à cette étape, plus délicate qu'on ne le croit généralement.
- La quatrième étape consiste à confronter les critères retenus et les informations recueillies. Si les étapes précédentes ont été conduites correctement, cette étape ne présente pas de difficultés particulières. La confrontation des critères, compte tenu des poids qui leur sont attribués, avec les informations conduit à une (ou plusieurs) conclusion(s).

Un soin particulier sera apporté à la généralité des conclusions auxquelles on arrive, pour éviter le plus possible les généralisations abusives très dangereuses.

- La cinquième étape consiste à formuler les conclusions définitives de façon aussi précise que possible pour faciliter la décision qui est le terme du processus. Notons que le décideur n'est pas nécessairement celui qui a conduit l'évaluation jusqu'à la formulation des conclusions.

VI. Objets de l'évaluation

VI.1. *Evaluation des élèves*

Au premier abord, les enseignants pensent à l'évaluation des élèves par les enseignants. Il est d'ailleurs curieux de dire qu'on évalue les élèves, alors qu'en fait on n'évalue que leurs productions dans un domaine très limité. Cependant, bien qu'on évalue un tout petit aspect de la personne, la décision qui est prise concerne bien la personne toute entière. On sait que l'évaluation des personnes pose des problèmes par sa complexité et par ses implications affectives et doit, de ce fait, être conduite avec la plus grande prudence.

VI.2. *Evaluation des enseignants et des autres personnes*

L'enseignant, arroseur arrosé, est évalué à son tour par les inspecteurs, par ses collègues, par les parents et, bien entendu, par ses élèves. Chaque catégorie recueille ses propres informations, évalue selon ses propres critères et agit selon ses pouvoirs.

En fait, toute personne intervenant à un titre quelconque dans le processus éducatif peut faire l'objet d'une évaluation. Il est évidemment souhaitable que cette évaluation soit aussi explicite et aussi digne que possible. Enfin, il ne faut pas oublier que chacun des acteurs procède à son autoévaluation qui, pour être peu formalisée en général, n'en demeure pas moins très efficace.

VI.3. *Autres objets de l'évaluation*

De nombreuses autres composantes du système éducatif peuvent être évaluées :

- Les objectifs peuvent et doivent être évalués très sérieusement pour rendre leur choix plus rationnel.
- Les programmes doivent être évalués, même si le processus à mettre en œuvre est long est coûteux.
- Les manuels peuvent être évalués, en particulier dans les pays où ils sont relativement chers.
- Les méthodes et les techniques sont souvent imposées par les modes pédagogiques et disparaissent provisoirement, une fois la mode passée, après avoir parfois causé quelques dégats. Il est profitable de les évaluer soigneusement avant de les généraliser à tout un système.
- Les établissements d'enseignement peuvent aussi être évalués en vue de certification, en vue de classement, ou pour d'autres raisons. Ainsi on évaluera un lycée, une université, une école.

VII. Recueil de l'information

VII.1. *Nature de l'information à recueillir*

La maîtrise d'un objectif pédagogique peut apparaître satisfai-

sante lorsque le comportement observable souhaité a bien été observé chez un élève. Mais, dans bien des cas et pour bien des enseignants, cette exigence est nécessaire, mais non suffisante J. Brun (1979) fait appel à la notion de niveau d'évaluation, dans le cadre d'études sur l'enseignement des mathématiques.

• Le premier niveau d'évaluation est le niveau des comportements attendus. L'observation de ces comportements est considérée comme l'indice du fait que les élèves ont appris quelque chose, et inversement l'absence de ces comportements indique que le but recherché n'est pas atteint.

• Le deuxième niveau est celui des procédures utilisées par les élèves pour résoudre des problèmes, par exemple :

- l'élève peut utiliser une procédure différente de celle attendue et enseignée en classe ;

- il peut obtenir le bon résultat par une procédure douteuse ou obtenir un mauvais résultat en utilisant un raisonnement astucieux.

Il va de soi que l'évaluation formative utilisera avec profit la connaissance des procédures réellement suivies. Remarquons tout de suite qu'un objectif défini à ce niveau est beaucoup plus difficile à atteindre qu'un objectif défini au premier niveau.

• Le troisième niveau est celui des représentations et des processus.

- Les représentations peuvent être connues indirectement à partir d'entretiens, de réactions dans des situations-problèmes et parfois de l'analyse des erreurs des élèves. On peut considérer que la modification des conceptions scientifiques est un des objectifs normaux de l'enseignement.

- Les processus sont liés au mode de fonctionnement de l'esprit de l'élève et ne peuvent être atteints qu'indirectement, par exemple dans la confrontation avec une situation nouvelle. Il est bon d'attirer l'attention sur le fait que les problèmes classiques fonctionnent presque toujours au premier niveau et exceptionnellement au troisième.

VII.2. *Stratégie de recueil d'information pour l'évaluation*

Les stratégies d'évaluation dépendent étroitement des décisions à prendre, des objectifs et d'une manière générale des caractéristiques de l'évaluation. Il est très improbable qu'une seule stratégie, par exemple l'examen final écrit sur toutes les matières, puisse convenir dans toutes les situations. De Ketele (1980) distingue deux paramètres qu'il utilise pour réaliser une classification rigoureuse des différentes stratégies d'évaluation. La stratégie peut être longitudinale (c'est-à-dire être mise en œuvre tout au long du processus éducatif) ou ponctuelle. Elle peut, par ailleurs, être explicite (si les objets d'évaluation sont parfaitement précisés) ou implicite. Nous donnons ici seulement un petit nombre des différentes stratégies distinguées par De Ketele.

L'observation libre (longitudinale, implicite)

Elle permet de suivre le cours des événements en gardant une grande disponibilité pour observer l'imprévu et donne une rétroaction immédiate. La règle qui doit guider l'éducateur est alors : «parler moins, faire agir plus et observer pendant ce temps».

L'observation systématique (longitudinale, explicite)

L'observateur porte son attention sur des observables définis avant l'observation, selon un plan préétabli. Il est utile d'opérer en s'aidant de grilles d'observation, de notations précises ou d'enregistrements.

L'examen écrit classique (ponctuel, implicite)

Bien que très répandu, ce mode d'observation présente des défauts graves connus depuis longtemps (Pierron, 1963) qui auraient dû entraîner un contrôle strict de son utilisation. Outre que l'objet de l'évaluation n'est pas très clair, la variabilité des notes données par des évaluateurs différents est stupéfiante (à tel point que beaucoup d'enseignants refusent de l'admettre).

L'examen oral classique (ponctuel, implicite)

Ses caractéristiques sont voisines de celles de l'examen écrit classique avec toutefois une interaction supplémentaire entre l'évaluateur et l'évalué. Il est bien connu que le déroulement de l'examen et l'évaluation finale dépendent beaucoup de cette interaction.

Le test centré sur les objectifs (ponctuel, explicite)

Chaque item du test est construit en fonction d'un objectif de sorte que la réussite à un item du test indique la maîtrise de l'objectif correspondant. Ce mode d'évaluation est le mieux adapté si l'on utilise la technique des objectifs pédagogiques dans l'action éducative. Son utilisation permet de minimiser les contestations de l'évaluation par les étudiants et est particulièrement recommandée en formation d'adultes.

Bibliographie

[1] J.M. Barbier, « L'évaluation en formation », Presses Universitaires de France, Paris, **1985.**

[2] D. Morisette, « La mesure et l'évaluation en enseignement », Presses de l'Université de Laval, Sainte Foy, **1974.**

[3] B.S. Bloom, « Taxonomie des objectifs pédagogiques », Presses universitaires du Québec, Québec, **1982.**

[4] R.W. Tyler, « General statement on evaluation », *Journal of Education Research*, **1942,** 35, 492.

[5] R.W. Tyler, « Basic principles of curriculum and Instruction », University of Chicago Press, Chicago, **1950.**

[6] D.L. Stufflebeam, Educational evaluation and decision making », Peacock, Itasca, **1971.**

[7] D.L. Stufflebeam, A.J. Shinkfield, « Systematic evaluation », Klover-Nijhof, Boston, Dordrecht, Lancaster,**1984**

[8] J.M. De Ketele, « Observer pour éduquer », Peter Lang, Berne, **1984.**

[9] J. Cardinet, « Objectifs pédagogiques et fonctions de l'évaluation », Institut romand de recherches et de documentation pédagogique, Neuchâtel, **1977.**

[10] J. Cardinet, « Pour apprécier le travail des élèves », De Boeck, Bruxelles, **1986.**

[11] J.M. De Ketele, M. Chastrette, D. Cros, P. Mettelin, J. Thomas, « Guide du formateur », De Boeck, Bruxelles.

[12] M. Scriven, « The methodology of evaluation » *in* Perspectives on Curriculum Evaluation Rand, Mac Nally, Chicago, **1967.**

[13] B. Schwartz, « L'Education demain », Aubier-Montaigne, Paris, **1973.**

[14] J.M. De Ketele, « Méthodologie de l'observation », De Boeck, Bruxelles, **1965.**

[15] J. Brun, « L'Evaluation formative dans un enseignement différencié », P. Lang, Berne, **1979.**

Division Enseignement de la chimie

Dossiers pour l'enseignement de la chimie

Vient de paraître :

2e édition, remise à jour des dernières recommandations de l'IUPAC

- **La nomenclature en chimie organique et inorganique**, par M. Bernard et D. Plouin.

– La nomenclature en chimie organique : Hydrocarbures saturés et insaturés, acycliques, cycliques et polycycliques, hétérocycles. Fonctions oxygénées, azotées, soufrées. Composés organométalliques. Dérivés halogénés.

– La nomenclature en chimie inorganique : Éléments. Corps simples et composés, Ions et radicaux. Acides. Sels. Composés de coordination. Composés non stoechiométriques.

De nombreux exemples sont traités.

74 pages - 35 FF TTC

Déjà parus :

- **La stéréochimie en classes de 1re S et Terminale D**, par P. Arnaud, J. Coudert et L. Le Guilly.

Quelques questions préalables.

Description et représentation de la géométrie moléculaire.

– Les bases de la stéréochimie : Orientation des liaisons autour d'un atome. Orientation relative des liaisons issues des deux atomes liés l'un à l'autre. Manipulation et exercices.

– La stéréoisomérie : La relation d'énantiomérie ; la chiralité. La relation de diastéréoisomérie. Manipulations et exercices. Nomenclature. Stéréoisomérie et propriétés.

43 pages - 26 FF TTC

- **ABC de la chimie théorique, postulats et applications,** par R. Lissillour, A. Botrel, F. Corre et F. Texier-Boullet.

– Premier postulat et probabilité : Probabilité de présence. Densité de probabilités. Les fonctions hydrogénoïdes. État fondamental : fonction 1s. États excités de l'électron : fonction 2s et 2p.

– Deuxième postulat et mesure : Les opérateurs. Le deuxième postulat. Interprétation de la mesure. Les inégalités de Heisenberg.

– Postulats de Planck, Einstein et de Broglie : Les postulats fondamentaux. Principe de correspondance. Écriture des opérateurs. L'équation de Schrödinger.

Annexes et bibliographie.

63 pages - 28 FF TTC

Les commandes sont à adresser, avec le chèque correspondant ou un bon de commande, à :

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE, 250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS
Tél. : (1) 43.25.20.78 - Télécopie : (1) 43.25.87.63

Le marché des grands polymères en Europe

Dans son rapport 1989, l'Association Européenne des Producteurs de Matières Plastiques (APME) a publié une rétrospective de l'évolution économique des grands thermoplastiques pour la seconde moitié des années 80.

Un tableau général présenté sous forme graphique (heureusement assorti des chiffres ayant servi à l'établir) permet de visualiser aisément les grandes évolutions du secteur aujourd'hui de loin le plus important de l'activité de la chimie de base.

L'APME ne distingue, dans ses statistiques, que 5 grands types de polymères : les polyéthylènes haute et basse densité (HDPE et LDPE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polychlorure de vinyle (PVC).

A eux tous, ils ont cependant représenté un marché intérieur européen d'à peu près 18 Mt l'an dernier, pour une consommation globale de plastiques (thermoplastiques et thermodurcissables, mais hors élastomères et fibres) estimée par l'APME à quelque 25 Mt.

Les grandes thermoplastiques comptent aujourd'hui pour à peu près 70 % de l'ensemble contre 85 % il y a vingt ans. Comme, entre temps, les vieux «thermodur» n'ont guère progressé, cela signifie que d'autres polymères sont en train de prendre une importance de plus en plus grande dans les thermodurcissables : les polyuréthanes et, dans une moindre mesure, les polyesters et les époxy ; dans les thermoplastiques, les «engineering» : polyamides, ABS, polycarbonates, PET, polyacétals, PVA, PTFE, etc.

En ce qui concerne le graphique *(fig. 1)*, il faut noter que le PS exclut les qualités expansibles (mais inclut les chocs copolymérisés à isobutylène). Le LDPE, de son côté, inclut les qualités linéaires (LLDPE).

Quelles observations fondamentales peut-on faire au vu de cette photographie (mais c'est aussi un film sur 5 ans) très parlante ?

En 85, nous sommes déjà dans l'«après-crise». Tous les marchés sont en croissance, sans exception : même les emplois du PS augmentent d'un tiers sur la période, ceux du PVC d'un quart.

A l'intérieur du polyéthylène basse densité, la part du linéaire a progressé puisque sa production a, à peu près, doublé au cours de la période pour atteindre les 600 000 t. Elle reste, cependant, modeste face au LDPE radicalaire, en dépit d'une politique de prix très agressive au départ (le linéaire n'est repassé, en prix, au-dessus du radicalaire qu'au milieu de la période).

Seconde observation essentielle, la grande stabilité des situations d'ensemble : fondamentalement, les marchés des polymères sont des marchés « continentaux ». Les échanges entre l'extrême-Orient, l'Amérique et l'Europe sont, soit inexistants, soit ne représentent que quelques pourcents de l'activité globale.

On se souvient des craintes suscitées il y a 5 ans par l'émergence des producteurs du Golfe Persique. Les chiffres montrent que jusqu'ici, même pour le PEBD, les importations n'ont pu, en aucune manière, destabiliser le marché.

En revanche, il est certain que ces nouveaux

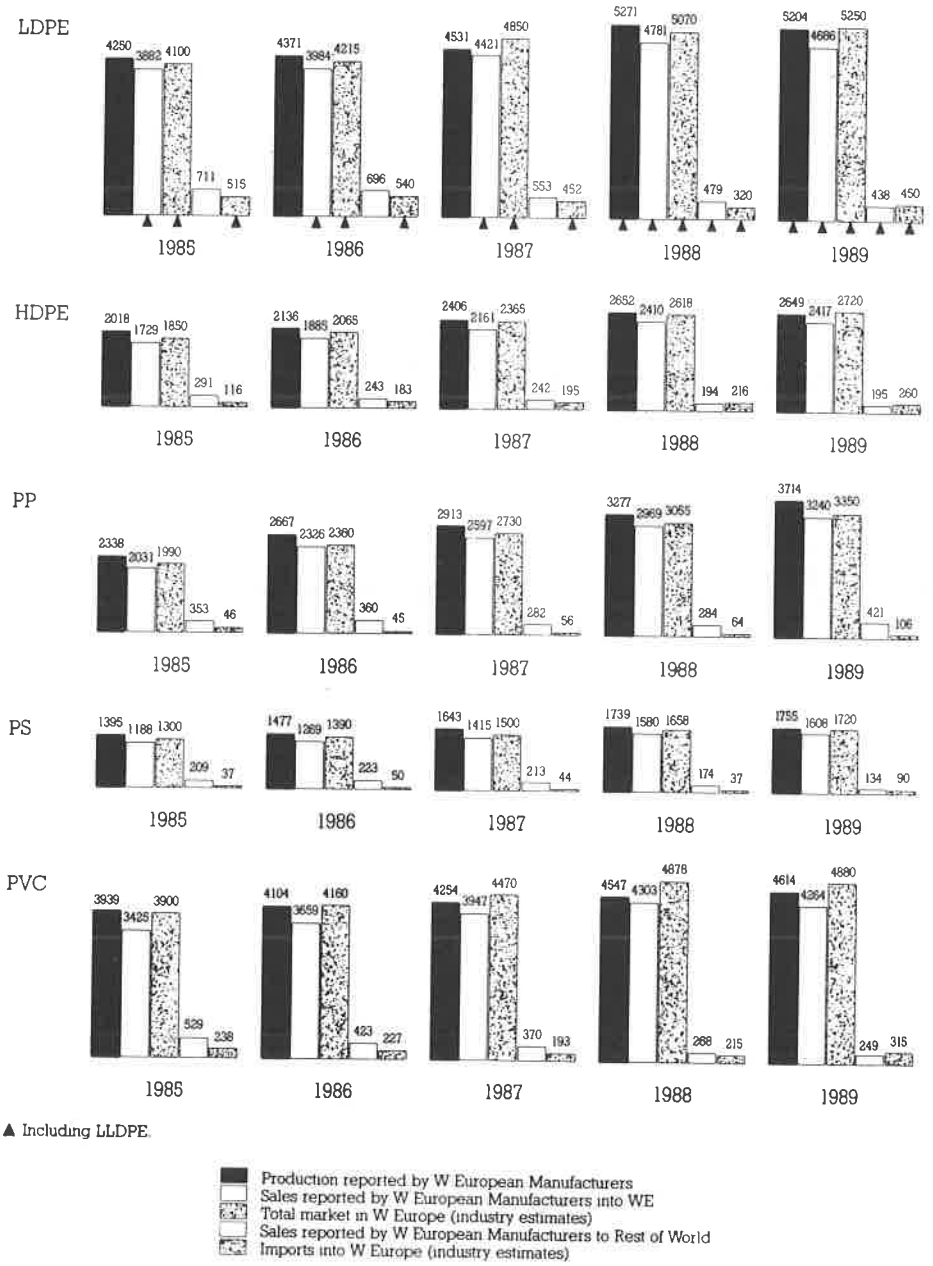


FIGURE 1. - *Évolution des plastiques pour la période 1985-1989 (1 000 Mt).*

producteurs ont pesé sur les marchés tiers et ceci explique, pour partie, le déclin quasi général des exportations européennes, excepté en ce qui concerne le polypropylène.

Pour ce dernier, la croissance des marchés a été incontestablement soutenu par une baisse des prix qui a été de l'ordre de plus de 20 % en termes réels sur la période, faisant passer nos prix très en dessous du PEHD.

Dans quelle mesure les prix relatifs de l'éthylène et du propylène (qui se sont beaucoup rapprochés depuis 10 ans) joueront-ils à l'avenir ? Il est difficile de le dire d'autant que le raffinage pétrolier, à la recherche d'octane non aromatique, risque d'être friand de propylène, mais aussi de butane, apprécié des vapocraqueurs.

Au plus fort de la crise énergétique des années 70, les gens à courte vue ne voyaient plus d'avenir pour les «plastiques». Les chiffres actuelles disponibles montrent bien l'inanité de cette opinion. Aujourd'hui, c'est la mode écologique qui prend le relais - avec davantage de chance peut-être de conduire à des bêtises - en tout cas avec une probabilité élevée de faire perdre beaucoup de temps et donc beaucoup d'argent à beaucoup de gens - c'est-à-dire, en définitive, au consommateur que nous sommes tous. Il est probable tout de même que, dans 10 ans, nous consommerons davantage encore de plastiques, de meilleure qualité, au profit du plus grand nombre.

Exxon et les polymères : une politique d'alliances

En prenant la gestion d'une unité de 550 000 t/an de polyéthylène haute densité qui appartenait à Allied Signal, le premier pétrolier mondial consolide sa position, également de leader mondial, dans les polyoléfines - jusqu'ici, Exxon était resté dans le domaine du PEbd radicalaire classique pour lequel sa capacité dans le monde était de l'ordre de 1 Mt.

De la même manière, pour s'implanter sur l'autre marché en croissance rapide, celui du PEbd linéaire (c'est-à-dire produit avec des catalyseurs stéréospécifiques évitant les longues chaînes latérales branchées du radicalaire), Exxon a choisi de s'allier avec Shell pour produire, en France cette fois, 220 000 t/an de cette qualité (on notera que ce sera le procédé Unipol d'Union Carbide qui sera utilisé).

Enfin, à nouveau aux USA, c'est cette fois avec Monsanto, qu'Exxon va fusionner son activité dans les élastomères thermoplastiques pour lesquels, là encore, les fortes positions d'Exxon dans les copolymères éthylène-propylène sont un atout majeur pour le développement d'une classe de produits qui se diversifient rapidement.

---

le coin caché de la hi-fi et les polymères

Les « fanas » de la haute fidélité parlent volontiers courbes de « réponse » des amphis, enregistrement « numérique », aujourd'hui disque « digital », mais jamais des petits cornets de papier imprégné qui, seuls en définitive, permettent d'entendre quelque chose - l'extension de la gamme des fréquences à reproduire, l'augmentation des puissances sonores transmises rendent difficilement compatibles les exigences de rigidité de la membrane et de souplesse ou d'inertie évitant toute entrée en vibration non commandée.

La combinaison de deux feuilles : l'une de polycarbonate rigide, l'autre de polyuréthane souple apporte une excellente réponse à ce problème. Son coût est plus élevé que celui des solutions traditionnelles, mais, dans le prix d'une chaîne...

Fibres de carbone

Soficar est, en France, une filiale commune de Toray (70 %) et d'Atochem (30 %). Elle produit des fibres de carbone à Abidos (Pyrénées Atlantiques). Sa capacité, qui est de 300 t/an sera portée à 700 t/an en 92 (investissement 270 MF). Avec Courtaulds en Grande-Bretagne, Soficar alimente le marché européen des fibres de carbone qui n'atteint probablement pas encore les 2000 t/an.

Le prix élevé de ces fibres (plusieurs centaines de francs/kg) en limite l'emploi à l'aérospatial (les 2/3 de la consommation et au sport, les pièces industrielles ne représentant que 10 % du total.

Les avantages de légèreté et de qualité mécanique tenteront peut-être un jour l'industrie automobile mais les différences de prix de la matière première et de coût de mise en œuvre sont telles que la fibre de verre restera sans doute longtemps encore irremplaçable sur ce grand marché (on consomme actuellement, en France, de l'ordre de 50 000 t/an de fibres de verre continues et discontinues pour le renforcement des polymères).

La fin de l'Orlon chez Du Pont

Comme Rhône-Poulenc il y a 5 ans, comme la BASF l'an dernier, Du Pont se désengage à son tour des fibres acryliques. Son unité d'acrylonitrile de 200 000 t/an de Beaumont restera cependant en activité.

L'abandon de l'Orlon relève de deux observations : d'une part, le déclin général de l'activité du textile sur le sol US (la production globale de fibres synthétiques y stagne depuis 10 ans) ; d'autre part, et peut-être surtout, la part des acryliques dans l'ensemble n'a cessé de décroître, phénomène dû, dans une large mesure, à l'excellente aptitude au mélange des fibres polyesters avec les fibres naturelles, aussi bien coton que laine.

On peut également penser que, contrairement aux deux autres polymères, l'acrylonitrile n'a pas trouvé, dans l'injection de pièces industrielles ou dans le soufflage des corps creux pour l'emballage, des développements se traduisant par la mobilisation de tonnages importants de monomère, induisant les économies d'échelle correspondantes.

Il est significatif, de ce point de vue, que les efforts de recherche, chez RP comme chez Du Pont, ont été concentrés pour l'essentiel sur les polyamides ces dernières années.

Erratum

Deux procédés de synthèse catalytique sont décrits dans la fiche « Catalyse » n° 21 **(Synthèse de l'acétate de vinyle monomère)** parue dans le numéro de mars-avril 1990 de *L'Actualité Chimique* : la synthèse à partir de l'acétylène et la synthèse à partir de l'éthylène. Pour ce 2e procédé, il faut lire « éthylène » et non « acétylène ».

Nos lecteurs auront compris eux-mêmes qu'à l'évidence le 2e procédé était à partir de l'éthylène.

Organic Chemistry

R.J. et J.S. Fessenden
Brooks/Cole Publishing Company, 1990

Quatrième édition (1 137 pages) d'un classique de la chimie organique destiné à des élèves du niveau du 2e cycle. Ouvrage très bien charpenté commençant par quatre chapitres d'introduction à la structure de la matière organique : notions élémentaires sur les orbitales atomiques et moléculaires, la liaison covalente, la résonance, l'isomérie et la stéréochimie.

Les quatres chapitres suivants traitent des fonctions simples, dérivés halogénés, alcools, éthers, époxydes et sulfures et servent de prétexte à l'introduction des mécanismes réactionnels (substitution, élimination, réactions radicalaires).

Un deuxième ensemble de monographies est consacré aux alcènes-alcynes, aux dérivés aromatiques et la substitution électrophile, aux dérivés carbonylés, aux acides carboxyliques et leurs dérivés, aux synthons énolates et carbanioniques et aux amines.

Par deux fois les auteurs ont intercalé un chapitre sur la spectroscopie IR et RMN d'une part, la spectroscopie UV et de masse d'autre part.

Enfin l'ouvrage se termine par une série de monographies sur les aromatiques polycycliques et hétéroatomiques (ce dernier très succinct), les produits naturels, les réactions pericycliques, les carbohydrates, les lipides, les amino-acides et protéines, les acides nucléiques.

Un appendice sur la nomenclature et la signification de quelques symboles usuels complètent fort utilement cet ensemble (en une période où l'abandon du latin dans l'enseignement secondaire ne facilite pas l'interprétation de ces sigles à nos étudiants). Bref, un ensemble très complet, présenté de manière très pédagogique et pragmatique avec de nombreux exercices et problèmes et que l'on ne peut que recommander à nos élèves du 2e cycle.

J.P. Fleury

Exercices de synthèses organiques

Ch. Arnaud
Masson, 1989

Ce livre se compose de 147 exercices corrigés ayant chacun pour sujet une synthèse multiétapes. On demande au lecteur de trouver la structure des divers intermédiaires et certains mécanismes réactionnels en lui indiquant le produit de départ, les réactifs et en lui donnant quelques indications sur certains intermédiaires Parfois le travail inverse est demandé (détermination des conditions opératoires en connaissant le produit obtenu à chaque étape) et quelques questions de rétrosynthèse, ayant trait le plus souvent à la préparation des produits de départ, sont proposées. Le niveau de chaque exercice est indiqué : 1 astérisque pour le niveau élémentaire (1er cycle, quelques exercices), 2 astérisques pour le niveau moyen (2e cycle ou école d'ingénieurs, la grande majorité des exercices), 3 astérisques pour le niveau avancé (DEA de chimie organique, quelques exercices, trop peu nombreux à mon avis). La difficulté de ces exercices me semble correctement évaluée. Cet ouvrage est donc réellement différent des livres d"exercices habituels de synthèse organique qui s'adressent aux étudiants du 1er cycle.

Ces exercices sont regroupés selon un plan d'étude fonction par fonction, en suivant l'organisation classique des livres de cours. Mais s'agissant de synthèses multistades, ce plan se révèle évidemment approximatif, chaque synthèse illustrant la réactivité de plusieurs fonctions de la chimie organique. Il me semble regrettable que la solution suive immédiatement l'énoncé, le lecteur pouvant trop facilement, voire involontairement, en prendre connaissance. D'ailleurs dans la plupart des livres d'exercices les solutions sont regroupées à la fin du chapitre, ou même du volume, ce qui est préférable. Les synthèses me paraissent fort bien choisies : elles sont variées, récentes (provenant pour l'essentiel de périodiques d'excellente renommée des années 60 à 80) et ne mettent pas en œuvre de réactifs inhabituels ou trop récents que les étudiants ne connaissent pas. On peut cependant regretter que certains exercices soient trop voisins les uns des autres (n° 129 et 135 § 1 par exemple).

Dans les corrigés, les mécanismes des réactions sont donnés correctement (il y a toutefois une erreur p. 282 dans le mécanisme de l'aldolisation catalysée par BF_3 ; et p. 174 une sigmatropique [1, 3] est appelée électrocyclisation). Il me semble, cependant, inutile d'exposer dans le détail et de plus à de nombreuses reprises des mécanismes bien connus. Ainsi celui de la cyclisation de Dieckmann est repris cinq fois, alors que le lecteur pourrait le trouver aisément dans tout livre de cours, par simple consultation de l'index. En revanche, il est regrettable qu'aucune discussion du chemin synthétique retenu ne soit entreprise. Il aurait valu la peine d'indiquer, même sommairement, pourquoi les auteurs avaient dû utiliser une voie détournée, longue et peu élégante, pour réaliser une transformation a priori facile autrement. Il ne ressort pas assez de ce livre que la synthèse multi-étapes n'est pas une simple succession de réactions chimiques, mais doit être la mise en œuvre d'une stratégie. Cette présentation n'est même pas faite dans le corrigé des questions de rétrosynthèse : le formalisme de déconnection n'est pas employé, et surtout aucune analyse rétrosynthétique du problème posé n'y est faite.

Certains termes employés me paraissent peu appropriés (« attaque dorsale » au cours de la SN_2) et même erronés : vouloir nommer « électrocyclisation » un réarrangement électrocyclique aboutit à devoir utiliser P. 59 la formule curieuse : « électrocyclisation d'ouverture ». Je crains d'autre part que donner 2 noms « ylure » et « ylène » à 2 formes limites de la même espèce chimique n'incite les étudiants à penser qu'il s'agit de 2 tautomères. Enfin, prétendre systématiser la stéréochimie des additions sur les dérivés carbonylés par les seules règles de Felkin ne me semble pas possible en 1989. Je regrette aussi quelques erreurs de nomenclature : le substituant COOMe doit être appelé méthoxycarbonyl et non « carbométhoxy » ; $^{\ominus}AlH_3$ (OR) se nomme alcoxytrihydruroaluminate et non « alcoxyaluminohydrure ».

La présentation du livre est très bien faite, les structures chimiques sont bien dessinées et les erreurs peu nombreuses (dans les énoncés, je n'en ai relevé que 6, pp. 91, 191, 216, 219, 267, 283). En revanche, l'abréviation des titres des périodiques cités en références laisse à désirer et il serait pourtant utile de donner très vite de bonnes habitudes aux étudiants en ce domaine : on ne doit plus voir de *J. Amer. Chem. Soc.*, de *Tetrah. Letters*, de *Nouveau J. de Chimie*, de *Bull. Soc. Chim. Japan* ou de *Ann.* qui sont pourtant utilisées systématiquement dans cet ouvrage.

Malgré ces critiques mineures, il me semble qu'il s'agit d'un très bon livre tant par le fond que par la forme, livre qui de plus répond à un besoin reconnu : fournir aux étudiants de 2e cycle et de DEA s'intéressant à la synthèse organique l'occasion de réfléchir sur des synthèses récentes. Enfin, cet ouvrage est écrit en français, ce qui est très agréable pour les francophones mais en restreint évidemment le public potentiel. Je ne sais si une traduction anglaise est envisagée mais ce livre le mériterait.

Claude Le Drian

Chimie organique - Travaux dirigés

Tome I : **Structures et réactivités,**
Tome II : **Fonctions d'intérêt biologique**

G.M.L. Dumas, M. Golfier, R. Rigny, L. Schriver

Cet ouvrage (426 p.), destiné aux étudiants du premier cycle universitaire (études médicales et pharmaceutiques) est une nouvelle édition revue et développée du livre précédemment publié par les mêmes auteurs sous le titre : « Travaux dirigés de Chimie Organique ».

Présenté en deux tomes, il est constitué d'exercices et de problèmes de concours après de brefs rappels de cours. Fondamentalement intéressant il nous paraît cependant viser un objectif trop élevé pour des étudiants abordant cette matière. L'enseignement de la chimie organique au niveau débutant ne dispense pas d'une très grande rigueur. Or on relève dans cet ouvrage de nombreuses négligences dans la présentation des formules ou de fond : angles valenciels non respectés, traits de liaisons inexistants ou rajoutés à la main, structures de protéine ou de l'ATP erronées (page 6 et 8), carbone pentavalent (page 96), mécanismes incorrects (page 299). Bref, des corrigés qui ne facilitent pas la compréhension de la matière. Un tome III consacré aux errata s'impose.

A l'ère du traitement de texte, on pourrait souhaiter qu'un éditeur du renom de Hermann accorde plus d'attention au contrôle de ses publications.

J.P. Fleury, P. Llopiz, S. Neunlist

La faillite de l'économie administrée. Le paradoxe français

Fred Aftalion

Presses Universitaires de France, 1990.

Fred Aftalion, ingénieur chimiste ENSCP, qui a fait une carrière d'industriel, milite depuis longtemps pour l'établissement, en France, d'une véritable économie de marché. Le livre qu'il vient de publier dans la collection «Libre échange» fait une analyse très complète des origines et des conséquences du dirigisme français. Des références concrètes, une large documentation, des détails pris dans la vie des entreprises montrent comment la France est de tous les pays du monde libre celui qui, avec le plus de constance depuis 1945, a confié à l'Etat le soin de contrôler et d'orienter son économie et, par là même, la vie des citoyens. D'autres nations industrielles ont elles aussi tenté l'expérience de l'économie administrée mais, la crise aidant, elles ont peu à peu rejeté ce mode de gestion et ont fait de plus en plus confiance aux mécanismes du marché et à la déréglementation pour résoudre les problèmes d'ordre social, culturel ou économique qui se posaient à elles.

La chimie occupe une place importante dans cette histoire de l'économie de notre pays. L'auteur rappelle que si l'on pouvait s'enorgueillir d'avoir donné au monde, jusqu'à la Grande Guerre, une lignée incomparable de chimistes illustres et de grands industriels de la chimie, par la suite, la France n'a pas accordé à cette discipline l'importance qu'elle méritait. A la Libération, la chimie industrielle française était exsangue et, dans les années qui suivirent, elle est passée à côté des grandes inventions qui devaient révolutionner ce domaine. Seules quelques entreprises moyennes purent mettre à profit cette période en profitant de la liberté relative dont elles jouissaient. Pour les grands de la chimie française - qui étaient venus en fait indirectement à la chimie par le biais d'autres activités considérées par leurs dirigeants comme stratégiques (le verre, l'aluminium, les aciers spéciaux, le textile, le charbon, le pétrole et le gaz) , l'influence des pouvoirs publics sur leur fonctionnement fut contraignante (contrôle des prix, coût des énergies, attribution des crédits). Ainsi, les entreprises françaises de la chimie ne parvinrent pas à engendrer, pendant les années fastes, des profits comparables à ceux de leurs rivales étrangères et l'insuffisance de leurs fonds propres ne cessa de limiter leur aptitude à financer leurs recherches et leurs investissements. La situation de cette industrie était à ce point catastrophique que la nationalisation apparut, en 1981, comme le dernier recours. Les restructurations qui suivirent eurent des effets heureux qui devaient permettre aux entreprises nouvellement constituées de repartir sur des bases assainies, mais ce fut au prix de lourds sacrifices tant humains que financiers. Conduites selon des normes capitalistes par des dirigeants à qui une grande autonomie de gestion avait été octroyée, ces entreprises ont pu ces dernières années, à la faveur d'une conjoncture favorable, aboutir à des résultats brillants.

L'auteur traite donc d'un sujet particulièrement difficile, avec une accumulation de données qui aurait pu être fastidieuse. Mais, le style est direct, clair, alerte et élégant. Le livre se lit tout d'un trait.

Pierre Poirier

L'innovaction

Ph. Pichat

Chotard et associés, 1989

L'ouvrage de Monsieur Pichat traite d'un sujet : l'innovaction et sa mise en œuvre (d'où le néologisme employé comme titre de l'ouvrage : l'innovaction), qui concerne très largement la communauté des chimistes, non seulement les industriels, mais aussi tous ceux qui s'intéressent au processus d'innovation ainsi qu'à ses possibilités pratiques.

Philippe Pichat est un chimiste qui, du fait des différentes fonctions qu'il a occupé et aussi de l'enthousiasme et de la disponibilité qui le caractérise, est largement connu et il nous fait ici partager les fruits d'une très large expérience qui va de la chimie du laboratoire aux fonctions de responsabilité dans l'industrie en passant par l'enseignement et le cabinet de conseil en entreprise.

Dans cet ouvrage on trouvera exposé de manière concise et claire la place et les fonctions de l'innovation, sa mise en œuvre jusqu'aux réalisations ainsi que les étapes de la décision. La gestion du risque innovation, la protection industrielle, les exigences du marché de la gestion et de la finance sont également exposées avec compétence.

Des annexes détaillées et une large bibliographie complètent l'ouvrage dont on peut recommander la lecture non seulement aux étudiants d'universités et d'écoles d'ingénieurs mais aussi aux enseignants et aux chercheurs. On peut penser que les dirigeants d'entreprises et les investisseurs peuvent aussi trouver intérêt à cette lecture.

On peut simplement regretter que le prix relativement élevé de cet intéressant ouvrage le rende peu accessible aux étudiants.

Professeur J.-B. Donnet

Vient de paraître

Theoretical Foundations of Radiations Chemistry, par J. Bednář.
281 p.
Kluwer Academic Publishers, 1990.

A Computer-Assisted Chromatography System, par Kiyokatsu Jinno.
Relié, 279 p.
Hüthig, 1990.

Les géométries fractales, par Alain Le Méhauté.
Relié, 224 p.
Hermes, 1990.

Documentation en chimie, Guide pratique, par M. Demiaz.
Broché, 184 p.
Masson, 1990.

Initiation à la coopération européenne en recherche et développement technologique, par Jacques Molinari.
150 p.
Aditech, 1990.

HPLC of Biological Macromolecules. Methods and Applications, (Chromatographie Sciences Series, vol. 51) sous la direction de Karen M. Gooding, Fred E. Regnier.
Relié, 680 p.
Marcel Dekker, 1990.

Behavior-Modifying for Insect Management. Applications of Pheromones and other Attractants, sous la direction de Richard L. Ridgway, Robert M. Silverstein, May N. Inscoe.
Relié, 760 p.
Marcel Dekker, 1990.

Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment (ACS Symposium Series n° 426), sous la direction de Kenneth D. Racke, Joel R. Coats.
Relié, 296 p.
Americain Chemical Society, 1990.

Protein Purification. From Molecular Mechanisms to Large-Scale Processes (ACS Symposium Series n° 427), sous la direc-

tion de M.R. Ladisch, R.C. Willson, C.C. Painton, S.E. Builder.
Relié, 302 p.
American Chemical Society, 1990.

Profiles, Pathways, and dreams. Autobiographies of Eminent Chemists, sous la direction de Jeffrey I. Seeman.
Reliés, 22 volumes.
American Chemical Society, 1990 et 1991.

Inorganic Chemical Nomenclature. Principle and Practice, sous la direction de B.P. Brock, W.H. Powell, W.C. Fernelius.
Relié ou broché, 148 p..
American Chemical Society, 1990.

Advanced in Electrochemical Science and Engineering, vol. 1, sous la direction de Heinz Gerischer, C.W. Tobias.
Relié, 296 p.
VCH, 1990.

Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques. Chimie et santé, par Nicole Moll, Manfres Moll.
Broché, 144 p.
Masson, 1990.

Electron Tunneling in Chemistry (vol. 30, Comprehensive Chemical Kinetics), par R.F. Khairutdinov, K.I. Zamaraev, V.P. Zhdanov.
360 p.
Elsevier, 1989.

Valence Bond Theory Chemical Structure (Studies in Physical and Theoretical Chemistry n°64).
642 p.
Elsevier, 1990.

Stereoselective Synthesis, part D (Studies in Natural Products Chemistry, vol. 6), sous la direction de Attar-ur-Rahman.
616 p.
Elsevier, 1990.

Water-Soluble Synthetic Polymers : Update 2, par Philip Molyneux.
Broché, 200 p.
Macrophile Associates.

The ACS Directory of Graduate Research 1989 (nouvelle édition).
Relié, 1 436 p.
American Chemical Society, 1989.

Chemical Oscillations and Instabilities. Non Linear Chemical Kinetics, par Peter Gray, Stephen K. Scott.
Relié, 472 p.
Oxford University Press, 1990.

(1854-1941). Naissance de l'hydrogénation catalytique. Paul Sabatier, un chimiste indépendant, par Bruno Wojtkowiak.
Broché, 153 p.
Jonas Editeur, 1989.

Element Concentration Cadasters in Ecosystems, par H. Lieth, B. Markert.
458 p.
VCH, 1990.

Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds, par W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.J. Rosenblatt.
Relié, 960 p.
American Chemical Society, 1990.

Structure and Properties of Molecular Crystals (Studies in Physical and Theoretical Chemistry n°69), sous la direction de M. Pierrot.
366 p.
Elsevier, 1990.

Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, 4e édition (Studies in Organic Chemistry n°10), par D.E.C. Corbridge.
1 106 p.
Elsevier, 1990.

Heterocyclic Compounds, vol. 4, par E : **Six-Membered Monoheterocyclic Compounds Containing Oxygen, Sulphur, Selenium, Tellurium, Silicon, Germanium, Tin, Lead or Iodine as the Hetero-Atom** (Supplements to the 2nd Edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds), sous la direction de M.F. Ansell.
656 p.
Elsevier, 1990.

Biosynthetic Products for Cancer Chemotherapy, par G.R. Pettit, C.L. Herald, C.R. Smith.
414 p.
Elsevier, 1989.

Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles (série Précis médicaux), par Robert R. Lauwerys.
Relié, 694 p.
Masson, 1990.

Moisissures utiles et nuisibles. Importance industrielle (collection Biotechnologies), par B. Botton, A. Breton, M. Fevre, S. Gauthier, Ph. Guy, J.P. Larpent et al.
Relié, 512 p.
Masson, 1990.

Principles and Practice of Analytical Chemistry, 3e édition, par F.W. Fifield, D. Kealy.
Broché, 512 p.
Blackie, 1990.

Computer Modeling of Carbohydrate Molecules (ACS Symposium Series n°430), sous la direction de Alfred D. French, John W., Brady.
Relié, 410 p.
American Chemical Society, 1990.

Bonding Energetics in Organometallic Compounds (ACS Symposium Series n°428), sous la direction de Tobin J. Marks.
Relié, 292 p.
American Chemical Society, 1990.

Les solvants (collection Contribution à la connaissance des peintures et des industries de dispersion), par J. Roire.
Relié, 273 p.
EREC.

Advanced Organic Chemistry, 3e part A : **Structure and Mechanisms,** par Francis A. Carey, Richard J. Sundberg.
Relié, 832 p.
Plenum Press, 1990.

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRS

CNRSFormation

au service de l'Entreprise

Initiation aux spectrométries infrarouges par transformée de Fournier et Raman
du 7 au 11 janvier 1991
TALENCE
sous la direction de
F. GUILLAUME et
T. BUFFETEAU, Chargés de Recherche
droits d'inscription : 6000 F

Formation de la personne compétente à la radioprotection Stage agréé (option IIA Sources scellées)
du 21 au 25 janvier 1991
et du 4 au 7 mars 1991
LYON
sous la direction de
J.P. MANIN,
Ingénieur de Sécurité
droits d'inscription : 8000 F

Formation de la personne compétente à la radioprotection Stage agréé (option IIB Sources non-scellées)
du 21 au 25 janvier 1991
et du 18 au 21 mars 1991
LYON
sous la direction de
J.P. MANIN,
Ingénieur de Sécurité
droits d'inscription : 8000 F

Initiation aux méthodes de spectroscopie laser : applications aux matériaux biologiques et à la détection de traces
du 18 au 22 février 1991
ORSAY
sous la direction de
M. GAILLARD, Directeur de Recherche
droits d'inscription : 6000 F

Renseignements, programmes et inscriptions

CNRSFormation
1 place Aristide Briand
92195 MEUDON CEDEX
Téléphone : 45 34 99 42
Télécopie : 46 26 28 49

Guide de l'eau, édition 1990-1991.
Relié, 820 p.
Pierre Johanet, 1990.

Analytical Biotechnology. Capillary Electrophoresis and Chromatography (ACS Symposium Series n°434), sous la direction de Csaba Horwath, John C. Nikelly.
Relié, 197 p.
American Chemical Society, 1990.

Liquid-Crystalline Polymers (ACS Symposium Series n°435), sous la direction de R.A. Weiss, C.K. Ober.
Relié, 495 p.
American Chemical Society, 1990.

Organometallic Radical Processes (Journal of Organometallic Chemistry Library, 22), sous la direction de W.C. Trogler.
388 p.
Elsevier et Akademie-Verlag Berlin, 1990.

Handbook of Electrolyte Solutions, parts A and B (Physical Sciences Data, 41A-41B), par V.M.M. Lobo.
2 378 p.
Elsevier, 1990.

Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transistion Elements, sous la direction de H.W. Roesky.
560 p.
Elsevier, 1989.

The Rare Elements. Occurence and Technology (Topics in Inorganic and General Chemistry n°23), par B. Jezowska-Trzebiatowska, S. Kopacz, T. Mikulski.
540 p.
Elsevier, 1990.

Agricultural and Synthetic Polymers. Biodegradability and Utilization (ACS Symposium Series n°433), sous la direction de J.E. Glass, G. Swift.
Relié, 328 p.
American Chemical Society, 1990.

Noble Gas and High Temperature Chemistry (Structure and Bonding, vol. 73), par M.J. Clarke, J.B. Goodenough et al.
Relié, 262 p.
Springer, 1990.

Lasers in Chemistry, par D.L. Andrews.
Relié, 200 p.
Springer-Verlag, 1990.

Synthetic Pyrethroid Insecticides, Structures and Properties (Chemistry of Plant Protection, vol. 4), par K. Naumann.
Relié, 257 p.
Springer-Verlag, 1990.

Synthetic Pyrethroid Insecticides, Chemistry and Patents (Chemistry of Plant Protection, vol. 5).
Relié, 410 p.
Springer-Verlag, 1990.

Oxidations in Organic Chemistry (ACS Symposium Series n°186), par Miloš Hudlický.
Relié et broché, 433 p.
American Chemical Society, 1990.

PETITE ANNONCE

Pour notre

RECHERCHE en CHIMIE ORGANIQUE de SYNTHESE

Nous recrutons

CHERCHEUR CHIMISTE

Ecole d'Ingénieur et/ou Doctorat

Pour travailler, au sein de notre laboratoire de recherche pharmaceutique privé, à la découverte de nouvelles molécules présentant un intérêt thérapeutique.

Nous nous situons en région parisienne.

Merci d'adresser lettre manuscrite, C.V., photo et prétentions à *PUBLIVAL/7023*
27, Route des Gardes, 92190 MEUDON
qui transmettra.

Table des annonceurs

ATOCHEM ..... Couv. 2

CNRS FORMATION 191

FORMULA 90 ..... Couv. 4

HELVETICA CHIMICA ACTA 173

IDEXPO ..... Couv. 4

JOBIN YVON ..... Couv. 1

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425).
Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

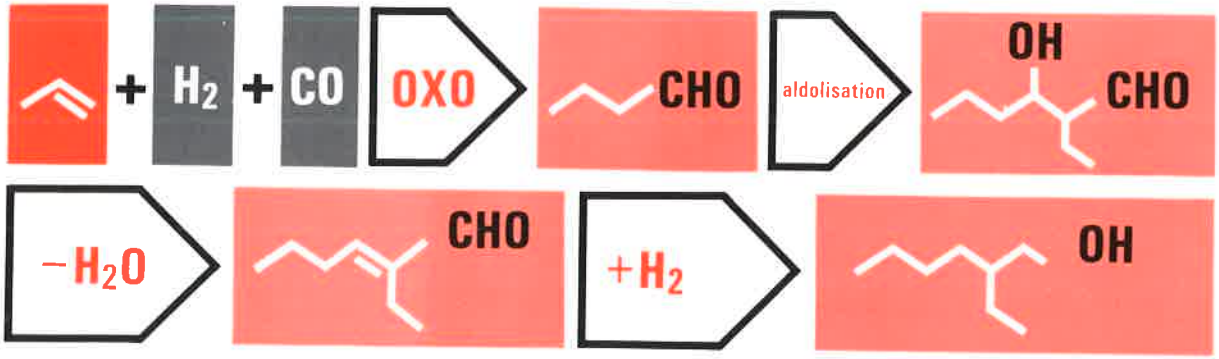
SPEI, 54420 PULNOY - Commission paritaire : 53953. Dépôt légal : juillet-août-septembre 1990.

Hydroformylation en milieu biphasique

La synthèse oxo

La réaction d'hydroformylation revêt une importance cruciale pour la synthèse de grands intermédiaires chimiques puisque environ $5 \cdot 10^6$ tonnes d'aldéhydes sont fabriquées chaque année. Cette réaction peut s'écrire simplement :

Suivant la régiosélectivité, on obtient l'aldéhyde linéaire ou son isomère ramifié. Les usages principaux comme plastifiants, solvants, additifs, détergents... nécessitent d'obtenir le dérivé linéaire ; en particulier, la plus grosse production concerne l'éthyl-2 hexanol, principal alcool des esters plastifiants qui requiert l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde :



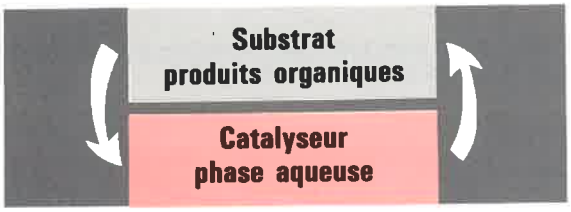
A l'issue de la découverte de cette réaction, en 1938, par O. Roelen et de l'installation de la première unité en1947, les procédés industriels ont eu recours à l'origine au cobalt (Ruhrchemie, BASF, Shell) et font de plus en plus appel au rhodium (Ruhrchemie, Union Carbide) du fait de sa plus grande activité. Le procédé basse pression, développé par Union Cabide, Davy Mc Kee, Johnson Matthey, utilise le complexe $HRh(CO)(PPh_3)_3$, étudié par Wilkinson et coll. à partir de 1965, et permet d'atteindre une sélectivité de 98 % en aldéhyde et une linéarité de 92 %. La présence d'un large excès de triphénylphosphine rend le complexe thermiquement stable, lui confère une grande durée de vie, limite l'hydrogénation (0,9 %) et oriente la réaction vers le n-butanal recherché.

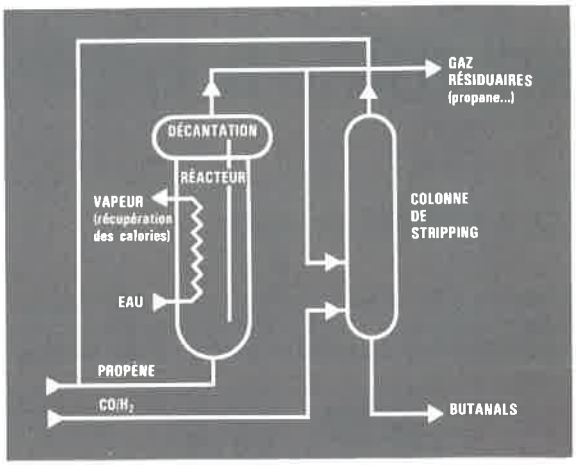
Le problème de la récupération du catalyseur

Tout procédé industriel qui met en œuvre un catalyseur homogène exige que soit parfaitement résolu le délicat problème de la récupération du catalyseur. Les unités modernes d'hydroformylation font appel au rhodium, métal noble très cher (>300 F/g en 1989). Pour que les prix de revient des produits organiques préparés ne soient pas affectés par les pertes en métal, on ne tolère que des fuites inférieures à 0,5 ppm (0,5 g Rh par tonne de produit). Il faut donc que, non seulement les performances du catalyseur soient maintenues constantes, mais qu'en plus la séparation des produits après réaction le restitue correctement pour recyclage.

Si le substrat et le produit formé sont volatils, le complexe peut rester dans la phase organique lourde : c'est le cas, pour simplifier, du procédé basse pression d'hydroformylation qui contient PPh_3 fondue et des esters lourds. Le milieu réactionnel peut être soumis à une détente (un flash) qui vaporise une partie du produit, le catalyseur demeurant dans la phase liquide que l'on recycle au

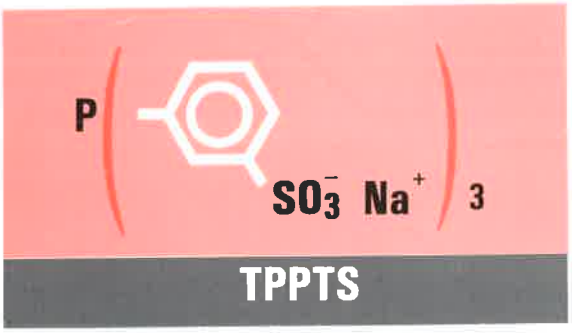
réacteur. Cependant, cette méthode est limitée aux alcènes légers. Divers efforts ont été accomplis pour greffer le complexe sur un support inerte mais jusqu'ici sans grand résultat sur la maîtrise de la fuite en rhodium. On peut, également, utiliser l'osmose inverse ou utiliser le catalyseur en phase liquide supportée. Mais c'est de loin l'utilisation d'un réacteur biphasique qui a permis de régler le problème de la récupération du catalyseur (schéma ci-contre).





Le système biphasique

La méthode qui a montré toute son efficacité et qui, depuis 1984, est exploitée industriellement dans le procédé Ruhrchemie/Rhône-Poulenc est de faire en sorte que le catalyseur soit maintenu en milieu aqueux.



Pour ce faire le ligand tris(m-sulfophényl)phosphine, qui possède une solubilité de 1 100 g/l d'eau, a été utilisé.

Ce ligand confère au rhodium une solubilité très importante dans l'eau. L'hydroformylation du propène (≈ 20 à 60 bar, 125 °C), en présence d'un large excès de ligand TPPTS, permet des sélectivités en aldéhydes de 97 % et une linéarité (n/n + iso) supérieure à 95 % avec des pertes en rhodium inférieures à 0,1 ppm.

Le réacteur est conçu pour qu'une simple décantation recycle la phase aqueuse contenant le rhodium (figure). Ce système biphasique est suffisamment performant pour qu'une première unité de 100 000 t/an ait été démarrée en Allemagne par Ruhrchemie, en 1984, et qu'une seconde unité ait été mise en service en 1988.

Pour en savoir plus

- B. Cornils, *in* "New Syntheses with Carbon Monoxide" (J. Falbe Ed.), Springer-Verlag, **1980.**
- E.G. Kuntz, Homogeneous Catalysis in Water, *Chemtech*, **1987,** 570-575.
- E. Kuntz, M. Thiers, Y. Colleuille, J. Jenck, D. Morel et G. Mignani, *in* "L'oxyde de carbone, bilan des recherches Rhône-Poulenc" (J. Gauthier-Lafaye et R. Perron), *L'Actualité Chimique*, **1989,** 49-58.

Cette fiche a été préparée avec le concours de Ph. Kalck.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Exposition et Forum International de la Formulation en Chimie

FORMULA 90

Est une plateforme de rencontres scientifiques, techniques et commerciales au niveau international.

Le Forum et l'Exposition sont consacrés aux spécialités chimiques, à leur formulation, leurs propriétés physicochimiques, leur caractérisation et le développement de leurs applications dans les principaux secteurs suivants :

- Matériaux polymères - Caoutchoucs
- Spécialités agro-alimentaires
- Revêtements et adhésifs
- Détergents
- Spécialités phytosanitaires
- Produits auxiliaires textiles
- Spécialités pharmaceutiques et cosmétiques
- Lubrifiants

L'ensemble congrès-exposition, posters, conférences, restauration, situé en un même lieu, près du centre ville, accueillera au Parc des Expositions, sur 5.000 m², les sociétés de produits chimiques, les centres et le matériel de recherches, le matériel et les équipements industriels, les sociétés de service, les banques de données spécialisées, la presse professionnelle et les centres de formation.

EXPOSITION INTERNATIONALE ET 2e FORUM DE LA FORMULATION EN CHIMIE

TOULOUSE 17-19 OCTOBRE 1990

COUPON-INFORMATIONS

Veuillez m'adresser ☐ Le programme des conférences

☐ ___ invitation(s) à l'exposition FORMULA 90

☐ Les conditions de participation à l'exposition FORMULA 90

NOM/Prénom _____ Société _____

Adresse _____ Tél. _____

à retourner à : IDEXPO 21, avenue de la Division Leclerc, F 94230 CACHAN - Tél. (1) 46.65.18.34 - Télex 205170 F. IDEXPO - Téléfax (1) 46.62.23.00