

l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

Mensuel

Juin
1997

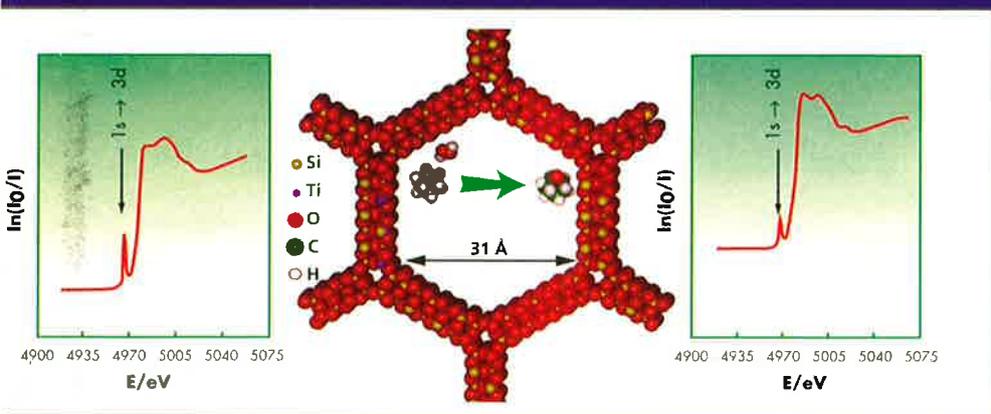
n° 6



■ Rayonnement
synchrotron
et chimie

■ Déchets
chimiques
des laboratoires

■ Chimie
et alimentation
au XIX^e siècle



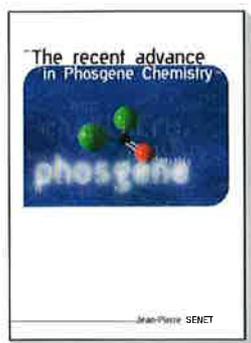
chemistry

chemistry

phosgene

Un building block qui reste à découvrir.

A travers ce livre unique sur le phosgène, le Groupe SNPE vous offre une synthèse des travaux qui font référence dans ce domaine ainsi que la



publication des principaux résultats de recherches réalisées par ses équipes.

Un grand nombre d'avancées ont déjà été faites, aidez-nous à faire les suivantes.

ISOCHEM
SNPE PHARMA

 **SNPE**
C H I M I E

RÉSERVATION GRATUITE

Nom :
Société :
Activité :
Adresse :
Pays :

Tel :
Pour obtenir gratuitement le Livre "The recent advance in Phosgene Chemistry" (disponible en octobre 97), merci de bien vouloir remplir et retourner ce coupon à :
SNPE - Direction Communication
12 quai Henri IV
ou de le commander en composant
75181 Paris Cedex 04 - FRANCE
<http://www.snpe>

L'actualité chimique
mensuel Juin 1997
n° 6
enseignement - industrie - recherche

- Rayonnement synchrotron et chimie
- Déchets chimiques des laboratoires
- Chimie et alimentation au XIX^e siècle

En haut. Les principaux centres de rayonnement synchrotron dans le monde. En bas. Premières expériences in situ en spectroscopie d'absorption X avec le rayonnement synchrotron illustrant l'action du titane inséré dans des catalyseurs solides utilisés pour l'époxydation du cyclohexane en présence d'eau oxygénée. A gauche, seuil K du titane avant réaction. A droite, le même seuil pendant la réaction : l'action électronique du titane sur la synthèse en cours se mesure par les variations affectant diverses transitions électroniques, en particulier 1s → 3d (expériences Royal Institution, Daresbury Laboratory, 1995). Voir notre article p. 3.

SFC
L'Actualité Chimique
Revue de la Société Française de Chimie
250, rue St-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61
E.mail : sfc@sfc.fr

ÉDITORIAL

- Chimistes ! Faisons-nous entendre davantage !, par G. Montel..... 2

RECHERCHE

- Rayonnement synchrotron et étude des matériaux, par H. Dexpert, D. Raoux .. 3

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ

- Que deviennent les déchets chimiques de laboratoire ? par J.-P. Alazard, A. Picot..... 20

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- L'approvisionnement en sucre sous le Blocus continental. I - Louis-Joseph Proust et le sucre de raisin, par J. Fournier..... 31

ENSEIGNEMENT

- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 8 : Colorants et arômes (suite)..... 38

Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depeyaz (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guethé (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelssohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), Th. Ortega (clubs de jeunes), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

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

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : Marc Julia, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire : en cours

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

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

Tarifs 1997

L'Actualité Chimique
(11 numéros par an)

Particuliers/Institutions

France 1 050 FF
Étranger 1 260 FF

Étudiants*

France 420 FF
Étranger 630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel (voir p. 40)

Abonnement :

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61

Prix de vente au numéro : 100 FF

© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : juin 1997

Index des annonceurs

• AM&C	p. 19	• Rhône-Poulenc	III ^e de couv.
• De Boeck et Carlier	p. 37	• Sigma Aldrich	IV ^e de couv.
• Établissements Gros	p. 19	• SNPE	Ile de couv.

Chimistes ! Faisons-nous entendre davantage !

Depuis des décennies, les divers médias et des leaders d'opinion, souvent mal formés pour traiter correctement les problèmes qu'ils soulèvent, se sont attachés à mettre la chimie et les chimistes au banc d'infamie.

La situation s'améliore aujourd'hui, à la suite des importantes opérations conduites ensemble par l'industrie chimique, les enseignants et les chercheurs, telles que les Olympiades nationales de la chimie, les conférences présentées dans les lycées par des ingénieurs et des élèves-ingénieurs chimistes, l'opération « Passion-recherche » du CNRS... Il reste toutefois à nous faire mieux entendre de tous ceux qui, par de multiples canaux, abreuvant les citoyens d'informations ou de commentaires, qui sont souvent des littéraires ou des intellectuels ignorant à peu près tout de la chimie. Il nous faut davantage nous exprimer auprès d'eux, ou à côté d'eux, comme ont su le faire les astrophysiciens ou les biologistes.

D'amples actions, d'un grand intérêt, sont déjà engagées dans cette perspective : on peut citer notamment « Chimie la classe », que pilote et finance l'industrie chimique, et qui mobilise de très nombreux instituteurs, un grand nombre de municipalités, et des centaines de milliers d'élèves des écoles primaires, en vue de leur faire mieux saisir ce qu'est la chimie et à quoi elle sert. De même, une concertation s'est mise en place entre plusieurs grands musées scientifiques européens (musées de Paris-La Villette, d'Amsterdam, de Londres, de Munich, de Barcelone), à l'initiative du Cefic, en vue de rénover et de rendre plus attrayante la présentation des thèmes de chimie à leurs visiteurs.

Mais il existe de multiples autres occasions à saisir, telles que :

- Les Journées de la Science en fête, où la chimie doit être très présente.
- La rédaction d'articles pour les dictionnaires et les encyclopédies où la chimie est encore trop souvent présentée de façon peu compréhensive et peu attrayante.
- Les initiatives diverses, telles que celles de l'Association des Petits Débrouillards, qui s'attache à faire mieux comprendre et aimer les sciences par les élèves de l'enseignement primaire, et qui s'intéresse en plus, aujourd'hui, aux collèges par l'organisation du Grand jeu des sciences physiques qui touche des centaines de milliers de jeunes.
- La rédaction d'articles de vulgarisation dans la presse régionale et nationale, sur des sujets d'actualité.
- Les interventions sur les chaînes de radio et de télévision locales ou nationales.

De nombreuses actions de cet ordre sont conduites à l'étranger. Il s'agit en particulier d'éviter que, comme aux Pays-Bas, l'industrie se trouve devant la perspective de manquer de chimistes à court-terme.

A ces exemples d'opérations, il convient d'ajouter la réalisation de documents multimédias destinés à faire mieux saisir par les jeunes, les concepts de base de la chimie, à leur faire découvrir la pratique, l'esthétique et le caractère indispensable de l'expérimentation en chimie, et à leur faire mieux percevoir le rôle, la place et l'importance de l'industrie chimique. De ce point de vue, la chimie dispose de trop peu de documents pédagogiques, par rapport à la physique ou la biologie.

La Société Française de Chimie s'engage fortement dans les divers aspects de cette vaste démarche, au travers notamment de sa commission interdivisions Enseignement. Mais, il lui faut, pour se faire mieux entendre, la participation active de tous ses membres, de tous les chimistes. Nous attendons de connaître vos idées, vos propositions, vos réalisations, pour aider à leur diffusion et contribuer ainsi au rayonnement de notre discipline et de notre industrie.

G.Montel
Rédacteur en chef

Rayonnement synchrotron et étude des matériaux

Hervé Dexpert* directeur du CEMES, **Denis Raoux**** directeur du Laboratoire de cristallographie

Summary : *Materials science in synchrotron radiation*

In the field of structural and electronic investigation of materials, synchrotron radiation offers today a large range of possibilities for the different interactions between photons and matter. Useable wavelengths stretch over infrared to X-rays photon beams coming out storage rings. They are weakly divergent, highly brilliant, polarised and pulsed. New opportunities are therefore overcoming the limitations of in-lab techniques and, moreover new kinds of experiments are opened to many very different users communities. The basic principles and the current state of some of these techniques are illustrated by typical examples which show in fact that huge improvements of their applications are still expected with the machines and instruments of the last generation.

Mots clés : *Rayonnement synchrotron, science des matériaux, état des possibilités, développements futurs.*

Key-words : *Synchrotron radiation, materials science, state of the art, future developments.*

Il est maintenant bien reconnu que, dans le domaine de la caractérisation structurale et électronique des matériaux, le rayonnement synchrotron offre une large gamme de possibilités dues aux divers processus d'interactions photon-matière. Avec des longueurs d'onde qui s'étendent de l'infrarouge aux rayons X, ces sources présentent de nombreuses particularités intéressantes comme leur faible divergence verticale, leur flux et leur brillance mais également leur polarisation, leur cohérence partielle et leur caractère pulsé. Elles ont par suite :

- d'une part, ouvert de nouvelles perspectives à nombre de méthodes d'investigation déjà pratiquées en laboratoire,
- et, d'autre part, fait naître des expériences spécifiques qu'il est difficile de concevoir par ailleurs.

Dans le premier cas, c'est par exemple l'effet anomal et la résolution angulaire qui ont étendu le potentiel d'utilisation de la diffusion-diffraction. C'est aussi la possibilité de focaliser le faisceau sur quelques micromètres qui a ouvert la voie à l'obtention de spectres de diffraction à l'échelle du micron et, par suite, permis d'observer la diffraction de minéraux dans des conditions extrêmes de pression et température proches de celles qui règnent au centre de la terre. Dans le second cas, c'est l'important flux utile sur une large gamme de longueurs d'onde qui a permis le développement impressionnant de la spectroscopie d'absorption. C'est l'aspect polarisé du rayonnement qui permet aujourd'hui d'atteindre l'organisation magnétique du matériau tant en diffraction magnétique des rayons X qu'en dichroïsme d'absorption ou de photoémission. C'est aussi le développement en cours des méthodes d'imagerie à contraste de phase

qui exploitent les propriétés de cohérence des faisceaux synchrotron dans le domaine des X-mous d'abord, puis plus récemment des X-durs.

Il en résulte que tous les grands domaines de la science des matériaux sont actifs en rayonnement synchrotron, de la matière organisée aux amorphes ou agrégats nanométriques, des protéines et complexes moléculaires aux multicouches métalliques, etc.

Dans cet article, nous nous limiterons aux deux techniques majeures que sont l'absorption X et la diffraction. En spectroscopie d'absorption EXAFS-XANES (Extended X ray Absorption Fine Structure-X ray Absorption Near Edge Structure), la majeure partie des expériences visent à la connaissance de l'arrangement atomique local et de l'état électronique de l'atome excité. Elles sont d'une certaine façon en voie de banalisation. Ces dernières années, afin de mieux comprendre transformations de phases et mécanismes réactionnels, ce sont les études d'échantillons en évolution sous diverses contraintes qui ont été en pleine expansion, couvrant aussi bien la recherche de base que les applications industrielles. De nouvelles extensions progressent aujourd'hui rapidement. Par exemple, l'excitation d'orbitales de basse énergie fournit des spectres très bien résolus,

* CEMES, 29, rue Jeanne Marwig, 31055 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.62.25.78.01. Fax : 05.62.25.79.50.
E-mail : begue@cemes.fr

** Laboratoire de cristallographie, 25, avenue des Martyrs, 38072 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.88.10.44. Fax : 04.76.88.74.08.
E-mail : @labs.polycnrs-gr.fr
Les auteurs ont tous deux été directeurs adjoints du LURE, Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique.

ce qui stimule des efforts théoriques pour simuler la région du seuil d'absorption, région riche en informations multiples. C'est aussi l'utilisation de la polarisation qui donne actuellement accès aux mesures d'absorption X dépendantes du magnétisme dont les implications tant fondamentales qu'appliquées sont très prometteuses. D'autres aspects, plus techniques, au niveau de l'optique de monochromatisation comme de la détection des signaux, sont en plein renouveau et vont continuer à maintenir ce puissant moyen d'investigation à être parmi les plus recherchés.

Autres techniques structurales et morphologiques, les mesures de diffusion-diffraction en rayonnement synchrotron offrent plusieurs avantages par rapport à celles faites au laboratoire avec des générateurs conventionnels. On peut en retenir trois :

- l'intensité de la source permet, comme pour l'absorption X, de faire des mesures cinétiques, sa structure temporelle autorisant des études résolues dans le temps à l'échelle de la nanoseconde en utilisant la méthode de Laue en faisceau blanc ;

- on peut choisir en continu, dans le spectre blanc de la source, un jeu de longueurs d'onde particulier afin d'augmenter le contraste entre éléments de numéros atomiques voisins grâce à la diffusion anormale. Si on évite par ce moyen les phénomènes de fluorescence, on peut surtout obtenir plusieurs séries de données structurales indépendantes avec le même cristal. C'est donc une alternative intéressante aux méthodes de marquage par atomes lourds classiquement pratiquée en cristallographie des protéines ;

- la directionnalité et la taille de ces sources sont telles que, d'une part, le faisceau étant émis avec une ouverture angulaire faible, on peut réaliser des montages à haute résolution angulaire et que, d'autre part, on peut étudier des petits échantillons, des micromonocristaux dont les dimensions sont couramment inférieures à cent microns. Ces mesures sont possibles jusqu'au micron en utilisant les faisceaux émis par des onduleurs sur des sources de troisième génération.

Le dernier axe de développement récent des applications du rayonnement synchrotron est le domaine infrarouge où, à nouveau, ses caractéristiques, notamment lorsque la source est un onduleur, sont avantageuses par rapport aux expériences de laboratoire. La gamme spectrale disponible s'étend des ondes millimétriques à l'infrarouge très lointain (quelques microns à quelques milliers de microns) pour lequel aucune source intense n'est disponible actuellement. De nombreuses et nouvelles applications, notamment par couplage de fréquences avec des lasers émettant dans le visible, suscitent déjà un grand intérêt.

Les caractéristiques du rayonnement synchrotron et les possibilités offertes par son utilisation

Le rayonnement synchrotron n'est autre que le rayonnement dipolaire émis par une particule chargée relativiste soumise à une accélération perpendiculaire à sa vitesse. Toutes ses propriétés spécifiques viennent uniquement de ce que l'électron (ou le positron) qui rayonne a une vitesse très proche de la vitesse de la lumière. On en rend compte très

directement en électrodynamique classique relativiste à partir des équations de Maxwell qui montrent que :

- Le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire de l'électron et, plus précisément, dans un cône d'ouverture angulaire de l'ordre de $1/\gamma$ radian où γ est l'énergie de l'électron exprimée en unité d'énergie de l'électron au repos $mc^2 = 0,511$ MeV. Donc, pour une machine d'énergie moyenne 2 GeV, tout le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture égale à 0,25 milliradians. De cette très faible divergence d'émission, qui est comparable à celle d'un laser dans le visible, résulte la luminosité exceptionnelle du rayonnement synchrotron qui surpasse les sources classiques dans le domaine du rayonnement X et ultraviolet par plus de dix ordres de grandeur (figure 1).

- Le rayonnement émis dans le plan de l'orbite est polarisé linéairement dans ce plan et perpendiculairement à la vitesse de l'électron. De part et d'autre du plan de l'orbite, la polarisation est elliptique et tend à devenir circulaire à des angles d'émission de l'ordre de $1/\gamma$. Les propriétés de polarisation sont de plus en plus exploitées que ce soit en absorption (dichroïsme magnétique circulaire) ou en diffraction.

- Le rayonnement est émis sur une très large gamme de longueurs d'onde depuis l'infrarouge lointain jusqu'à une longueur d'onde critique λ_c qui ne dépend que de l'énergie E des électrons et du rayon de courbure R de la trajectoire (figure 2). λ_c est donné en angströms par $\lambda_c = 0,56 R/E^3$ où R est en mètre et E en GeV ($1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$).

Les machines d'énergie E modérée comme Super ACO au LURE (E = 0,8 GeV, $\lambda_c = 19 \text{ \AA}$) sont optimisées de l'infrarouge aux X-mous mais ne permettent pas de travailler dans le domaine des X-durs. Il faut pour cela une énergie de l'ordre de 2 à 3 GeV. C'est le sens du projet d'une nouvelle machine nationale SOLEIL, qui permettra de couvrir le domaine des rayons X conventionnels ($\lambda > 1 \text{ \AA}$) comme celui des X-mous et de l'ultraviolet. Pour les X très durs (λ de l'ordre de quelques dixièmes d'angströms), il faut des machines de grande énergie comme l'ESRF (E = 6 GeV). Les coûts de construction et d'exploitation impliquent alors une coopération à l'échelle européenne.

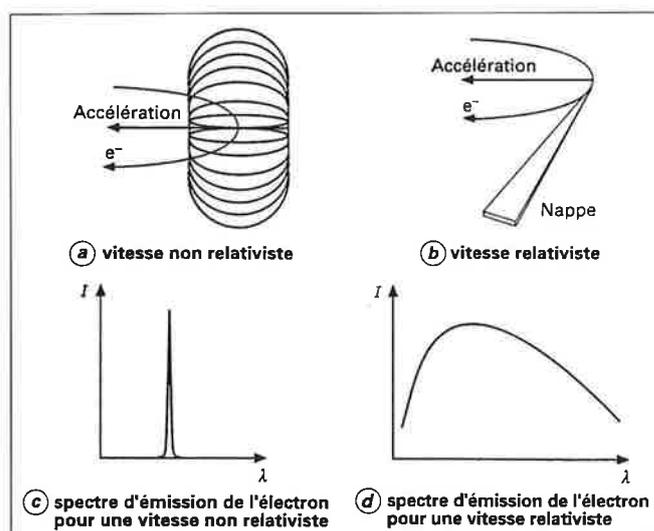


Figure 1 - Représentation spatiale (a, b) et spectrale (c, d) de l'émission de lumière par des électrons accélérés sur une orbite circulaire à faible (non relativiste) et forte (relativiste) vitesse.

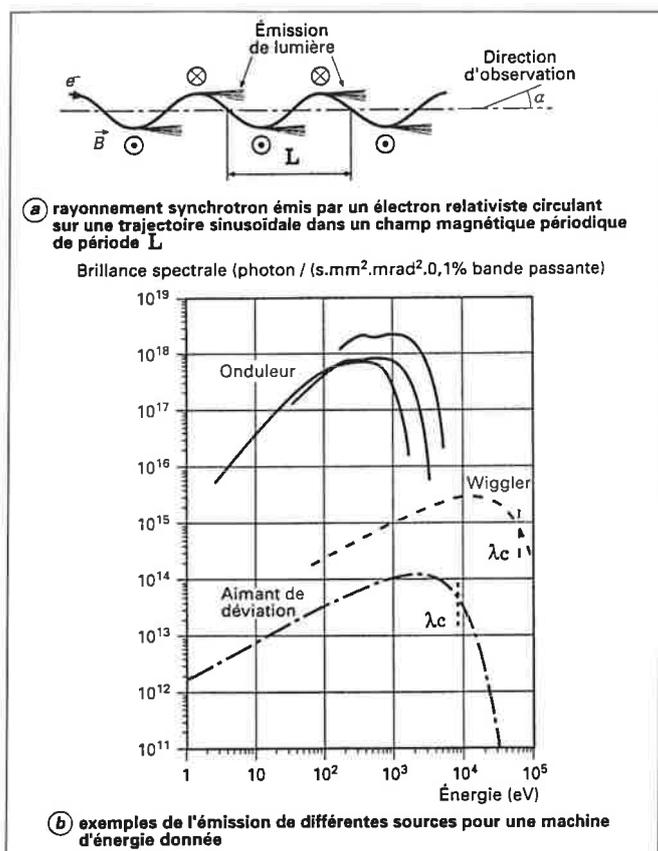


Figure 2 - Principe de l'amplification de l'émission lumineuse par un élément d'insertion type onduleur (a) et distribution de l'intensité en fonction de l'énergie (b).

Pratiquement, pour minimiser les coûts d'exploitation, on fait recirculer les électrons (ou positrons) sur des anneaux de stockage circulaires pendant des dizaines d'heures. La courbure de la trajectoire est obtenue par des champs magnétiques perpendiculaires au plan de l'orbite qui sont de l'ordre de quelques dixièmes de teslas. Cette géométrie - qui correspond à l'émission de lumière dans les aimants de courbure - n'est pas optimisée pour la brillance de la source puisque le rayonnement est émis tout le long de la trajectoire sur 2π radians. Les propriétés de focalisation du faisceau sont conservées dans le plan vertical perpendiculaire au plan de l'orbite mais perdues dans son plan. Afin de conserver la focalisation du rayonnement dans les deux plans, on fait osciller l'électron sur une série de tout petits arcs de cercle autour de la direction moyenne (figure 2). Si l'angle de déviation est inférieur à l'angle d'émission de la lumière autour de la vitesse instantanée $1/\lambda$, alors la focalisation des faisceaux rayonnés est préservée dans les deux plans. C'est ce qu'on appelle un onduleur. Les faisceaux rayonnés à chaque période de l'oscillation le long de l'onduleur sont en phase pour certaines longueurs d'ondes qui sont les harmoniques d'une longueur d'onde fondamentale de l'ordre de $L/2\gamma^2$ où L est la période d'oscillation, typiquement quelques centimètres. A ces longueurs d'onde, un électron rayonne de manière cohérente tout le long de l'onduleur et l'intensité du rayonnement varie comme le carré N^2 du nombre N de périodes le long de l'onduleur (typiquement de 10 à 100). Ces deux caractéristiques intimement liées du rayonnement de l'onduleur, focalisation du rayonnement le long de l'axe et émission cohérente, expliquent les gains de luminance fantastiques obtenus ces dernières

années. Ils sont illustrés pour le domaine des rayons X dans la figure 2 qui compare les luminances issues des différents dispositifs, des sources sur aimants de courbure des anneaux de première génération (avec des wigglers) comme le DCI au LURE, OU de deuxième génération comme NSLS à Brookhaven (États-Unis) avec celle des sources à onduleurs comme ESRF. La luminance des onduleurs de la machine SOLEIL sera du même ordre de grandeur, dans la gamme de longueur d'onde où elle est optimisée ($\lambda > 2 \text{ \AA}$). Ces progrès de près de huit ordres de grandeur par rapport aux anticathodes tournantes de laboratoires, en une quinzaine d'années, sont probablement uniques dans l'histoire de l'optique. Ils font du rayonnement synchrotron la meilleure source optique dans l'infrarouge lointain et proche, dans l'ultraviolet et pour les rayons X. Le rayonnement synchrotron ne rivalise cependant pas avec les lasers dans le domaine du visible, car les émissions des divers électrons sont incohérentes entre elles.

Un autre grand intérêt est que les électrons sont groupés en paquets dans la machine. Ils conduisent donc à une émission de lumière pulsée avec des largeurs d'impulsion dans le domaine de la nanoseconde à la picoseconde ainsi qu'à des taux de répétition de quelques mégahertz. Un autre avantage, et non des moindres, est la très grande stabilité spatiale et temporelle qui permet, après injection d'électrons et a fortiori de positrons dans l'anneau de stockage, une utilisation continue pour une dizaine d'heures ou plus.

On peut, par ailleurs, avec des onduleurs produire une émission stimulée et obtenir un laser d'un nouveau type, le laser à électrons libres dont l'accordabilité en longueurs d'onde, notamment dans l'ultraviolet, commence à en faire un outil de choix dans plusieurs domaines.

Enfin, la lumière émise dans un onduleur par un paquet d'électrons est normalement incohérente. On peut toutefois rendre ce faisceau de lumière cohérent transversalement en le collimatant et, longitudinalement, en utilisant un monochromateur, en profitant du fait que son intensité est concentrée sur l'axe de l'onduleur avec seulement quelques milliradians de divergence. On réalise ainsi une cohérence spatiale dont les applications en imagerie, holographie par exemple, sont tout juste naissantes.

Toutes ces propriétés expliquent que ce rayonnement a apporté, depuis une vingtaine d'années, de nouvelles dimensions à la plupart des études scientifiques et technologiques qui mettent en œuvre l'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière.

Les applications du rayonnement synchrotron sont donc extrêmement vastes. Schématiquement, les longueurs d'onde de quelques centaines de nanomètres (ultraviolet proche) à quelques nanomètres (rayons X-mous) correspondent à des énergies de transition électronique. Les longueurs d'onde plus courtes, dans la région de quelques dixièmes de nanomètre à quelques centièmes de nanomètre (rayons X-durs), sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. On voit donc que ce rayonnement permet à la fois l'étude des propriétés électroniques de la matière et celle de ses propriétés structurales. Le tableau 1 résume l'extrême diversité des applications depuis les aspects les plus fondamentaux en physique, chimie, biologie, sciences de la terre jusqu'à l'analyse élémentaire et l'imagerie en général.

Tableau I - Les différents types d'études en sciences des matériaux avec le rayonnement synchrotron.

Énergie des photons (en eV)	Rayonnement	Processus	Matériaux				
			Métaux et solides divers	Verres, céramiques, semi- et superconducteurs	Polymères	Colloïdes et agrégats	Espèces biologiques et pharmaceutiques
0,1	Infrarouge	- Vibrations moléculaires - Énergie de liaisons - Échanges électroniques	Surfaces et adsorbats				
1	Visible		Domaine des lasers				
10	Ultraviolet	- Photochimie - Propriétés électroniques	Propriétés électroniques et magnétiques de surfaces et interfaces			Dynamique des protéines	Protéines en solution (dénaturation/agglomération)
100	Ultraviolet sous vide						
1 000	Rayons X-mous	- Propriétés magnétiques - Absorption X		Propriétés structurales à l'échelle atomique États d'oxydation			
10 000	Rayons X-durs	- Diffraction, Diffusion - Fluorescence - Diffusions Compton et Raman - Microtomographie et imagerie	- Propriétés cristallines - Couches minces - Grains nanométriques	- Arrangements atomiques - Couches minces	- Morphologie - Évolution sous contrainte - Analyse élémentaire	- Structures microscopiques - Analyse de traces - Suivi de réactions	Structure des biomolécules

Les principaux moyens d'investigations

Les phénomènes d'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière peuvent être rassemblés en deux grands groupes : l'absorption et la diffusion-diffraction. Bien qu'il n'y ait pas de limite stricte en longueur d'onde entre les deux classes de phénomène, on peut raisonnablement considérer que l'absorption domine pour les grandes longueurs d'onde tandis que la diffraction ou la diffusion domine pour les courtes.

L'absorption : des ondes microcentimétriques (spectroscopie infrarouge) aux ondes nanométriques (spectroscopie EXAFS-XANES)

Dans le phénomène d'absorption de photons par un matériau, l'énergie des photons nécessaire pour exciter un électron lié à un atome, ou participant à une liaison chimique, dépend de la nature des éléments qui constituent cette phase et de la couche électronique considérée. Il faut une énergie croissante lorsque l'électron excité passe d'une couche externe de l'atome (valence) à une couche plus proche du noyau (niveau de cœur).

L'infrarouge est le domaine spectral entre le micron et le centimètre pour lequel cette absorption renseigne sur :

- la dynamique atomique intramoléculaire (dans l'infrarouge proche et moyen) ;
- la dynamique intermoléculaire lorsque les milieux sont denses (dans l'infrarouge lointain).

Expérimenter dans l'infrarouge signifie prendre aussi bien en compte les déplacements atomiques et moléculaires que le couplage entre leurs dynamiques respectives. Ces mouvements s'étendent sur un très large domaine de fréquences depuis les vibrations internes des molécules simples jusqu'aux déplacements individuels ou collectifs par transla-

tion et par rotation moléculaire au sein des milieux denses, qu'ils soient liquides ou solides. C'est la composante électrique du rayonnement qui se couple avec les fluctuations de densité électronique qui accompagnent les vibrations moléculaires, ou avec les déplacements de rotation ou de translation des dipôles moléculaires du milieu. Le rayonnement synchrotron couvre tout le domaine spectral possible avec une brillance très supérieure à celle de toute autre source. Cela présente un double avantage puisqu'on peut étudier simultanément et dans deux domaines spectraux complémentaires le couplage direct (intermoléculaire : liaisons de van der Waals, liaisons dipolaires) et le couplage indirect (intramoléculaire : liaisons chimiques fortes, covalentes ou ioniques) entre les molécules et leur environnement physico-chimique.

Dans le domaine des rayons X, l'énergie du photon incident devient suffisante pour extraire un électron d'une orbitale interne. On peut suivre alors les interactions de cet électron éjecté avec les potentiels des atomes qui entourent cet élément, en fonction de l'énergie du photon incident. Celui-ci sert donc essentiellement de projectile pour créer une sonde, un photoélectron, dont le rayon d'action va dépendre de l'énergie du photon. C'est en quelque sorte une expérience de diffraction électronique qui fait intervenir un électron issu d'une source située au cœur même du matériau. Le spectre d'absorption est la résultante d'un processus de rétroaction continu qui renferme des forces et des directions de couplage différentes entre l'onde émise et les ondes réfléchies par les diverses couches d'atomes qui entourent l'atome émetteur.

En pratique, à l'énergie de photons permettant l'éjection de l'électron, le seuil d'absorption, il y a brusque variation du coefficient d'absorption des photons incidents. Ce coefficient, lorsqu'on fait croître l'énergie incidente au-delà du seuil, oscille par interférences entre l'onde extraite de

l'atome excité et les ondes rétrodiffusées par les potentiels que sont les atomes environnants (figure 3). Ces oscillations sont appelées EXAFS et elles permettent, par transformée de Fourier et simulation de la distribution radiale qui en résulte, de décrire la structure locale autour de l'élément excité. On observe parfois dans la région du saut d'absorption, avant donc ces oscillations, des discontinuités, appelées prépics, et des résonances au-delà du seuil. Elles proviennent de transitions entre orbitales au sein de l'atome source et reflètent en partie la symétrie du site comme l'illustre la figure 4 qui montre le décalage entre les états excités π^* de l'acrylonitrile associés aux liaisons C-C et C-N [1]. Leurs énergies, ainsi que celle du seuil, dépendent de la structure électronique, notamment du degré d'oxydation. Les résonances sont présentes sur une assez large gamme d'énergie au-delà du seuil. L'électron éjecté, du fait de la faible énergie cinétique qui lui est initialement conférée, va interagir avec de nombreux atomes et son parcours sera alors complexe avant de revenir sur l'atome initial. L'ensemble de cette région du spectre, connue sous le nom de XANES est donc riche à la fois en informations électroniques et structurales au-delà des premiers voisins. Mais son interprétation en terme de diffusion multiple du photoélectron est difficile.

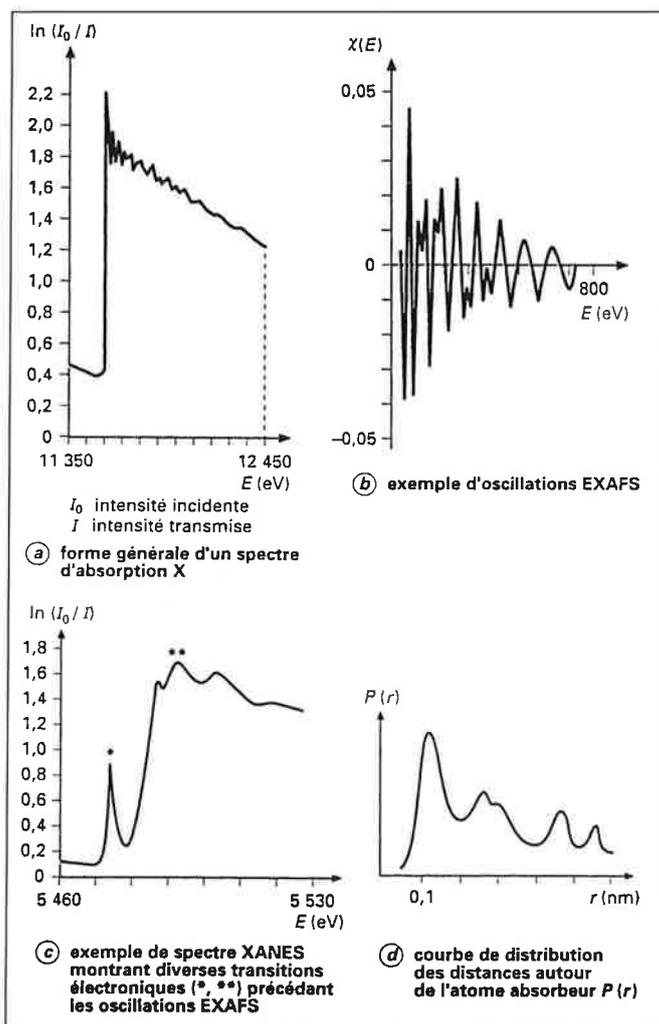


Figure 3 - Forme générale d'un spectre d'absorption X (a) d'où sont extraites les oscillations EXAFS (b), le seuil d'absorption XANES (c) et la répartition des distances séparant les atomes voisins de l'élément choisi comme absorbeur (d).

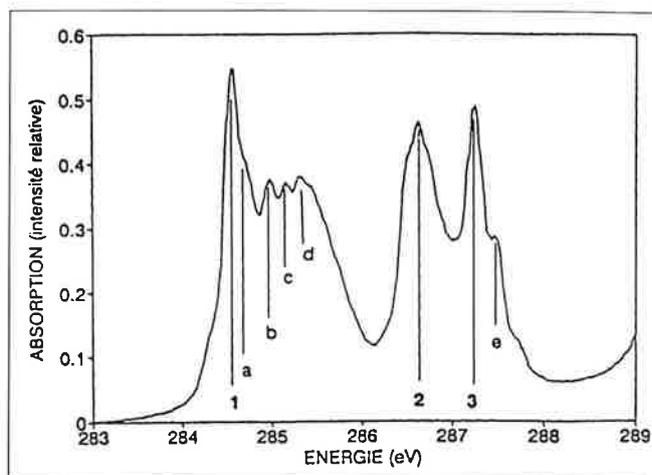


Figure 4 - Spectre d'absorption au seuil K du carbone d'une multicouche d'acrylonitrile condensée à 95 K sur Pt (111). Les différentes contributions 1, 2, 3 et a, b, c, d, e correspondent aux transitions suivantes :
1 : $C_s \rightarrow \pi^*$ (C=C) 2 et 3 : $C_s \rightarrow \pi^*$ (C≡N)
a et c : vibration C=C b et d : vibration C-H e : vibration C≡N

Au-delà de cette zone, au fur et à mesure que l'énergie cinétique du photoélectron s'accroît, on passe en régime EXAFS qui est un régime de diffusion simple se prêtant à une analyse quantitative relativement aisée. Pour les premiers voisins de l'atome photoexcité, la précision sur les distances interatomiques peut être meilleure que le centième d'angström. L'évaluation du nombre de coordinence est plus délicate, mais la précision relative peut être de l'ordre de 10 % ou mieux. L'information au-delà des premiers voisins est souvent beaucoup moins précise du fait du libre parcours moyen de l'électron qui est de quelques angströms dans le régime EXAFS. L'EXAFS est donc un outil structural dont le succès est rapidement devenu considérable en science des matériaux. Les raisons principales en sont :

- la spécificité en terme d'orbitale et d'élément émetteur : on peut reconstruire un arrangement atomique à partir des visions successivement données par les divers atomes formant le matériau ;
- le fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un ordre atomique étendu autour de ces éléments, l'état sous lequel la matière observée se trouve étant indifférent. Cela ouvre considérablement les champs d'application : solides non cristallins, milieux très divisés, solutions, films minces, etc. ;
- la possibilité d'observer directement *in situ* des échantillons soumis à une contrainte quelconque : chimique, mécanique, etc. ou dans des conditions extrêmes de température ou de pression ;
- le pouvoir de faire ces mesures dans des échelles de temps très courtes, quelques dizaines de millisecondes actuellement et, par suite, d'accéder à des cinétiques de transformation de phases et des mécanismes réactionnels ;
- les limites de sensibilité qui peuvent être faibles grâce à des techniques de détection appropriées (quelques dizaines de ppm en détection de fluorescence) ;
- le fait que l'onde incidente soit polarisée, ce qui introduit la possibilité de faire de l'absorption magnétique et du dichroïsme, et donc de compléter les apports de la diffusion neutronique.

Les études structurales par diffusion-diffraction

Les avantages des techniques de diffusion et de diffraction en rayonnement synchrotron sont indéniables par rapport aux sources de laboratoire.

Rappelons d'abord que la diffraction et la diffusion sont le résultat des interférences d'une onde électromagnétique avec un réseau périodique (diffraction) ou non (diffusion) dont les dimensions sont de l'ordre de celles de la longueur d'onde. Le faisceau incident est redistribué, après interférence, dans tout l'espace avec une intensité variable selon la direction et qui dépend de la position et de la nature des atomes.

Pour un milieu parfaitement périodique et infini, la réponse dans le réseau réciproque est une série de réflexions de Bragg. Ces pics de diffraction sont élargis et affaiblis dès qu'apparaît un désordre dû, par exemple, à l'agitation thermique, à des dislocations ou à des joints de grains. Ce phénomène de diffraction est utilisé depuis fort longtemps pour déterminer la structure cristallographique de nombreux matériaux aussi bien solides que biologiques.

Lorsque le désordre dans le matériau devient important, nous entrons dans un régime de diffusion par perte de cohérence entre les interférences. Dans le cas intermédiaire, il est possible, en général, de définir un réseau moyen. À côté des réflexions de Bragg qui lui correspondent, il apparaît ainsi une diffusion localisée au voisinage ou entre ces réflexions. Cette diffusion diffuse peut aussi apparaître autour du pic central (faisceau transmis) et relève alors du domaine de la diffusion aux petits angles. Dans ce cas, la technique renseigne sur des inhomogénéités de grande taille (du nanomètre à la centaine de nanomètres) dans un matériau qui peut ne pas présenter d'ordre de grande distance.

L'intensité et le quasi-parallélisme du faisceau synchrotron dans le plan vertical (ou dans les deux plans pour des faisceaux émis par les onduleurs) contribuent à un gain important en résolution ainsi qu'à une réduction du temps d'irradiation par rapport à l'utilisation d'anticathodes de laboratoire. Ceci explique que le rayonnement synchrotron soit devenu l'outil principal des biocristallographes. En 1995, les 3/4 des structures de macromolécules biologiques obtenues par diffraction l'ont été à partir de données obtenues en rayonnement synchrotron. La collimation exceptionnelle des faisceaux émis par les onduleurs permet d'étudier des objets de taille de plus en plus grande comme les virus et les systèmes complexes qui impliquent plusieurs macromolécules différentes agissant de manière coordonnée. Ainsi, un cliché de diffraction d'un virus de maille cristalline de près de 1 000 Å dans les trois dimensions s'obtient en une vingtaine de secondes à l'ESRF et fournit de l'ordre de 50 000 réflexions pendant cette exposition. En quelques heures, ou dizaines d'heures, toute l'information nécessaire pour reconstruire la structure qui est de l'ordre du million de réflexions, peut être obtenue avant que le cristal ne se dégrade par l'effet de l'irradiation.

La haute résolution angulaire est aussi un atout précieux en diffraction de poudres, méthode d'importance en science des matériaux, où il n'est souvent pas possible d'obtenir des monocristaux de taille suffisante. Elle permet de résoudre les raies de diffraction issues de matériaux à grande maille et d'obtenir leur structure par affinement des spectres en utilisant la méthode Rietvelt.

La petite taille des faisceaux focalisés, qui peut atteindre le micron par l'utilisation de lentilles de Bragg-Fresnel pour condenser le faisceau d'un onduleur, ouvre la voie à la microanalyse à l'échelle micronique ou submicronique comme l'ont montré récemment des travaux effectués à l'ESRF dans des domaines aussi variés que la microstructure de pales d'hélices en superalliage à base nickel ou l'étude de l'état de contraintes le long de couches minces semiconductrices pour l'optoélectronique [2].

D'autre part, la possibilité de choisir de façon continue la longueur d'onde fait bénéficier des propriétés de la diffusion anormale qui se produit au voisinage des seuils d'absorption. C'est une des grandes richesses du rayonnement synchrotron : la possibilité de choisir la longueur d'onde au voisinage d'un seuil d'absorption d'un élément entraîne une modification importante du pouvoir diffusant de cet élément. Cet effet a été utilisé très tôt par les biologistes car il permet d'obtenir des effets semblables à ceux d'une substitution chimique, mais sans altération du matériau, pour identifier certains sites atomiques des macromolécules (méthode MAD). Elle l'est aussi de plus en plus en science des matériaux, par exemple pour déconvoluer les diverses fonctions de corrélations de paires dans des matériaux amorphes ou cristallins [3] en faisant varier leurs poids respectifs par des mesures à plusieurs énergies au voisinage de chacun des seuils d'absorption des éléments constitutifs du matériau. Une possibilité particulièrement intéressante est de pouvoir séparer les contributions aux spectres de diffraction d'un élément présent sous deux états chimiques différents, par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les seuils d'absorption correspondant à ces deux états d'oxydation sont en effet décalés de quelques eV et, de ce fait, les résonances du facteur de diffusion qui leur sont associées le sont de la même manière, d'où des différences exploitables dans les intensités diffractées au voisinage des seuils. Une extension récente des méthodes de diffusion anormale, le DAFS pour Diffraction Anomalous Fine Structure, consiste à mesurer l'intensité diffractée d'une raie de Bragg en balayant continûment l'énergie des photons au voisinage du seuil d'absorption d'un constituant. Au-delà du seuil, on observe alors des modulations de l'intensité diffractée qui sont reliées aux oscillations EXAFS et permettent donc d'obtenir l'environnement local de l'atome anormal. C'est une variante de la spectroscopie EXAFS qui présente l'intérêt de la sélectivité de sites que permet la diffraction. En effet, les poids des divers sites dans une maille peuvent varier fortement d'une raie de Bragg à une autre, ce qui permet d'extraire sélectivement la contribution d'un site donné, alors que l'EXAFS moyenne toutes les contributions. Ainsi, il est possible par DAFS de déterminer, par exemple, la structure locale des plans d'interface dans des super réseaux en la séparant de la contribution des plans au cœur des couches [4].

Les applications en diffusion centrale anormale sont pour les mêmes raisons aussi nombreuses. Cette technique, utilisée principalement jusqu'à aujourd'hui en métallurgie, permet de déterminer la nature de nanoprecipités dans le cas d'alliages (solution solide ou amorphe) ou les volumes propres à chaque phase dans le cas par exemple de composés multicouches (J.-P. Simon et O. Lyon [3]).

Quelques illustrations récentes

Il est illusoire d'essayer de donner un aperçu des multiples possibilités et des remarquables résultats acquis récemment. Quelques points qui nous paraissent marquants et quelques indicateurs de tendances sont seulement présentés.

Les surfaces

La physico-chimie des surfaces et interfaces est un domaine de choix pour le rayonnement synchrotron puisque, à la fois la structure cristallographique (aménagement des atomes, ordre à courte et longue distance, reconstruction), les propriétés électroniques (niveau de Fermi, structures de bandes, liaisons adsorbat-substrats, conduction) et magnétiques de la matière peuvent être caractérisées sur une épaisseur de quelques angströms.

Pour exalter la contribution des couches de surface, on utilise souvent un faisceau X en incidence rasante en deçà de l'angle critique. Il ne pénètre dans le matériau que sur quelques dizaines d'angströms sous forme d'une onde évanescente. La faible ouverture verticale du faisceau et son intensité exceptionnelle sont évidemment un atout unique pour les expériences de diffraction et absorption de surface, et plus encore pour les mesures de réflectivité et de diffusion hors spéculaire pour lesquelles les taux de comptage décroissent sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de l'angle d'incidence.

On s'intéresse aussi bien à décrire des mécanismes de croissance de couches minces épitaxiées que des processus dynamiques : transition de phases, réactions chimiques après interaction d'un rayonnement UV ou X-mou sur une surface (formation et destruction de liaisons chimiques à la surface, désorption de particules). C'est également le domaine privilégié d'excitation des niveaux de cœur des éléments légers et des niveaux peu profonds des métaux de transition.

Ces études concernent des matériaux très divers dont les applications sont nombreuses : micro-électronique, enregistrement magnétique à très haute densité, lithographie, corrosion, lubrification, catalyse, endommagement par radiation et effets induits à la surface de matériaux, etc.

Le premier exemple illustratif des possibilités des méthodes de diffraction de surface sous incidence rasante est le suivi d'une transition de phase à la surface de l'arséniure de gallium orientée (001) [5]. L'exemple de la transformation irréversible entre la surface dite « saturée arsenic » $c(4 \times 4)$ et la surface « stabilisée arsenic » (2×4) qui correspond au départ d'environ une monocouche d'arsenic, observée par chauffage sous ultravide dans le diffractomètre, est présentée sur les figures 5a et 5b. L'évolution, en fonction de la température, de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur pour deux réflexions spécifiques de chacune des structures de reconstruction des surfaces permet d'interpréter la transition comme la succession de deux étapes : une transition ordre-désordre $c(4 \times 4) \rightarrow 1 \times 1$ induite par la désorption aléatoire de dimères d'arsenic chimisorbés suivie par la nucléation et croissance du nouvel ordre (2×4) . Dans cette deuxième phase qui implique la diffusion des atomes de surface, l'effet d'activation thermique a été clairement mis en évidence.

Il est intéressant de noter que cette expérience a pu être effectuée sur un anneau de première génération, le DCI du LURE à Orsay. Les deux exemples suivants nécessitent la brillance des sources de troisième génération comme l'ESRF, soit parce qu'il conjugue deux processus de faible efficacité - c'est le cas de la diffraction magnétique de surface qui est de 10 ordres de grandeur plus faible qu'une diffraction de Bragg pour un cristal tridimensionnel, soit parce qu'il implique de mesurer un spectre de réflectivité sur plus de huit ordres de grandeur.

Le premier exemple [6] a permis de mettre en évidence la contribution au magnétisme des atomes de platine du plan de surface d'un alliage Co_3Pt par diffraction résonante magnétique au seuil L_3 de Pt. L'astuce est de mesurer l'intensité diffractée en dehors des tâches de Bragg le long des bâtonnets perpendiculaires à la surface. Cette intensité diffuse de faible intensité résulte de la troncature de surface du cristal. La mesure des intensités le long de plusieurs bâtonnets permet d'obtenir la structure cristallographique de la surface. En utilisant le phénomène de la diffraction magnétique résonante, il a été possible de mesurer la différence des intensités diffusées obtenues en renversant le sens de l'aimantation. Elle est de l'ordre de quelques 10^{-3} de

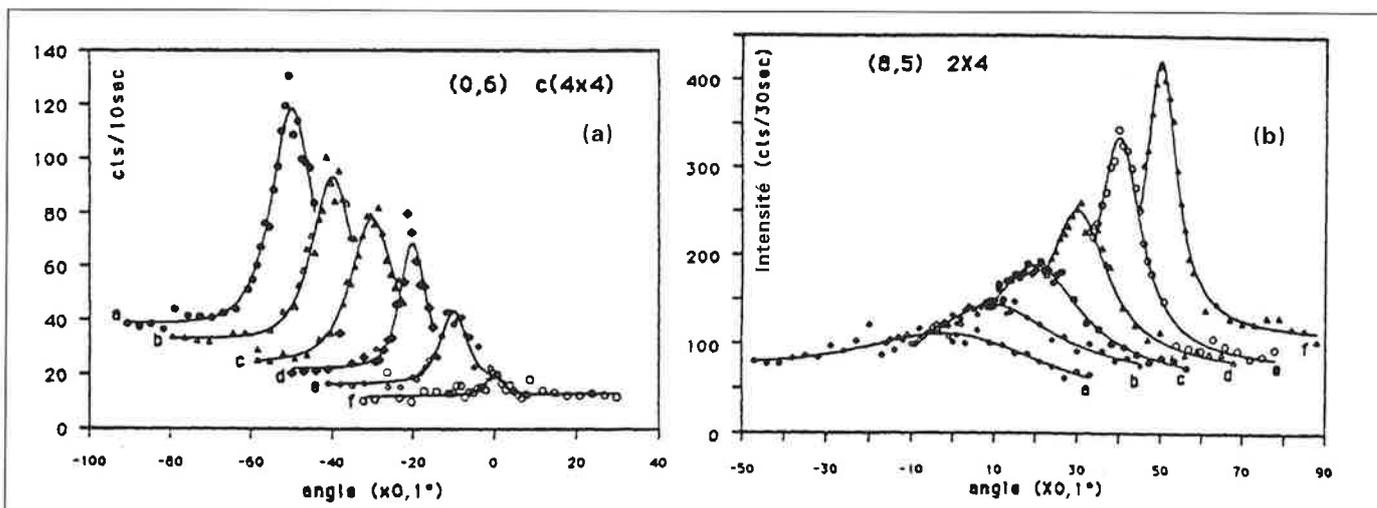


Figure 5 - Évolution des raies fractionnaires les plus intenses des phases $c(4 \times 4)$ (a) et 2×4 (b) à la surface de l'arséniure de gallium orientée (001) en fonction de la température. Le décalage des courbes est introduit arbitrairement pour clarifier la figure.

l'intensité diffusée le long du bâtonnet, qui est elle même de 7 à 8 ordres de grandeur plus faible que la réflexion de Bragg correspondante du cristal tridimensionnel. On obtient ainsi, par comparaison avec les intensités magnétiques de ces raies de Bragg de volume, une estimation du moment magnétique de la couche atomique de surface, qui dans le cas particulier de la face (111) de l'alliage Co_3Pt est trouvé fortement réduit.

Le second exemple illustre les possibilités de la réflectométrie X pour l'étude des interfaces [7]. En l'occurrence, il s'agit de la mise en évidence des mécanismes de fusion à la surface d'un échantillon, un film de quelques monocouches d'argon déposé sur un substrat de MgO. La mesure des modulations de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle de réflexion spéculaire - en géométrie symétrique le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la surface du film - donne les épaisseurs et densités des différentes couches présentes ainsi que les rugosités de leurs interfaces. La précision obtenue sur les épaisseurs est de l'ordre de la dixième de monocouche pourvu que le spectre de réflectivité ait été mesuré sur une large dynamique, en l'occurrence plus de huit ordres de grandeur. L'analyse des courbes permet d'obtenir l'épaisseur de la couche liquide à la surface du film d'argon et sa divergence à la température de fusion, $T_m = 83,8$ K, en puissance $1/3$ de la température réduite $(T - T_m)/T_m$. Elle a permis de tester les modèles théoriques pour la fusion d'un système van der Waals. Elle a en particulier montré, pour la première fois, que la fusion du premier plan à la surface se produit à 14 degrés en dessous de T_m , à la température de la transition rugueuse de premier ordre, confirmant ainsi les théories liant l'apparition de la fusion à l'augmentation de mobilité des atomes de surface due à la transition de rugosité.

Si l'on peut préciser comment se construit une surface, on peut également comprendre comment des molécules s'y fixent, notamment par spectroscopie d'absorption X. Cette spectroscopie appliquée aux seuils des éléments légers (C, N, O...) est depuis plusieurs années largement utilisée pour remonter aux propriétés électroniques et structurales d'interfaces métal-molécule organique (type d'interaction, orientation). L'avènement d'une nouvelle génération de monochromateurs ayant une résolution (20 meV à 300 eV) inférieure à la largeur naturelle du trou profond créé après absorption du photon et éjection de l'électron, permet d'étudier comment ces molécules se réarrangent, modifient leur symétrie et relaxent autour de l'atome excité. Des résultats récents obtenus sur l'éthylène et le benzène condensé sur une surface (111) de platine ont montré que ces composés changent de symétrie dans l'état excité par allongement des liaisons C-C et raccourcissement des liaisons C-H. Le spectre XANES obtenu avec une résolution de l'ordre de 100 meV au seuil K du carbone de l'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$) également condensé sur une surface de platine révèle, outre les transitions classiques du type $1s-\pi^*$, plusieurs structures vibrationnelles provenant des liaisons C=C, C-H, $\text{C}\equiv\text{N}$ (figure 4). Leurs positions en énergie montrent clairement que les liaisons C=C et $\text{C}\equiv\text{N}$ s'allongent dans l'état excité alors que les liaisons C-H sont plus courtes [1]. Des calculs théoriques ont permis de remonter au type de symétrie qu'adopte la molécule dans cet état excité.

A l'autre extrémité du domaine spectral, la spectroscopie infrarouge en rayonnement synchrotron offre aujourd'hui diverses opportunités appelées à d'importantes applications. Un des développements les plus récents dans l'étude de la surface est certainement la génération de somme de fréquences (SFG). Une démonstration vient d'être faite dans le domaine de la description des processus électrochimiques interfaciaux [8]. Des spectres de vibration du monoxyde de carbone se fixant sur une électrode de platine ont ainsi été obtenus *in situ* lors de l'adsorption dissociative du méthanol présent dans l'électrolyte. La sonde excitatrice combine le laser à électron libre CLIO, qui émet dans l'infrarouge de quelques microns, avec un laser YAG doublé, émettant lui dans le vert, pour donner l'effet SFG qui transmet alors des informations ne provenant que de milieux non centrosymétriques, donc issues de la seule interface entre deux milieux. Les spectres SFG des figures 6a et 6b montrent deux résonances associées aux molécules de monoxyde de carbone mono- et multiponté qui viennent perturber les propriétés initiales de la surface de l'électrode. Ils évoluent en fonction du potentiel de l'électrode (6a) et de la concentration en méthanol (6b). L'occupation relative des différents sites d'adsorption est ainsi précisée.

Une des illustrations des plus marquantes dans ce domaine de longueur d'onde et en fort développement actuelle est la microspectroscopie qui permet d'atteindre des résolutions spatiales à l'échelle du micron en couplant très simplement à la sortie d'une ligne de lumière infrarouge un

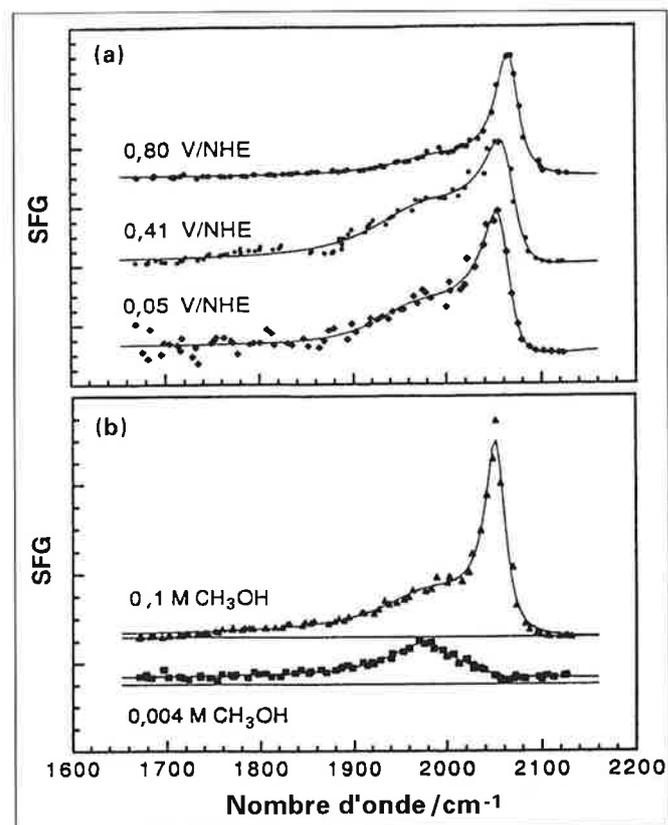


Figure 6 - Spectres SFG obtenus lors de la fixation de CO sur une électrode de platine. L'étude est faite en fonction du potentiel de l'électrode (a), en fonction de la concentration en méthanol dans l'électrolyte (b). Au moins deux types de pontage sont mis en évidence, le plus intense étant celui qui est monoponté.

interféromètre avec un microscope optique. La *figure 7* est constituée par une série de spectres pris le long d'une coupe transverse d'une émulsion d'un film Polaroid formée de cinq couches successives de polyéthylène. Elles sont respectivement de 32 μm d'épaisseur pour le côté du film en contact avec le papier, puis de trois épaisseurs (8, 4 et 4 μm) de différents mélanges entre acétate de polyvinyle et alcool polyvinylique et enfin de gélatine pure en surface (6 μm). Les mesures d'absorbance sont faites avec une résolution en énergie de 8 cm^{-1} , seize acquisitions étant ajoutées par spectre pour un temps total de collection de quinze secondes par spectre. Le pas de déplacement du faisceau infrarouge sur la coupe du film est égal au micron, ce qui correspond à une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de microns. Les diverses espèces présentes sont aisément différenciées et identifiées, ce qui montre clairement le très grand intérêt que ces expériences de microspectroscopie infrarouge en rayonnement synchrotron vont prendre dans un futur proche.

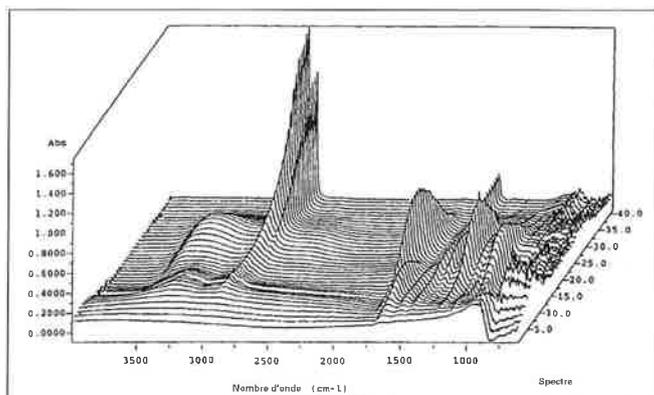


Figure 7 - Spectres d'absorption infrarouge pris le long de la série de couches organiques formant un film Polaroid. La surface extérieure du film est vers l'avant.

In situ, temps réel

Un des avantages majeurs du photon, notamment dans la gamme d'énergie des rayons X, comparativement aux sources d'investigation par électrons ou ions, est que l'on peut suivre *in situ* ses interactions avec un matériau soumis à des contraintes. Les multiples intérêts de ces études sont alors évidents puisque l'on peut observer des espèces en évolution selon ces contraintes (température, pression, action chimique, excitation électromagnétique, etc.) et ce en fonction du temps. Croissance ou fragmentation de molécules, d'agrégats, fixation d'adsorbats ou de films minces sur un support, transformation de phases, stabilisation d'états intermédiaires, etc. sont donc très étudiées en direct avec les diverses méthodologies d'interaction possibles. L'apport essentiel est, par suite, d'établir des relations entre la description structurale microscopique et la propriété physico-chimique ou le mécanisme réactionnel macroscopique. Ceci laisse sans aucun doute espérer pour ce type d'expériences en rayonnement synchrotron, qui est déjà en forte utilisation, une très grande marge de progression dans la mesure où les matériaux dits de fonctionnalité sont de plus en plus des clés pour maîtriser ou optimiser telle ou telle application.

Un premier exemple de ces expériences qui nécessitent la réalisation d'enceintes parfois très élaborées (cellules haute

pression, réacteurs catalytiques, etc.) peut être fourni par la mise en évidence *in situ* d'une transition de phase obtenue sous très haute pression. La pression est un paramètre thermodynamique fondamental. Elle permet entre autres des variations de la densité plus importantes que celles imposées par des changements de température. L'étude *in situ* de systèmes soumis à de très hautes pressions, dans une enclume diamant, s'applique à des sujets très variés : solides inorganiques ou moléculaires, semiconducteurs, etc. L'établissement des équations d'états fondamentales pour la compréhension des propriétés des matériaux, la mise en évidence des transitions de phase et la détermination des structures des phases haute pression sont ainsi abordées aussi bien par la spectroscopie d'absorption X que par la diffraction X.

La *figure 8* présente les spectres d'absorption X de GaN obtenus à LURE au seuil K du gallium à différentes pressions. Entre 24 et 40 GPa les structures se déplacent vers les hautes énergies, ce qui correspond à une simple contraction des distances. Entre 46 et 53 GPa le spectre change progressivement de forme. Une transition de phase se produit d'une structure blende (environnement tétraédrique autour du gallium) vers une structure probablement de type NaCl (environnement octaédrique). Cette transition est complète au-delà de 53 GPa. Les spectres intermédiaires peuvent se simuler par une somme pondérée du spectre à 46 GPa et du spectre à 53 GPa, les coefficients de pondération correspondant aux proportions des deux phases. Des mesures similaires ont été menées avec succès pour suivre le changement d'état entre les phases cristal et verre de GeO_2 entre 7 et 9 GPa, composé dans lequel le germanium passe d'une coordinence quatre à une d'ordre six [10]. Les changements successifs avec la variation de pression de la distance Ge-O et de la partie XANES du spectre d'absorption indiquent la coexistence des deux sites plutôt qu'une simple modification progressive d'une symétrie à l'autre. La transition de phase observée à partir de l'espèce amorphe est réversible, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on part de la variété cristalline.

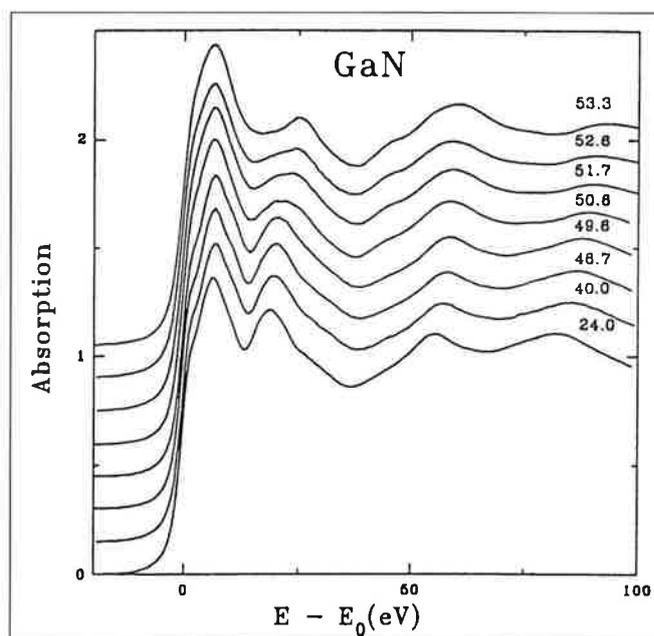


Figure 8 - Évolution des spectres d'absorption au seuil K du gallium en fonction de la pression.

L'extension aux oxydes présents à l'intérieur du manteau terrestre est une orientation actuelle dont il est facile d'imaginer l'intérêt pour la géophysique. Les conditions de pression et température à obtenir sont extrêmes, 135 GPa et 3 500 K à la frontière entre le manteau et le cœur de la terre, 350 GPa et 5 500 K à son centre. A l'ESRF, l'utilisation des cellules à enclumes de diamant a déjà permis d'obtenir des données de diffraction en faisceau blanc jusqu'à 230 GPa en utilisant des enclumes de 10 μm de diamètre. Les expériences en dispersion d'énergie peuvent être effectuées non seulement sur des polycristaux mais aussi sur des petits monocristaux de quelques μm . C'est ainsi que les paramètres de maille de la glace ont pu être mesurés jusqu'à 165 GPa sur un monocristal. Leur évolution montre plusieurs régimes de mise en ordre des protons. Elle suggère qu'à 165 GPa les protons se localisent à mi-distance entre 2 atomes d'oxygène, ce qui correspondrait à la situation où les molécules d' H_2O perdent leur identité avec la suppression de la liaison hydrogène [11].

Un autre secteur de recherches dans lequel des mesures en conditions réactionnelles sont devenues incontournables est celui des matériaux catalytiques que l'on essaie de décrire depuis leur genèse jusqu'à leur fonctionnement sous atmosphères réelles tout en suivant la réaction qu'ils activent ou inhibent. L'EXAFS est la technique la plus utilisée. Dans le cas des catalyseurs de réformage, matériaux employés pour obtenir notamment des essences à indice d'octane plus élevé, elle peut même prétendre être la technique de caractérisation structurale la plus performante. Elle permet une description de l'ordre local et donc une formulation de modèles structuraux de l'espèce active constituée par des particules métalliques dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Le XANES peut être utilisé, comme habituellement, en complément de l'EXAFS pour obtenir des informations sur l'état électronique des éléments sondés, mais également sur la taille, voire la morphologie de l'agrégat. Dans le cas des particules bimétalliques supportées, il est possible par exemple de mettre en évidence directement les transferts électroniques entre un métal actif et un ajout, normalement inactif en catalyse, échanges qui peuvent modifier l'activité ou la sélectivité des catalyseurs.

Un axe particulièrement intéressant rendu accessible par le rayonnement synchrotron est celui des études *in situ* : suivi de la cinétique de formation de particules, mise en évidence de liaison métal-carbone sous mélange réactif à haute température et haute pression, etc. L'application de cette spectroscopie EXAFS en mode dispersif (montage expérimental focalisant une gamme de longueurs d'onde sur l'échantillon) permet en complément le suivi en continu, à l'échelle de la seconde, des diverses modifications structurales et électroniques de ces catalyseurs bimétalliques, en partant du sel imprégné sur alumine, de l'étape de calcination sous air, en passant par la réduction sous hydrogène, jusqu'au fonctionnement sous flux d'hydrocarbures. Dans ces conditions extrêmes, le flux disponible avec les sources actuelles ne permet d'analyser que la première sphère de coordination pour des systèmes industriels [12].

La figure 9a montre l'évolution des modules des transformées de Fourier, en fonction des distances interatomiques

autour des atomes de platine, pour un catalyseur chloré comportant 1 % en poids de métal dispersé sur alumine gamma pendant une réduction de plusieurs heures sous 15 atm d'hydrogène entre 150 et 400 °C. La disparition des liaisons Pt-O de l'oxyde de platine et la formation de liaisons Pt-Pt par genèse d'un agrégat métallique apparaissent lorsque la température augmente. La figure 9b donne la transformation de ce même catalyseur placé successivement et de haut en bas :

- sous une atmosphère d'hydrogène à $T = 350\text{ °C}$;
- après 2 h 1/2 de conversion d'un mélange $\text{H}_2\text{-nC}_7\text{H}_{16}$ sous 3 atm ;
- pendant et après déplacement du carbone déposé lors de cette réaction, déplacement effectué par une nouvelle réduction à $T = 450\text{ °C}$ sous $P_{\text{H}_2} = 3\text{ atm}$.

L'absence de liaisons Pt-O après réduction, l'apparition pendant la conversion de n-heptane puis la destruction de liaisons Pt-C (indiqué par des flèches verticales sur la figure) sont très nettement visibles.

L'absorption X utilisée sous incidence rasante et sous atmosphère contrôlée avec ajout d'hélium permet d'appréhender la surface des phases actives. On détecte alors non pas les photoélectrons émis qui apportent la sensibilité à la surface, mais les cascades d'ions He résultant de leur création, ce qui permet les études sous atmosphère. Il en résulte des mesures et comparaisons directes entre surface et volume des catalyseurs comme cela a été montré pour la synthèse du méthanol sur $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [13]. On dispose dans ce cas d'une spectroscopie du type SEXAFS (S pour surface) dans les conditions réactionnelles (différente des expériences SEXAFS faites sous ultraviolet pour étudier des surfaces modèles). On notera tout particulièrement que pour ces systèmes très divisés, l'application des nouvelles technologies de production du rayonnement synchrotron, d'optique des rayons X et de détection ouvrira très certainement l'accès aux études de la nature tridimensionnelle des particules par optimisation des possibilités offertes par l'effet anomal. Une attitude récente est de concevoir des montages expérimentaux qui couplent les observations simultanées de mesures de l'ordre à courte distance (par absorption X) avec la description à plus longue distance du réseau cristallographique (par diffraction X) [14]. La figure 10 résume le type d'informations supplémentaires obtenues par couplage en ligne, résolu en temps, entre absorption et diffraction pendant l'activation d'un catalyseur $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ pour la synthèse du méthanol [15]. Par mesure rapide des signaux EXAFS (120 secondes par spectre en mode de collection rapide dit QEXAFS) collectés *in situ* (de 400 à 450 °C sous hydrogène), il apparaît que la réduction de l'oxyde de cuivre CuO en métal est très rapide. La formation de ce cuivre détectée par QEXAFS se produit à une température légèrement plus basse que celle déterminée par les expériences simultanées faites par diffraction en suivant l'apparition des raies (111) de ce métal. Cela signifie que le processus d'activation commence par la genèse de toutes petites particules de cuivre, vues par EXAFS, mais dont la taille est au départ trop peu développée pour être visualisée par diffraction : elles sont « amorphes » pour cette sonde. Outre ce décalage en température, il est clair que les intensités des oscillations

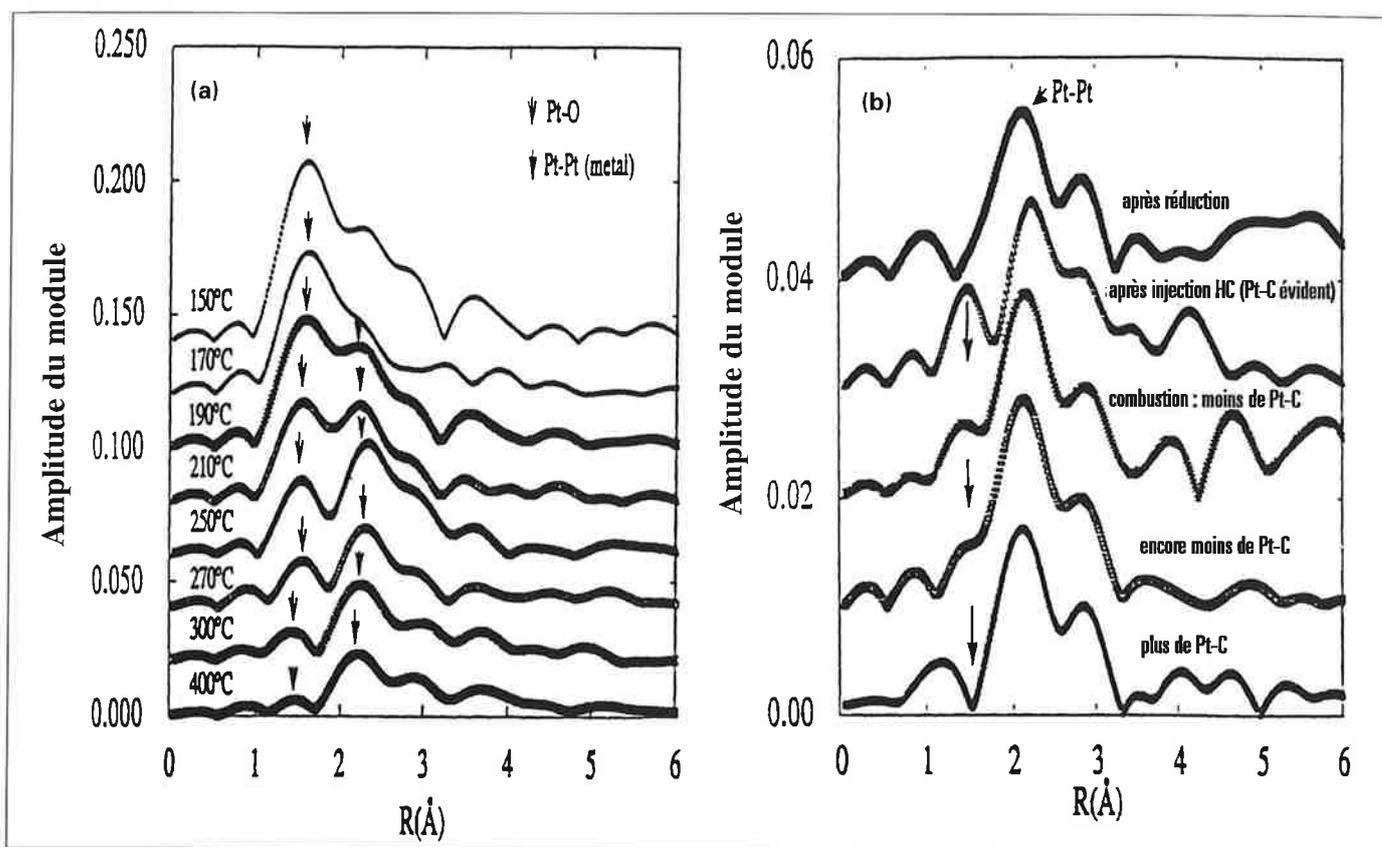


Figure 9 - Modules de transformées de Fourier du signal EXAFS au seuil L3 du platine présent dans un catalyseur Pt/Al₂O₃ lors de sa réduction *in situ* (a) et pendant conversion du n-heptane, suivi d'une nouvelle réduction (b).

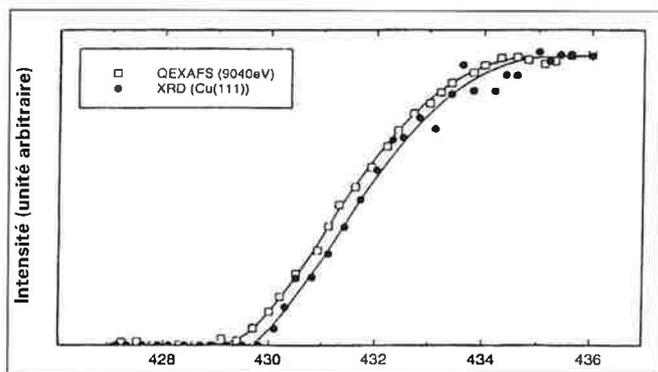


Figure 10 - Différence entre absorption X (QEXAFS-seuil K du cuivre - carrés blancs) et diffraction X (XRD - raie Cu (111) - ronds noirs) lors de la réduction *in situ* du catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃. Les deux mesures faites quasi simultanément sont normalisées en intensité entre début et fin de la réaction. Le décalage en température indique que le processus d'activation commence par la formation de nanoparticules.

EXAFS du cuivre autour de 9 040 eV et de la raie de diffraction (111) changent progressivement avec le temps sans événement particulier, ce qui indique que la transformation de CuO en Cu n'implique pas de passage par une étape intermédiaire comme celle de Cu₂O.

On peut suivre ces évolutions *in situ* jusqu'à des températures très élevées, 2 000 °C ou plus, comme l'ont montré J. Wong et ses collaborateurs, par diffraction X [16]. Certaines réactions entre solides sont en effet très exothermiques et, une fois initiées par une source externe, s'auto-entretiennent. Ces réactions, dites de combustion, se caractérisent par une température très élevée et par la présence d'un front de combustion à déplacement rapide (de 1 à

100 mm/s). L'étude de leur mécanisme par les techniques de diffraction impose de mesurer un diagramme de poudre simultanément sur un large domaine angulaire et dans un temps très bref. Plusieurs études de ce type ont été réalisées au laboratoire américain NSLS de Brookhaven à l'aide du dispositif représenté sur la figure 11. Quelques diagrammes montrant des étapes particulières de la réaction de combustion entre Ti, Ni et C sont représentés. On observe au cours du temps la fusion de Ti et Ni, puis successivement la formation de TiC et d'un alliage Ti-Ni. La formation de TiC se produit durant les 400 millisecondes où le titane métallique est fondu, ce qui indique que ce carbure s'élabore pendant le passage du front d'onde de combustion du métal. La très forte brillance des sources de troisième génération permet déjà d'obtenir, pour des expériences de diffraction, une résolution temporelle dans le domaine de la nanoseconde. Les exemples les plus frappants ont été obtenus à l'ESRF par diffraction de Laue en faisceau blanc. En utilisant une large gamme d'énergie de photons X (de 7 à 50 keV), plusieurs milliers de réflexions peuvent être enregistrées pour un monocristal, et cela en utilisant le rayonnement émis par un seul paquet d'électrons, donc sur une durée de l'ordre de la centaine de picosecondes. Les premières expériences ont été effectuées sur des matériaux d'intérêt biologique. Citons, par exemple, le suivi à l'échelle de la nanoseconde de la réaction de photolyse du monoxyde de carbone dans la myoglobine [17]. Les différences des cartes de densité électronique au cours du temps montrent le départ de la molécule CO et le déplacement du fer dans l'hème ainsi que des réarrangements structuraux consécutifs. De telles expériences

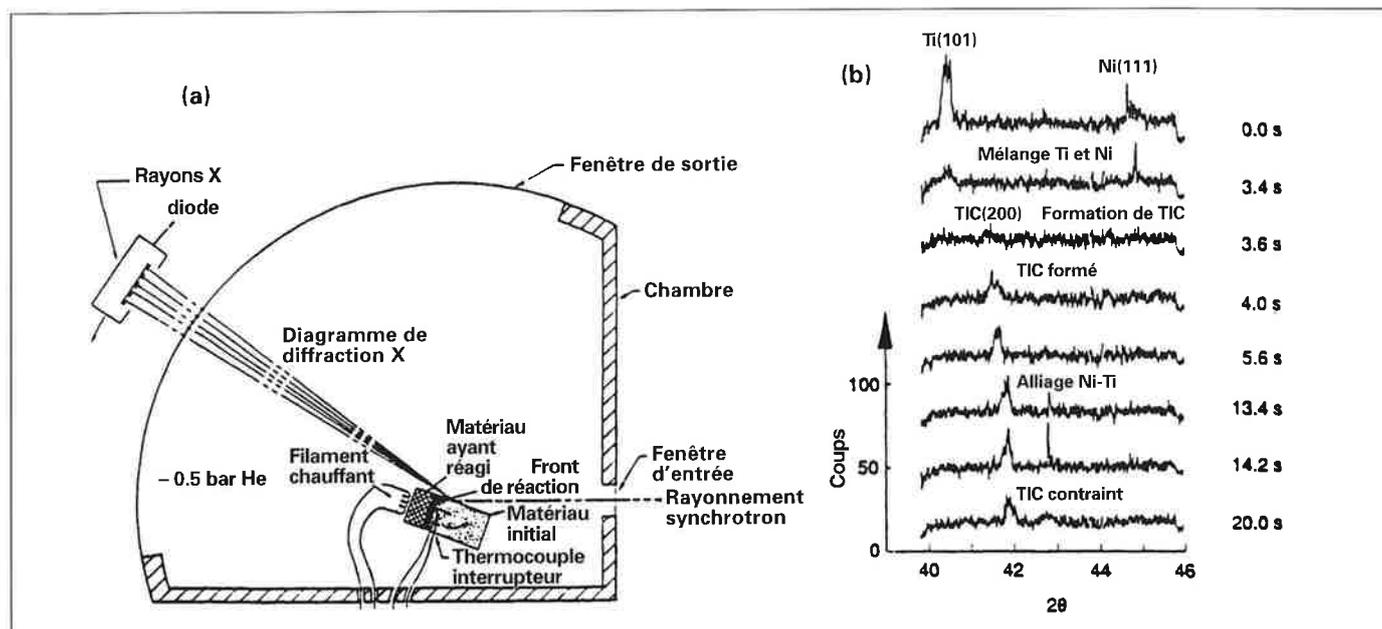


Figure 11 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier in situ les réactions de combustion solide à haute température (a). En (b), diagrammes de diffraction obtenus durant la réaction $Ti+C+Ni \rightarrow TiC + TiNi$ à environ $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 200 millisecondes.

impliquent des obturateurs de faisceau ultrarapides permettant de sélectionner un seul pulse (fenêtre temporelle de l'ordre de la microseconde). Nul doute que maintenant que la technologie est disponible, ce type d'expérience va se développer rapidement dans de nombreux domaines de la réactivité chimique.

En résumé de ce bref volet sur les expériences *in situ* et temps réel, on a vu par ces quelques exemples toute la puissance et les potentialités ouvertes par ces approches expérimentales en rayonnement synchrotron. Les études en dynamique chimique des phénomènes de transformation de l'état solide, même lorsqu'on doit se placer en conditions d'observations extrêmes, n'en sont en fait qu'à leur tout début.

Diffraction magnétique et dichroïsme circulaire

Pendant longtemps, les matériaux magnétiques ont été étudiés par diffraction neutronique ou par magnéto-optique dans le visible (effets Faraday ou Kerr par exemple). Les rayons X n'étaient pas utilisés car, dans l'hamiltonien qui décrit leur interaction avec les électrons, le terme prépondérant correspond à l'interaction avec la charge électrique. Les interactions magnétiques proviennent des corrections relativistes qui dépendent du spin de l'électron. Elles sont proportionnelles à l'énergie E des photons, et plus précisément au rapport E/mc^2 où $mc^2 = 511\text{ keV}$, ainsi qu'au nombre d'électrons célibataires porteurs de moment magnétique. Il en résulte donc des sections efficaces typiquement de six ordres de grandeur plus faibles que celles dues aux interactions électriques. Néanmoins, la diffraction magnétique des X a été observée dès 1972 par de Bergevin et Brunel. Elle est restée une curiosité de laboratoire jusqu'à il y a une dizaine d'années où le rayonnement synchrotron a fourni des faisceaux très intenses de rayons X-durs, jusque vers 100 keV, facilitant ainsi son observation.

La diffraction magnétique des rayons X est certes d'une utilisation beaucoup plus difficile que celle des neutrons qui

reste inégalée pour l'établissement des structures magnétiques. Elle présente cependant deux avantages qui ont motivé son développement en complémentarité avec la diffraction neutronique. Le premier est la possibilité de séparer directement les contributions de spin et orbitale au moment magnétique du fait de leur dépendances angulaires différentes en rayonnement polarisé linéairement. Cette séparation est importante pour la compréhension de l'anisotropie magnétique induite par la composante orbitale. Cela explique les travaux de diffraction magnétique sur les terres rares et leurs alliages. L'autre intérêt est la résolution angulaire bien meilleure en rayonnement synchrotron qu'en diffraction neutronique, ce qui permet des études fines de structures magnétiques complexes comme les structures hélicoïdales des terres rares [18]. Cependant, le véritable « boom » des études magnétiques en rayonnement synchrotron date de 1987 où simultanément G. Schütz et ses collaborateurs [19] ont montré l'existence d'un dichroïsme circulaire magnétique en absorption pour des matériaux ferromagnétiques tandis que D. Gibbs *et al.* [20] ont mis en évidence une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de l'intensité de la diffraction magnétique au voisinage des seuils d'absorption. Cette diffraction magnétique résonnante est directement reliée au dichroïsme, les deux processus étant respectivement les parties réelle et imaginaire du même phénomène résonnant, qui n'est autre que les transitions électriques - et non pas magnétiques - dipolaire ou quadripolaire entre états électroniques de spin donné. La sensibilité au magnétisme vient de ce que, dans un matériau magnétique, les densités d'états vides de spin up et down sont différentes du fait de l'échange. Les intensités de l'absorption vers chacun de ces deux états de spin sont donc différentes, puisqu'elles sont proportionnelles à la densité d'états accessibles dans la transition. Leur différence reflète la magnétisation de l'échantillon. Pour qu'elle soit observable en renversant l'aimantation ou le signe de la polarisation circulaire du faisceau X, il faut aussi une polarisation de spin des photoélectrons,

laquelle est induite par le couplage spin-orbite. On s'attend donc à ce que l'effet soit fort pour des transitions $p \rightarrow d$ dans les métaux de transition et $d \rightarrow f$ dans les terres rares qui sondent directement les états magnétiques et pour lesquels l'état initial p ou d est fortement polarisé par le couplage spin-orbite, et à ce qu'il soit très faible pour des transitions K ($s \rightarrow p$). C'est ce qui est observé avec des effets de l'ordre de 10^{-3} dans le dernier cas et de 20 % dans le premier. Le domaine des X-mous qui y est associé est donc le domaine d'excellence des études du magnétisme en rayonnement synchrotron. Des lignes dédiées utilisant des onduleurs spécialement conçus pour émettre de la polarisation circulaire ont de ce fait vu le jour ces dernières années au LURE, comme à l'ESRF et dans les centres de rayonnement synchrotron étrangers.

L'intérêt de cette spectroscopie magnétique X est lié aux règles de sélection intervenant dans l'absorption, à savoir les possibilités de sonder séparément chacun des composants dans un système magnétique complexe et de mesurer sélectivement le moment magnétique porté par chacune des couches de valence d'un atome, par exemple pour mesurer les polarisations de spin des états $5d$ et $4f$ dans une terre rare. Une autre richesse de cette spectroscopie est de permettre d'évaluer séparément les composantes de spin et orbitale du moment magnétique par des combinaisons des intensités dichroïques mesurées sur les deux seuils séparés par le couplage spin-orbite, par exemple sur les seuils L_2 et L_3 . Tout ceci explique l'explosion du domaine ces dernières années, tant pour l'étude de matériaux magnétiques massifs que pour celle des couches minces et multicouches magnétiques. La méthode est, en particulier, bien adaptée pour étudier la polarisation magnétique faible de la couche non magnétique dans les sandwichs et multicouches magnétiques par mesure du dichroïsme à un seuil d'absorption de cet élément [21] ainsi que pour évaluer sa propagation en fonction de l'épaisseur. Ce sont là des paramètres fondamentaux pour comprendre les mécanismes du couplage entre couches magnétiques *via* les couches non magnétiques responsables des propriétés spécifiques de ces structures comme par exemple la magnétorésistance géante.

On a donc vu se développer depuis moins de dix ans toute une série de méthodes résonnantes spécifiques permettant de sonder le magnétisme à partir de la panoplie des techniques synchrotron. C'est bien entendu le dichroïsme circulaire, mais aussi linéaire, en absorption X. C'est aussi la photoémission en polarisation circulaire du faisceau, la photoémission résolue en spin par l'utilisation d'un détecteur de Mott, le dichroïsme magnétique en émission de fluorescence développé par C.F. Hague et ses collaborateurs [22] qui sonde directement les états magnétiques occupés et non plus les états vides au-dessus du niveau de Fermi, et, tout récemment, la diffusion résonnante inélastique des rayons X. Ce sont aussi les méthodes de diffraction magnétique résonnante et de réflectométrie qui permettent d'obtenir, outre l'information spectroscopique, des informations structurales par la dépendance du signal magnétique avec le vecteur de diffusion, par exemple pour étudier la propagation d'ordres magnétiques complexes dans

des terres rares et leurs alliages ou des composés d'actinides, ou encore dans des multicouches [18].

Nouvelles opportunités

La meilleure stabilité, la focalisation accrue, le plus haut flux et la structure temporelle flexible des faisceaux de photons issus des nouvelles machines ouvrent des champs immenses à des recherches impossibles par le passé. On retiendra ici trois ouvertures à titre d'illustration.

Réactivité chimique par effet pompe-sonde

L'expérience la plus simple en temps résolu est de mesurer la réponse d'une espèce à l'excitation par un pulse de rayonnement synchrotron. Le très haut flux permis par les sources de très faible émittance garantit qu'il y a assez de photons dans un seul pulse pour créer un signal mesurable à des temps variés après cette excitation. La capacité de varier l'intervalle entre les pulses successifs rend en effet possible l'examen de processus avec différentes durées de vie.

Un type d'expérience résolue en temps plus exigeante demande deux pulses de photons, un premier pour exciter l'échantillon, un second pour sonder l'état excité ainsi créé. Ces expériences dites pompe-sonde à deux types de photons peuvent être uniquement issues du rayonnement synchrotron mais, et c'est un cas de plus en plus fréquent, la pompe où la sonde peut provenir d'une autre source, comme un laser synchronisé avec le synchrotron. Le processus réactionnel suivi est alors décrit par la collecte des événements pompe-sonde avec des pulses-sondes qui arrivent à des intervalles de temps croissants comme schématisé sur la *figure 12*. Il est facile de comprendre l'importance de ces expériences pour l'étude de la réactivité chimique, des intermédiaires réactionnels, des mécanismes de formation ou destruction, des phénomènes instables. Un exemple très contemporain peut être pris dans le domaine du contrôle des procédés de combustion dont les impacts sur la préservation de l'environnement ou la conservation de l'énergie sont considérables.

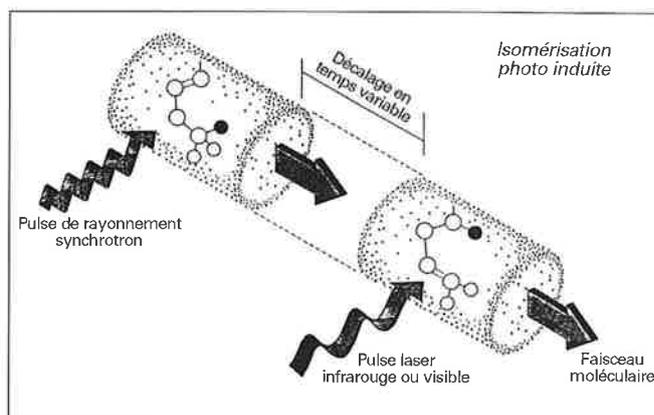


Figure 12 - La cinétique des réactions chimiques peut être suivie par des pulses de lumière issus de deux sources (expériences dites pompe-sonde ou à deux couleurs). Sur ce schéma, un pulse pompe provenant du rayonnement synchrotron provoque une réaction qui est analysée par un pulse sonde venant d'un laser.

Imageries à contraste d'absorption ou de phase

Les qualités de focalisation des faisceaux de rayonnement synchrotron permettent de développer des méthodes d'imagerie en absorption X à l'échelle micrométrique et bientôt submicrométrique, améliorant ainsi de plusieurs ordres de grandeur la résolution obtenue en utilisant des sources classiques. C'est ainsi que se développent plusieurs techniques dérivées de techniques d'imageries classiques comme la microtomographie ou la microanalyse par fluorescence X, ou originales comme l'imagerie magnétique ou la microscopie en X-mous. La plus simple est la microtomographie qui n'utilise pas d'optique de focalisation. C'est la très faible divergence des faisceaux émis par les onduleurs, de l'ordre de quelques 10^{-5} radians à l'ESRF, qui permet d'obtenir par tomographie des résolutions de l'ordre du micromètre pour des échantillons massifs dont les dimensions sont de plusieurs millimètres [23]. La tomographie est une méthode de reconstruction d'images d'objets à trois dimensions à partir d'une série de coupes d'absorption obtenues en faisant tourner l'objet. Cette technique est couramment utilisée industriellement pour le contrôle non destructif avec une résolution de l'ordre du millimètre. La microtomographie permet donc de gagner trois ordres de grandeur en résolution qui est actuellement limitée par les détecteurs. Les applications sont déjà nombreuses en science des matériaux (formation et propagation de microfissures, formation de pores pendant le frittage de céramiques, etc.), comme en médecine (problème de l'ostéoporose). La microdiffraction déjà mentionnée ou la microanalyse par fluorescence X sont des méthodes d'imagerie par balayage qui nécessitent de focaliser à l'échelle micrométrique le faisceau sonde. Leur développement a été freiné jusqu'à ces dernières années par l'absence d'optiques de focalisation suffisamment lumineuses dans le domaine des X-durs. Le développement récent des optiques de Fresnel d'abord en transmission pour les X-mous, puis plus récemment en réflexion pour les X-durs (lentilles de Bragg-Fresnel) entraîne des avancées très rapides. Ainsi la résolution spatiale des microscopes à X-mous, qui utilisent ces optiques de Fresnel comme lentilles, est de l'ordre de quelques nanomètres. Elle permet donc une véritable imagerie à l'échelle atomique. La méthode est cependant limitée aux matériaux légers peu absorbants du fait de la très forte absorption dans le domaine des X-mous. Jusqu'à présent, elle a été essentiellement développée pour l'imagerie des cellules et des composants intracellulaires *in situ* dans leur environnement aqueux, ce que ne permet pas la microscopie électronique, et ce en utilisant la fenêtre de transparence de l'eau vers 30 Å. En science des matériaux, il est nécessaire de recourir aux X-durs pour avoir une transparence suffisante de l'échantillon et les optiques X ne permettent pas jusqu'à présent d'obtenir un véritable microscope. On ne dispose encore que des méthodes de balayage d'un faisceau focalisé. Les résolutions obtenues avec faisceaux focalisés par une lentille de Bragg-Fresnel ou par une fibre de verre conique sont de l'ordre du micromètre. Mais les progrès en cours dans ces technologies permettent d'espérer des résolutions submicrométriques.

D'ores et déjà, la microdiffraction X, qui n'est pas une technique d'absorption, permet en utilisant les onduleurs

d'ESRF une imagerie à une dimension à l'échelle micrométrique (les temps de comptage sont encore prohibitifs pour l'imagerie à 2D à grand champ du fait de la faible section efficace de diffraction). Cette méthode peut être associée à la microtomographie pour identifier des phases cristallines en particulier lorsqu'elles présentent des absorptions similaires, ou à la microanalyse par fluorescence X [24]. Cette dernière méthode, qui utilise un détecteur solide sensible à l'énergie des photons, permet de cartographier la répartition d'un élément donné dans un objet. La résolution obtenue à l'ESRF dans des expériences sur les répartitions de Ca, Ti et Fe dans des cendres [24] est de deux microns (utilisation d'un capillaire conique en verre pour focaliser le faisceau). Les applications prévisibles concernent bien évidemment l'analyse des traces dans les sols ou les végétaux (environnement) mais aussi la pharmacologie (fixation d'une molécule dans les cellules) et la science des matériaux (dopage des semi-conducteurs par exemple). D'ores et déjà des lignes de lumières X sont dédiées aux États-Unis et au Japon à la caractérisation des circuits électroniques aux diverses étapes de leur élaboration.

L'imagerie magnétique exploite le contraste d'absorption lié au dichroïsme magnétique circulaire. Les premiers essais ont été effectués en X-mous aux seuils L des métaux de transition où l'effet dichroïque est fort, de l'ordre de 10 à 20 %, par J. Stöhr et ses collègues [25]. Ils ont détecté les photoélectrons émis sur la surface d'un disque magnétique composé de CoPtCr, par absorption de rayons X-mous polarisés circulairement. Ils les ont recueillis au moyen d'un microscope photoélectronique et ont ainsi obtenu des images de domaines magnétiques avec une résolution spatiale égale au micron. La *figure 13* représente cette expérience. Les clichés de la partie A sont les images des domaines magnétiques d'un de ces disques enregistreurs, images obtenues avec des rayons X d'énergies différentes (collectés avant puis aux seuils d'absorption L_3 et L_2 du cobalt - partie B) et polarisés circulairement à droite. Le disque est composé de bandes magnétiques dont les dimensions vont de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $10 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, structures qui se distinguent aisément par les différents espacements visibles sur les images présentées.

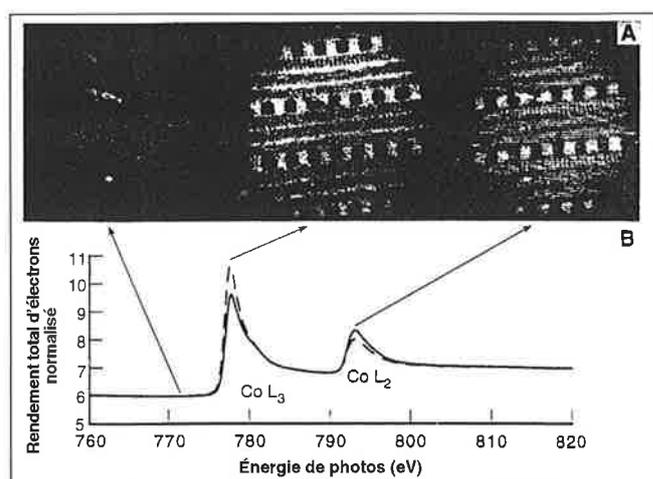


Figure 13 - Image par rayons X des différents domaines magnétiques formés par du cobalt dans un disque enregistreur de composition CoPtCr.

Les méthodes d'imagerie que nous avons brièvement décrites ci-dessus reposent toutes sur le contraste d'absorption X (sauf la microdiffraction). Récemment sont apparues de nouvelles méthodes, encore en cours de test, qui exploitent des contrastes de phase en faisceau cohérent. Ces méthodes se sont d'abord développées dans les X-mous, puis tout récemment en X-durs sous l'impulsion de Snigirev et son équipe à l'ESRF [26]. Elles exploitent les propriétés de cohérence des faisceaux de lumière émis par des onduleurs pour faire interférer les faisceaux diffractés par diverses zones de l'échantillon sous des angles différents du fait d'une variation locale d'indice. Ces variations d'indice sont très faibles dans le domaine des X-durs, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} , et d'un ordre de grandeur plus fortes pour les X-mous. Elles suffisent pour induire à un mètre de l'échantillon des déflexions de l'ordre de quelques microns, qui vont renforcer le contraste d'absorption dû à des interfaces ou à des bords d'hétérogénéités, en le soulignant d'une série de franges plus claires ou plus sombres suivant le déphasage. La *figure 14* illustre l'augmentation de contraste obtenue entre une image en mode d'absorption enregistrée immédiatement derrière l'échantillon - ici un morceau de vertèbre humaine - et l'image en mode de contraste de phase obtenue en reculant le détecteur d'un mètre [27]. La résolution obtenue est de l'ordre de quelques microns. Cette augmentation de contraste est particulièrement intéressante pour les matériaux légers qui présentent

peu de contraste d'absorption. Ainsi a pu être observée, par exemple, l'initiation de microfissures dans de l'aluminium renforcé par une fibre de SiC. Un des champs d'application les plus prometteurs est évidemment l'imagerie des tissus humains qui présentent peu de contraste en radiographie d'absorption (en dehors du contraste des os par rapport aux tissus). Des premiers résultats viennent d'être obtenus en microtomographie en faisceau cohérent [26] pour imager à trois dimensions une artère coronaire humaine (*in vitro*) avec une résolution de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ et des durées d'exposition de 0,2 seconde par image. L'interprétation des images souffre encore d'un analyse incomplète des mécanismes du contraste. La reconstruction montre cependant une grande richesse d'informations, notamment sur les interfaces entre l'artère et les tissus environnants pour lesquels il n'y a pratiquement pas de contraste d'absorption. Signalons que, si l'on éloigne suffisamment le détecteur de l'échantillon, on obtient finalement un hologramme. La faisabilité de cette méthode d'holographie avait déjà été démontrée pour les X-mous il y a quelques années, mais sa possibilité en X-durs, donc sur des échantillons épais, ouvre de nouvelles perspectives.

Enfin, rappelons qu'à l'autre extrémité du spectre, l'infrarouge permet lui aussi l'imagerie à haute résolution, de même que pour les surfaces les méthodes de photoémission et de spectroscopie Auger bénéficient grandement du rayonnement synchrotron.

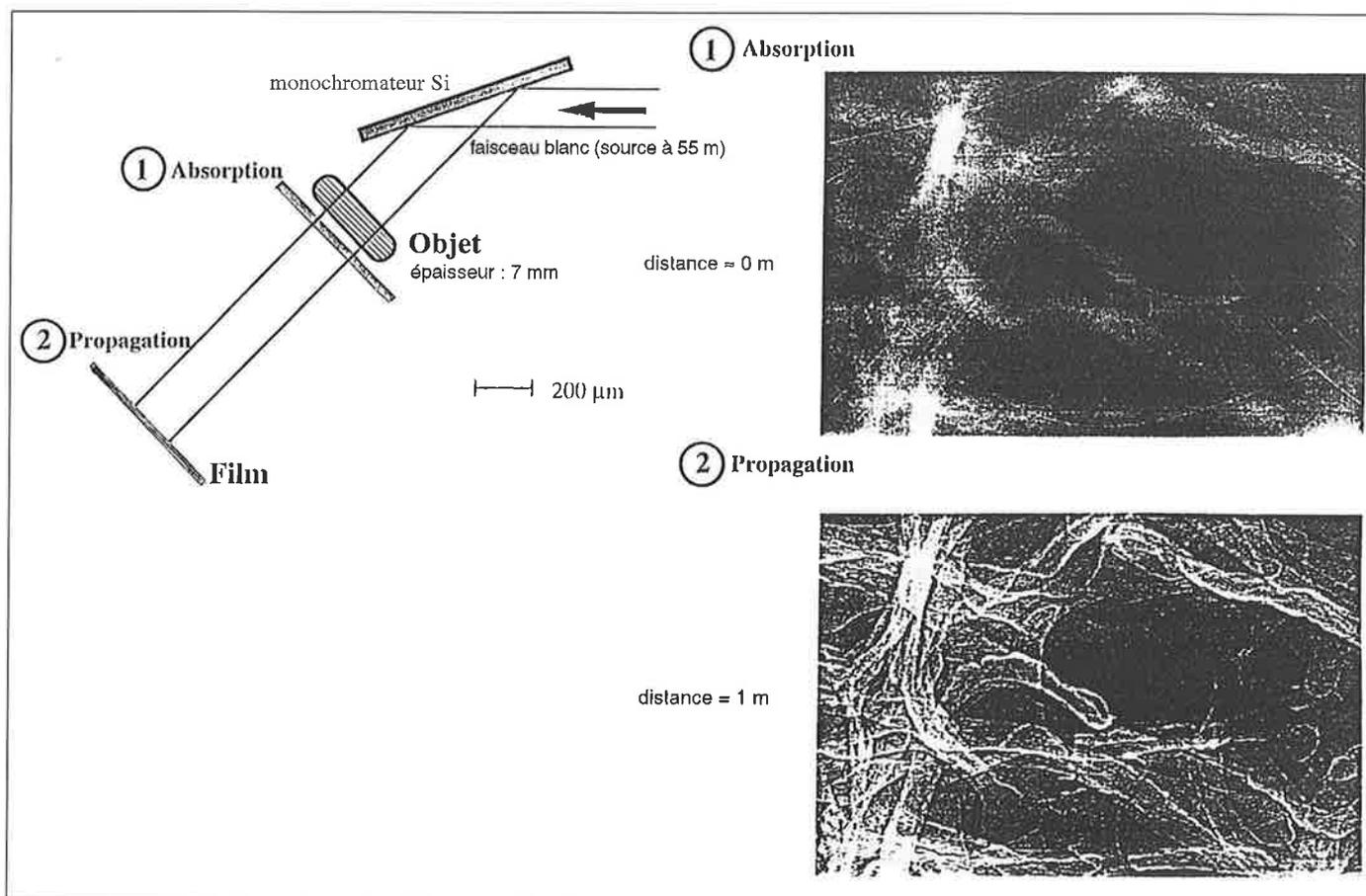


Figure 14 - Image en contraste de phase (2 - Propagation) d'une vertèbre humaine effectuée à une énergie de 19 keV comparée à l'image en mode absorption (1) montrant l'accroissement de la résolution obtenue.

Nano- et microfabrications

En tant qu'activité de recherche, la lithographie par rayons X-mous est implantée en rayonnement synchrotron depuis une décennie. Le premier support à cette utilisation de faisceaux de lumière de courte longueur d'onde a été l'effort en miniaturisation nécessaire pour concevoir de manière alternative aux procédés classiques les composants de plus en plus puissants que requiert l'industrie de la microélectronique. Ce secteur s'étend en fait aujourd'hui à bien d'autres (de l'optique à la mécanique, à l'acoustique, au magnétisme, etc.) qui imposent d'aller vers des tailles situées au-delà des techniques de lithographie optique encore largement utilisée industriellement.

Le rôle du rayonnement synchrotron pour fabriquer ces nanostructures et circuits intégrés est d'autant plus intéressant que des composants de si petites dimensions rendent opérant des phénomènes physiques impossibles à mettre en œuvre pour des tailles plus grandes et de nouvelles technologies vont apparaître. Il s'agit par exemple de l'accroissement de la vitesse de transport électronique des transitions par réduction spatiale de deux à une dimension de ce transport (fils quantiques), voire à zéro dimension (puits quantiques). Cette réduction laisse espérer la création de systèmes comme des guides d'ondes qui seraient basés sur la cohérence d'états électroniques quantiques.

Ce besoin en résolution croissante pour obtenir une intégration maximale sur des couches de quelques microns [28] se double aujourd'hui de plus en plus de la nécessité de produire des objets de dimensions inférieures au millimètre afin de satisfaire une demande qui se diversifie très rapidement : capteurs, filtres, débitmètres, transmetteurs, accéléromètres, actionneurs et micromachines en général dont l'intérêt est vital, de l'industrie automobile (détecteur de chocs à faibles coûts, injecteurs miniatures) à l'espace (équipements de faible encombrement et poids des satellites, maintenance embarquée des moteurs) en passant par le médical (microchirurgie, organes artificiels) ou l'ingénierie chimique (multiplication de minimodules d'analyses automatisés en contrôle à distance des chaînes de production). La liste potentielle est très longue.

Un des procédés les plus performants pour ce faire est celui appelé LIGA, pour Lithographie - Galvanoforming - Abformung, mis au point ces dernières années en Allemagne à l'Institut des MicroTechniques du Kernforschungszentrum de Karlsruhe et à l'Institut des Microfabrications de Mayence. Il permet de réaliser des microstructures pseudo tridimensionnelles à haut facteur de forme (rapport hauteur sur largeur de l'ordre de cent) avec une très grande précision. Ces objets peuvent atteindre des dimensions latérales minimales de l'ordre du micron, définies avec une précision submicronique et des épaisseurs de quelques centaines de microns [29]. Ce résultat est essentiellement dû à la première étape du procédé qui est une lithographie X de profondeur qui consiste à répliquer un masque par irradiation d'un substrat recouvert d'une résine sensible en utilisant le rayonnement synchrotron dans la gamme de longueur d'onde 0,1 à 0,4 nm. Le faisceau synchrotron quasi parallèle est la source idéale pour atteindre les précisions requises. Le moule de résine ainsi formé peut être ensuite reproduit dans

une grande variété de matériaux par étapes successives d'électrodéposition ou moulage par injection.

La figure 15 est une réalisation actuellement des plus accomplies. Il s'agit d'un micromoteur électromagnétique à faible résistivité qui lui assure un fonctionnement suffisamment long pour, par exemple, pouvoir l'utiliser en chirurgie d'intervention minimale. L'ensemble rotor-stator-conteneur ne fait que 2 mm de diamètre, avec un couple de l'ordre de 10^{-6} Nm et un régime de 10^6 rpm. Un microembranchage toujours fabriqué avec le procédé LIGA est adaptable afin que vitesse de rotation et couple correspondent à diverses utilisations.

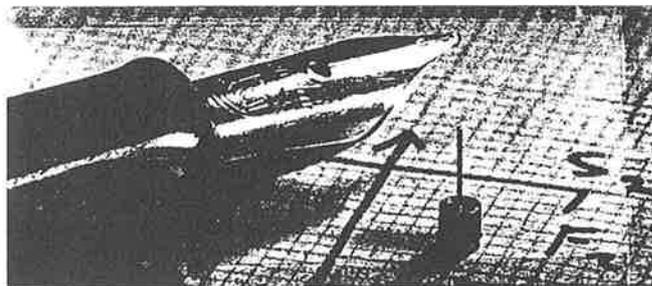


Figure 15 - Vue du micromoteur réalisé par le procédé LIGA à l'Institut des Microfabrications de Mayence.

L'ère des micromachines est donc ouverte, ce qui, à très moyen terme, devrait bouleverser notablement nos économies et modes de vie. Des anneaux de rayonnement synchrotron entièrement dédiés à ce type de production (nanocomme microfabrication) sont en commercialisation (Helios d'Oxford Instrument et Aurora de Sumitomo pour la lithographie).

A titre de conclusion

Ces quelques pages ne donnent qu'un aperçu très incomplet et très orienté des possibilités offertes par le rayonnement synchrotron comme moyen d'investigation (ou d'élaboration) des matériaux. Elles ont volontairement oublié tout ce qui concerne les spectroscopies photoélectroniques qui, par analyse des électrons éjectés lors de l'absorption du rayonnement ultraviolet ou X, en énergie cinétique comme en direction, donnent des informations sur les énergies de liaison. On en connaît l'importance pour comprendre les mécanismes qui régissent la surface (catalyse, effets magnétiques, croissance épitaxiale). Rien n'a également été dit sur les diffusions centrales ou à grands angles des rayons X, indispensables pour atteindre dispersion et morphologie des matériaux désordonnés, des polymères ou des liquides. Nous avons également omis les diffusions diffuses qui permettent de décrire la cohérence ou non des mouvements interchaînes des molécules biologiques, complément naturel aux divers types de cristallographie plus connues des protéines, des acides nucléiques ou des virus.

On voit donc l'immense richesse et la grande portée de l'aventure scientifique en cours, les sources de dernière génération offrant de surcroît des qualités exceptionnelles de lumière,

– en densité et cohérence de photons par les très faibles émittances,

– en caractéristiques temporelles par les divers modes de fonctionnement en multipaquets d'électrons,

– en couplage de longueurs d'onde par association d'onduleurs, procédés qui sont à peine maîtrisés mais qui laissent imaginer d'énormes marges de progression.

L'histoire commune entre rayonnement synchrotron et science des matériaux n'est donc pas prête de se terminer.

Références

- [1] Parent P., Laffon C., Cassuto A., Tourillon G., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 5088.
- [2] Oberl A., Schuster M., Göbel H., Meyer A., Matz R., Snigirev A., Snigireva I., Freund A., Lengeler B., Heinecke H., *J. Phys. D.*, **1995**, 28, A200.
- [3] Raoux D., *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, **1994**, Elsevier Science BV, p. 323 ; Ice G.E., Sparks C.J., Shaffer L.B., *ibidem*, p. 265-294 ; Simon J.P., Lyon O., *ibidem*, p. 305.
- [4] Renevier H., Hodeau J.L., Wolfers P., Andrieu S., Weigelt J., Frahm R., à paraître dans *Phys. Rev. Lett.*
- [5] Sauvage-Simkin J., Pinchau R., Massies J., Claverie J., Jedrecy N., Bonnet J., Robinson I.K., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62 (5), p. 563.
- [6] Ferrer S., Fajardo P., de Bergevin F., Alvarez J., Torrelles X., H.A. Van der Vegt H.A., Etgens V.H., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, p. 747.
- [7] Rieutord F., Simon R., Conradt R., Müller-Buschbaum P., soumis à publication.
- [8] Peremans A., Tadjeddine A., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 220, p. 481.
- [9] Reffner J., Carr G.L., Sutton S., Hemley R.J., Williams G.P., *SR News*, **1994**, 7 (2), p. 30.
- [10] Itié J.P., Polian A., Calas G., Petiau J., Fontaine A., Tolentino H., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63(4), p.398.
- [11] Loubeyre P., Le Toullec R., Hanfland M., Häusermann D., à paraître.
- [12] Guyot-Sionnest N.S., Villain F., Bazin D., Dexpert H., Le Peltier F., Lynch J., Bournonville J.P., *Cat. Lett.*, **1991**, 8(5, 6), p. 283.
- [13] Moggridge G.D., Rayment T., Ormerod R.M., Morris M.A., Lambert R.M., *Nature*, **1992**, 358, p. 658.
- [14] Thomas J.M., Greaves G.N., *Catal. Lett.*, **1993**, 20, p. 337.
- [15] Clausen B.S., Grabaer L., Steffensen G., Hansen P.L., Topsoe H., *Catal. Lett.*, **1993**, 20 (1.2), p. 23.
- [16] Wong J., Larson E.M., Holt J.B., Waide P.A., Rupp B., Frahm R., *Science*, **1990**, 249, p. 1406.
- [17] Strajer V., Teng T., Ursby T., Pradervand C., Ren Z., Adachi S., Schildkamp W., Bourgeois D., Wulff M., Moffat K., à paraître dans *Science*.
- [18] Raoux D., Proceedings Colloque Soleil - Lure, **1996**.
- [19] Schütz G., Wagner W., Wilhelm W., Kienle P., Zeller R., Frahm R., Materlik G., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, p. 737.
- [20] Gibbs D., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 1261 ; *Phys. Rev.*, **1991**, B43, p. 5663.
- [21] Baudelet F., Dartyge E., Krill G., Kappler J.P., Brouder C., Piecuch M., Fontaine A., *Phys. Rev.*, **1991**, B 43, p. 5857.
- [22] Hague C.F., Mariot J.M., Strange P., Durham P.J., Giorffy B.L., *Phys. Rev.*, **1993**, B 48, p. 3560.
- [23] Bonse U., Busch F., Günnewig O., Beckmann F., Delling G., Hahn M., Kwick A., *ESRF Newsletter*, **1996**, 25, p. 21.
- [24] Engström P., Rindby A., Janssens K., Osan J., à paraître.
- [25] Stöhr J., Wu Y., Hermsmeir B., Samant M.G., Harp G.R., Koranda S., Dunham D., Tonner B.P., *Science*, **1993**, 259, p. 658.
- [26] Raven C., Snigirev A., Snigireva I., Spanne P., Souvorov A., Kohn V., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69 (13).
- [27] Cloetens P., Barrett R., Baruchel J., Guigay J.P., Schlenker M., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **1996**, 29, p. 133.
- [28] Rousseaux F., Haghiri-Gosnet A.M., Kebabi B., Chen Y., Launois H., *Microelectronic Engineering*, **1992**, 17.
- [29] Ehrfeld W., Münchmeyer D., *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **1991**, A(303), p. 523.

CATALYSTS FOR THE CHEMICAL PROCESS INDUSTRY

**ACTIVATED METALS
& CHEMICALS, INC.**



PMC

**PRECIOUS METALS
CORPORATION**

Sponse Nickel™ Catalysts (made by the Raney⁽¹⁾ process).
Used in hydrogenation processes to make: sorbitol, toluene
diamine, fatty amines, butanediol, and more.

(1) Murray Raney, US Patent 1.628.190 (1927)

Palladium, platinum and ruthenium catalysts for
hydrogenation reactions. Custom catalysts for
pharmaceuticals and fine Chemicals manufacture.

Represented in France by C3P. - Tél.: 01.43.42.42.97 - Fax: 01.43.42.97.62
Head Office: Activated Metals & Chemicals, Inc., PO Box 4130, Sevierville, TN, USA 37864
TEL.: 00-1-423-453-7177 - FAX: 00-1-423-428-3446

GROS

RESINES POLYESTER DIELECTRIQUES

13, rue Victor Hugo - B.P. 63 - 59871 Saint-André lez Lille Cedex
Téléphone : 03 20 51 21 33 - Télécopie : 03 20 06 98 33

Que deviennent les déchets chimiques de laboratoire ?

Jean-Pierre Alazard* chargé de recherche au CNRS, André Picot* directeur de recherche au CNRS

Summary : *The management of chemical wastes released from laboratories*

Any chemist or occasional user of chemicals must have the sense of his own responsibility regarding the release of toxic or dangerous effluents in the environment. The present article examines a few usual chemical wastes from laboratories and recommends good practices for their management. A first part deals with « dangerous wastes » (order 91/689/CEE) and recalls a few regulations concerning them. A second part deals with the distinction to be made between « neutralisable wastes » (neutralised *in situ*) and the real « non neutralisable » ones, from which depends their subsequent handling. The last section indicates a few methods to reduce the volume of chemical wastes in order to make their management by qualified professionals less expensive.

Mots clés : *Déchets dangereux, directive 91/689/CEE, DTQD, résidus neutralisables, détoxification in situ, résidus non neutralisables, réduction des déchets chimiques.*

Key-words : *Hazardous wastes, order 91/689/CEE, DTQD, neutralisable wastes, in situ chemical treatment, non neutralisable wastes, reducing the waste volume.*

L'activité d'un laboratoire utilisant des produits chimiques, à finalité de recherche, d'enseignement, d'analyse ou de contrôle, est naturellement génératrice de déchets toxiques et dangereux.

Rappelons que les chimistes ont identifié plus de 15 000 000 de molécules (Chemical Abstracts System 1997) [1], dont ils connaissent généralement bien les propriétés physico-chimiques et spectrales ainsi que la réactivité. En revanche, il leur est souvent plus difficile de trouver des données sur leur toxicité chez l'Homme et les animaux ainsi que sur leurs effets néfastes au niveau des écosystèmes. Parmi tous ces composés, seulement 250 000 d'entre eux ont été soumis à une évaluation toxicologique correcte ; les informations les plus précises concernant les produits doués d'activité génotoxique sont répertoriées et régulièrement classées par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de Lyon¹, le dernier classement datant de mars 1997. Aussi, en l'absence de données toxicologiques, il est prudent de considérer toute nouvelle substance (réactifs, intermédiaires de synthèse, produits finis ou sous-produits), comme potentiellement dangereuse pour l'Homme, les animaux ou les écosystèmes.

Une telle inflation de produits est donc génératrice de déchets qui doivent être gérés de manière très rigoureuse.

Dans tout travail de laboratoire mettant en jeu des produits chimiques, il est donc essentiel de prendre en considération leur destinée, de la naissance (extraction, synthèse...)

à leur élimination finale (recyclage, transformation, stockage, élimination...).

Le rejet des déchets toxiques dans les éviers ou les poubelles de laboratoire étant interdit, le problème se pose donc de leur devenir : détoxification *in situ*, stockage en sécurité sur site ou plus simplement piégeage (cas des effluents gazeux notamment). Le stockage sur site étant généralement la solution adoptée, la difficulté consistera donc à gérer en sécurité les multiples produits et sous-produits de l'activité normale d'un laboratoire de chimie pure (organique ou minérale), ou d'un laboratoire utilisant plus occasionnellement les produits chimiques (biochimie, biologie, micro-électronique, physique...).

Qu'est ce qu'un déchet dangereux ?

Selon le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), les déchets dangereux correspondent à tous les déchets énumérés dans une nomenclature ou bien possédant des propriétés dangereuses. La plupart sont issus de l'industrie, mais l'agriculture, les transports, les hôpitaux, les laboratoires de recherche, d'analyse, d'enseignement (salles de travaux pratiques), et même les foyers domestiques génèrent des déchets de ce type [2].

Si répertorier les textes réglementaires (lesquels sont souvent une transposition de directives européennes) apparaît

* Unité de Prévention du risque chimique, UPS 831, ICSN-CNRS, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél : 01.69.82.30.15/30.65. Fax : 01.69.82.43.84/01.69.07.72.47. E-mail : picot@dedale.icsn.cnrs-gif.fr

toujours comme un exercice laborieux, leur connaissance n'en est pas moins indispensable.

Ainsi, la directive 91/689/CEE du 12 décembre 1991 [3], décrit le déchet dangereux dans trois annexes dont on peut résumer l'essentiel.

Annexe I de la directive 91/689/CEE

Celle-ci classe les déchets dangereux en fonction de leur nature ou de l'activité qui les a produits.

Concernant cette annexe, nous nous limiterons à signaler les lignes 2 et 14 qui traitent plus particulièrement des activités de laboratoire :

- ligne 2 : produits pharmaceutiques, médicaments et produits vétérinaires,

- ligne 14 : substances chimiques non identifiées et/ou nouvelles qui proviennent d'activité de recherche et de développement ou d'enseignement, et dont les effets sur l'Homme et/ou sur l'environnement ne sont pas connus.

Annexe II de la directive 91/689/CEE

Celle-ci liste les composés chimiques dangereux (*tableau I*), c'est-à-dire ceux possédant l'une ou l'autre des caractéristiques de dangerosité (*tableau II*). Le classement est effectué par grandes familles chimiques : métaux, non métaux, biocides, médicaments...

Cette liste, devant être connue de tout manipulateur de produits chimiques, sera donc décrite *in extenso* (*tableau I*).

Tableau I - Constituants qui rendent les déchets dangereux (Annexe II de la Directive 91/689/CEE).

C1	Le béryllium, les composés du béryllium
C2	Les composés du vanadium
C3	Les composés du chrome hexavalent
C4	Les composés du cobalt
C5	Les composés du nickel
C6	Les composés du Cuivre
C7	Les composés du zinc
C8	L'arsenic, les composés de l'arsenic
C9	Le sélénium, les composés du sélénium
C10	Les composé de l'argent
C11	Le cadmium, les composés du cadmium
C12	Les composés de l'étain
C13	L'antimoine, les composés de l'antimoine
C14	Le tellure, les composés du tellure
C15	Les composé du baryum, à l'exception du sulfate de baryum
C16	Le mercure, les composés du mercure
C17	Le thallium, les composés du thallium
C18	Le plomb, les composés du plomb
C19	Les sulfures inorganiques
C20	Les composés inorganiques du fluor, à l'exclusion du fluorure de calcium
C21	Les cyanures inorganiques
C22	Les métaux alcalins ou alcalino-terreux suivants : lithium, sodium, potassium, calcium, magnésium sous forme non combinée
C23	Les solutions acides ou les acides sous forme solide
C24	Les solutions basiques ou les bases sous forme solide
C25	L'amiante (poussières et fibres)
C26	Le phosphore, les composés du phosphore à l'exclusion des phosphates minéraux
C27	Les métaux carbonyles
C28	Les peroxydes
C29	Les chlorates
C30	Les perchlorates
C31	Les azotures
C32	Les PCB (polychlorobiphényles) et/ou les PCT (polychloroterphényles)
C33	Les composés pharmaceutiques ou vétérinaires
C34	Les biocides et les substances phytopharmaceutiques (les pesticides...)
C35	Les substances infectieuses
C36	Les créosotes
C37	Les isocyanates, les thiocyanates
C38	Les cyanures organiques (par exemple les nitriles...)
C39	Les phénols, les composés phénolés
C40	Les solvants halogénés
C41	Les solvants organiques, à l'exclusion des solvants halogénés
C42	Les composés organohalogénés, à l'exclusion des matières polymérisées inertes et des autres substances figurant dans cette annexe
C43	Les composés aromatiques, les composés organiques polycycliques et hétérocycliques
C44	Les amines aliphatiques
C45	Les amines aromatiques
C46	Les éthers
C47	Les substances à caractère explosif, à l'exclusion des substances figurant par ailleurs dans la présente annexe
C48	Les composés organiques du soufre
C49	Tout produit de la famille des dibenzofuranes polychlorés (PCDF)
C50	Tout produit de la famille des dibenzo-para-dioxines polychlorées (PCDD)
C51	Les hydrocarbures et leurs composés oxygénés, azotés et/ou sulfurés non spécifiquement repris dans la présente annexe

Tableau II - Propriétés qui rendent les déchets dangereux.

H1	Explosif : substances et préparations pouvant exploser sous l'effet de la flamme ou qui sont plus sensibles aux chocs et aux frottements que le dinitrobenzène
H2	Comburant : substances et préparations qui au contact d'autres substances, notamment de substances inflammables, présentent une réaction fortement exothermique
H3A	Facilement inflammable : substances et préparations - à l'état liquide (y compris les liquides extrêmement inflammables), dont le point d'éclair est inférieur à 21 °C ou - pouvant s'échauffer au point de s'enflammer à l'air à température ambiante sans apport d'énergie ou - à l'état solide, qui peuvent s'enflammer facilement par une brève action d'une source d'inflammation et qui continuent à brûler ou à se consumer après éloignement de la source d'inflammation ou - à l'état gazeux, qui sont inflammables à l'air à une pression normale ou - qui au contact de l'eau ou de l'air humide, produisent des gaz facilement inflammables en quantités dangereuses
H3B	Inflammable : substances et préparations liquides, dont le point d'éclair est égal ou supérieur à 21 °C et inférieur ou égal à 55 °C
H4	Irritant : substances et préparations non corrosives qui, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses, peuvent provoquer une réaction inflammatoire
H5	Nocif : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée
H6	Toxique : substances et préparations (y compris les substances et préparations très toxiques) qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques graves, aigus ou chroniques voire la mort
H7	Cancérogène : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire le cancer ou en augmenter la fréquence
H8	Corrosif : substances et préparations qui, en contact avec des tissus vivants, peuvent exercer une action destructrice sur ces derniers
H9	Infectieux : matières contenant des micro-organismes viables ou leurs toxines, dont on sait ou dont on a de bonnes raisons de croire qu'ils causent des maladies chez l'Homme ou chez d'autres organismes vivants
H10	Téragène : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peuvent produire des malformations congénitales non héréditaires ou en augmenter la fréquence
H11	Mutagène : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence
H12	Substances et préparations qui, au contact de l'eau, de l'air ou d'un acide, dégagent un gaz toxique ou très toxique
H13	Substances et préparations susceptibles, après élimination, de donner naissance, par quelque moyen que ce soit, à une autre substance, par exemple un produit de lixiviation, qui possède l'une des caractéristiques énumérées ci-avant
H14	Écotoxique : substances et préparations qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement

Annexe III de la directive 91/689/CEE

Celle-ci résume les propriétés qui confèrent aux composés listés dans le *tableau I*, leur caractère de dangerosité. Importante à connaître par le praticien, elle sera aussi entièrement reportée (*tableau II*).

Les exemples suivants, qui concernent plus particulièrement les déchets de sodium et de phénol, montrent comment peuvent être interprétées les données des *tableaux I et II*.

Exemple 1 :

Considérons C22 (*tableau I*), qui concerne les métaux alcalins et alcalino-terreux sous forme non combinée (donc au degré d'oxydation 0).

Dans le cas du sodium, il faudra nettement distinguer le sodium élémentaire Na⁰ (élément très électropositif donc très réactif) de ses sels inorganiques, l'ion sodium Na⁺ étant généralement peu réactif.

- Na⁰ ne sera jamais rejeté à l'évier ou à la poubelle, car il réagit violemment avec l'eau (ou avec l'air humide) avec libération de dihydrogène (H₂) inflammable. Ce caractère de dangerosité entraîne son classement en H-3A (*tableau II*). Il faudra donc stocker le Na⁰ dans un endroit sec, et prévoir la destruction des déchets en petite quantité au fur et à mesure de leur production (*vide infra*).

- Des sels comme NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, NaHCO₃..., non souillés par ailleurs d'autres composés toxiques, pourront être rejetés à l'évier car neutres ou faiblement alcalins.

- En revanche, des sels comme Na₂S (C19 du *tableau I*), NaCN (C21 du *tableau I*) et NaN₃ (C31 du *tableau I*) qui, outre leur toxicité propre, libèrent respectivement H₂S, HCN et HN₃ (trois gaz toxiques), par traitement en milieu acide², ne seront jamais rejetés à l'évier. Ce caractère de dangerosité s'exprime par leur appartenance à la classe H-12 du *tableau II*.

Exemple 2 :

Considérons C39 qui concerne les phénols...

- Ces composés ne seront jamais rejetés à l'évier car la détoxification des eaux usées est souvent effectuée par chloration, ce qui entraîne la formation de chlorophénols. Ces derniers présentent un goût désagréable et sont, en outre, difficiles à éliminer et toxiques pour les milieux aquatiques. Outre la toxicité propre des phénols, ce caractère de dangerosité s'exprime par leur appartenance aux classes H-13 et H-14 du *tableau II*.

- Les solutions aqueuses de phénol faiblement concentrées pourront être détoxiquées avant rejet, par simple percolation sur une colonne de charbon actif (noir Norit...).

- En revanche, la destruction par voie chimique de lots conséquents de phénol, par oxydation (H₂O₂ en présence de

Fe) est souvent très laborieuse, et il sera plus approprié de les donner à détruire par un tiers agréé.

Les caractéristiques et classes de danger, décrites dans le *tableau II*, recouvrent sensiblement celles du « *Guide de classification et d'étiquetage des substances et préparations dangereuses* » [4]. Pour comparaison, les 15 catégories de danger de ce Guide sont rappelées succinctement dans le *tableau III*, à l'exclusion des phrases de risque, symboles et lettres de danger.

Tableau III - Critères de classification des substances et préparations dangereuses.

I	Explosible
II	Comburant (peroxydes organiques et inorganiques)
III	Extrêmement inflammable (point d'éclair < 0 °C)
IV	Facilement inflammable (point d'éclair < 21 °C)
V	Inflammable (21 °C < point d'éclair < 55 °C)
VI	Très toxique (toxicité aiguë)
VII	Toxique (toxicité aiguë)
VIII	Nocif (toxicité aiguë)*
IX	Corrosif (destruction tissulaire)
X	Irritant (peau, yeux, système respiratoire)
XI	Sensibilisant (par inhalation ou contact cutané)
XII	Cancérogène** : cat 1 (avéré) cat 2 (forte présomption) cat 3 (possible)
XIII	Mutagène** : cat 1, 2 et 3
XIV	Toxique pour la reproduction** : cat 1, 2 et 3
XV	Dangereux pour l'environnement : - aquatique : poissons, daphnies, algues - non aquatique : flore et faune (abeilles, organismes du sol) - couche d'ozone

* L'emploi du terme « nocif » apparaît ici un peu incohérent car la toxicité aiguë correspond en fait à une toxicité létale (DL 50).

** La réglementation européenne classe les substances génotoxiques (cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction) en trois catégories : cat 1 (avérées) ; cat 2 (forte présomption) ; cat 3 (préoccupantes pour l'Homme).

La lecture des *tableaux I, II et III* montre clairement, que la très grande majorité des déchets chimiques ne peut être rejetée dans l'environnement (*via* les éviers ou les poubelles), la plupart répondant aux critères de « déchets dangereux ».

Le principe de dilution qui a longtemps prévalu, en particulier dans les laboratoires de recherche, n'est plus acceptable. A titre indicatif, l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS de Gif-sur-Yvette, à dominante synthèse organique (200 chimistes), produit par an en moyenne : 1 tonne de déchets chimiques (réactifs obsolètes et sous-produits solides et liquides) et 15 000 L de solvants organiques usés en mélange dont le quart correspond à des solvants chlorés (essentiellement du dichlorométhane).

De telles quantités ne sont évidemment pas négligeables et donnent, par extrapolation, une idée de ce que représente ce type de gisement en France pour les nombreux centres de recherche de ce type, certain n'ayant pas encore de stratégie élaborée dans ce domaine.

En résumé, tout composé chimique muni d'une étiquette informative réglementaire indiquant son appartenance à l'une et/ou l'autre des 15 classes de danger du *tableau III*, ne sera jamais rejeté dans l'environnement (eau, air, sol). Il en sera de même de tout nouveau produit ou sous produit de toxicité inconnue.

Seul sera autorisé le rejet des déchets ne présentant aucune toxicité pour l'Homme et les écosystèmes.

Les déchets chimiques de laboratoire

Leur place dans l'ensemble des déchets

Le législateur et l'inspecteur des Installations Classées considèrent en fait trois grandes catégories de déchets, ceux de l'agriculture³ ne semblant pas poser de problème particulier [5] :

- **Les déchets ménagers**, qui comprennent les ordures ménagères (OM), les déchets encombrants, et les déchets toxiques en quantités dispersées (DTQD) provenant des laboratoires, des artisans et des particuliers.

- **Les déchets industriels** comprenant les déchets industriels banals (DIB), les déchets industriels spéciaux (DIS) et les déchets dangereux.

- **Les déchets hospitaliers** comprenant les déchets à risque, les déchets spécifiques hospitaliers ainsi que les déchets domestiques propres à ce type d'établissement.

Les déchets ultimes (déchets de déchets), prévus par la loi de 1992 (*vide infra*), sont des déchets stabilisés et de faible toxicité, qui seront les seuls admis dans les décharges contrôlées à partir de l'an 2002. Il faut signaler cependant que, dès 1995, les cendres volantes riches en métaux lourds issues des unités d'incinération, devaient déjà être inertées.

Les déchets toxiques et dangereux des laboratoires appartiennent donc à la famille des DTQD (*vide supra*), laquelle inclut également les déchets toxiques de l'agriculture (produits phytosanitaires), des artisans et des ménages.

Si la plupart des déchets banals de laboratoire peuvent être collectés par les services de ramassage municipaux, il n'en est pas de même des DTQD. Contrairement aux déchets dangereux issus de l'industrie, lesquels représentent environ 10 % des DIS (*vide supra*), les DTQD ne donnent pas lieu à un ramassage organisé. Les producteurs de ce type de déchets doivent donc faire appel à une société spécialisée et agréée par l'une ou l'autre des six agences de l'eau, pour leur destruction (*vide infra*).

Les déchets chimiques et la protection de l'environnement

La protection de l'environnement et la sécurité du voisinage d'un laboratoire utilisant des produits chimiques reposent sur le respect d'un certain nombre de textes législatifs (lois, décrets et textes d'application) [6].

Le *tableau IV* rappelle quelques textes importants qu'il n'est pas de notre propos de développer.

Tableau IV.

- Loi du 2 août 1961 sur la pollution de l'air,
- Loi du 15 juillet 1975 sur les déchets, qui définit le déchet et précise la responsabilité du producteur (pollueur-payeur),
- Loi du 19 juillet 1976 sur les installations classées pour la protection de l'environnement,
- Loi du 16 décembre 1964 modifiée le 31 décembre 1991 sur l'eau,
- Loi du 13 juillet 1992 modifiant la loi du 15 juillet 1975 sur les déchets, qui introduit la notion de « déchet ultime ».

La réglementation des installations classées prendra en compte la maîtrise de l'urbanisation autour des sites à risque, les conditions de stockage des produits dangereux ou toxiques ainsi que l'information du personnel en cas de classement de l'activité.

Le contrôle de la pollution de l'air autour des sites impliquera :

- la limitation des effluents gazeux *via* les sorbonnes de laboratoires et donc le piégeage à la source des oxydes d'azote (NO)_x, des composés soufrés (sulfure de dihydrogène, thiols...), des composés organiques volatils (COV)...

- la prise en compte du voisinage lors de l'implantation des conduits d'évacuation.

Le contrôle de la pollution de l'eau impliquera :

- le non-rejet dans les éviers des solutions concentrées en métaux (Pb, Cd, Hg, Tl, Cr, Ni, Sn...), en non-métaux (Se, Te...), en acides, en sels comme les cyanures, sulfures, azotures (*vide supra*), en solvants chlorés, en solvants aromatiques...

- la condensation efficace des solvants lors des opérations d'évaporation et de distillation mettant en œuvre les trompes à eau,

- la mise en place de bacs à rétention dans les aires de stockage des produits et des déchets chimiques.

En cas de rejets inconsidérés dans les éviers, de réactifs ou produits finis toxiques, une bonne partie de cette pollution se retrouvera dans l'eau des rivières, les usines de retraitement des eaux usées apparaissant en effet incapables de fixer ces multiples polluants... or l'eau des rivières constitue parfois la matière première de nos futures eaux de boisson !

En l'absence d'un ramassage spécifique, les déchets toxiques contenus dans les poubelles de laboratoire prendront la destination des ordures ménagères (OM), c'est-à-dire soit celle d'une unité d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), soit celle d'une décharge de classe 2. Dans le premier cas, ils participeront à la pollution de l'environnement par l'intermédiaire des effluents gazeux ou des résidus solides (cendres volantes, scories...) des UIOM, dans le second à la pollution des rivières ou des nappes phréatiques *via* les lixiviats.

En l'absence d'une réglementation spécifique concernant les DTQD (*vide supra*), on retiendra que le laboratoire de recherche producteur est considéré par l'inspecteur des Installations Classées comme une PME-PMI. En conséquence, une gestion adaptée aux différents types de déchets produits devra obligatoirement être mise en place, le producteur du déchet restant *in fine* responsable devant la loi de sa bonne gestion (loi du 15 juillet 1975 modifiée 1992) (*vide supra*).

La réglementation concernant les déchets chimiques est analysée dans plusieurs articles qui pourront être consultés avec intérêt [7-9]. Par ailleurs, le *Code permanent Environnement et Nuisances* [10] et le *Lamy Environnement* [11a] consacrent des rubriques importantes aux déchets, et seront donc d'excellents ouvrages de référence. Le récent ouvrage belge « *Le droit communautaire et les déchets* » [11b] constitue également un document très utile.

Typologie des déchets chimiques de laboratoire

En dehors des déchets inertes (bois, carton, papier, caoutchouc, verre, plastique...), les résidus à problème d'un laboratoire de chimie appartiennent à l'une ou l'autre des catégories suivantes :

a) solvants usés non chlorés : acétate d'éthyle, acétone, pentane, heptane, éther-oxyde diéthylique, tétrahydrofurane (THF), 1,2-diméthoxyéthane (DME)...

b) solvants usés chlorés : chlorure de méthylène, chloroforme, 1,2-dichloroéthane...

c) réactifs de collection obsolètes ou considérés comme tels,

d) résidus de distillation de solvants anhydres : Na^o (THF, DME...), LiAlH₄ ou CaH₂ (éther-oxyde diéthylique), P₂O₅ (solvants chlorés)...

e) têtes et résidus de distillation de réactifs et produits finis liquides,

f) résidus de recristallisation de réactifs et produits finis solides,

g) phases aqueuses neutres, acides ou basiques, souillées ou non de produits toxiques (métaux lourds⁴, métaux de transition, non-métaux, solvants chlorés ou aromatiques...),

h) huiles de bain-marie et de pompes à vide,

i) bouteilles vides de réactifs gazeux de laboratoire : Cl₂, HCl, H₂S, COCl₂, NH₃...

j) supports solides de purification (célite, noirs...) et de chromatographie (silice, alumine...),

k) matériel amianté (cordons, rubans, plaques, chauffeballons, grilles pour bec Bunsen...),

l) mercure élémentaire (Hg^o)...

m) objets coupants et piquants.

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive mais résume somme toute, une situation assez courante.

La dichotomie des déchets de laboratoire en « résidus neutralisables » et « résidus non neutralisables »

Toutes les précédentes catégories de déchets de laboratoire ne correspondent pas réellement à des déchets. En effet, comme le préconise le Dr W. Rennerts du service de sécurité de l'Université Catholique de Louvain (Belgique), une dichotomie de ces derniers en « résidus neutralisables » et « résidus non neutralisables » peut être effectuée [12].

Le schéma 1 explicite ce point de vue et précise le devenir de ces deux types de résidus.

Les résidus neutralisables

Seront considérés comme « résidus neutralisables » tous les déchets pouvant être détoxiqués au sein du laboratoire (détoxication *in situ*).

Ces résidus, rendus ainsi non toxiques pour l'Homme et l'environnement, pourront donc être rejetés à l'évier.

Quelques exemples vont permettre d'illustrer le propos.

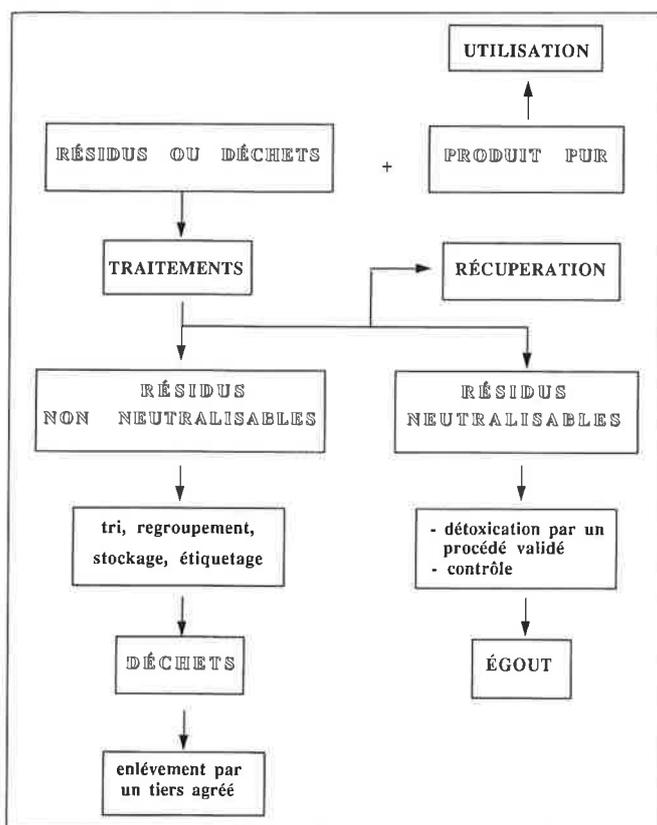
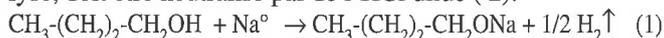


Schéma 1.

Les résidus de sodium métal (Na°)

Leur traitement par du butan-1-ol (butanol) conduit à du butan-1-oate de sodium (butylate de sodium) avec dégagement de dihydrogène. Si l'addition de Na° est suffisamment lente, la réaction est bien contrôlable à température ambiante et peut donc être effectuée sans danger (1).

Le butan-1-oate de sodium libérant de la soude par hydrolyse, doit être neutralisé par de l'HCl dilué (2).



Le butanol étant biodégradable, la solution neutralisée pourra donc être rejetée à l'évier sous un courant d'eau, si les quantités ne sont pas trop importantes évidemment.

La simplicité de ce traitement, sans risque sur de petites quantités, fait qu'il ne devrait plus subsister de déchets de Na° stockés en attente de destruction par une entreprise spécialisée, laquelle facturera contenu (parfois quelques grammes) et contenant, au prix du Na°.

Ce même traitement de détoxication *in situ* s'applique aux résidus de Li°.

Pour les résidus de K° et Cs°, plus réactifs, on utilisera du butan-1-ol rendu anhydre par passage sur une colonne d'Al₂O₃ basique par exemple. Ces métaux alcalins sont en effet très électropositifs, donc extrêmement réactifs avec une tendance à l'inflammation spontanée au contact des solvants polaires. Par précaution, cette destruction s'effectuera sous balayage d'un gaz inerte (N₂, Ar...).

Les résidus d'hydrure d'aluminium et de lithium (LiAlH₄)

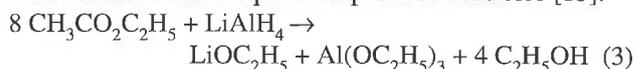
Cet hydrure mixte est couramment utilisé dans les laboratoires de chimie comme agent réducteur nucléophile, mais

également parfois comme agent de déperoxydation et de déshydratation des éthers, lorsqu'une longue conservation l'a rendu moins réactif.

Comme il réagit violemment avec l'eau, avec production de dihydrogène inflammable, il doit être manipulé avec précaution.

A l'issue d'une réaction mettant en jeu LiAlH₄, l'excès d'hydrure pourra être décomposé par addition progressive et successive sous atmosphère inerte (N₂, Ar...), sous agitation et à 0 °C de : n ml d'eau, n ml de NaOH à 10 % puis 3n ml d'eau, pour n g de LiAlH₄ à détruire [13].

Quant aux petites quantités de LiAlH₄ subsistant dans les culots de distillation des solvants anhydres, elles pourront être détruites par addition lente d'acétate d'éthyle. Cette réaction, qui s'effectue sans production de dihydrogène, peut être réalisée sans risque à température contrôlée [13].



Les résidus de cyanure de sodium (NaCN)

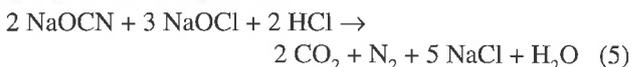
NaCN solide et ses solutions aqueuses libèrent par acidification de l'acide cyanhydrique (HCN) qui est un gaz très toxique rapidement mortel.

Une détoxication *in situ* des solutions aqueuses peu concentrées en NaCN peut aisément être réalisée par simple addition d'hypochlorite de sodium (NaOCl), lequel provoque une oxydation du NaCN toxique en cyanate (NaOCN) non toxique (4).



Cette réaction s'accompagne cependant de la formation intermédiaire de chlorure de cyanogène (ClCN), composé très toxique. Il importe donc de détruire ce dernier au fur et à mesure de sa formation, en opérant toujours en milieu franchement alcalin.

Le cyanate de sodium issu de la réaction précédente (4) peut être ultérieurement dégradé en CO₂ et N₂ par traitement avec un excès de NaOCl, suivi d'une acidification contrôlée par de l'HCl dilué (5). La solution résultante sera éliminée à l'évier sous un courant d'eau.



Naturellement, ce procédé n'est pas destiné à la détoxication *in situ* des vieux flacons de NaCN, lesquels seront stockés en sécurité avant enlèvement par une entreprise spécialisée⁵.

Le piégeage des effluents soufrés

La plupart des composés soufrés ont une odeur nauséabonde. Cependant de nombreuses réactions chimiques nécessitent l'emploi de ce type de composés : oxydation de Swern (produisant du diméthylsulfure), thiocétalisation (mettant en œuvre de l'éthanedithiol), thiolactamisation, réactions radicalaires...

Le rejet direct d'effluents soufrés dans les sorbonnes de laboratoire est souvent source d'odeur désagréable pour le voisinage. De même, le rejet dans les éviers de résidus soufrés (directs ou indirects via leur entraînement par l'eau des trompes à eau), provoque souvent des odeurs nauséabondes

dans les laboratoires voisins. Ces phénomènes se produisent notamment lorsque les sorbonnes fonctionnent bien et que l'apport d'air de compensation est insuffisant entraînant parfois un désamorçage spontané des siphons de sol.

Il est donc impératif de piéger efficacement les effluents soufrés à la source, soit par la mise en place de barboteurs lors des réactions, soit par la détoxification *in situ* des résidus avant rejet.

Nous rappellerons donc à ce propos que le chlorate de sodium I (ou hypochlorite de sodium : NaOCl) oxyde les sulfures (Na₂S, K₂S...) en sulfate, le disulfure de carbone (CS₂) en CO₂ et H₂SO₄, le thiophénol (C₆H₅-SH) en phényl-disulfure (C₆H₅-S-S-C₆H₅) et les autres composés soufrés : thiols (R-SH), dialkylsulfures (R₂S) et dialkyldisulfures (RS-SR) en acides sulfoniques (R-SO₃H) correspondants [13a] [15].

L'étape initiale d'oxydation d'un thiol est la formation d'un disulfure. Dans certain cas, ce disulfure sera insoluble et l'addition de triton X-100 sera nécessaire pour le solubiliser et par suite mener l'oxydation à son terme (cas du butane-thiol et du dibutylsulfure notamment). Le diméthylsulfure, sous produit des oxydations de type Swern, peut également être oxydé par le KMnO₄ en milieu alcalin.

Ces procédés de détoxification *in situ* sont aisés à mettre en œuvre et leur application systématique améliorera beaucoup l'atmosphère des laboratoires... et donc le confort de chacun.

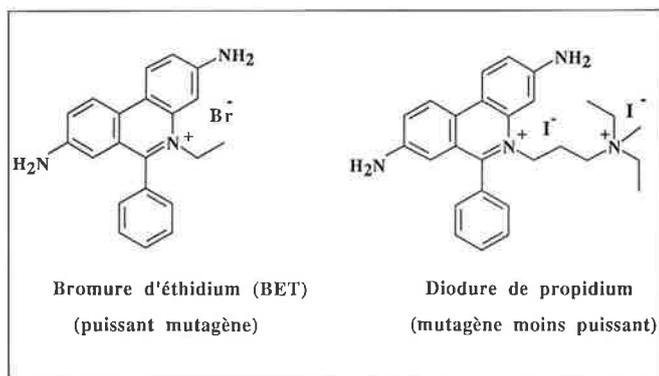
Mais la méthodologie de détoxification *in situ* concerne également des molécules plus élaborées.

Les résidus de bromure d'éthidium

Le bromure d'éthidium (BET), colorant rouge fluorescent appartenant à la famille des sels de phénanthridinium, est un mutagène puissant, couramment utilisé dans les laboratoires de biologie moléculaire, comme agent intercalant permettant la visualisation des acides nucléiques, en particulier de l'ADN.

On précisera que le BET peut être remplacé dans ces usages par le diiodure de propidium (*encadré 1*), colorant appartenant à la même famille chimique, mais de mutagénicité plus faible ; seul son coût élevé en limite l'utilisation.

Les déchets de BET peuvent être détoxiqués *in situ* après diazotation (action du nitrite de sodium en milieu acide), suivie d'une réduction du sel de diazonium intermédiaire par l'acide hypophosphoreux (H₃PO₂). Cette séquence réaction-



Encadré 1.

nelle se traduit par l'élimination des deux fonctions amines primaires aromatiques du BET, le produit final ne présentant plus d'activité mutagène [14].

Le schéma 2 donne le principe de cette réaction de déamination nitreuse.

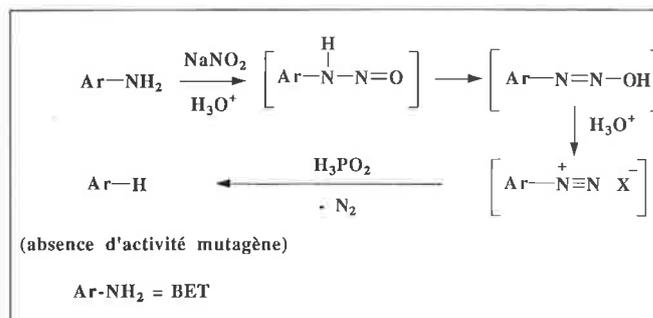


Schéma 2.

Naturellement, ce type de traitement nécessitera la compétence d'un chimiste et devra, en outre, s'accompagner du contrôle de l'absence de mutagénicité des résidus, avant leur rejet à l'évier (test de B. Ames sur *Salmonella typhimurium*, par exemple).

Aussi, en pratique courante et pour diminuer le coût de la destruction, on se bornera à une simple adsorption du BET à partir de ses solutions diluées sur du noir animal ou sur Amberlite (*vide infra*).

En conclusion, les techniques de détoxification *in situ* peuvent s'appliquer à de multiples petits résidus de laboratoire (chlorures et anhydrides d'acide, composés organométalliques, sulfures inorganiques et organiques, hydrures, azotures, agents alkylants...) qui seront détruits au fur et à mesure de leur production. L'application de ces techniques permet des économies substantielles mais nécessite souvent le savoir-faire d'un chimiste.

Le lecteur intéressé par ces procédés de détoxification *in situ* pourra se reporter aux ouvrages de A. Picot et P. Grenouillet [15], M.A. Armour [16], G. Lunn et E.B. Sansone [14], ainsi qu'au fascicule de l'INRS de X. Rousselin, J. Dayan-Kenigsberg, C. Pleven, M. Castegnaro, A. Picot et F. Zajdela [17], qui concerne plus particulièrement les substances génotoxiques.

Les résidus non neutralisables

Les résidus de laboratoire, non justiciables d'une détoxification *in situ* sont donc des résidus « non neutralisables ». Ils deviennent de ce fait des « déchets » qu'il faudra gérer en sécurité.

La voie d'élimination dans ce cas sera celle des entreprises spécialisées dans la destruction des déchets chimiques qui devront, en outre, être agréées par l'une ou l'autre des six agences de l'eau.

Les lecteurs intéressés par les problèmes concernant la gestion des DTQD sur le site (tri, conditionnement, étiquetage, collecte interne, stockage sur des aires étanches...), pourront se reporter à l'excellent article de J.-P. Guenier dans cette même revue [18a] et à la mise au point de I. Muranyi-Kovacs [18b].

Concernant le stockage en sécurité des déchets, nous nous contenterons de rappeler quelques points essentiels :

a - la nécessité d'achat (ou de location) de conteneurs homologués

- bidons en polyéthylène haute densité (PEHD) ou polypropylène (PP) pour les liquides (solvants usés, solutions acides, basiques ou neutres souillées de produits toxiques...),
- bacs à couvercle avec vermiculite pour le stockage des petits déchets chimiques solides et liquides (réactifs obsolètes, sous produits de manipulation...)⁶,
- conteneurs adaptés aux objets piquants et coupants (aiguilles, scalpels...),
- conteneurs pour la verrerie cassée.

b - la nécessité de disposer d'une aire de stockage bien ventilée avec extincteurs et système de rétention en cas d'incident.

c - la prise en compte des incompatibilités chimiques (tableau V) [8].

La principale difficulté concernant la gestion des déchets chimiques de laboratoire réside dans leur multiplicité (cf. le paragraphe sur la typologie des déchets chimiques de labora-

toire, p. 24). Ainsi, un catalogue de produits chimiques dit de « chimie fine » répertorie plus de 37 000 produits, et la collection d'un seul laboratoire de recherche spécialisé en synthèse organique peut atteindre quelques milliers d'échantillons.

Dans l'impossibilité de disposer d'un conteneur particulier pour chaque déchet, il s'agira donc de les rassembler par famille chimique, en tenant évidemment compte des incompatibilités chimiques (tableau V).

On rappellera qu'un bidon de solvants usés (chlorés ou non chlorés) ne constitue en aucune manière une « poubelle » pouvant recevoir également des déchets de toute nature. L'explosion d'un bidon à déchets liquides contenant du chloroforme, du dichlorométhane, du phénol, de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique..., survenue dans un laboratoire universitaire après ajout d'anhydride acétique puis fermeture, illustre bien un des risques associés à un comportement inconscient.

Le tri et l'identification des déchets au sein du laboratoire par le chimiste ou la personne habilitée assurant la collecte interne, est une étape essentielle. Un tri préalable sérieux est en effet un gage de sécurité pour le stockage ultérieur des déchets chimiques sur le site. Il constitue en outre un gain de temps lors de leur enlèvement par la société spécialisée, ce qui se traduit finalement par des économies.

Tableau V - Guide des incompatibilités chimiques pour le stockage des déchets.

01 Acides minéraux	01																		
02 Acides organiques	X	02																	
03 Bases	X	X	03																
04 Amines. Éthanolamines	X	X		04															
05 Composés halogénés	X		X	X	05														
06 Alcools. Glycols	X					06													
07 Aldéhydes	X	X	X	X		X	07												
08 Cétones	X		X	X			X	08											
10 Arènes	X								10										
11 Oléfines	X				X					11									
13 Esters	X		X	X							13								
14 Monomères	X	X	X	X	X	X						14							
15 Phénols			X	X			X					X	15						
16 Époxydes	X	X	X	X		X	X					X	X	16					
17 Cyanhydrines	X	X	X	X	X		X							X	17				
18 Nitriles	X	X	X	X										X		18			
19 Ammoniac	X	X					X	X			X	X	X	X	X				19
20 Halogènes				X		X	X	X	X	X	X	X	X					X	20
24 Anhydrides d'acide	X		X	X		X	X					X		X	X	X	X	X	24

Non indiqués : 9 : Hydrocarbures saturés ; 12 : Huiles de phénol ; 21 : Éthers ; 22 : P₄ ; 23 : S₈ à l'état de mélange. Les x signalent les mélanges à éviter.

Quelques propositions visant à diminuer la quantité des déchets chimiques

Principes de base

La réduction des déchets toxiques résultera :

- d'une gestion rigoureuse des stocks de produits chimiques, commandés souvent en trop grande quantité, parfois en double, et qui deviennent trop souvent des déchets avant même d'être utilisés,
- de la récupération de certains catalyseurs onéreux (Pd, Pt, Rh, Ru, Os...),
- du retour au fournisseur des bouteilles vides de réactifs gazeux de laboratoire,
- du recyclage des solvants non mélangés par distillation,
- du recyclage des solvants de nettoyage de la verrerie (alcool éthylique ou acétone) par distillation,
- de l'achat systématique du réactif le moins dangereux donc susceptible d'être aisément détoxiqué *in situ*,
- de la destruction systématique des petits résidus neutralisables au fur et à mesure de leur production (*vide supra*),
- de la réduction du volume des déchets à traiter par concentration du polluant. Un bon exemple sera celui du BET, dont les déchets sont souvent constitués par des solutions diluées qui seront décontaminées par adsorption sur charbon actif ou sur résine échangeuse d'ions (résine sulfonique de type Amberlite XAD-16 par exemple).

Réduction des déchets chimiques dans les laboratoires d'enseignement

La gestion responsable des déchets chimiques toxiques et dangereux concerne également les laboratoires d'enseignement qui, trop souvent encore, les éliminent dans les éviers ou les poubelles de laboratoire. On remarquera en outre, que les fascicules de travaux pratiques, ne signalent généralement pas les techniques de détoxification *in situ* se rapportant à la manipulation concernée.

La réduction de la quantité des déchets dans ces laboratoires peut résulter :

- de la diminution de l'échelle des manipulations,
- de la mise au point de réactions permettant un recyclage des sous produits toxiques formés.

Les exemples suivants illustrent ces deux possibilités.

Réduction des déchets par la mise au point de micro-manipulations

Des réactions de ce type sont développées au « National Microscale Chemistry Center » (NMC2) de Merrimack College (North Andover, Mass.,) aux États-Unis. Le but poursuivi par ses promoteurs, les professeurs R.M. Pike et Z. Szafran, consiste, d'une part, à réduire la quantité des déchets (source d'économie) et, d'autre part, à faire prendre en compte les problèmes d'environnement par les étudiants en chimie [19].

Dans des manipulations de ce type, les quantités de produits mises en jeu sont réduites : de 10 à 50 g jusqu'à 25 ou 500 mg pour les solides, et de 100 à 500 mL jusqu'à 100 à 2 000 µL pour les liquides.

Cette échelle de réaction nécessitera naturellement un appareillage approprié mais sera en contrepartie très économique en réactifs et peu productrice de déchets. Elle impliquera de la part des étudiants d'être, en outre, très méticuleux, qualité de base du futur expérimentateur en chimie.

Les précurseurs de ces méthodes font remarquer que les étudiants apprécient ces manipulations qui diminuent leur exposition aux produits chimiques et sont par ailleurs respectueuses de l'environnement.

Réduction des déchets par la mise au point de réactions prenant en compte les sous-produits toxiques

Les réactifs d'oxydation contenant du Cr⁶⁺ sont d'utilisation courante en laboratoire de chimie organique : CrO₃-H₂SO₄ (réactif de Jones) ; CrO₃-pyridine (réactif de Sarett), chlorochromate de pyridinium (PCC), dichromate de pyridinium (PDC)...

Pourtant, les dichromates (Cr₂O₇²⁻), l'acide chromique (H₂CrO₄) et les chromates (CrO₄²⁻) sont du point de vue toxicologique :

- de puissants allergènes (dermatoses, eczéma, asthme...),
- des mutagènes et cancérigènes en expérimentation animale et chez l'Homme (cancer de la peau et des poumons...) (cancérigène du groupe 1 dans le classement du CIRC)¹,
- des polluants majeurs des milieux aquatiques par : consommation de la réserve de dioxygène (O₂), destruction des microorganismes nécessaires aux stations d'épuration et bioaccumulation dans les organismes vivants,
- à l'origine de maladies professionnelles (dont les cancers) inscrites aux tableaux 10, 10bis et 10ter.

Il apparaît pourtant possible d'utiliser ces oxydants toxiques, tout en respectant l'environnement.

Considérons la suite réactionnelle décrite dans le schéma 3 qui commence par une oxydation chromique de

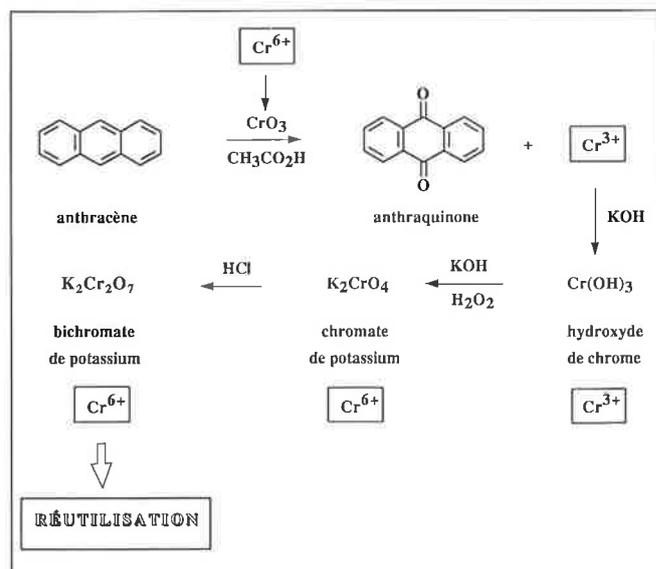


Schéma 3.

l'anthracène en anthraquinone [20]. Cette réaction présente un intérêt didactique évident pour les étudiants, car l'anthraquinone est à la base de l'industrie des colorants dits « anthraquinoniques », squelette qui se retrouve d'ailleurs dans un colorant naturel : l'alizarine. Dans cette suite réactionnelle, les sels de Cr^{3+} issus de la première réaction d'oxydation sont tout d'abord précipités sous forme d'hydroxyde, puis réoxydés en sels de Cr^{6+} par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Après acidification, on obtient du bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), nouvel agent oxydant utilisable pour d'autres réactions d'oxydation.

L'ensemble de ce processus peut donc être considéré comme un « éco-process » puisqu'il ne rejette aucun produit toxique dans l'environnement.

Ce type de réaction prenant en compte la protection de l'environnement, proposé initialement par H. Fischer [21], est connu en Europe sous le nom de « Modèle de Zurich ».

Compte tenu de la toxicité des sels de chrome hexavalents (*vide supra*), on ne rejettera jamais à l'évier les phases aqueuses contenant du Cr^{VI} et en particulier le « mélange sulfochromique » (H_2SO_4 conc., + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2O) encore utilisé dans certains laboratoires pour nettoyer la vaisselle. Ce mélange sera remplacé par des agents tensio-actifs (type TFD4, RBS...) ou par du persulfate d'ammonium en milieu sulfurique dilué [15]. L'utilisation de bacs à ultrasons est recommandée de même que l'emploi de matériel jetable dans certain cas.

Les travaux pratiques de chimie minérale constituent un autre domaine où le concept de réactions chimiques intégrant l'environnement s'applique également [22].

Ainsi, en analyse quantitative, la caractérisation des métaux du groupe des sulfures (Hg, Pb, Cd, Bi, Cu), qui s'effectue traditionnellement par précipitation, peut être remplacée par une simple analyse chromatographique sur papier, ce qui a pour effet de réduire considérablement la quantité des déchets toxiques et par conséquent les coûts de destruction tout en évitant l'utilisation de H_2S toxique [20].

Le principe de concentration du polluant (*vide supra*) peut être appliqué sur les phases aqueuses contenant des métaux toxiques :

- par précipitation sous forme d'hydroxydes dans le cas de : Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ,

- par précipitation sous forme de sulfures (par addition de thiourée en milieu acide), dans le cas de : Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [20].

Ces manipulations, peuvent être intégrées dans un cursus de travaux pratiques de chimie minérale [23], comme une illustration des techniques mises en œuvre, à plus grande échelle, dans la filière de destruction des déchets chimiques dite « physicochimique ».

Conclusion

La gestion des déchets chimiques de laboratoire est un problème complexe du fait de la multiplicité des produits.

Cependant, en fonction de l'activité du laboratoire producteur, des solutions adaptées existent, qui vont de la détoxification *in situ* des petits résidus chimiques (résidus

neutralisables), jusqu'au stockage en sécurité de l'ensemble des déchets (résidus non neutralisables) avant enlèvement par une entreprise spécialisée et agréée.

Bien entendu, la gestion responsable des déchets chimiques nécessitera quelques moyens financiers et humains supplémentaires, que les responsables devront impérativement trouver malgré les rigueurs budgétaires.

Cette gestion n'est évidemment pas perçue comme une activité noble de recherche, il faudra donc la considérer comme tout simplement nécessaire. Sa réussite impliquera obligatoirement la prise de conscience préalable des problèmes environnementaux par les responsables.

L'évier et la poubelle des laboratoires de chimie ne doivent plus être les exutoires d'un certain nombre de produits dangereux et/ou toxiques. Le principe du « rejet zéro » doit être appliqué, car il est seul susceptible d'éviter une pollution diffuse et continue de notre environnement... toute économie de pollution étant bonne à prendre.

L'information de l'ensemble des personnels sur une bonne application des règles élémentaires de sécurité et de protection de l'environnement demeure donc actuellement la seule approche capable de supprimer certaines pratiques dangereuses voire coupables.

Notes

¹Le Centre International de Recherche sur le Cancer de Lyon, organisme dépendant de l'OMS, classe les agents cancérigènes en cinq groupes : groupe 1 (l'agent est cancérigène pour l'Homme); groupe 2A (l'agent est probablement cancérigène pour l'Homme) ; groupe 2B (l'agent est peut-être cancérigène pour l'Homme) ; groupe 3 (l'agent ne peut être classé quant à sa cancérigénicité) ; groupe 4 (l'agent n'est probablement pas cancérigène chez l'Homme). La liste réactualisée en février 1997 des produits génotoxiques classés par le CIRC, préparée par Picot A., Zerbib J.-C., Castegnaro M. et Guery J., est disponible sur simple demande auprès de l'Unité de Prévention du risque chimique, ICSN-CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex.

²On précise que les effluents industriels doivent être neutralisés à un pH compris entre 5,5 et 8,5. A titre exceptionnel, lorsque la neutralisation est faite à l'aide de chaux, le pH pourra être compris entre 5,5 et 9,5 (Arrêté du 1er mars 1993, JO du 28 mars 1993, p. 5283).

³Hormis les produits phytosanitaires et les lisiers naturellement.

⁴Du point de vue toxicologique, sont considérés comme métaux lourds, le mercure, le plomb et le cadmium. L'argent et le thallium, de par leur affinité pour les protéines à fonction thiol, présentent une toxicité proche de celle des éléments précédents. Cette toxicité concerne les éléments mais aussi leurs combinaisons (sels, oxydes, sulfures...).

⁵Pour les autres cyanures ainsi que les hexacyanoferrates (II) et (III) se reporter aux ouvrages [14-15].

⁶Les déchets de silice, alumine, cébite... peuvent être stockés économiquement dans leur emballage d'origine (flacons plastiques à large col).

Références

[1] Blumberg A.A., Risks and chemical substances, *J. Chem. Ed.*, **1994**, 71, n° 11, p. 912.

[2] *Politiques et stratégies de gestion des déchets dangereux. Manuel de Formation*, PNUE CAP/IE GEFE, Rapport technique n° 10, publié en collaboration avec The International Solid Waste and Public Cleansing Association (ISWA).

[3] *Journal Officiel des Communautés Européennes, JOCE*, n° L 377/20.

[4] Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Guide de classification et d'étiquetage (annexe IV de l'arrêté du 20 avril 1994 pris en application de la directive de base 67/548//CEE), INRS, *Cahiers de notes documentaires*, 2e trimestre **1994**, n° 155, p.195.

[5] Les grandes catégories de déchets, Compte rendu de la table ronde sur la sécurité dans les laboratoires, organisée par *L'Actualité Chimique*, Paris-Nord, Villepinte, **1993**.

[6] Renaud R., Les laboratoires et la protection de l'environnement, Compte rendu de la table ronde sur la sécurité dans les laboratoires, organisée par *L'Actualité Chimique*, Paris-Nord Villepinte, **1993**.

[7] Durand R., Roussille F., Élimination des déchets de laboratoires : aspects réglementaires et recommandations, *Spectra Analyse*, janvier-février **1995**, n° 182, p. 23.

[8] Furno P., Millot N., Pour une gestion régulière des déchets chimiques dangereux dans les laboratoires, *Spectra Analyse*, mars-avril **1995**, n° 183, p. 20.

[9] Lauliac H., Les déchets toxiques produits dans les laboratoires, *Spectra 2000*, juin-juillet **1988**, 16, n° 131, p. 61.

[10] Code permanent Environnement et Nuisances, Éditions législatives, 80 avenue de la Marne, 92546 Montrouge Cedex.

[11] a) London C., Navarro A., *Lamy environnement : Les déchets*, Édité par Lamy, 187-189 rue de Valmy, 75490 Paris Cedex 10 ; b) De Sadeleer N., *Le droit communautaire et les déchets*, Bruylant, Bruxelles, **1995**.

[12] Rennerts T.W., De Craecker W., Picot A., *Déchets chimiques de laboratoires et de PME (DCLP) : guide pratique de sécurité, hygiène et de neutralisation*, Tec-Doc Lavoisier, à paraître en **1997**.

[13] a) Lunn G., Sansone E.B., Safe disposal of highly reactive chemicals, *J. Chem. Ed.*, november **1994**, 71, n° 11, p. 972 ; b) Fieser L.F., Fieser M., *Reagents for organic synthesis*, John Wiley and Sons Inc, **1967**, p. 583 et 584.

[14] Lunn G., Sansone E.B., *Destruction of hazardous chemicals in the laboratory*, Wiley interscience publication, Wiley J. Sons Inc, New York, **1990**.

[15] Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, 2e éd, Tec-Doc Lavoisier, Paris, **1992** et VCH, Londres, New York, **1993**.

[16] Armour M.A., *Hazardous laboratory chemicals : disposal guide*, CRC Press Inc, Boca Raton, Ann Arbor, **1991**.

[17] Rousselin X., Dayan-Kenigsberg j., Pleven C., Castegnaro M., Picot A., Zajdela F., *Manipulation des substances génotoxiques utilisées au laboratoire : prévention et sécurité*, INRS éd., **769, 1994**.

[18] a) Guenier J.P., Les problèmes posés par le stockage et l'élimination des déchets de laboratoire, *L'Actualité Chimique*, septembre **1994**, p. 47 ; b) I. Muranyi-Kovacs, *La gestion des déchets de laboratoire*, Les cahiers techniques Sigma-Aldrich, 2e édition.

[19] Ross L., New center promotes microscale chemistry to cut wastes, *Chem. and Eng. News*, August 9 **1993**, p. 21.

[20] Schneider J., Wiskamp V., Environmental protection in practical chemistry courses, *J. Chem. Ed.*, June **1994**, 71, n° 6, p. 587.

[21] Fischer H., *Praktikum in Allgemeiner Chemie*, Verlag Helv. Chim. Act. et Verlag Chemie, Basel Weinheim, **1992**.

[22] Petty J.T., A short qualitative analysis scheme without hazardous wastes, *J. Chem. Ed.*, November **1991**, 68, n° 11, p. 943.

[23] Nash J.J., Meyer J.A.R., Nurrenbern S.C., Waste treatment in the undergraduate laboratory : let the students do it !, *J. Chem. Ed.*, décembre **1996**, 73, 12, p. 1183.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire :) 50 F
 non-membres de la SFC 100 F

NOM : Prénom :

Adresse d'expédition :

Code postal : Ville :

Nombre d'exemplaires souhaités :

Ci - joint :

- bon de commande
- chèque postal
- chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

L'approvisionnement en sucre sous le Blocus continental

I - Louis-Joseph Proust et le sucre de raisin

Josette Fournier* professeur

Summary : *The sugar supply under the Continental blockade. I - Louis-Joseph Proust and the grape sugar*

Proust's law which was proved at the beginning of XIXth century found the concept of chemical species. Proust lived more than twenty years in Spain. In 1803-1804 this country lacked feeding, so Proust's researches turned towards food chemistry. He discovered grape sugar (glucose) which he extracted and purified at the laboratory scale. Proust was in France when Napoleon overran Spain in 1808, he could not go back to Madrid. The decree of Berlin had instituted the Europ blockade (1806), it became necessary to find some national sugar in place of cane-sugar. Proust was incited by the government to develop his discovery. He only accompanied manufacturers' assays. The concern ended by 1811, it marks the transition between the directed economy instituted by Colbert to a system grounded on manufacturers' initiative. It announces the break between scientists and manufacturers which widened out in France all over the century.

Mots clés : *Loi de Proust, sucre de raisin, glucose, histoire de la chimie.*

Key-words : *Proust's law, grape sugar, glucose, history of chemistry*

La loi de Proust

En 1902, Pierre Duhem faisait paraître un ouvrage intitulé *Le Mixte et la combinaison chimique* [1]. Il consacrait un chapitre à la loi des proportions définies formalisée par Proust dans de nombreux articles à partir de 1794 [2]. Cette « seconde révolution » chimique a constitué sur la « révolution de Lavoisier » une avancée considérable : elle a permis, en effet, de distinguer les corps purs des mélanges (et, entre eux, les corps purs constitués des mêmes éléments comme l'hématite rouge, l'oxyde noir de fer ou la pierre à aimant, Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 par exemple) sur la base de leur composition élémentaire quantitative constante, spécifique et indépendante de leur origine. Proust donnait un critère expérimental de reconnaissance des corps purs. La loi des proportions définies, dont A. Wurtz disait qu'elle était

« la loi fondamentale de la chimie » [3], est véritablement l'acte de naissance de l'espèce chimique (1794). Ce n'est néanmoins qu'après l'énoncé de l'hypothèse atomique par Dalton (1803) [4, 5], que la loi de Proust a pu être interprétée. Entre Proust et Berthollet, s'installa une discussion [6, 7, 8] dont le souvenir est qualifié par A. Wurtz « *d'ineffaçable, tant par la grandeur des résultats acquis que par les rares qualités déployées par les champions... également animés du respect de la vérité et des convenances* » [3]. On sait aujourd'hui qu'un grand nombre de composés inorganiques en phase solide, en particulier les oxydes sur la composition desquels Proust appuyait son raisonnement, ne sont pas stoechiométriques (berthollides). Il convient aussi d'ajouter que les travaux récents [9] qui mettent en évidence les différences de composition isotopométrique des substances en fonction de leur origine [10] introduisent une nouvelle et très importante distinction à l'intérieur de l'espèce chimique telle qu'elle est définie par Proust (composition élémentaire constante).



Portrait de Proust sur une miniature ornant une boîte en écaille qui lui a appartenu (propriété de ses héritiers).

Second fils d'un apothicaire d'Angers, Proust tenta sa chance à Paris en 1774 [11-19]. Quatre ans plus tard, nourri de l'esprit des Lumières, il partait une première fois en Espagne, à Vergara dans le Pays basque. Revenu

* Laboratoire de chimie bioorganique, CREPA, université d'Angers, 21, parc Germalain, Pruniers, 49080 Bouchemaine. Tél. et Fax : 02.41.48.34.17.

en France, entre 1780 et 1785, il fut, avec Charles et Pilatre de Rozier, l'un des pionniers de l'aventure naissante de l'aérostation, à laquelle il tenta d'associer sa ville natale. Il a ensuite passé plus de vingt ans en Espagne, à Ségovie, puis à Madrid, dans un milieu scientifique de qualité [20]. Néanmoins, la Révolution éclata en France en 1789, et le 7 mars 1793 la Convention déclara la guerre à l'Espagne. Proust subit en Espagne dans sa vie domestique et professionnelle les contrecoups de la Révolution française. Depuis 1788, il enseignait à Ségovie dans une École d'artillerie [21], il faisait des recherches sur la poudre à canon qui intéressaient la Défense de son pays d'accueil en guerre avec la France [22, 23]. A partir de 1795, les relations se dégradèrent : les militaires empiétaient sur le domaine des compétences académiques. Esprit libre, Proust a fait l'objet d'un procès de l'Inquisition qui s'acheva le 10 décembre 1800 par une condamnation à la prison. Protégé par le roi Charles IV qui l'appelle à Madrid fin 1798 pour diriger la nouvelle École de chimie, il semble l'avoir toujours ignoré.

En 1803-1804, l'Espagne connaît une crise de subsistance, des milliers d'affamés affluent vers les soupes populaires [24]. Proust s'intéresse alors à la chimie alimentaire : il découvre le sucre de raisin, l'extrait et le purifie à l'échelle du laboratoire. Ses recherches en chimie analytique et alimentaire lui valurent rapidement une notoriété internationale.

Proust en France (1806-1811)

Fin 1806, Proust rentre en France pour de longues vacances et des affaires de succession. La communauté scientifique française connaît la valeur de ses travaux ; elle l'accueille donc avec déférence, mais elle ne lui propose aucune intégration. En 1808, Napoléon envahit l'Espagne. La guerre d'indépendance commence. Proust perd son salaire et son outil de travail. Le 19 mai 1809, dans une lettre à Jubin, son neveu et fondé de pouvoir, Proust confie : « *Vous voyez par les journaux que l'ange de la*

désolation plane aujourd'hui sur cette malheureuse Espagne. Notre précipitation à faire couler le sang de ses habitants nous rend odieux dans ce pays pour bien des années, et il n'y a plus de sûreté à se trouver écarté des armées, et à moi par conséquent d'y retourner. J'y perds en ce moment, mon état, ma maison et toutes mes espérances. Les lettres sont arrêtées, et le peu que j'en espérais perdu pour toujours... Tantine est malade des maux de l'Espagne et moi j'ai le cœur navré du détail des cruautés que l'on a exercé là-bas sans nécessité ».

C'est dans cette période, entre 1806 et 1811 que se situe l'affaire du sucre de raisin.

Le Blocus continental

Le sucre est un produit colonial des « Isles tropicales ». C'est un produit importé, cher, un produit de luxe, en concurrence avec des produits « indigènes », essentiellement le miel.

Quand Proust rentre en France fin 1806, l'Empire vole de victoire en victoire. Par les décrets de Berlin du 21 novembre 1806, et de Milan en décembre 1807, Napoléon interdit à l'Europe de commercer avec l'Angleterre. Son but est de déclencher en Angleterre une crise économique et sociale, par le manque de grains et par le chômage dû à la fois au défaut d'approvisionnement de l'industrie en matières premières, et à la paralysie des exportations de produits manufacturés. L'Angleterre riposte le 11 novembre 1807 en imposant à tout bâtiment à destination d'un port continental l'obligation de relâcher préalablement dans un port anglais : la navigation américaine neutre renonce vite à risquer la saisie, ce qui prive la France de sa dernière source régulière d'approvisionnement en sucre. Les importations françaises officielles de sucre brut passent de 25 000 t en 1807 à 2 000 t en 1808. Pour contrôler le littoral européen, Napoléon est contraint d'occuper Rome, d'annexer la Hollande, de prendre Lisbonne et d'occuper l'Espagne.

A ces années d'expansion font suite trois années tournantes : néanmoins les années 1810-1811 marquent l'apogée

de l'Empire qui atteint sa plus grande extension territoriale en 1811, passé de 108 départements en 1804 à 130. L'Angleterre supporte le Blocus, mais connaît des crises économiques, financières et politiques. Le décret de Saint-Cloud en juillet 1810, et celui de Trianon le 5 août modifient en profondeur le système du Blocus continental : de politique et militaire, il devient commercial et financier, on fait des ouvertures aux États-Unis, et les importations de matières premières tropicales sont permises moyennant de lourdes taxes. Mais le décret de Fontainebleau du 19 octobre aggrave la prohibition des produits manufacturés anglais, ce qui secoue l'Angleterre, mais exaspère aussi le reste de l'Europe.

A ces années tournantes, succèdent les années dites critiques.

La pénurie de sucre

La barrière du Blocus continental réduit les importations de sucre tropical. Il est donc plus cher, une solution consisterait à réduire sa consommation ; or, la population et le pouvoir politique gardent la hantise des années de disette et des crises de subsistance. C'est donc une solution insupportable des points de vue politique, humain et économique.

Il y a quelques tentatives pour développer la culture de la canne à sucre en Europe méridionale.

On va plutôt chercher des produits de substitution : la culture de la betterave sucrière se développe dans cette conjoncture. Ce ne fut pas le seul sucre de remplacement, et il ne s'est pas imposé dès l'origine [25] : l'expérience quotidienne démontrait que beaucoup d'aliments étaient naturellement sucrés, notamment les fruits. On a donc cherché à en extraire le sucre. De multiples essais ont été faits, les plus poussés ont concerné le raisin. Jusqu'à la récolte catastrophique de 1810, avec une belle unanimité, les milieux gouvernementaux, la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale (fondée en 1807 par Cretet, ministre de l'Intérieur), et les savants, ont cru que le sucre de raisin pouvait être une meilleure solution à la pénurie de sucre colonial que celui de

betterave.

A cela deux raisons :

1 - Le vignoble couvrait en permanence une grande quantité de terres agricoles, un peu partout. Au contraire, la culture de la betterave restait à « inventer » à grande échelle.

2 - On connaissait mieux le raisin et son jus que la betterave, grâce aux travaux publiés en France de savants comme Proust et Parmentier. Achard, lui, était prussien.

L'étude que nous proposons présente deux intérêts :

- l'un porte sur le fonctionnement de la communauté scientifique empoisonnée par des querelles de pouvoir entre personnes et entre disciplines ;

- l'autre porte sur les raisons du succès ou de l'échec d'une industrie.

L'abandon du sucre de betterave

Pourquoi a-t-on écarté le sucre de betterave ? Le 11 janvier 1799, Achard remettait au roi de Prusse un rapport sur ses essais d'extraction à échelle réduite du sucre de betterave. Une commission de savants fut nommée en France pour répéter les expériences d'Achard. Par une bizarrerie inexplicable, elle modifia la méthode du chimiste prussien, et le rapport fait par Deyeux le 25 juin 1800 laisse percer une réserve : « *il doit rester pour démontré que la betterave pourra, jusqu'à un certain point, suppléer la canne à sucre* ». La variété de betteraves, la pratique culturale restaient à optimiser. Ni les industriels, ni les capitalistes ne se lancèrent dans cette voie nouvelle. On ne construisit que deux sucreries, l'une à Saint-Ouen, l'autre à Chelles, mais ces essais échouèrent, et la fabrication cessa en France pour plusieurs années.

Le 30 décembre 1801, le *Moniteur universel* rendait compte des résultats du second essai en grand d'Achard. Parmentier présenta un rapport à l'Académie. Sa position officielle contribua à jeter le discrédit sur la découverte d'Achard : « *Laissons aux abeilles le soin de courir la campagne pour puiser au fond du nectaire le sucre mol qu'elles nous ramassent... ; laissons à l'industrie de nos colons retirer de la canne le sucre sec tout formé que la nature y a déposé avec une si*

grande abondance ; [...] mais propageons, conservons aux bestiaux un des aliments dont ils sont si friands (il s'agit de la betterave) : voilà l'emploi le plus utile, nous osons le dire, et le plus raisonnable qu'il soit possible de faire de la betterave champêtre et de tous ses produits ».

Il faut attendre 1807 un mémoire de Cadet de Vaux sur un « Procédé pour obtenir de la betterave du sucre blanc et cristallisable » pour que l'on s'intéresse à nouveau en France au sucre de betterave. Néanmoins ce procédé était loin d'être encore au point. Les essais furent alors dirigés vers la fabrication du sucre de raisin.

Découverte du sucre de raisin

La première mention de l'extraction du sucre de raisin se trouve dans le *Journal de Physique* daté de février 1802, avec un extrait d'une lettre de Proust. On lit : « *J'ai déjà une bonne portion de sucre tiré du muscat, et j'espère décider si ce sucre et celui de canne sont de même qualité* ». Le premier, on le sait, est le glucose, le second le saccharose. D'après une lettre adressée de Madrid par Proust à J-C. Delaméthrie, le *Journal de Physique*, daté de janvier 1803, donne la réponse : « *J'ai trouvé, docteur, dans le raisin, un sucre nouveau qui est la base du vin, il diffère de celui des cannes, cristallise différemment, etc. Il s'en trouve au moins 30 pour 100 dans le suc de muscat* ». En 1804, on trouve un extrait d'une lettre, envoyée de Madrid le 19 novembre 1803 par Proust à De la Métherie, sur le miel et la fermentation.

Dans le tome 61 (1805), on a plus de détails : « *Mon adjudant (il pourrait s'agir de Munariz, son adjoint au Collège militaire de Ségovie, qui l'a suivi à Madrid) s'est appliqué depuis quelques jours à étuver du sucre de raisin qui avait déjà été égouté de sa mélasse, et il est parvenu à le blanchir aussi parfaitement que celui de mes premiers essais... Le sucre de raisin blanchi sucre moins, je dois le répéter que celui de canne, mais son goût est franc, pur et sans le moindre reste de saveur ou d'odeur végétale* ».

A la fois en Espagne, sous la forme d'un opuscule sorti de l'imprimerie

royale de Madrid en 1806, et en France sous forme d'articles dans les *Annales de chimie* de janvier 1806, et dans le *Journal de Physique* d'octobre et novembre 1806, paraît le long « Mémoire sur le sucre de raisin » de Proust, avec des Additions envoyées par l'auteur le 7 octobre 1805.

Ce mémoire a été lu à l'Institut les 21 prairial et 1er fructidor an XIII, 1805. Il eut aussitôt un grand retentissement en France, en Espagne et en Italie.

C'est le travail d'un savant qui ne se prétend pas manufacturier : « *Je ne présenterai cet essai que comme une première ébauche de l'art auquel le sucre de raisin doit servir un jour de fondement* ». Le caractère fermentescible du sucre de raisin et sa position de concurrence avec le vin, doivent devenir des avantages : « *Il n'y a pas à douter que les nations du Nord, instruites des avantages que la moscouade de raisins aura sur les grains pour la fabrication de l'eau de vie, ne pensent bientôt à s'en approvisionner et ne fournissent par conséquent à l'Espagne un débouché lucratif de l'excès de son raisin ; ne fût-ce que pour la ressource qu'ils y trouveront d'économiser leurs grains et de ne pas les sacrifier à la fermentation, quand la médiocrité des récoltes ne leur permettra pas de les étendre à cet usage* ».

Il y a plus, la moscouade de raisin que j'annonce mettra toutes ces puissances dans le cas de transporter dans leurs climats nos vendanges réduites au tiers de leur poids sous la forme de pâte ou d'un corps solide facile à transporter, à l'abri de toutes frelatations, et propres à former chez elles toutes espèces de vins ».

« Cet essai est loin sans doute de la perfection dont on le jugera susceptible ». Si Proust publie ses résultats bien qu'imparfaits, c'est, dit-il, parce que « *Les sciences ont leurs abeilles ouvrières, mais elles ont aussi leurs frelons, ceux-ci voltigent à leur surface et, loin d'y rien ajouter, ils sont à l'affût des travaux d'autrui pour les remanier, les translater sous de nouvelles formes et se les approprier* ». En la matière, Proust a de l'expérience, ayant dû défendre sa propriété dans d'autres affaires.

Il analyse chimiquement les matières extraites des miels d'Espagne, « le miel

que l'on cueille à Madrid, sur les hauteurs de la Flonda », et « le miel blanc des montagnes de Moya », des points de vue consistance, fusibilité, solubilité dans l'eau et l'alcool, disposition à cristalliser et à précipiter sous l'action du muriate d'étain, action des acides. Il étend son rapport à d'autres sources de sucre, historiques, ou décrites par des voyageurs, et il étend ses travaux à divers fruits. Il compare son sucre de raisin, à celui que lui ont donné les cannes à sucre de Malaga : « c'est un sucre différent ». Son sucre de raisin est « deux fois et demi plus abondant dans les fruits qui l'élaborent, qu'il ne l'est dans la canne la plus riche, et cent fois moins cher à récolter, à extraire et à purifier... la chimie peut facilement le tirer de l'oubli où nous le laissons s'anéantir ». Cependant à cause de sa cristallisation grenue et poreuse, « ce sera une cassonade, et jamais du sucre en pain, à moins que l'art du sucrier ne parvienne à lui donner une qualité dont je ne présume point dans ce moment le succès, faute peut-être de connaître les ressources de cet art.

Sa douceur est sensiblement inférieure à celle du sucre de canne ». Ce sucre est soluble dans l'esprit-de-vin. Proust utilise cette propriété pour le purifier de la gomme et du malate de chaux. Il expose la méthode pour faire de la moscouade après désacidification et concentration, il l'analyse et envisage ses usages : « Elle s'associe parfaitement au lait, au café, au chocolat, elle les sucre agréablement et sans leur imprimer aucune odeur particulière qu'on puisse lui objecter comme au miel jaune dont on aime rarement de trouver le parfum dans les boissons... Mais un de ses avantages, par rapport au chocolat des pauvres, c'est sa pureté... Si dans les campagnes, et chez les pauvres de nos villes, on est dans l'usage de faire des confitures avec la mélasse des raffineries, ce résidu surchargé de toutes les impuretés que les lessives, la chaux, le sang de bœuf, et le défaut de propreté des grands ateliers y ont concentrées ; à plus forte raison donnera-t-on la préférence à la moscouade tirée d'un fruit dont les qualités sont si connues ». Il est parti de la connaissance des opérations que l'on fait subir au sucre de canne : « C'est cette connaissance, fructifiée par la lec-

ture de l'ouvrage de Duthrone, qui m'a servi de guide... En Espagne, cependant, l'aveugle tâtonnement avait devancé depuis longtemps la théorie, et conduit pour ainsi dire au même but. C'est par une marche semblable que l'esprit humain a perfectionné la poudre : ce sont ces tâtonnements de la routine qui l'ont approchée de si près de la vraie proportion de ses ingrédients, que la théorie n'y découvre aujourd'hui presque rien à changer ». Proust envisage une préparation artisanale par le viticulteur comme celle du vin : « L'extraction n'en est ni onéreuse, ni embarrassante, sa conservation exige infiniment moins de soins que celle du vin, et la maison du laboureur est un laboratoire fourni, dans tous les temps, des ustensiles et des ingrédients qui sont nécessaires à sa préparation. Mais pour se faire des idées justes de cette production, ne perdons pas de vue que ce ne sont ni l'opulence difficile, ni le luxe de nos grandes tables qu'il faut consulter ; c'est au laboureur, à l'artisan, à la mère de famille, c'est au malade dans les hôpitaux, au soldat sous sa tente, qu'il faut demander si l'abondance et les qualités de ce nouveau sucre pourront compenser la différence qu'il y a, de lui au sucre de canne, dont ses faibles moyens le tiennent à une si grande distance. La moscouade de raisin sera certainement dès aujourd'hui une production importante : pour le pauvre, un supplément de nourriture, dont il saura bien connaître tout le prix ; pour le riche, elle ne sera peut-être qu'un sujet de conversation de plus, une découverte anticipée sur un avenir qu'il ne redoute pas encore, mais quelque éloignée que puisse être l'époque où l'usage du sucre de raisin deviendra général, l'Espagne peut annoncer, dès aujourd'hui, qu'elle en aura pour fournir aux besoins de toute l'Europe ». Il a fait des essais de raffinage, mais « aucun essai de laboratoire, aucune expérience en petit ne pouvant sur ce point, servir de base au travail en grand, l'art du raffinage de ce sucre est donc à naître... je fais des vœux pour qu'une société ou quelque particulier... veuille bien appeler à son secours un raffineur instruit pour le charger d'appliquer à la moscouade du raisin les manipulations qu'on donne à celle de la canne et pour commencer à fixer,

d'après ses résultats, le genre de raffinage qui pourrait lui convenir le mieux ». Proust voit donc clairement les limites du développement du sucre de raisin, ce ne peut être qu'un sous-produit du vin. « Son excessive abondance en assure en quelque sorte la possession exclusive à l'Espagne, puisque les autres nations de l'Europe qui cultivent la vigne en récoltent rarement au-delà de ce qu'elles ont besoin pour faire leurs vins et leurs eaux-de-vie ».

Il envisage un autre usage du produit de la fermentation de cette moscouade, transportée du Midi dans le Nord, « avec du sucre de raisin, l'on pourra désormais faire en Sibérie du vin avec autant de facilité que dans le royaume de Valence ». Il propose de l'ajouter au moût, « dans les années où la vigne, faute d'exposition ou de maturité, donne un fruit qui n'est pas assez doux pour fournir du vin généreux », en quantité contrôlée pour obtenir un vin de qualité constante.

En plein Blocus continental, le produit de la vigne, cultivée un peu partout en France, était plus immédiatement disponible que le sucre de betterave. L'industrie proposée par Proust prit un essor considérable, non pas au point de vue manufacturier, mais au plan domestique. L'imperfection des moyens employés et l'altération facile du moût de raisin firent que ce sucre se prépara presque exclusivement dans les familles. Il est difficile d'indiquer la quantité qui fut produite. Quelques fabriques reçurent des subventions importantes. En France, en Italie, en Espagne, on ne consomma plus que ce sucre, mais la fin du Blocus continental fit disparaître ces industries, car le sucre de raisin, réducteur et fermentescible, ne pouvait rivaliser avec le sucre de canne.

Les procédés

Parmentier fut l'un des protagonistes du sucre de raisin ; par sa position, son autorité et son enthousiasme il contribua à l'extension rapide de la découverte de Proust.

Le 22 décembre 1807, Fouque, chimiste-manufacturier, rend compte aux rédacteurs du *Publisciste* d'une tentative de préparation industrielle du sucre de

raisin. Fouque, demeurant hôtel de Bretonvilliers, était propriétaire de la blanchisserie berthollienne de l'île Saint-Louis. « J'avais eu cependant beaucoup de peine à me persuader que nos raisins de Suresnes pussent fournir assez de sucre pour en permettre l'extraction, mais M. Proust qui est actuellement à Paris a dissipé mes doutes à cet égard en faisant sous mes yeux l'essai des trois espèces de raisins des environs de Paris ».

Il décrit les différentes phases : la désacidification, la clarification, la concentration, la cristallisation et la purification.

Le 4 janvier 1808, le ministre de l'Intérieur écrit à Proust : « je vous serai obligé de me faire savoir si depuis les résultats que vous avez publiés, vous avez fait quelques nouvelles expériences sur la conversion du moût de raisin en sucre et si ces expériences n'ont rien ajouté aux connaissances que vous aviez répandues sur cet objet.

Mon intention est d'ordonner des essais dans ce genre et je désire savoir au préalable s'il n'y a rien à changer à la méthode et aux procédés que vous avez indiqués pour l'extraction du sucre ou plutôt de la mélasse que l'on peut obtenir de cette substance ». A cette période, Proust s'exerçait à extraire le sucre de pommes avec des chimistes de Rouen. L'initiative de développer une industrie du sucre de raisin en France est donc ministérielle.

L'épisode suivant pourrait s'intituler la guerre du sucre contre le sirop.

Les sociétés savantes s'intéressent à cette industrie nouvelle. Dans sa séance publique du 1er mai 1808, la Société d'agriculture de la Seine décerna à Proust, chimiste « qui a fait connaître un procédé simple et peu dispendieux pour extraire la matière sucrée contenue en grande abondance dans le suc de raisin », une médaille d'encouragement. Certains s'attribuèrent le mérite de la découverte grâce à quelques perfectionnements de détails. Parmentier, qui se considérait comme l'inventeur de la chimie alimentaire, alla jusqu'à contester l'existence d'une espèce concrète de sucre de raisin. Proust, excédé, fit paraître dans le *Journal de Physique*, une analyse des textes de Parmentier, à la fois féroce, émouvante et élevée : il a 54 ans, Parmentier 71 : « Si d'ailleurs les découvertes utiles peuvent se considérer

comme faisant partie de la gloire des nations ; si l'on peut croire avec fondement que la Suède, la Prusse, la France, l'Angleterre, etc., ne céderaient pas volontiers celle d'avoir vu naître dans leur sein les découvertes que les Scheele, les Klaproth, les Vauquelin, les Davy, etc., ont fourni à leur illustration ; l'Espagne que je sers depuis vingt-quatre ans pourrait-elle voir sans étonnement que je ne réclamasse pas celle du sucre de raisin qui appartient à son sol et dont elle exploitait déjà dans ses provinces de notables quantités quand ces produits ne fixaient encore l'attention de personne en France ». Il conclut : « Qu'il me soit permis aujourd'hui de dire à M. Parmentier [que feindre d'ignorer l'existence du Traité sur le sucre de raisin] c'est en outre plus que manquer aux égards que se doivent des hommes faits pour s'honorer mutuellement. C'est enfin s'exposer à ce que, dans la carrière des sciences, comme dans le monde on ait droit de dire à quiconque en agit ainsi : ce n'est pas bien ».

Des fabriques de sirop de raisin voient le jour : peu nombreuses. Les sociétés savantes et les préfets encouragèrent la nouvelle industrie par des prix (Académie de Marseille, préfet de Corrèze). Mais Parmentier ne désarma pas.

L'intérêt des pouvoirs publics

Le 18 juin 1810, Napoléon signe un décret qui attribue la somme considérable de « 100 000 F au sieur Proust et une de 40 000 F au sieur Fouques (sic) en forme de gratification et à titre d'encouragement pour la découverte qu'ils ont faite du sucre de raisin. Ils seront tenus d'employer ces deux sommes à établir des fabriques de sucre de raisin dans la partie de nos départements méridionaux qui sera désignée par notre ministre de l'Intérieur. Ils seront tenus de donner le secret de leurs procédés... A dater du 1er janvier 1811, pour tout délai, le sucre de raisin remplacera le sucre de canne dans tous nos établissements publics ». On sait que Proust a refusé la subvention.

Le 13 juillet 1810, Fouque est aux Arcs, à trois lieues de Draguignan, il écrit : « Je me trouve dans la position la plus cruelle... la récolte manque totalement... Un décret peut bien faire

mouvoir les citoyens de l'Empire à sa volonté, mais il ne peut faire naître les raisins là où il n'y en a pas... ».

La fin du sucre de raisin

Le 28 mars 1811, le ministre de l'Intérieur écrit aux préfets : « depuis quelques années le ministère a appelé l'attention des pays qui cultivent la vigne sur la fabrication du sirop et du sucre de raisin : des succès ont été obtenus ; et déjà la consommation du sucre de canne est remplacée dans une proportion remarquable. Les efforts doivent être continués dans les départements propres à ce genre d'industrie.

Ces mêmes départements, mais surtout ceux du centre et du nord où la vigne n'est pas cultivée en grand, sont invités aujourd'hui à s'emparer des richesses certaines que leur promet la fabrication du sucre de betterave ».

Finale, malgré la propagande officielle et les encouragements de l'État, il n'y eut que peu de résultats industriels.

- L'action gouvernementale, décrets volontaristes, subventions et primes à des individus, comme les actions des sociétés savantes sous forme de concours n'ont inspiré que des tentatives isolées, portant sur de petites quantités. Ce sont des « essais ».

- Ils sont le fait de « pharmaciens », de « chimistes », et de « propriétaires » de vignes.

- Malgré les directives du gouvernement, il ne semble pas que les hôpitaux publics et l'armée aient cherché à acheter beaucoup de sirop et de sucre concret de raisin... Le sucre concret reste encore un produit de luxe, et dans les campagnes, on s'arrange avec le miel et toutes sortes de sirops de fruits.

- Le zèle de l'État est même suspect pour certaines personnes : ainsi, dans une lettre de M. Tingry, professeur, membre de la Société pour l'encouragement des arts établie à Genève, adressée le 20 novembre 1810 à Parmentier, on lit : « Le discrédit du sirop était fortement prononcé parce qu'il s'était fait de mauvaises fournitures par quelques mauvaises fabriques du Languedoc... Rien de plus dégoûtant que l'aspect des sirops qui nous sont parvenus. C'était une espèce d'eau salée et souvent écumeuse ».

Frappé de pareils résultats, il était pardonnable de s'entourer de défiance et de regarder l'invitation du gouvernement plutôt comme un objet politique que comme une base assurée et permanente d'un nouveau genre d'industrie nationale...

Quelles sont les causes de l'échec ? On peut en relever de trois sortes :

1 - Des causes chimiques : le type de cristallisation du glucose, et son caractère fermentescible. Le produit final n'est pas un « pain » mais un sirop. La commercialisation et le transport supposent des récipients. Finalement, le produit ne s'impose pas sur le marché.

2 - Des causes économiques : les vendanges de 1809 furent médiocres, celles de 1810 catastrophiques. Les viticulteurs ont donc offert des raisins, quand ils en avaient, à ceux qui voulaient en faire du sucre, à des prix très élevés. La vigne avait déjà un excellent débouché traditionnel. Même en année ordinaire, était-il préférable de faire du vin ou du sucre ? On savait bien faire le vin, produit de grande consommation, et à peu près le conserver. On savait au contraire mal faire le sucre qui restait un produit de luxe. Pouvait-on envisager la création d'une industrie uniquement à partir des surplus des années d'abondance ?

3 - La concurrence du sucre de betterave va être décisive à partir de 1811-1812.

Paradoxalement la betterave tire en partie son succès de son handicap primitif à l'égard du raisin : c'est une culture nouvelle que le sucre valorise fortement. Elle est parfaitement adaptée aux régions septentrionales non viticoles qui sont pauvres en « sucres indigènes », compensateurs, sous forme de fruits et de miel. Elle entre progressivement dans une rotation savante des cultures que découvre une nouvelle agronomie. Elle fournit des sous-produits valorisables par les cultivateurs, les feuilles serviront à l'alimentation du bétail.

Elle fournit du saccharose et pas du glucose, plus sucrant, cristallisable, moins fusible, et non fermentescible. Ces avantages sont décisifs. Dans l'histoire de l'économie sucrière, on n'essayera plus de faire à grande échelle du sucre avec le raisin.

Il s'ajoute à cela des causes peut-être plus fondamentales et encore discutées : l'idée que l'industrie peut sortir directement de travaux menés dans un labora-

toire de recherche de type universitaire ; l'idée que la science précède l'industrie ; l'idée qu'un procédé industriel se construit par étape, d'abord à petite échelle ; l'idée que les choix industriels sont dictés par les États.

Il n'en était pas moins intéressant de comprendre pourquoi, dans une situation très spéciale, dans la France napoléonienne, durant trois à quatre ans, certains ont poursuivi, à partir du raisin, la recherche d'une solution à la pénurie de sucre. S'il revenait aux chimistes d'explorer les solutions scientifiques (Proust), et des solutions techniques (Fouque), les causes de l'insuccès de la voie viticole sont essentiellement économiques.

La fin d'un savant

Lorsque Proust refuse de se lancer dans une aventure industrielle, il est probable aussi qu'il n'a pas envie de courtoiser l'administration de l'Empereur des Français qui vient d'envahir l'Espagne. Ne réussissant pas à obtenir un emploi académique, Proust, affligé de crises d'asthme qu'il soigne avec des prises d'opium, s'est retiré à Craon en Mayenne où il vit sans largesse du revenu de ses propriétés. Néanmoins il n'est pas pauvre, l'examen des pièces de l'héritage reçu de ses parents après partage avec son frère le 24 décembre 1806, comme celui qu'il laissera, démontrent qu'il jouissait d'un patrimoine conséquent. Il y a parmi les scientifiques français des hommes émus par ce destin ; le 1er mai 1815, Berthollet (sénateur d'Empire), Chaptal (ancien ministre de l'Intérieur) et Bosc demandent pour lui un secours de 2 000 F au ministre de l'Intérieur. Dans leur lettre on lit : « *Les événements politiques l'ont obligé de quitter l'Espagne ; toutes ses propriétés mobilières (sic) fruits de ses économies, ainsi que ses manuscrits ont été pillés par l'armée française lors de la prise de Madrid* ». On a répété après Godard-Faultrier, son biographe angevin, que le saccage du laboratoire de Proust à Madrid avait été un acte anti-français de la populace madrilène. On peut penser que Proust propageait un autre récit, repris ici dans un courrier très officiel adressé à un ministre de l'Empereur, par ses amis académiciens.

Le 12 février 1816, il est élu à l'Académie au fauteuil de Guyton-Morveau. Gay-Lussac, Berthollet, Thenard, Chaptal, Bosc l'ont supplié par courrier de se laisser présenter. Gay-Lussac lui écrit : « *Je vous en conjure au nom de l'estime générale attachée à votre nom et pour l'honneur de la chimie française, un refus de votre part pourrait faire croire aux étrangers, que nous ne savons pas apprécier nos richesses* ». Il ne veut pas aller à Paris, même une ou deux fois par an. Chaptal l'assure : « *mais vous n'y viendrez pas... répondez-moi seulement que si la classe vous nomme vous ne refuserez point* ». Proust le prend au mot, il n'a jamais mis les pieds à l'Académie. Il est néanmoins touché par cette reconnaissance tardive.

En 1819, revenu à Angers après le décès de sa femme, au cours de « *Recherches sur le principe qui assaisonne le fromage* » parues dans les *Annales de Chimie*, il découvre la caséine. Ce provincial par choix, jaloux de son indépendance, meurt le 5 juillet 1826, Espagnol pour les Français, Français pour les Espagnols

Références et notes

De rares publications angevines [11, 13, 15] n'ont pas empêché Proust de tomber dans l'oubli des Français. Il est mieux connu en Espagne [14]. La meilleure notice de dictionnaire est américaine [5]. En français, des études universitaires récentes restent confidentielles [16, 17]. L'histoire de ce savant bénéficie aujourd'hui du développement, international, de l'histoire des sciences et des techniques [6, 7, 22, 23], de travaux sur le dix-huitième siècle espagnol [17], enfin de la célébration de divers bicentennaires : mort de Charles III [24], Révolution française [20], mort de Lavoisier [19].

Ses œuvres - essentiellement des articles publiés dans des revues, en français et en espagnol - souvent traduites dès leur parution dans les principales langues de l'Europe (anglais, allemand, italien) sont dispersées. On en trouve des listes, non exhaustives, dans le *Catalogue imprimé de la Bibliothèque nationale* (Paris, 1937, 143, 463), dans la biographie de Poggenorff, *Biographisch-literariches handwörterbuch* (Leipzig, 1863, II, 536-538) et dans le *Catalogue of Scientific Papers* (Londres, V, 31-33). Nous avons utilisé par ailleurs des sources d'archives privées et publiques (aux Archives nationales, Paris, notamment F1dIIF5, F10433, F121640 et F122316, et à

l'Institut de France, Paris, les fonds de l'Académie des sciences).

[1] Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique, Essai sur l'évolution d'une idée*, réédition Fayard, Paris, **1985**.

[2] Proust L.-J., Recherches sur le bleu de Prusse, *Journal de Physique*, **1794**, *45*, p. 334 et *Annales de chimie*, **1797**, *23*, 101 (premières mentions de la loi des proportions définies).

[3] Wurtz A., *Introduction à l'histoire de la chimie*, G. Masson, Paris, **1885**, p. 51.

[4] *Mémoire Sur l'absorption des gaz par l'eau et d'autres liquides*, présenté par J. Dalton le 21 octobre **1803** à la Société philosophique de Manchester ; d'après Roscoe and Harden, *A new view of the origin of Dalton's atomic Theory*, Macmillan, London, **1896** (première mention de la théorie atomique).

[5] Mauskopf S. H. , Proust, Joseph, Louis, dans C. C. Gillispie éd., *Dictionary of scientific biography*, New York, **1975**, XI, p. 166-172.

[6] Fujii K., The Berthollet - Proust controversy and Dalton's chemical atomic theory 1800 - 1820, Oxford, *British Journal for the History of Science*, juillet **1986**, XIX, n° 62, p. 177-200.

[7] Kapoor S.C., Berthollet, Proust and proportions, *Chymia. Annual studies in the history of chemistry*, **1965**, X, p. 53-110.

[8] Sadoun-Goupil M., *Le chimiste Claude-Louis Berthollet 1748-1822 sa vie - son œuvre*, Vrin, Paris, **1977**.

[9] Martin G. J., Martin M. L., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, p. 3525 ; Guillou C., Remaud G., Martin G. J., *Trends in Foods Sci. Technol.*, **1991**, *2*, p. 85.

[10] La proportion des isotopes hydrogène/deutérium ou $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en un site est différente selon que la molécule, vanilline par exemple, est extraite d'une espèce végétale ou d'une autre, ou bien qu'elle a été synthétisée suivant un procédé ou suivant un autre. Un « produit naturel » peut donc être différent d'un produit de synthèse du point de vue de sa composition isotopomérique, ceci est exploité pour connaître ou contrôler l'origine de certains produits. Une liaison C-H ou une liaison C-D ne se rompant pas à la même vitesse, il peut s'ensuivre des différences dans les mécanismes et les cinétiques de dégradation d'échantillons du même corps pur, dont la composition élémentaire est identique, mais qui sont d'origines différentes.

[11] Godard-Faultrier V., Notice biographique sur le chimiste J.-L. Proust, Angers, *Bull. soc. ind. d'Angers et du dép. de M. et L.*, **1852**, 2e s., III, p. 17-45.

[12] Mourelo J. R., L'œuvre de Proust en Espagne, Paris, *Revue scientifique (revue*

rose), **1916**, n° 9, 1er sem., p. 257-266.

[13] David H., Une correspondance inédite du grand chimiste Joseph-Louis Proust, apothicaire, éclairant sa biographie (1754 - 1826), Paris, *Rev. hist. pharmacie*, **1938**, VI, n° 35, p. 266-279.

[14] L. Silván, *El químico Luis José Proust*, Vitoria, **1964**, (rééd. **1992**, San Sebastian).

[15] Mousseau L., Les frères Proust 1751-1826, Angers, *Mém. Acad. sc. bel.-let. et arts d'Angers*, **1971-1972**, 9e s., V-VI, p. 153-162.

[16] Béninca P., *La vie et l'œuvre de Joseph Louis Proust (1754-1826), apothicaire et chimiste*, Université d'Angers, fac. de méd. et pharm., thèse, **1984**.

[17] Miard L., Un chimiste français à Bilbao et au service de l'Espagne, dans *Présences françaises en Espagne, à Bilbao et autour de cette ville, dans la seconde moitié du XVIIIe siècle (1750-1805)*, université de Rennes, thèse (Lettres), **1988**, (microfiches de l'atelier de reprod. des thèses, Lille).

[18] Miard L., Lumières » angevines en Espagne au dernier quart du XVIIIe siècle, dans *Travaux sur le XVIIIe siècle*, **1994**, III, Presses univ. d'Angers.

[19] Fournier J., Louis-Joseph Proust (1754 - 1826), chimiste européen, *Mémoires de l'Académie d'Angers*, **1996**, XII, p. 547.

[20] Gago R., *The new chemistry in Spain*, Philadelphie, Osiris, **1988**, 2e s., IV, p. 169-192.

[21] Gago R., Luis Proust y la catedra de Quimica de la Academia de Artilleria de Segovia, introduction au fac simile (1991) : Proust, L. J., *Anales del Real Laboratorio químico de Segovia*, A. Espinosa, Segovia, **1791, 1795** (2 vols), I, p. 5-51.

[22] Gago R., Mauskopf S. H., *La producción de pólvora en la España de finales del siglo XVIII* : Informe inédito de L. Proust (1754 - 1826) sobre dos métodos para fabricar pólvora ideados por el ingeniero francés J.F.C. Cossigny (1730 - 1809), Grenade, Dynamis, **1981**, I, p. 311-319.

[23] Mauskopf, Chemistry and cannon : J.L. Proust and gunpowder analysis, *Technology and Culture*, **1990**, XXXI, n° 3, p. 398-426.

[24] Sellés M., Peset J. L., Lafuente A., *Carlos III y la ciencia de la Ilustración*, Madrid, **1988**.

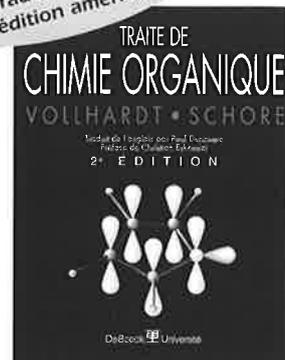
[25] Légier E., *Histoire de la fabrication du sucre en France*, Paris, Bureaux de La sucrerie indigène & coloniale, **1901**. Plusieurs documents sur le sucre et le sirop de raisin sont reproduits dans cet ouvrage.

Cet exposé a été présenté au Club d'histoire de la chimie le 27 mars 1997.

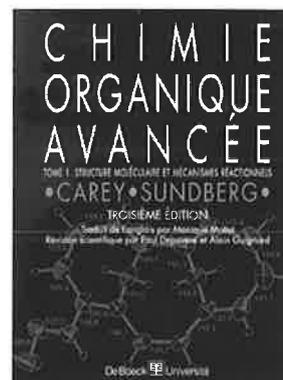


171, Rue de Rennes • F-75006 PARIS
39, Rue des Minimes • B-1000 BRUXELLES

Traduction de la
2^e édition américaine



475 F



325 F

À paraître - octobre 97

Chimie organique avancée - vol. 2
Réactions et synthèses



Parution
juin 97

95 F

en vente chez votre libraire habituel ou,
à défaut, chez notre distributeur :

ÉDITION BELIN
8, Rue Férou • 75278 Paris Cedex 06
Tél. (0)1 46 34 21 42 • Fax (0)1 43 25 18 29

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 8 : Colorants et arômes* (suite**)

Oxydation du menthol en menthone (protocole)

I - Documentation

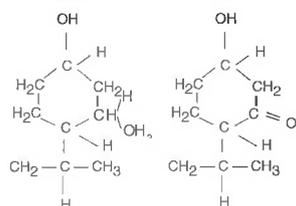
I.1 - Référence : Montpellier, 1990.

I.2 - Index thématique : alcool, cétone, oxydation en chimie organique, composés alicycliques, terpènes, huiles essentielles, aromes.

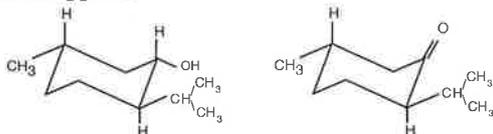
I.3 - Utilisation : classes terminales.

I.4 - Prolongements : voir « Chimie des odeurs et des couleurs », édité par « Cultures et Techniques », IUFM, 23, rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993.

I.5 - Données :	Menthol	Menthone
Masses molaires (en g. mol ⁻¹)	156,27	154,25
Température de fusion (°C)	43	- 6,5
Température d'ébullition (°C)	215	209
Couleur	blanc	incolore



Formule semi-développée :



La menthone peut irriter la peau, les yeux et les voies respiratoires.

I.6 - Questions

I.6.1 - Le menthol est un alcool. Quelle est sa classe ?

R : secondaire

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

** Les 1re et 2e parties de ce chapitre sont parues respectivement dans le n° 4 (avril 1997, p. 25-28) et le n° 5 (mai 1997, p. 34-38).

I.6.2 - Que donne l'oxydation ménagée de cette classe d'alcools ?

R : des cétones

I.6.3 - Au vu de la formule de la menthone, le résultat de l'oxydation du menthol est-il bien conforme à cette prévision ?

R : Oui

I.6.4 - A la température ambiante, le menthol est-il solide, liquide ou gazeux ?

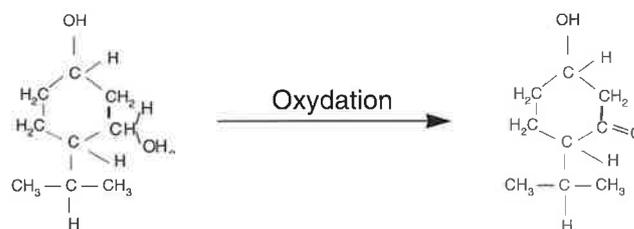
R : solide

II - Intérêt de la manipulation

La menthone est un des constituants des huiles essentielles de diverses espèces de menthe (menthe poivrée, pouliot d'Amérique, etc.). Son odeur et sa saveur fraîches sont analogues à celles de la menthe. On peut la préparer par oxydation du menthol, composé à odeur prononcée de menthe. Le menthol existe également dans l'huile essentielle de menthe poivrée sous forme d'ester. On l'obtient aussi par synthèse.

III - Mode opératoire

III.1 - Réaction

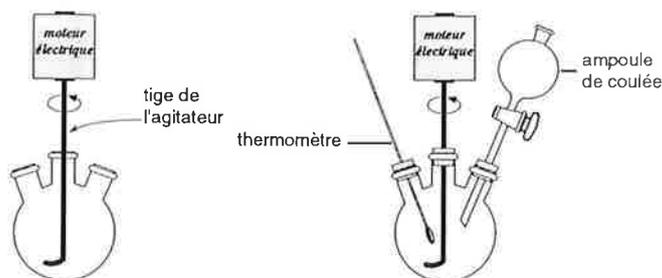


III.2 - Schéma du montage

On installe un ballon tricol avec un système d'agitation, un thermomètre et une ampoule de coulée. Le ballon devra pouvoir être chauffé.

Compléter le schéma.

R :



III.3 - Préparation de la menthone

L'oxydation sera réalisée par l'ion dichromate en milieu acide.

Pour la quantité de menthol à traiter, il faut dissoudre 20 g de dichromate de sodium dans 100 cm³ d'eau.

III.3.1 - Quelle est la formule du dichromate de sodium ?

R : Na₂Cr₂O₇

On introduit cette solution dans le ballon ; on met l'agitateur en marche, puis on ajoute lentement 10 cm³ d'acide sulfurique concentré qui auront été placés dans l'ampoule de coulée.

III.3.2 - Comment se présente l'acide sulfurique concentré ?

R : Liquide sirupeux.

III.3.3 - Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler ce produit ?

R : C'est un produit corrosif (gants et lunettes). Pour la dilution, il faut verser l'acide dans l'eau.

III.3.4 - Avec quoi mesurerez-vous les 10 cm³ ?

R : Avec une éprouvette graduée.

On a décidé d'utiliser 0,1 mole de menthol.

III.3.5 - Quelle masse de ce produit faut-il peser ?

R : 15,6 g

III.3.6 - Quel traitement ferez-vous subir aux cristaux de ce produit pour obtenir une poudre fine ?

R : Broyage au mortier.

Après avoir retiré l'ampoule de coulée, on introduit le menthol dans le ballon, en 4 ou 5 fois, avec une spatule, en faisant une addition chaque fois que l'on constate que la majeure partie de la poudre a été attaquée ; l'opération dure environ 30 minutes.

III.3.7 - Quelle est la couleur initiale dans le ballon ?

R : Orangé.

III.3.8 - Quelle teinte le milieu réactionnel prend-il lorsqu'on ajoute le menthol ? Justifiez votre réponse.

R : Teinte brun verdâtre (présence de Cr³⁺).

Les ions Cr³⁺ (verts) proviennent de la réduction de l'ion dichromate orangé par le menthol qui s'oxyde en menthone.

La température s'élève et se fixe aux environs de 55° C. S'il n'en était pas ainsi, on chaufferait légèrement.

III.3.9 - Si, sans chauffage, la température s'élève nettement au-dessus de 55° C, que proposez-vous de faire pour revenir vers 55° C ?

R : Refroidir en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.

III.4 - Séparation de la menthone

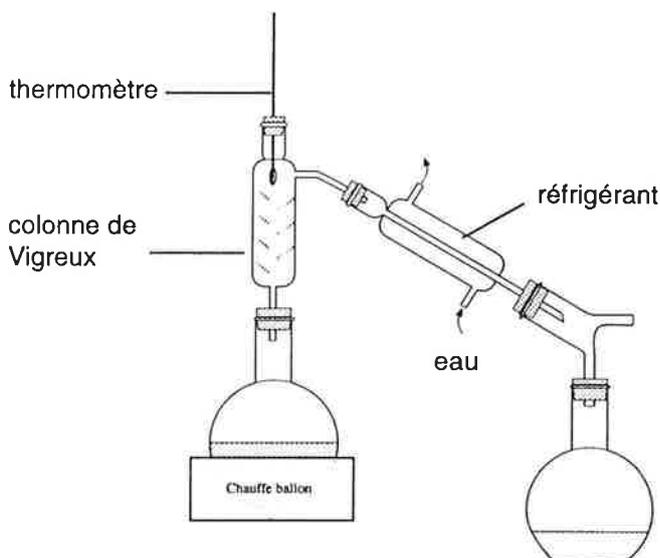
Cette opération est longue si on souhaite obtenir de la menthone très pure. Nous en donnerons une description simplifiée. On utilise le fait que la menthone est très soluble dans le toluène. On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter ; on y ajoute du toluène ; on agite ; on laisse reposer ; il se forme deux couches :

- une phase aqueuse,
- une phase organique : la menthone est en solution dans le toluène.

On recueille séparément les deux phases. Par la suite, pour séparer le toluène de la menthone, on fait une distillation.

Faire le schéma d'un appareil à distiller.

R :



Le toluène « passe » à 110° C.

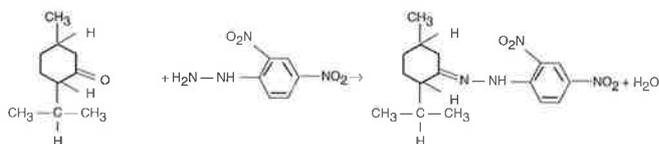
La menthone reste dans le ballon. Il faudrait la purifier. Nous supposons faite cette purification pour répondre aux dernières questions (la purification peut être réalisée par distillation fractionnée soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite, méthode préférable).

III.5 - Identification de la menthone

S'assurer que l'on a bien de la menthone repose sur un faisceau de preuves. Nous en demanderons deux.

III.5.1 - Citons un réactif permettant la mise en évidence du groupe fonctionnel qui figure dans la molécule de menthone.

R : La 2,4-dinitrophénylhydrazine est un réactif des cétones.



III.5.2 - Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la liqueur de Fehling ?

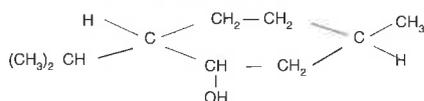
R : Non, la liqueur de Fehling est un réactif des aldéhydes et non des cétones.

III.5.3 - Indiquez un critère physique qui peut contribuer, lui aussi, à l'identification du produit.

R : Produit liquide à température ambiante identifié par son indice de réfraction.

III.6 - Questions supplémentaires

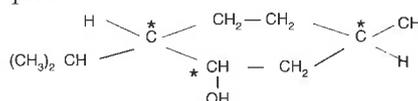
III.6.1 - La formule du menthol est



Combien présente-t-il d'atomes de carbone asymétriques ?

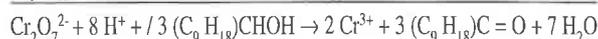
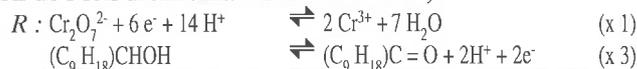
Les repérer par un astérisque.

R : La molécule comporte 3 atomes de carbone asymétriques.



Aix-Marseille, 1990

III.6.2 - Écrire l'équation-bilan après avoir écrit les deux demi-équations rédox de son oxydation ménagée (réaction de l'ion dichromate sur le menthol).



Créteil, 1991

Erratum

Dans l'article «La valorisation du butadiène et des coupes C4. Relations avec les déficits en isobutène et en propylène » de Bernard Torck (avril 1997, p. 4, note 1), les initiales MTBE ont été explicitées par méthyltétrabutyléther.

Il faut lire : méthyl-tertio-butyléther. Nous prions nos lecteurs et l'auteur de nous excuser pour cette erreur.

Abonnement à L'Actualité Chimique 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal.....Ville.....Pays.....

• Je désire m'abonner à L'Actualité Chimique pour 1997

Particuliers/institutions

France.....10 50 F

Étranger.....1 260 F

Étudiants*

France.....420 F

Étranger.....630 F

• Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion

• Je désire m'abonner à L'Actualité Chimique pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :

Personnes physiques

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

Personnes morales

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

e.mail : sfc@sfc.fr

LA CHIMIE DE RHÔNE-POULENC

La Chimie de Rhône-Poulenc est actuellement organisée en 8 Entreprises orientées par marchés et une Entreprise de Grands Intermédiaires

Alimentaire

Marchés Principaux :

Produits Alimentaires
Biochimie de spécialités
Matières Premières naturelles
Agents de texture

Tél. : 01 47 68 14 34

Cosmétique, Détergence et Formulations Industrielles

Marchés Principaux :

Cosmétique
Détergence
Traitement du Métal
Formulations agrochimiques

Tél. : 01 47 68 29 65

Environnement Services

Marchés Principaux :

Traitement des déchets
Eaux municipales et effluents
Dépollution des sols

Tél. : 01 41 39 71 23

Papier, Peintures et Matériaux de Construction

Marchés Principaux :

Papier - couchage, additifs
Peinture décorative et industrielle
Matériaux de construction
Textile - encollage tapis, additifs

Tél. : 01 47 68 07 63

Intermédiaires Organiques et Pharmaceutiques

Marchés Principaux :

Pharmacie
Agrochimie
Arômes
Réfrigérants
Inhibiteurs

Tél. : 04 72 78 15 06

Silicones

Marchés Principaux :

Auto-adhésifs
Textile
Transformation de pièces techniques
Étanchéité
Moulage

Tél. : 04 72 13 19 52

Pneumatiques et Caoutchouc

Marchés Principaux :

Pneumatiques
Caoutchouc
Silices

Tél. : 04 72 13 19 52

Terres Rares et Gallium

Marchés Principaux :

Electronique et luminescence
Magnétisme et batteries
Coloration des matériaux
Dépollution automobile
Catalyse des procédés
Verre

Tél. : 01 47 68 05 88

Grands Intermédiaires

Chlore
Soude
Acide Chlorhydrique
Javel
Phénol
Acétone
Acide Nitrique

Tél. : 01 47 68 28 11



CHIMIE EUROPE

Direction Communication Europe

25 Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE - Tél. : 01 47 68 01 43 - Fax : 01 47 68 14 55

 **Fluka**

1997/98

Découvrez le nouveau catalogue

20 000 produits dont :

- ◆ 9 500 produits spécifiés analytiques
et biochimiques
- ◆ 480 produits analytiques
avec dates de péremption
- ◆ 2 400 nouveautés

**Fluka le service direct
par Sigma-Aldrich**

Contactez-nous pour recevoir
votre nouvel exemplaire
Fax : 0 800 03 10 52

Chemika
.....

BioChemika
.....

Analytika
.....



L'Isle d'Abeau Chesnes - B.P. 701 - 38297 Saint-Quentin-Fallavier Cedex / France
Tél. Commercial : 04 74 82 28 00 - Standard : 04 74 82 28 88 - Télex 308 215 - Fax : 04 74 95 68 08 - N° Vert Appel Gratuit : 0 800 21 14 08