

l'actualité chimique

recherche – industrie – enseignement

Mensuel

Avril
2000

n° 4



- Pollution pétrolière en mer
- Les matériaux par la chimie douce
- Fiches catalyse : le nickel de Raney

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

sfc
société
française
de chimie

SFC 2000

Université de Rennes I
18-22 septembre

Vous apporter toute l'énergie, plus celle qui est en nous



L'énergie, la vie



**Réseaux de
chauffage urbain**



**Gestion d'installations
thermiques**



**Utilités et fluides
industriels**



**Cogénération et
production décentralisée
d'électricité**



Facilities Management

une société de

VIVENDI



Dalkia

www.dalkia.com

SOMMAIRE



ÉDITORIAL

- Pollution pétrolière, analyse, chimie verte, par B. Sillion 2

COURRIER DES LECTEURS

3

RECHERCHE

- Fossiles moléculaires d'intérêt microbiologique, pétrolier, agronomique et environnemental, par E. Lichtfouse 5
- La substitution des chlorofluorocarbures dans les mousses rigides de polyuréthane, par A. Albouy, G. Tersac 20
- Chimie douce et science des matériaux, par A. Rousset 27

ENVIRONNEMENT

- Et les Shadoks pompèrent..., par J.-C. Gérard 35

CHIMIE FRANCOPHONE

- 8^e Rencontres marocaines sur la chimie de l'état solide (REMCE 8), Tétouan (Maroc), 27-29 octobre 1999, par E. Antic-Fidancev 39

PRIX DE LA SFC

- Élaboration et propriétés physiques de nanofilaments métalliques obtenus par voie électrochimique, par S. Dubois, J.-L. Duvail, L. Piroux 42

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Il y a de la chimie dans l'air, par B. Authier 50

INFORMATIONS GÉNÉRALES

57

MANIFESTATIONS

- Calendrier 62

ACTIVITÉS DE LA SFC

65

BOURSE DE L'EMPLOI

68

FICHES CATALYSE

- N° 44 : Le nickel de Raney : Partie I - Préparation, structure et propriétés 69
- N° 45 : Le nickel de Raney : Partie II - Applications 71

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), F. Sécherresse (div. Chim. coord.), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

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

Édition

Société Française de Chimie.

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

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

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, faite 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 2000

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

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 : 120 FF

© SFC, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : avril 2000

Index des annonceurs

Ciba III^e de couv.
Dalkia II^e de couv.

Edif p. 61
Kemira p. 40-41

Laboratoires sérologiques p. 49
Tilly Développement p. 56

SFC IV^e de couv.

Pollution pétrolière, analyse, chimie verte

La pollution accidentelle ne cesse d'être à l'ordre du jour et, au-delà de la description de catastrophes, les articles de la grande presse sont orientés vers la recherche des responsabilités.

Nos objectifs sont différents par nature, et ce que nous avons voulu savoir dans le cadre de la catastrophe de l'Erika est simplement quels sont les moyens chimiques, physico-chimiques et mécaniques que l'on peut employer pour lutter contre une importante pollution par les hydrocarbures.

Les informations recueillies dans l'article de J.-C. Gérard conduisent à se poser certaines questions sur les aspects analytiques. Si personne ne remet en cause la présence de composés aromatiques condensés dans un fioul n° 2, on observe des divergences en ce qui concerne les résultats des dosages. Pourquoi ? S'agit-il de la méthode de prise d'échantillons et n'y a-t-il pas une méthode normalisée pour l'échantillonnage ? S'agit-il de la méthode d'analyse et de son degré d'incertitude ?...

Nous ferons, dans un numéro prochain, une présentation des techniques de caractérisation des hydrocarbures polycycliques aromatiques. Ce point semble important car la discussion de certains résultats concernant la pollution par le contenu de l'Erika était accompagnée d'une suspicion en ce qui concerne la réelle nature de son chargement. L'expertise technique qui dépend très souvent de l'analyse doit être rigoureuse, mais l'interprétation des résultats d'une méthode analytique, aussi fiable soit-elle, repose sur la qualité et la représentativité de l'échantillon.

Une seconde réflexion m'est venue à la lecture des moyens employés pour le nettoyage de zones souillées. Cette réflexion m'a été inspirée par l'utilisation d'ester de méthyle de l'acide oléique (produit biodégradable) dans les formulations de détergent.

Je me souviens des années folles qui ont suivi le premier choc pétrolier dans les années 70. L'augmentation brutale du prix du baril (de 2,3 US \$ en 1970 à 40 US \$ en 1973, en dollar constant base 2000) dans une économie de gaspillage non préparée aux restrictions énergétiques a fait émerger, à côté de mesures sérieuses, des idées d'une touchante naïveté pour substituer à la pétrochimie une chimie issue des ressources naturelles renouvelables. Il faut se souvenir que la pétrochimie n'utilise que 7 % de la consommation des hydrocarbures fossiles (énergie de transformation comprise) et cela pour fabriquer en gros tonnages des molécules extrêmement simples.

La nature nous offre des molécules d'une merveilleuse complexité et l'idée d'utiliser la culture à des applications non alimentaires est sans doute intéressante, à la condition d'utiliser les propriétés spécifiques que peuvent offrir des « agromolécules ». La recherche pharmaceutique ne nous a-t-elle pas montré le chemin ?...

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Droit de réponse : Les dioxines

Cette réponse de Q. Tho Pham nous est parvenue suite à la publication de la lettre du professeur G. Ourisson, président de l'Académie des sciences (*L'Actualité Chimique*, Courrier des Lecteurs, janvier 2000, p. 3) relative à l'article concernant la toxicité des dioxines (*L'Actualité Chimique*, Tribune Libre, décembre 1999, p. 3).

La gravité des « effets à long terme sur l'homme et la nature des herbicides utilisés au cours de la guerre américaine au Viêt-nam », ne m'autorise pas à tenir ici une *polémique de salon*.

Voici, simplement, quelques informations complémentaires, quelques réflexions...

Au Viêt-nam, les observations montrent, statistiquement, qu'il y a trois fois plus de palais fendus, de retardés mentaux, de doigts de main(s) et/ou de pied(s) en surnombre, huit fois plus d'hernies [1], 2,4 fois plus d'enfants morts avant un an d'âge [2] dans les régions arrosées d'agent orange. « *Soyons clair, certains scientifiques américains s'interrogent sur faits que nous avons constatés*, a dit le Prof. Hoàng dinh Cẩu, *mais ils ne les contestent pas. Ils disent simplement qu'il faut continuer des recherches (de preuves plus irréfutables impliquant les dioxines)...* » [3].

L'exigence d'une démonstration parfaitement cartésienne des relations de cause à effets est et sera toujours plus ou moins insatisfaite car (i) il est impossible de connaître la *dose exacte* absorbée par une victime potentielle (ancien combattant américain ou vietnamien, civil vietnamien) et (ii) les expériences effectuées sur les animaux de laboratoire ne peuvent être appliquées aux êtres humains... La chaîne alimentaire (viande et principalement poisson) constitue le principal vecteur de la 2,3,7,8-TCDD [4] et, bien que les connaissances sur les mécanismes d'action des dioxines soient insuffisantes, il apparaît de plus en plus évident que ces derniers interviennent dans différents métabolismes des systèmes biologiques [5, 6].

Concernant l'accident de Seveso (10/07/76, avec quelques centaines de g

de TCDD [7]), il est heureux qu'il n'y ait pas eu de mortalité humaine immédiate, de conséquences graves du fait de [8] :

(i) l'évacuation de 736 personnes vivant sur 83 ha autour de l'usine chimique Meda Societa Azionaria, après le constat de la mort en masse des oiseaux, des animaux de ferme et surtout des lapins et des lièvres ;

(ii) la démolition des immeubles pollués ;

(iii) la scarification sur 40 cm de profondeur des 43 ha de terrain (la réhabilitation des 3,24 ha à Times Beach (Missouri, États-Unis) - de mars 96 à juin 97 - par incinération à 1 200 °C des sols et déchets accidentellement pollués par les dioxines a coûté 800 \$/tonne ; le budget total s'est élevé à 200 millions \$ [9]) ;

(iv) l'abattage de 80 000 animaux comestibles survivants ;

(v) l'interdiction absolue de consommer les légumes et les viandes locaux ;

(vi) l'interdiction absolue de culture vivrière et d'élevage sur une superficie de 110 ha entourant l'usine.

Des études épidémiologiques continues depuis lors ont seulement (et heureusement) révélé un rapport surprenant de filles/garçons nés en 1983 de 1,64 (au lieu de 1 environ), ce qui implique des perturbations de la régulation hormonale [8, 10]. En 1997, « *Nous commençons à percevoir d'étranges effets à long terme* » commente le Prof. Bertazzi de l'université de Milan, en particulier un excès de mortalité cardiovasculaire et de diabète parmi la population la plus exposée [8].

Seveso est maintenant un parc forestier verdoyant, peuplé d'oiseaux...

Conscient de la légèreté de ses affirmations quant à l'innocuité des dioxines du fait des falsifications, le Comité de Protection de l'Environnement (EPA) des États-Unis a fait réévaluer les risques par un bureau de quarante spécialistes de haut niveau, le rapport final de l'EPA devant paraître dans les mois à venir [11].

Prix Nobel, scientifiques de haut niveau, anciens combattants et députés pressent vainement le gouvernement américain de débloquent des fonds pour entreprendre immédiatement des recherches au Viêt-nam [12].

Face au doute (comportement intellectuel plus normal que la certitude ou l'affirmation gratuite), l'extrapolation aux humains des effets désastreux observés sur les animaux de laboratoire [5, 6] ne peut être considérée comme totalement fantaisiste et/ou inacceptable.

« *Celui qui a fait une erreur et qui ne le reconnaît pas, commet une autre erreur* » (Confucius (551-479 av. J.-C.)), « *...et science sans conscience n'est que ruine de l'âme* » (Rabelais, Pantagruel (1532), chap. VIII).

Addendum

L'angélisme de la première phrase de ce courrier me laisse pantois. Les « amis annamites, travailleurs forcés dans une usine de Lannemezan » vers 1941, que M. Ourisson « *a revus comme étudiants à Paris cinq ans plus tard* », seraient une exception qui confirme la règle. Plus de 90 % de ces personnes étaient analphabètes et la réalité était beaucoup moins rose. Je tiens à sa disposition des statistiques précises concernant les réussites universitaires des 4 100 ONS-MOI (ouvriers non spécialisés-main d'œuvre indigène) de l'important camp de Sorgues [13, 14].

Q. Tho Pham
(16 février 2000)

Références

- [1] Denselow R., Agent Orange blights Vietnam, *BBC News*, December 3, 1998.
- [2] The Value of Vietnam, Environment Health Perspectives, *Focus*, vol. 104, 12, December 1996.
- [3] Lamb D., Vietnam ends silence on issue of wartime exposure to Agent Orange ; It has linked herbicide used by U.S. to difformities in babies ; Hanoi is seeking help in finding solution, *Los Angeles Times*, September 26, 1998.
- [4] Birnbaum L. (Director, Environmental Toxicology Division U.S. Environmental Protection Agency), Re-evaluation of dioxin, 102nd Meeting of the Great Lakes Water Quality Board, Chicago, Illinois, July 15, 1993 (Updated : June 7, 1999). <http://dns.advnnet.net/gdmoore/diox1993.htm>.

- [5] Creasey W.A., Phil D., Guinivan Ph., Illy J.K., Review of the Literature on Herbicides, including Phenoxy Herbicides and Associated Dioxins, VI- Basic Studies Relevant to Health Effects., Summary and Conclusion, (document prepared for the United States Department of Veterans Affairs), Information Ventures, Inc., The Environmental Health Clearinghouse, April 19, 1999.
<http://infoventures.com/ehlth/orange/phd-ba11.html>.
- [6] Putting the lid on dioxin, EPA's reassessment of dioxin uses sound science and makes biological sense, Physicians for Social Responsibility, Inc.
<http://www.psr.org/diox2.htm>.
- [7](a) Corliss M., Dioxin : Seveso disaster testament to effects of dioxin, *Japan Times*, May 6, 1999 ; (b) Garagna S., Rubini P.G., Redi C.A. (Laboratorio di Biologia dello Sviluppo, Dipartimento di Biologia Animale, Università di Pavia) ; Zuccotti M. (Istituto di Istologia ed Embriologia Generale, Università di Parma) ; Meriggi A. (Laboratorio de Ecoetologia, Dipartimento di Biologia Animale, Università di Pavia) ; Fanelli R. (Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", Milano) ; Facchetti S. (Environment Institute, European Community Joint Research Center, Ispra, Italy), Recovering Seveso, Letter to the editor, copyright 1999, *Science*, February 26, 1999.
- [8] Pouvreau M.A., Les dioxines et les furanes, Note de synthèse, oct. 1998.
www.verts-lorraine.org/themes/inci/synthese.htm.
- [9] La dioxine et ses risques de contamination, Rapport de l'École Polytechnique de Lausanne, Lausanne janvier 1999, dernière mise à jour : 26 mai 1999.
- [10] Mocarrelli P., Brambilla P., Gerthoux P.M., Patterson D.G. Jr., Needham L.L., Change in Sex Ratio with Exposure to Dioxin, *The Lancet*, August 10 1996, 348, n° 9024, p. 409.
- [11] U.S. Environmental Protection Agency, Science Advisory Board, *Dioxin Reassessment Review*, May 15-16 1995.
<http://www.epa.gov/docs/SAB-Reports/Dioxin/dioxin.txt.html>
- [12] Nobel Prize Winner, Admiral, Public Health Experts, Congressmen, Veterans, Representatives of Vietnam Urge Immediate Agent Orange Research in Vietnam, « It's Now or Never » Says Broad Coalition, *Apha News*, Washington DC, November 19 1998.
- [13] Lê huu Tho, *Itinéraire d'un petit Mandarin*, Mémoires asiatiques, L'Harmattan, Paris, 1997.
- [14] Lê huu Tho, Communication privée.

Fossiles moléculaires d'intérêt microbiologique, pétrolier, agronomique et environnemental

Eric Lichtfouse* docteur

Summary : *Molecular fossils. Applications to microbiology, petroleum geochemistry, agronomy and environment*

Molecular fossils are organic substances occurring in soils, sediments, coals and crude oils. The study of these structurally specific fossils has generated applications among several scientific fields. For instance, the discovery of fossil hopanes in petroleum in 1970 has unexpectedly led to the identification of novel bacterial substances, hopanols, in 1976 ! Here, a handful of such « orphan » fossils await the discovery of their « parents » in modern biological organisms. Further, molecular fossils have been widely used to decrypt the biogeochemical processes ruling the degradation and the maturation of sedimentary organic matter with increasing burial. The findings have proved particularly efficient to locate new petroleum deposits. More recently, molecular and isotopic investigations of soils have revealed novel pathways of transformations of humic substances. To this end, a method has been set up to measure the long-term turnover of individual organic substances in soil. Last, molecular fossils are now used as tools to authenticate polluted samples and to remediate petroleum-polluted media such as soils, plants, atmosphere, recent sediments and food.

Mots clefs : *Pétrole, humus, pollution, sol, sédiment.*

Key-words : *Petroleum, humic substances, pollution, soil, sediment.*

La chimie organique est vieille de 2 700 millions d'années, au moins. C'est en effet l'âge d'un schiste australien dans lequel les plus vieux fossiles moléculaires ont été identifiés grâce aux méthodes fines de la chimie analytique [1]. En l'occurrence, des hopanes et des stéranes dont la stéréochimie très spécifique démontre l'existence d'organismes évolués à cette époque : des bactéries et des eucaryotes. Mais qu'est-ce qu'un fossile moléculaire ? De la même manière qu'un poisson va donner lieu après quelques millions d'années d'enfouissement dans les sédiments à ces magnifiques empreintes d'arêtes que l'on observe en brisant les roches, les molécules biologiques sont

altérées, biodégradées, chauffées, déshydratées, aromatisées et finalement livrent ces molécules fossiles dont la structure spécifique permet de faire le lien avec leur précurseur biologique [2-5] (figure 1). Aujourd'hui, les champs

d'application des fossiles moléculaires foisonnent, notamment pour la recherche de nouveaux gisements de pétrole ou pour élucider l'origine des débris archéologiques [6-7]. Une des découvertes parmi les plus étonnantes a été

Eric Lichtfouse a été le lauréat de la division Chimie analytique de la SFC en 1995. Il a reçu le Grand Prix de la chancellerie des universités de Lorraine 1999. Ce manuscrit est extrait d'un mémoire d'habilitation à diriger des recherches (INPL, 1998).

* Laboratoire sols et environnement, INRA/ENSAIA-INPL, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy.
Tél. : 03.83.59.58.99. Fax : 03.83.59.57.91.
E-mail : Eric.Lichtfouse@ensaia.inpl-nancy.fr

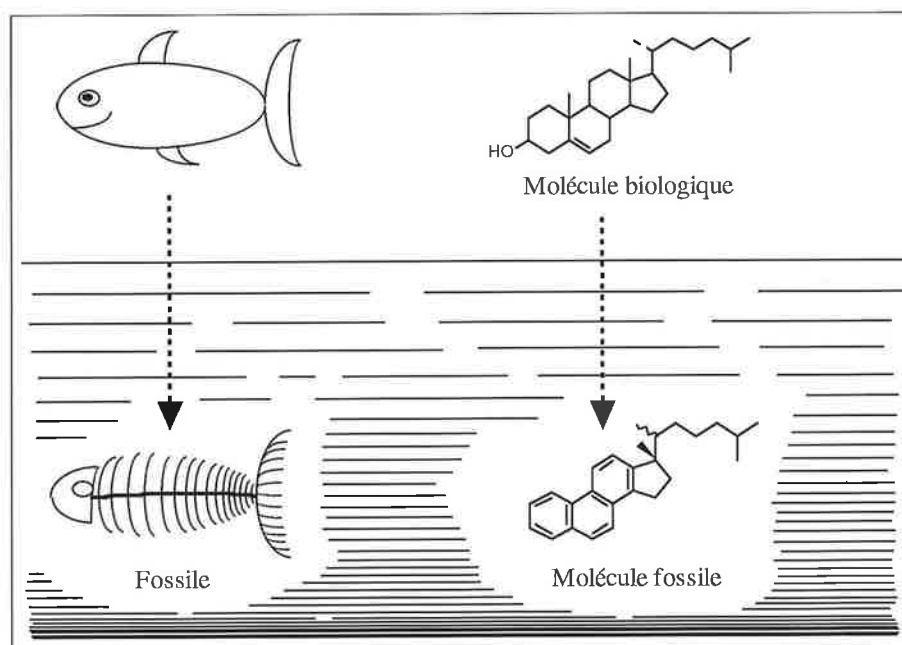
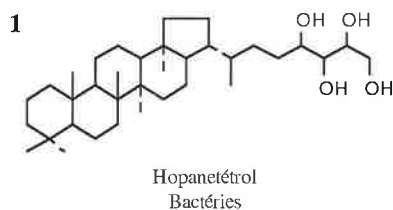


Figure 1.

l'identification en 1976 des hopanols bactériens par Ourisson et Rohmer grâce à l'identification préalable de leurs fossiles, véritables « coelacanthes moléculaires », par van Dorsselaer et coll. [8]. Quelques autres fossiles « orphelins » attendant la découverte de leurs « parents » sont présentés au début de cette synthèse. Puis, après une incursion en géochimie pétrolière, nous découvrirons quelques aspects de l'utilisation des fossiles moléculaires en agronomie et en environnement.

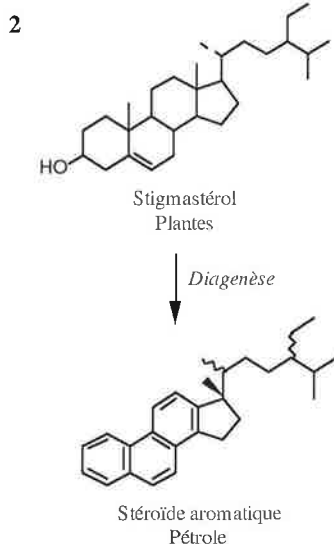
Les fossiles moléculaires

La matière organique des sols et des sédiments est issue de la transformation des tissus biologiques après la mort des organismes vivants [9-10]. Elle est constituée de substances provenant d'organismes comme les plantes, les algues et les bactéries [2-3, 11-17]. Le stigmastérol, par exemple, est une molécule biologique typique des plantes supérieures [12, 18-19], alors que le hopanétérol **1** est présent dans les bactéries [20-21].



Après leur introduction dans le milieu géologique, ces substances biologiques sont altérées sous l'influence de la biodégradation, de la température et de la pression [6]. L'étude des changements de structure moléculaire au cours de l'enfouissement a permis de déterminer la nature des principales réactions géochimiques subies par la matière organique, notamment la défonctionnalisation, la décarboxylation, la condensation, la vulcanisation, l'aromatisation et le craquage [6, 22-23]. Le stigmastérol **2** est ainsi déshydraté, déméthylé et déshydrogéné au cours de la lente diagenèse pour former des stéroïdes aromatiques dans les sédiments matures et les pétroles [24-26]. Les fossiles moléculaires sont des indicateurs de source et de transformation qui ont donné lieu à de nombreuses applications [5-7, 27-29].

Dans cette synthèse, nous allons tout d'abord montrer que l'identification de



fossiles moléculaires peut conduire de façon inattendue à la découverte de nouvelles substances biologiques. Puis nous décrirons leur utilisation en tant que paramètre de source et de transformation en géochimie pétrolière. Nous découvrirons ensuite qu'ils s'avèrent de puissants outils d'étude de la formation et de la dynamique de l'humus des sols. Nous expliquerons aussi comment ils peuvent authentifier la contamination des sols et des plantes par les produits pétroliers. Enfin, nous proposerons quelques axes de recherche qui s'intègrent dans une discipline scientifique en émergence, la géochimie organique environnementale.

Microbiologie

Découverte des hopanoïdes bactériens

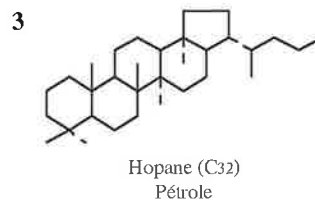
Après 1970, les géochimistes organiciens identifièrent de nombreux dérivés hopaniques **3** en C_{27} - C_{35} dans les sédiments, les sols, les pétroles et les charbons [8, 30]. A cette époque, leur origine biologique reste mystérieuse car on ne connaît qu'une dizaine de hopanoïdes synthétisés par des arbres, avec toutefois un nombre de carbone ne dépassant pas 30. Il est alors difficile d'expliquer la présence ubiquiste de leurs fossiles dans les sédiments, en particulier dans des pétroles dont la contribution végétale est souvent mineure.

Les précurseurs biologiques des hopanoïdes fossiles doivent donc probablement se trouver dans des organismes ubiquistes. Or, en analysant de façon

méticuleuse quelques souches de bactéries, Rohmer et Ourisson [31-32] identifient des hopanétérols dont le nombre de carbone de 35 explique bien la présence de fossiles en C_{27} - C_{35} par dégradation de la chaîne latérale.

La raison pour laquelle ces hopanols bactériens n'ont pas été identifiés plus tôt est d'ordre analytique. En effet, la séparation classique des lipides comporte une étape de trois lavages de la phase organique à l'eau distillée au cours de laquelle les hopanols, substances amphiphiles, sont transférés vers la phase aqueuse puis dans l'évier.

Ces résultats montrent que l'analyse d'échantillons géologiques âgés de plusieurs centaines de millions d'années a suscité la découverte des hopanoïdes bactériens [33-34]. Ces substances biologiques revêtent une importance particulière parce qu'elles sont très probablement les précurseurs phylogénétiques des stérols, molécules ubiquistes chez les eucaryotes. Les hopanoïdes joueraient ainsi des rôles physiologiques analogues, notamment en tant que renforceurs membranaires [35]. Nous allons maintenant exposer la découverte de fossiles moléculaires dont les précurseurs biologiques sont encore inconnus.

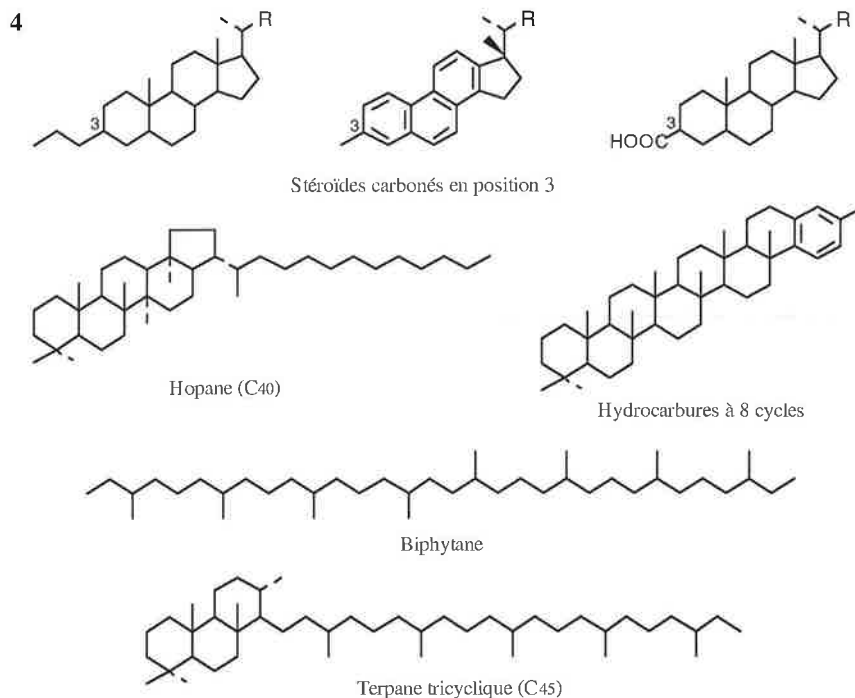


Fossiles orphelins

De nombreux dérivés stéroïdiques ont été identifiés dans les sédiments et pétroles [22]. Leur présence dans le milieu géologique peut être expliquée par la transformation diagénétique des stérols d'organismes vivants comme les plantes supérieures, les algues et les champignons. Toutefois, plusieurs groupes de recherche identifient des stéroïdes fossiles dont la structure singulière est difficile à corréler avec les stérols biologiques (**4**). Ainsi, des stéranes alkylés en position 2 ou 3 sont présents dans des sédiments d'âges variés [36-38]. Puis, des stéroïdes triaromatiques méthylés en position 2, 3 ou 6 sont identifiés dans les sédiments matures et les pétroles du Jurassique du

bassin de Paris [39-40]. Enfin, des stérans carboxylés en position 3 sont mis en évidence dans les sédiments potassiques éocène d'Alsace [41]. C'est la présence de substituants carbonés en position 3 sur ces fossiles qui est particulièrement préoccupante car aucun stérol biologique connu ne possède une telle structure. En outre, il est difficile d'expliquer l'ajout d'un carbone en position 3 par un processus diagénétique. Ainsi, la présence de substituants carbonés de nature variée en position 3 suggère l'existence d'un précurseur biologique chez les organismes vivants [42].

Il existe actuellement plusieurs familles de fossiles « orphelins » ou « cœlacanthes moléculaires », c'est-à-dire des molécules géologiques dont les précurseurs biologiques n'ont pas encore été identifiés (4) [33]. Ainsi, Rullkötter et Philip ont identifié dans un bitume du Silurien des hopanes dont le nombre de carbone s'étend jusqu'à 40, alors que ce nombre n'atteint que 35 chez les hopanols bactériens connus [43]. D'autre part, en brisant les liaisons des macromolécules organiques sédimentaires avec des réactifs spécifiques Chappe et coll. ont mis en évidence de longs hydrocarbures, le biphytane par exemple [44]. Ces fossiles sont probablement dérivés des lipides membranaires des archéobactéries vivant actuellement dans les niches écologiques aux conditions extrêmes de température, de salinité et d'anaérobiose [45]. Des terpanes tricycliques dont le nombre de carbone varie de 19 à 45 ont été identifiés dans les sédiments et pétroles [46-48]. Leur origine biologique est difficile à cerner, quoique l'hypothèse la plus satisfaisante soit une source microbienne [48]. Enfin, Schaeffer et coll. ont mis en évidence des hydrocarbures possédant de 4 à 8 cycles dans les schistes Éocène de Messel [49]. La biosynthèse de leurs précurseurs biologiques pourrait avoir eu lieu à partir de polyprénols dans des organismes dont l'origine reste inconnue. En conclusion, l'identification de fossiles moléculaires peut conduire à la découverte de nouvelles substances biologiques. Nous allons montrer maintenant que les molécules fossiles s'avèrent utiles pour étudier l'origine et le devenir de la matière organique sédimentaire.



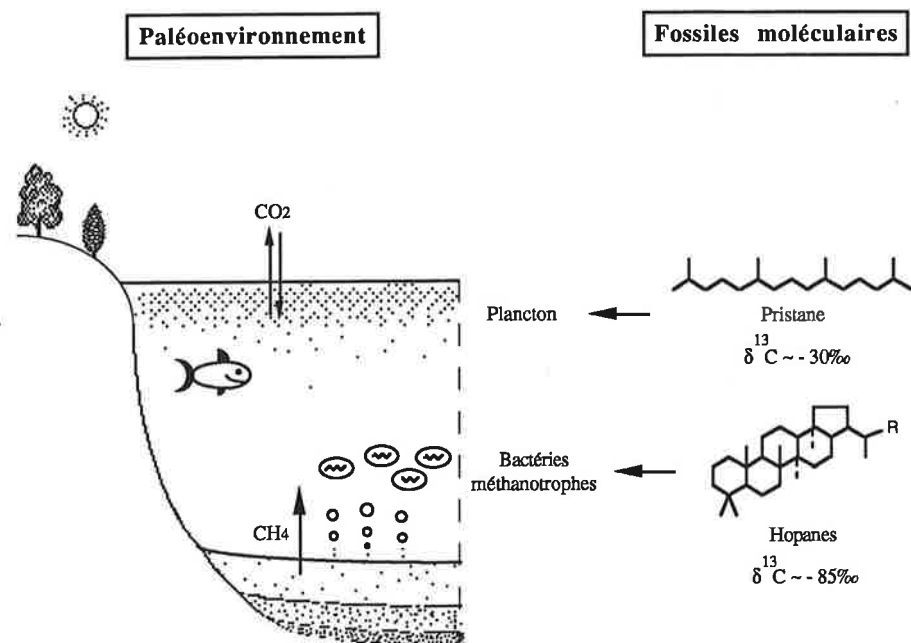
Géochimie pétrolière

Reconstruction du paléoenvironnement

L'étude isotopique des molécules sédimentaires peut livrer des informations sur l'environnement du milieu de dépôt [50-53]. Ainsi, la structure moléculaire permet de préciser la nature du précurseur biologique. Le pristane sédimentaire, par exemple, provient en majeure partie du phytol de la chlorophylle [5]. En outre, grâce à la mise au point de l'analyse du carbone 13 au niveau moléculaire [50, 54-57], il est possible d'obtenir des informations sur la place

de l'organisme précurseur dans la chaîne alimentaire.

Ainsi, la composition isotopique en carbone 13 du pristane (-30‰) des sédiments Éocène de Green River montre que ce fossile provient de la chlorophylle du plancton, notamment à cause de valeurs identiques observées pour les stérans algaux (5) [52]. La présence des hopanes révèle une contribution bactérienne. De surcroît, leurs compositions isotopiques très appauvries en carbone 13 (-85‰) indiquent une provenance de bactéries méthanotrophes, d'une part parce que le méthane biogénique issu de la

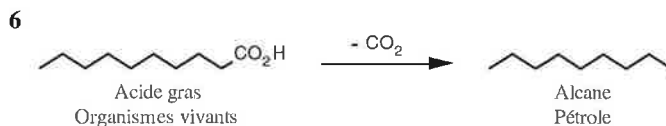


décomposition de la matière organique est appauvri en carbone 13 ($< -60\text{‰}$) [58-59] et, d'autre part, parce que l'appauvrissement isotopique entre le substrat et les lipides des bactéries méthanotrophes peut atteindre 40 ‰ [60]. Les études moléculaires s'avèrent donc utiles pour préciser quel maillon occupe le précurseur biologique dans la chaîne alimentaire d'un milieu complexe. Enfin, la prédominance de ces marqueurs algaux et bactériens indique que la matière organique est susceptible de générer du pétrole léger par pyrolyse ou au cours de l'enfouissement.

Identification des réactions géochimiques

Au cours de l'enfouissement, la matière organique sédimentaire se transforme lentement sous l'action de la biodégradation, de la pression, de la température et de la catalyse par les minéraux [6]. Toutefois, la nature exacte des réactions chimiques mises en jeu est difficile à cerner, notamment à cause de l'extrême complexité du milieu et en raison de la difficulté à suivre en temps réel les transformations moléculaires. A cet égard, la formation des alcanes linéaires, constituants majeurs du pétrole, peut être expliquée par plusieurs mécanismes faisant intervenir des précurseurs variés [6, 61] : la préservation des alcanes des cires végétales [62-64] ; la réduction des alcènes linéaires algaux [65-67] ou des alcools végétaux [62, 68-69] ; la décarboxylation des acides gras (6) [70-71] et le craquage du kérogène, matière organique sédimentaire insoluble dans les solvants [72-74].

L'hypothèse de formation des alcanes par décarboxylation des acides gras est étayée par plusieurs observations. Tout d'abord, la transformation de la matière organique génère d'importantes quantités de dioxyde de carbone [6]. D'autre part, la distribution des alcanes linéaires fossiles est souvent marquée par une forte prédominance des homologues à nombre de carbone impair (25, 27, 29...) alors que les acides gras biologiques montrent presque toujours une prédominance paire (26, 28, 30...), d'où l'idée d'une décarboxylation [70, 75-76]. Cette cor-



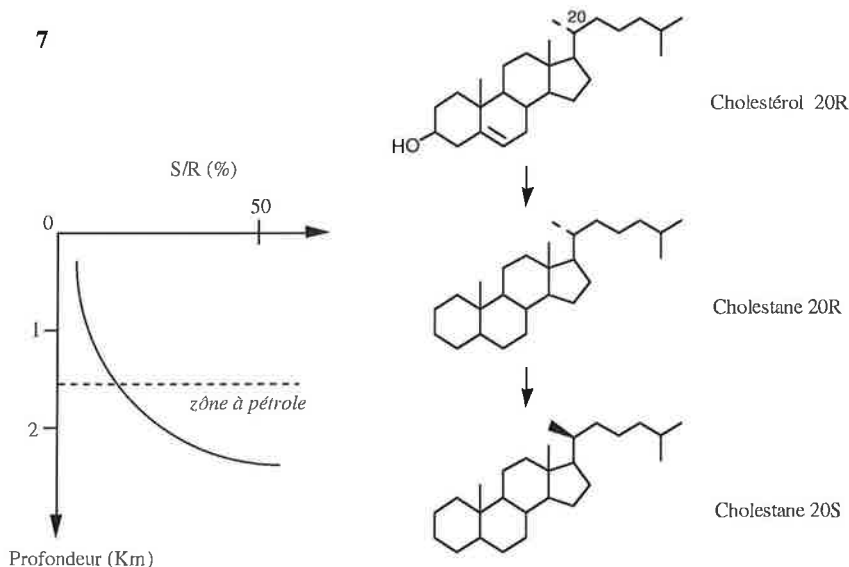
rélation entre précurseur acide et produit saturé est aussi mise en évidence par Behar et Albrecht dans le cas d'hydrocarbures polycycliques de structure spécifique [71]. Pour simuler les réactions géochimiques Shimoyama et Johns chauffent à 250 °C des acides gras purs en présence d'argile ou de carbonate, et obtiennent bien des alcanes linéaires [77]. La pyrolyse d'acides humiques, substances riches en fonctions carboxyliques, livre le même résultat [78]. Enfin, Lichtfouse et Collister mettent en évidence une corrélation isotopique entre les acides gras à nombre de carbones impair et les alcanes linéaires à nombre de carbones pair dans les schistes Éocène de la formation de Green River, Colorado [79].

La formation des alcanes linéaires fossiles s'explique donc bien par la décarboxylation des acides gras (6). Toutefois, d'autres voies ne sont pas exclues car l'hétérogénéité des compositions isotopiques des alcanes linéaires suggère l'existence de sources multiples [61]. L'étude de la structure et de la composition isotopique des fossiles moléculaires s'avère donc utile pour identifier les réactions géochimiques opérant dans les milieux complexes. A cet égard, cette démarche apparaît prometteuse pour étudier le devenir des constituants organiques et des xénobiotiques au sein des écosystèmes modernes [53, 80-81].

Paramètres moléculaires de maturité

Les fossiles moléculaires sont utilisés pour étudier la transformation de la matière organique, notamment dans les bassins pétroliers [5-6]. Le principe repose sur les altérations des structures moléculaires au cours de l'enfouissement [82-85]. D'une manière générale, dans les sédiments de surface, les fossiles ont une configuration proche de celle des molécules biologiques (7). Puis, avec l'enfouissement, ils adoptent progressivement une configuration « géologique » plus stable [86-87]. Ainsi, le cholestérol de configuration « biologique » 20R se transforme tout d'abord en cholestane 20R dans les sédiments immatures. Puis, dans les sédiments profonds du bassin de Paris, on observe la formation progressive du cholestane « géologique » 20S dont la proportion dépasse 50 % dans la zone à pétrole ($> 1,5\text{ km}$).

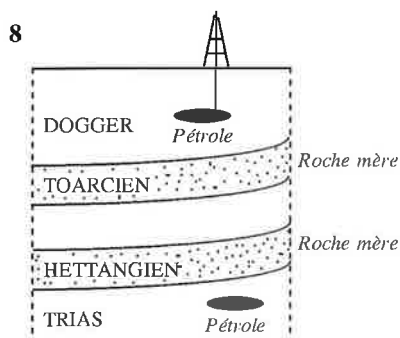
Il est donc possible de mesurer la maturité, c'est-à-dire en quelle sorte le degré de « cuisson », de la matière organique sédimentaire à l'aide des isomères « biologiques » et « géologiques ». C'est notamment un moyen de distinguer les sédiments matures qui ont pu générer du pétrole de ceux dont le kérogène est encore trop immature [88]. En outre, dans la partie suivante, nous allons montrer que de tels indices moléculaires s'avèrent particulièrement



utiles pour corréler les réservoirs de pétrole avec leur roches mères présumées. On entrevoit aussi l'utilisation des fossiles matures comme le cholestane 20S en tant que marqueurs des combustibles fossiles dans les cas de contamination de l'environnement moderne [89-91].

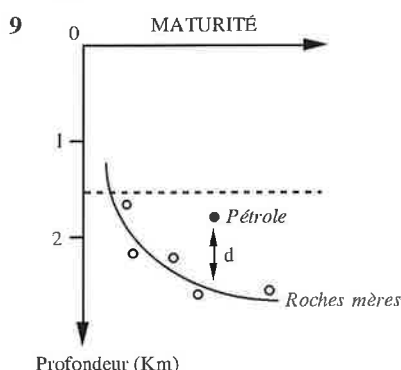
Migration du pétrole

Dans le bassin de Paris, les deux principales roches mères, c'est-à-dire des sédiments susceptibles de générer du pétrole à cause de leur richesse en matière organique, sont localisées dans les couches du Toarcien et de l'Hettangien (8). Les réservoirs de pétrole sont situés soit au-dessus dans le Dogger, soit en-dessous dans le Trias [92-94]. Il est ainsi difficile de préciser quelle roche mère contribue à l'accumulation des pétroles, notamment parce que les chemins de migration du pétrole sont peu connus.



Or, à l'aide d'un nouveau paramètre basé sur les stéroïdes fossiles, Lichtfouse et coll. distinguent la maturité de la matière organique du Toarcien (32 %) de celle de l'Hettangien (49 %) [26]. Comme les pétroles livrent des valeurs intermédiaires (38 %), c'est la contribution de l'Hettangien qui s'avère quantitativement la plus importante. En effet, la formation du pétrole s'explique bien dans un premier temps par une expulsion de matière organique à partir des roches de l'Hettangien. Puis, au cours du temps, la maturité des fossiles moléculaires de l'Hettangien continue à augmenter alors que le réservoir, moins chaud et moins riche en argiles, est sujet à une maturation plus lente. L'accumulation du pétrole est donc principalement due à une expulsion à partir des roches de l'Hettangien suivie d'une migration vers les formations du Trias et du Dogger.

Lichtfouse et coll. [26] ont proposé un moyen de calculer la distance de migration du pétrole à l'aide des fossiles moléculaires (9). Le principe repose sur le fait que la maturité de la roche mère est généralement au moins égale à celle du pétrole. La distance minimale de migration verticale est alors déterminée par différence entre la profondeur de la roche mère d'isomaturité et celle du réservoir. Cette distance est estimée à 440 m dans le bassin de Paris en utilisant plusieurs paramètres moléculaires basés sur les isomères des stéroïdes fossiles.



En **conclusion**, les fossiles moléculaires s'avèrent de puissants outils pour étudier les sources, la transformation et le mouvement de la matière organique sédimentaire. Dans les parties suivantes, nous montrerons que ces concepts développés dans le domaine sédimentaire trouvent des applications en recherche agronomique et environnementale.

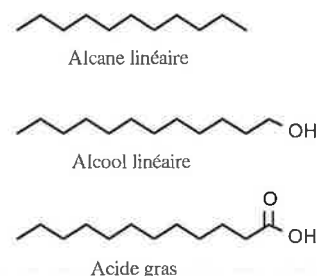
Agronomie

Indicateurs de source végétale

Le concept d'indicateur de source biologique fondé sur les fossiles moléculaires peut être appliqué à l'étude des matières humiques du sol : les acides humiques et fulviques solubles dans la soude aqueuse, et l'humine insoluble. En effet, les sources biologiques et les réactions chimiques qui président à l'accumulation de l'humus sont aussi très peu connues [95-96]. Parmi la multitude des constituants organiques du sol, prenons l'exemple des alcanes, des alcools et des acides gras linéaires (10) [16, 97-102].

Ces molécules peuvent provenir de la décomposition d'organismes variés comme les plantes, les algues, les bac-

10

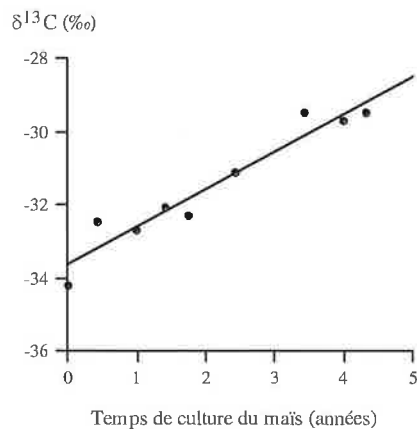


téries, les champignons et les insectes [62, 65, 68]. L'hypothèse de l'origine végétale est étayée par plusieurs observations.

Tout d'abord, leurs distributions montrent une forte prédominance, soit des homologues pairs pour les alcools et les acides gras, soit des homologues impairs pour les alcanes [98, 101-103]. Ces distributions particulières sont semblables à celles des cires cuticulaires des plantes [62]. D'autre part, leurs compositions en carbone 13 [81, 105] sont analogues à celles des plantes [106-108]. De surcroît, Lichtfouse et coll. observent l'absence de leur marquage isotopique en incubant des sols avec du glucose-¹³C, permettant ainsi d'écarter une contribution microbienne [105].

11

Marquage de l'alcane du sol



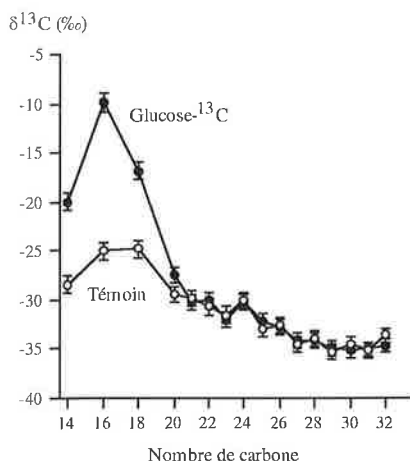
Enfin, en utilisant la technique de marquage au carbone 13 par culture de maïs [109-110], Lichtfouse et coll. mettent en évidence l'enrichissement en carbone 13 des alcanes à longues chaînes du sol, authentifiant ainsi la contribution végétale (11) [111]. Ainsi, ces résultats démontrent l'origine végétale des alcanes, des alcools et des acides gras linéaires à longues chaînes du sol. Nous allons voir maintenant qu'il existe aussi des indicateurs moléculaires microbiens.

Indicateurs de source microbienne

La présence d'acides gras à courtes chaînes dans les sols et dans les sédiments est souvent attribuée à une contribution bactérienne [112-117]. Néanmoins, d'autres sources biologiques sont possibles car les acides gras sont des constituants ubiquistes chez les organismes vivants. Les acides gras à chaînes courtes peuvent être aussi formés par dégradation des alcanes, des alcools et des acides gras à chaînes longues [118]. Afin de distinguer ces diverses contributions, Lichtfouse et coll. ont incubé un sol agricole à l'obscurité avec du glucose- ^{13}C [105]. Ils observent un enrichissement des acides gras linéaires en C_{14} , C_{16} et C_{18} (12). Ce résultat confirme donc la synthèse microbienne de ces acides.

12

Marquage des acides gras du sol



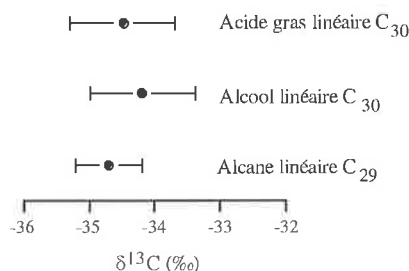
Mise en évidence de liens biogéniques

L'humus étant constitué de nombreuses molécules provenant de sources multiples, il est difficile d'établir des relations de parenté entre les différentes classes de substances. Or, en étudiant les lipides du sol, on observe que les alcanes linéaires à n carbones ont des compositions isotopiques analogues à leur précurseurs biosynthétiques, les alcools linéaires et les acides gras à $n+1$ carbones (13) [81].

Ce résultat montre que ces trois classes de molécules du sol utilisent la même voie de biosynthèse dans le même organisme. En effet, une contribution d'organismes de nature variée est très improbable à cause de la varia-

13

Lipides du sol



bilité de la composition isotopique des sources de carbone et en raison de la variabilité de l'intensité des fractionnements isotopiques lors de l'assimilation et de la biosynthèse [50, 119]. Ainsi l'étude isotopique de différentes classes de molécules du sol permet d'élucider leurs liens biogéniques. Dans les parties suivantes, nous allons montrer que cette démarche s'avère utile pour étudier les voies de formation de l'humus.

Identification de polymères aliphatiques

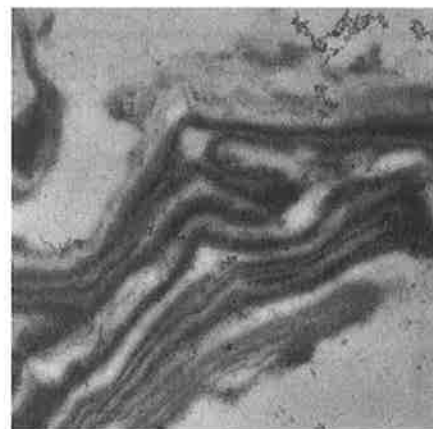
Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des matières humiques [120-124]. Dans l'hypothèse de l'*altération des plantes*, les parties résistantes comme la lignine sont peu modifiées et contribuent donc à la préservation de matière de haut poids moléculaire. L'hypothèse de la *synthèse microbienne* invoque une fabrication intracellulaire d'acides humiques par les microbes. L'hypothèse de la *condensation* met en jeu l'agglomération de petites molécules comme les sucres et les acides aminés [125, 126].

Or, en analysant divers sols cultivés, Lichtfouse et coll. observent un enrichissement en carbone 13 des constituants organiques du sol par rapport à la plante [127]. Ce résultat inattendu montre que la préservation sélective des organes végétaux ligneux, les plus résistants, est dans ce cas un processus mineur car la lignine est appauvrie en carbone 13 [58, 128]. En revanche, il semble en accord avec l'hypothèse de polycondensation des acides aminés et des sucres puisque ces derniers sont enrichis en carbone 13 [58, 129-130].

Néanmoins, nous suspectons l'existence d'un autre processus basé sur la synthèse microbienne de polymères ali-

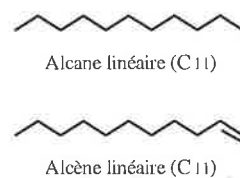
phatiques extracellulaires, d'une part à cause de leur découverte récente dans les algues et les sédiments profonds [131-133] et, d'autre part, en raison de la détection de carbone aliphatique dans les sols [134-137]. Dans les sédiments, ces polymères très résistants à la dégradation apparaissent sous la forme de fines lamelles nommées « ultralaminae ».

14 Ultralaminae du sol



Lichtfouse et coll. observent à leur tour par microscopie électronique des ultralaminae d'une épaisseur variant de 10 à 50 μm dans l'humine d'un sol agricole (14) [138]. L'analyse moléculaire de l'humine par pyrolyse révèle en outre une suite de doublets alcane/alcène linéaires (C_{11} - C_{24}) typique des biopolymères aliphatiques ultrarésistants (15) [139].

15



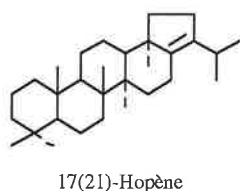
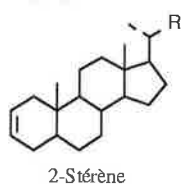
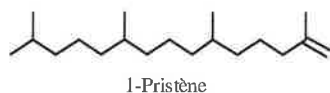
Enfin, cette contribution majeure de carbone aliphatique à l'humine est confirmée par l'analyse en résonance magnétique nucléaire du carbone 13 [139]. La préservation sélective de biopolymères à chaînes aliphatiques linéaires représente donc une voie alternative expliquant la stabilisation de l'humus.

Liaisons fortes

L'analyse moléculaire de l'humine donne des informations sur la nature des réactions chimiques qui président à la formation de ce réseau macromoléculaire. Ainsi, Lichtfouse et coll.

identifient plusieurs fossiles dans un pyrolysât de l'humine, notamment du pristène, des stérènes et des hopènes (16) [140].

16

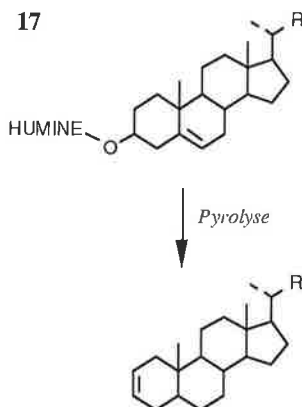


Tout d'abord, leur structure moléculaire spécifique indique la contribution de plusieurs sources biologiques. Ainsi, le pristène provient du phytol des organismes photosynthétiques comme les plantes, les algues ou les cyanobactéries [5, 141]. Les stérènes sont issus des stérols des eucaryotes, notamment les algues pour les homologues en C_{27} , les champignons pour les homologues en C_{28} et les plantes pour les homologues en C_{29} [18-19, 22]. Les hopènes proviennent principalement des hopenols bactériens [15, 142].

D'autre part, la position de la double liaison sur le squelette de ces molécules est très proche de la position des fonctions alcools des précurseurs biologiques. Cette observation indique que les alcènes ont été formés par coupure pyrolytique des liaisons covalentes liant les précurseurs alcooliques au réseau humique (17). Les stérènes, par exemple, sont issus de la coupure de stérols liés à l'humine par des fonctions esters car les matières humiques sont très riches en groupes carboxyliques [10].

Cette hypothèse est confortée par l'identification de stérols dans les hydrolysats de fractions polaires du sol [102]. Le processus d'estérification est aussi en accord avec plusieurs investigations structurales mettant en jeu des réactifs de coupure marqués [143-145]. Les études moléculaires témoignent donc bien de l'existence de liai-

17



sons chimiques fortes au sein de l'humine. Néanmoins, nous allons voir maintenant que certaines molécules peuvent être séquestrées par des liaisons faibles.

Liaisons faibles

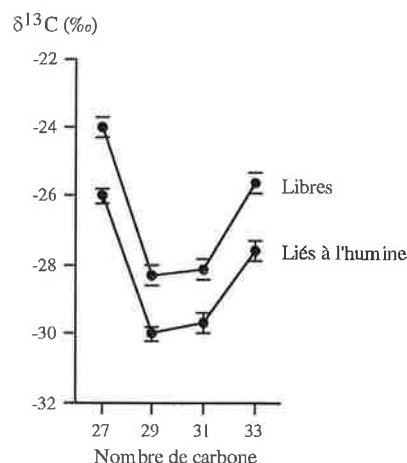
Plusieurs études suggèrent l'existence de liaisons faibles, non covalentes, dans le réseau macromoléculaire des matières humiques. Ainsi, Schnitzer et Neyroud observent que le traitement aux ultrasons des acides humiques libère des alcanes et des acides gras linéaires [97]. Ici, bien qu'une rupture de liaisons fortes puisse expliquer la libération des acides, un tel mécanisme explique difficilement l'expulsion des alcanes, substances non fonctionnalisées.

Par ailleurs, la préparation des kérogènes par dissolution de la matrice minérale des sédiments libère toujours une fraction organique dont une partie était probablement séquestrée par des liaisons faibles [74]. Nanny et coll. mettent aussi en évidence des interactions non covalentes entre l'acénaphthène et les acides fulviques par résonance magnétique nucléaire [146]. De même, Lichtfouse et coll. identifient des alcanes linéaires d'origine végétale non seulement dans le sol total, mais aussi dans l'extrait organique de l'humine et dans le pyrolysât de l'humine [139-140, 147]. Ces alcanes sont donc séquestrés dans le réseau de l'humine. Néanmoins, leur présence dans l'humine pourrait être éventuellement expliquée par un défaut d'extraction du sol, à moins qu'un paramètre indépendant ne montrât leur appartenance à un compartiment différent. Or, Lichtfouse et coll. observent que les compositions isotopiques en carbone 13 des alcanes piégés sont nettement infé-

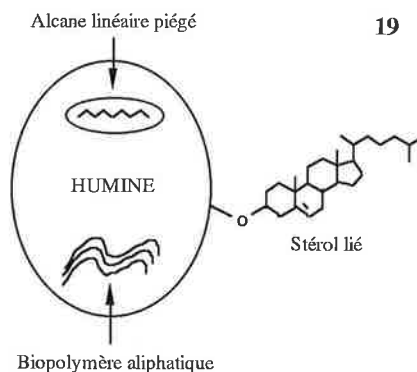
rieures à celles de leurs homologues libres (18) [147]. Ces différences montrent donc bien que les alcanes des cires végétales peuvent être séquestrés par des liaisons non covalentes dans l'humus.

18

Alcanes linéaires du sol



En résumé, l'étude des fossiles moléculaires de l'humine a livré des informations concernant l'origine et les voies de genèse des matières humiques. Trois mécanismes de formation ont été mis en évidence (19) : la préservation sélective de biopolymères résistants à chaînes linéaires, la séquestration chimique par des liaisons fortes et la séquestration physique par des liaisons faibles [148-149].



Dynamique moléculaire

L'analyse isotopique du carbone renseigne sur la dynamique de l'humus [150-158]. Ainsi, la différence de teneur en carbone 13 des plantes de type photosynthétique C_3 et C_4 [159-161] a suscité leur utilisation pour étudier le devenir des débris végétaux dans l'humus [109-110, 162-163]. La datation au carbone 14 a aussi révélé l'existence de compartiments organiques à

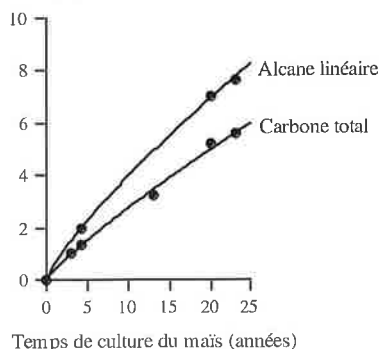
renouvellement très lent au sein de l'humus [157].

En revanche, les acides fulviques se renouvellent plus rapidement [152-153, 158, 164]. Balesdent et coll. montrent aussi que les fractions granulométriques du sol ont un renouvellement très hétérogène [110]. Enfin, Jenkinson et Rayner distinguent cinq compartiments organiques selon leur demi-vie : les matières décomposables (0,16 an), résistantes (2,3 ans), stabilisées physiquement (50 ans) ou chimiquement (1980 ans) [156]. Ces investigations ont permis de mieux comprendre la dynamique de l'humus et de ses fractions grossières. Ici, une approche permettant d'étudier la dynamique au niveau moléculaire a été élaborée de la façon suivante [165-166].

Les alcanes linéaires à chaînes longues du sol, fossiles des cires végétales [62] ont été marqués par culture du maïs (20) [165]. A cet égard, des analyses de lipides de sédiments et des expériences de décomposition de végétaux permettent d'écarter un éventuel biais isotopique [167-168].

20

$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (‰)



Le marquage isotopique permet de mesurer la part de carbone provenant du maïs. Ainsi, l'alcane en C_{31} du sol cultivé 23 ans contient 50 % de carbone issu du maïs. Le renouvellement de cette molécule est déterminé avec une loi cinétique du premier ordre [166]. Ce calcul révèle que la demi-vie de l'alcane (22,4 ans) est plus courte que celle de l'humus (28,8 ans). Ce résultat est en accord avec la présence des alcanes dans la fraction extractible dont la disponibilité est *a priori* plus forte. En résumé, les fossiles moléculaires s'avèrent de puissants outils pour étudier les sources biologiques et les processus présidant à la formation de l'humus.

Environnement

Principe

Les écosystèmes modernes sont potentiellement contaminés à divers degrés par des produits fossiles d'origine naturelle ou anthropique. Dans les situations de contaminations à l'état de traces dans les milieux complexes, il est souvent difficile d'authentifier l'origine fossile de molécules présentes. Néanmoins, nous allons montrer ici que les investigations combinant l'identification de fossiles moléculaires, la datation au carbone 14 et le marquage au carbone 13 s'avèrent fructueuses. Tout d'abord, la structure des fossiles moléculaires renseigne sur la maturité de la matière organique, notamment en révélant la présence de dérivés pétroliers. De cette manière, des contaminations de sédiments de surface ont été mises en évidence par identification de fossiles spécifiques [169-170]. Puis, cette contribution de carbone ancien, *a fortiori* pétrolier, peut être confortée par datation au carbone 14 [80, 171-172]. Enfin, l'absence de variation isotopique lors d'expérience de marquage d'un écosystème peut témoigner d'une origine exogène [89, 104].

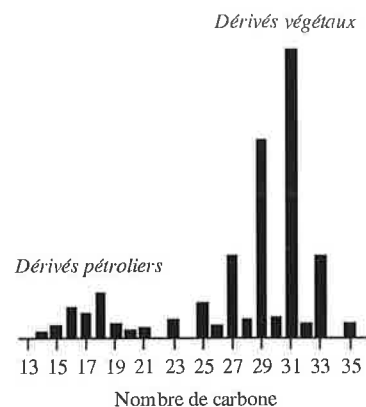
Cas de contamination diffuse

Les alcanes linéaires des sols agricoles peuvent être classés dans deux catégories suivant leur source (21). Tout d'abord, les homologues à longues chaînes (C_{25} - C_{33}) proviennent des cires cuticulaires des plantes [62]. Puis, les homologues à courtes chaînes (C_{15} - C_{18}) dont l'origine est généralement attribuée à des sources bactériennes, algues ou fongiques [14, 65-66, 173-174].

Néanmoins, ces alcanes à chaînes courtes étant aussi les constituants majeurs des pétroles [92, 175], une source pétrolière est aussi à considérer. C'est le cas de sols de la région parisienne [104] où la faible prédominance paire-impair de ces molécules ressemble à celle des pétroles [75, 92, 175]. De surcroît, le diesel et ses produits de combustion, sources possibles, montrent aussi des distributions analogues. Cette contribution de carbone ancien a été confirmée par datation au carbone 14 de la fraction alcane du sol (> 8510 ans).

21

Alcanes linéaires de sols agricoles



Enfin, une éventuelle contribution microbienne peut être écartée car les alcanes à chaînes courtes ne présentent aucune variation isotopique ni lors du marquage au carbone 13 de l'humus pendant 23 ans, ni lors d'une incubation de sol avec du glucose- ^{13}C [104-105]. En fait, il peut s'agir soit d'une remontée lente de pétrole, soit d'un dépôt régulier d'aérosols. Cette contamination du sol est loin d'être négligeable car sa concentration est proche de celle des dérivés végétaux.

Cas de contamination ponctuelle

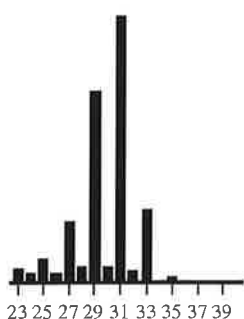
Une étude de sols agricoles de la région parisienne nous mit en évidence un cas de pollution ponctuelle par des alcanes à chaînes longues [80]. Ici, la distribution des alcanes des sols contaminés se distingue nettement de celle des sols sains par une prédominance des homologues à nombre de carbone s'étendant de 23 à 40 (22). Une telle distribution est typique de produits pétroliers lourds [64, 75]. Cette contribution pétrolière est confirmée par analyse isotopique. Ainsi, la datation au carbone 14 de la fraction alcane (> 8770 ans) montre une contribution notable de carbone ancien (> 66 %). De surcroît, les teneurs en carbone 13 des alcanes linéaires (- 30 ‰) sont proches de celles des produits pétroliers [26, 176-177], et se distinguent de celles des sols sains (- 36 ‰).

En fait, la faible prédominance des alcanes en C_{29} , C_{31} et C_{33} du sol contaminé (22) indique que la fraction analysée est un mélange de deux catégories d'alcanes : des molécules en C_{23} - C_{40} sans prédominance paire-impair, d'ori-

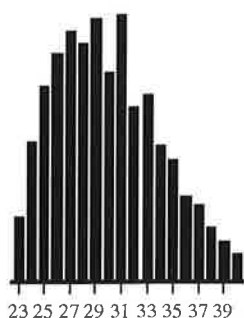
gine pétrolière, et des molécules en C_{27} - C_{33} avec une forte prédominance impaire, dérivées des plantes. Grâce aux concentrations relatives et aux teneurs en carbone 13, il est possible de calculer, pour chaque substance, la part de la contribution pétrolière. Ainsi, l'alcane en C_{31} contient 74 % de carbone pétrolier. En soustrayant la contribution végétale, on peut donc reconstruire la distribution initiale de la contamination [80].

Alcanes linéaires du sol

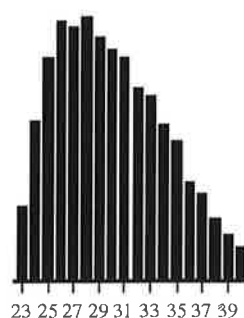
22



Sol sain



Sol contaminé

Contamination
(calculé)

Nombre de carbone

Nous allons maintenant découvrir d'autres molécules fossiles qui permettent d'authentifier les contaminations pétrolières des sols et des plantes.

Hopanes et les stérans pétroliers

Les hopanes et les stérans sont de bons marqueurs de contamination pé-

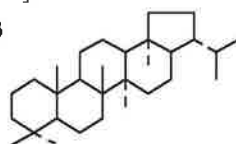
trolière en raison de leur structure moléculaire très spécifique témoignant de la maturation de la matière organique pendant des millions d'années [8, 22, 86-87]. Leurs isomères sont couramment utilisés en géochimie pétrolière pour comparer la maturité des roches mères avec celle des pétroles [5, 83].

Lors d'une étude préliminaire de végétaux poussant à proximité de voies autoroutières à Nancy, visant à mettre au point le dosage des hydrocarbures aromatiques [178], nous avons identifié des hopanes, des stérans et des diastérans dans cinq espèces (23) [90]. De telles molécules authentifient l'apport des combustibles fossiles aux plantes. Ainsi, le ratio Ts/Tm basé sur les hopanes et utilisé couramment en géochimie pétrolière [5, 83] atteint une valeur de 56 %, ce qui est typique de la matière organique géochimiquement très mature comme le pétrole.

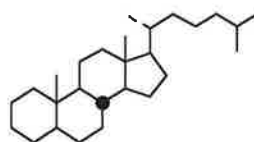
Nous avons aussi établi des paramètres basés sur les hopanes du pétrole et les alcanes des végétaux afin de mesurer l'ampleur de la contamination. Ainsi, le pourcentage du α,β -hopane en C_{30} par rapport à l'alcane linéaire en C_{29} est de 23 % pour le pin noir d'Autriche localisé à environ 500 m de l'autoroute. Au bord de l'autoroute, cette valeur est de 66 %. Ce résultat met donc en évidence une contribution plus élevée de combustibles fossiles au bord de la voie routière.

Des hopanes ont aussi été identifiés dans des sols agricoles et dans des boues de station d'épuration [89, 91, 179]. De manière analogue, la forte

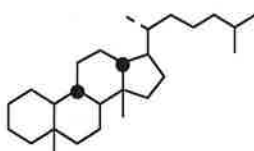
23



Hopane (C30)



Stérane (C29)



Diastérane (C29)

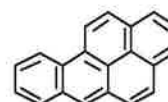
maturité géochimique mesurée à l'aide des isomères « biologiques » et « géochimiques » atteste la contribution de produits pétroliers [5]. Dans ce cas, la contamination peut être d'origine naturelle ou anthropique.

En résumé, de tels paramètres moléculaires s'avèrent très prometteurs pour étudier la diffusion des contaminations pétrolières dans les écosystèmes. Leur utilisation mériterait d'être étendue à l'étude des filières alimentaires : eau, plante, produit alimentaire et organisme vivant, par exemple. Nous allons maintenant montrer que les micropolluants aromatiques des sols ont aussi une origine ancienne.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Des hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été identifiés dans la plupart des écosystèmes [180-184]. Ils peuvent être issus soit de sources naturelles telles que les remontées de pétroles et l'aromatisation rapide des terpènes végétaux, soit de sources anthropiques comme les accidents pétroliers ou les gaz d'échappement [89, 185-186]. Certains homologues comme le benzo[a]pyrène (24) sont mutagènes et potentiellement cancérogènes [187], notamment à cause des corrélations entre les sources d'hydrocarbures et la fréquence d'apparition des cancers [188-189].

24

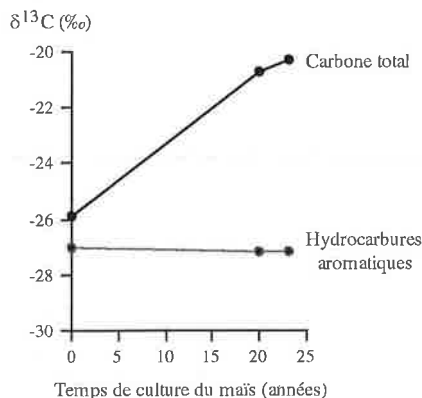


Benzo[a]pyrène

Dans les sols agricoles de la région parisienne, nous avons identifié des hydrocarbures aromatiques présents à l'état de traces [89]. L'étude de leur structure et de leur distribution suggère une source fossile ou pyrolytique plutôt qu'une formation par aromatisation rapide au cours de l'humification. En outre, la datation au carbone 14 d'une fraction aromatique (> 9820 ans) montre la présence d'une fraction majeure de carbone ancien (> 70 %). Ce résultat est appuyé par les paramètres de maturité basés sur les isomères des méthylphénanthrènes, utilisés couramment en géochimie

pétrolière [26, 190-191], qui livrent des valeurs équivalentes à celles de sédiments profonds et de pétroles.

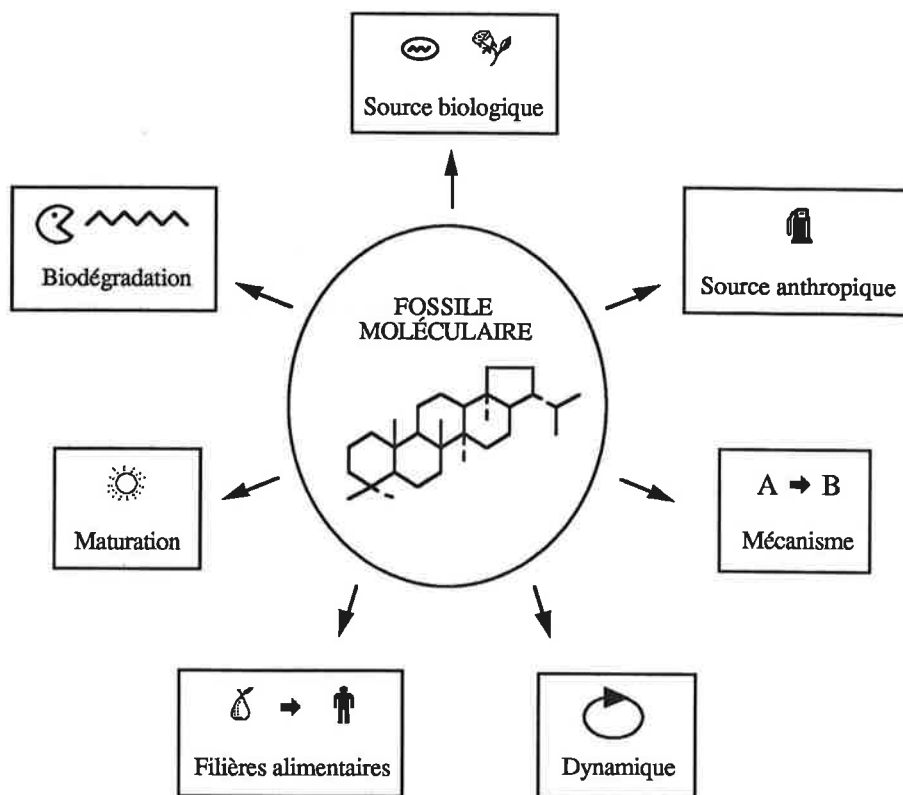
25



Enfin, nous observons une absence de variation isotopique des fractions aromatiques au cours d'une expérience de marquage du carbone du sol par culture du maïs pendant 23 ans (25). Ceci montre que ces molécules ne font pas partie du cycle du carbone du sol, du moins sur ce laps de temps. En fait, il peut s'agir soit d'une remontée lente et diffuse de pétrole, soit d'un dépôt régulier d'aérosols. En définitive, les fossiles moléculaires s'avèrent de puissants outils pour étudier la diffusion des contaminations pétrolières d'origine naturelle ou anthropique dans les écosystèmes.

Conclusion et perspectives

Les fossiles moléculaires sont de puissants outils pour étudier l'origine, la transformation et le transfert de la matière organique dans les écosystèmes modernes et anciens (26). Marqueurs d'origine, ils livrent des informations sur le milieu de dépôt, en précisant notamment les sources de la matière organique et la place de leur précurseurs biologiques dans les chaînes alimentaires. De manière surprenante, la découverte de certains fossiles « orphelins » peut conduire à l'identification de nouvelles substances biologiques. D'autre part, l'analyse isotopique de marqueurs végétaux dans les sols a permis d'étudier la dynamique de l'humus au niveau moléculaire. Marqueurs de processus, leur structure moléculaire et leur composition isotopique permettent d'identifier la nature des réactions géochimiques opérant dans les milieux très



complexes. Marqueurs de maturité, les fossiles moléculaires permettent de mesurer l'intensité du stress thermique subi par la matière organique au cours de l'enfouissement dans les sédiments. A cet égard, ils s'avèrent utiles à la fois pour la recherche pétrolière et pour authentifier la présence de contamination pétrolière dans les écosystèmes modernes. D'une manière plus générale, le concept de marqueur développé en géochimie pétrolière, grâce aux fossiles moléculaires, est à la base d'un domaine scientifique en émergence, la géochimie organique environnementale.

Géochimie organique environnementale

L'étude moléculaire des sols, des sédiments et des plantes s'est avérée utile pour préciser les sources, les processus de transformation et le devenir de la matière organique. Ces résultats s'intègrent ainsi dans un domaine scientifique en émergence rapide : la géochimie organique environnementale [192]. Les premières percées bénéficient largement des concepts et des techniques analytiques fines développés en géochimie pétrolière depuis 1960 [5-6, 27-29, 193]. Actuellement, trois outils moléculaires s'avéreraient parti-

culièrement prometteurs : les marqueurs de **contamination** pétrolière associés à la datation au carbone 14, les marqueurs de **biodégradation**, et les marqueurs de **maturité**.

Marqueurs de contamination pétrolière

De nombreux micropolluants organiques contaminent actuellement les écosystèmes. Comme les processus qui président à leur diffusion sont encore peu connus, il est souvent difficile de préciser leur origine. Ces interrogations pourraient être levées par des études au niveau moléculaire. Par exemple, des marqueurs pétroliers ont été identifiés dans les sols et dans les plantes poussant à proximité des voies routières [89-90] et dans les boues de station d'épuration [91, 179]. A cet égard, il serait souhaitable d'étendre la recherche de ces fossiles pétroliers à l'ensemble des filières alimentaires : pluies, solution du sol, amendements, sols, plantes, produits alimentaires, tissus biologiques, boues de stations d'épuration et sédiments de rivière. Les informations structurales seraient avantageusement complétées par la datation au carbone 14 des molécules [194] car tous les produits pétroliers n'en contiennent pres-

que plus. Il conviendrait aussi de s'intéresser aux micropolluants liés aux matrices organiques macromoléculaires car ces substances sont susceptibles d'être transférées vers les organismes vivants à la faveur des transformations de la matière organique [44, 122, 146, 195-200]. Enfin, de manière plus générale, l'étude moléculaire peut s'avérer un puissant moyen d'investigation de l'authentification, de la biodisponibilité et des mécanismes de transfert des micropolluants organiques.

Marqueurs de biodégradation

De part leur structure carbonée, tous les micropolluants organiques pourraient être biodégradés dans des conditions adéquates. Néanmoins, étant donné la complexité des écosystèmes, les facteurs qui contrôlent la dégradation sont encore peu connus, notamment à cause du manque d'outils permettant d'étudier ce phénomène au niveau moléculaire. Or, des études récentes suggèrent que ces interrogations pourraient être levées à l'aide de marqueurs moléculaires de biodégradation. Par exemple, les molécules pétrolières ont des aptitudes différentes à se biodégrader selon leur structure moléculaire [5, 201]. De telles différences ont été exploitées pour mesurer l'intensité de la biodégradation du pétrole dans les réservoirs et dans les sols des raffineries [202-203]. Un tel concept s'appliquerait donc bien aux situations de contamination ponctuelle des sols par les produits pétroliers [204]. Il permettrait non seulement d'évaluer l'intensité de la dépollution par atténuation naturelle, mais aussi de mesurer l'efficacité des technologies de réhabilitation, notamment l'épandage, l'incinération, la désorption thermique, les bioréacteurs, les biotertres et les cultures [205-206]. De manière plus générale, des investigations de la filière alimentaire pourraient livrer de puissants outils moléculaires pour étudier la dégradation des polluants organiques.

Marqueurs de maturité

Les facteurs qui contrôlent la maturation des matières organiques impliquées dans les différentes étapes de la filière alimentaire sont peu connus,

notamment dans le cas des déchets où il n'existe actuellement aucun indice moléculaire de transformation. Or, de nombreuses études sédimentaires ont conduit à la définition de puissants paramètres moléculaires permettant de mesurer la maturité de la matière organique au cours des temps géologiques [5, 26, 88, 207]. Aussi, il serait opportun d'étudier les matières organiques en décomposition pour identifier des substances organiques dont les changements moléculaires ont lieu sur des pas de temps plus courts (de l'heure à la centaine d'années). De tels paramètres moléculaires s'avéreraient utiles pour mesurer et authentifier l'état de maturation des matières organiques impliquées dans des processus divers : le compostage des déchets, l'épandage des boues, l'humification des sols, le mûrissement des fruits, la vinification des jus de raisins, l'affinement des fromages, la cuisson des aliments, etc. En résumé, le concept de paramètre moléculaire de maturité pourrait donc trouver des applications dans la plupart des domaines de la recherche environnementale et agronomique.

Remerciements : Institut National de la Recherche Agronomique, Centre National de la Recherche Scientifique, Institut Français du Pétrole, université Louis Pasteur, université de l'Indiana, Centre de Recherche de Jülich (KFA), université Pierre et Marie Curie, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Références

- [1] Brocks J.J., Logan G.A., Buick R., Summons R.E., Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes, *Science*, **1999**, 285, p. 1033-1036.
- [2] Albrecht P., Ourisson G., Biogenic substances in sediments and fossils, *Angewandte Chemie International*, **1971**, 10, p. 209-225.
- [3] Eglinton G., Chemical fossils : a combined organic geochemical and environmental approach, *Pure and Applied Chemistry*, **1973**, 34, p. 611-632.
- [4] Ourisson G., Des pétroles à l'évolution des biomembranes. Des hopanoïdes au cholestérol, la longue phylogénèse des terpènes, *L'Actualité Chimique*, mai **1986**, p. 23-30.
- [5] Peters K.E., Moldowan J.M., *The Biomarker Guide*, Prentice Hall, **1993**.
- [6] Tissot B.P., Welte D.H., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, **1984**.
- [7] Connan J., Nissenbaum A., Dessort D., Molecular archaeology : export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium BC), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1992**, 56, p. 2743-2759.
- [8] Van Dorsselaer A., Ensminger A., Spyckerelle C., Dastillung M., Sieskind O., Arpino P., Albrecht P., Ourisson G., Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇ to C₃₅) as ubiquitous geochemical markers, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 14, p. 1349-1352.
- [9] Welte D.H., Organischer Kohlenstoff und die Entwicklung der Photosynthese auf der Erde, *Naturwissenschaften*, **1970**, 57, p. 17-23.
- [10] Schnitzer M., Soil organic matter, the next 75 years, *Soil Science*, **1991**, 151, p. 41-58.
- [11] Schreiner O., Shorey E.C., The presence of a cholesterol substance in soils ; agosterol, *Journal of the American Chemical Society*, **1909**, 31, p. 116-118.
- [12] Schreiner O., Shorey E.C., Cholesterol bodies in soils : phytosterol, *Journal of Biological Chemistry*, **1911**, 9, p. 9-12.
- [13] Eglinton G., Murphy M.T.J., Editeurs, *Organic Geochemistry. Methods and Results*, Springer, **1969**.
- [14] Ambles A., Magnoux P., Jambu P., Jacquesy R., Fustec E., Effects of addition of bentonite on the hydrocarbon fraction of a podzol soil (A₁ Horizon), *Journal of Soil Science*, **1989**, 40, p. 685-694.
- [15] Ries-Kautt M., Albrecht P., Hopane-derived triterpenoids in soils, *Chemical Geology*, **1989**, 76, p. 143-151.
- [16] Diné H., Schnitzer M., Mehuys M., Soil lipids : origin, nature, content, decomposition, and effect on soil physical properties, *Soil Biochemistry*, édité par J.-M. Bollag et G. Stotzky, Marcel Dekker, **1990**.
- [17] Lichtfouse E., Littke R., Disko U., Willsch H., Rullkötter J., Stein R., Geochemistry and petrology of organic matter in Miocene to Quaternary deep sea sediments from the Japan Sea (Sites 798 and 799), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **1992**, 127/128, p. 667-675.
- [18] Huang W.-Y., Meinschein W.G., Sterols as source indicators of organic materials in sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1976**, 40, p. 323-330.
- [19] Huang W.-Y., Meinschein W.G., Sterols as ecological indicators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1979**, 40, p. 323-330.
- [20] Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products, *Pure and Applied Chemistry*, **1979**, 51, p. 709-729.
- [21] Rohmer M., Bouvier-Nave P., Ourisson G., Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes, *Journal of General Microbiology*, **1984**, 130, p. 1137-1150.
- [22] Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton E., Maxwell J.R., Chemical fossils : the geological fate of steroids, *Science*, **1982**, 217, p. 491-504.
- [23] Sinninghe Damsté J.S., De Leeuw J.S., Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere : state of the art and future research, *Organic Geochemistry*, **1990**, 16, p. 1077-1101.

- [24] Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J., Distribution of aromatic steroids in geological samples : their evaluation as geochemical parameters, *Organic Geochemistry*, **1986**, 10, p. 981-990.
- [25] Lichtfouse E., Nouveaux stéroïdes aromatiques fossiles, *thèse de doctorat*, université Louis Pasteur, Strasbourg, 189 pages, **1989**, Technip, 1990.
- [26] Lichtfouse E., Albrecht P., Behar F., Hayes J.M., A molecular and isotopic study of the organic matter from the Paris Basin, France, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58, p. 209-221.
- [27] Moldowan J.M., Albrecht P., Philp R.P., Editeurs, *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, Prentice Hall, **1992**.
- [28] Killops S.D., Killops V.J., *An Introduction to Organic Geochemistry*, Longman, **1993**.
- [29] Engel M.H., Macko S.A., éditeurs, *Organic Geochemistry, Principles and Applications*, Plenum, **1993**.
- [30] Van Dorsselaer A., Albrecht P., Ourisson G., Identification of novel (17 α H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1977**, 5, p. 165-170.
- [31] Rohmer M., Ourisson G., Structure des bactériohopanétérols d'*Acetobacter xylinum*, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 40, p. 3633-3636.
- [31^{bis}] Rohmer M., Ourisson G., Dérivés du bactériohopane : variations structurales et répartition, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 40, p. 3637-3640.
- [32] Rohmer M., Ourisson G., Méthylhopanes d'*Acetobacter xylinum* et d'*Acetobacter rancens*, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 40, p. 3641-3644.
- [33] Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procaryotic membranes, *TIBS*, **1982**, p. 236-239.
- [34] Ourisson G., Rohmer M., Poralla K., Microbial lipids betrayed by their fossils, *Microbiological Sciences*, **1987**, 4, p. 52-57.
- [35] Ourisson G., Rohmer M., Poralla K., Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates, *Annual Reviews of Microbiology*, **1987**, 41, p. 301-333.
- [36] Summons R.E., Capon R.J., Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1988**, 52, p. 2733-2736.
- [37] Summons R.E., Capon R.J., Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, 55, p. 2391-2395.
- [38] Dahl J., Moldowan J.M., McCaffrey M.A., Lipton P.A., A new class of natural products revealed by 3 β -alkyl steranes in petroleum, *Nature*, **1992**, 355, p. 154-157.
- [39] Lichtfouse E., Riolo J., Albrecht P., Occurrence of 2-methyl-, 3-methyl- and 6-methyltri-aromatic steroid hydrocarbons in geological samples, *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31, p. 3937-3940.
- [40] Lichtfouse E., Albrecht P., Synthesis of triaromatic steroid hydrocarbons methylated at position 2, 3 or 6 : molecular fossils of yet unknown biological origin, *Tetrahedron*, **1994**, 50, p. 1731-1744.
- [41] Dany F., Riolo J., Trendel J.-M., Albrecht P., **1990**, 3 β -Carboxysteranes, a novel family of fossil steroids, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 1228-1230.
- [42] Lichtfouse E., Albrecht P., Behar F., 3-Methyltri-aromatic steroids in sediments, molecular fossils with unknown precursors, *Polycyclic Aromatic Compounds* **3**, **1993**, p. 635-638.
- [43] Rullkötter J., Philip P., Extended hopanes up to C₄₀ in Thornton bitumen, *Nature*, **1981**, 292, p. 616-618.
- [44] Chappe B., Michaelis W., Albrecht P., Ourisson G., Fossil evidence for a novel series of archaeobacterial lipids, *Naturwissenschaften*, **1979**, 66, p. 522-523.
- [45] De Rosa M., Gambacorta A., Gliozzi A., Structure, biosynthesis, and physicochemical properties of archaeobacterial lipids, *Microbiological Reviews*, **1986**, 50, p. 70-80.
- [46] Aquino Neto F.R., Restlé A., Connan J., Albrecht P., Ourisson G., Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleum, *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23, p. 2027-2030.
- [47] Moldowan J.M., Seifert W.K., Seifert W.K., Gallegos E., Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1983**, 47, p. 1531-1534.
- [48] Heissler J., Ocampo R., Albrecht P., Riehl J.-J., Ourisson G., Identification of long-chain tricyclic terpene hydrocarbons (C₂₁-C₃₀) in geological samples, *Journal of the Chemical Society, Chemical Commun.*, **1984**, p. 496-498.
- [49] Schaeffer P., Poinot J., Hauke V., Adam P., Wehrung P., Trendel J.-M., Albrecht P., Dessort D., Connan J., Novel optically active hydrocarbons in sediments : evidence for an extensive biological cyclisation of higher regular polyprenols, *Angewandte Chemie International Edition*, **1994**, 33, p. 1166-1169.
- [50] Hayes J.M., Freeman K.H., Popp B.N., Hoham C.H., Compound-specific isotopic analyses : a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes, *Organic Geochemistry*, **1990**, 16, p. 1115-1128.
- [51] Jasper J.P., Hayes J.M., A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary, *Nature*, **1990**, 347, p. 462-464.
- [52] Collister J.W., Summons R.E., Lichtfouse E., Hayes J.M., An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale, *Organic Geochemistry*, **1992**, 19, p. 265-276.
- [53] Lichtfouse E., Budzinski H., ¹³C analysis of molecular organic substances, a novel breakthrough in analytical sciences, *Analisis*, **1995**, 23, p. 263-265.
- [54] Sano M., Yotsui Y., Abe H., Sasaki S., A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ¹³C using mass fragmentometry, *Biomedical Mass Spectrometry*, **1976**, 3, p. 1-3.
- [55] Matthews D.E., Hayes J.M., Isotope-ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **1978**, 50, p. 1465-1473.
- [56] Barrie A., Bricout J., Koziat J., Gas chromatography-stable isotope ratio analysis. A technique for ¹³C tracer studies at low isotopic enrichments, *Spectroscopy International Journal*, **1984**, 3, p. 259-260.
- [57] Lichtfouse E., Freeman K.H., Collister J.W., Merritt D.A., Enhanced resolution of organic compounds from sediments by isotopic gas chromatography-combustion-mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, **1991**, 585, p. 177-180.
- [58] Deines P., The isotopic composition of reduced organic carbon, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, édité par P. Fritz et J.C. Fontes, Elsevier, **1980**, p. 329-406.
- [59] Schoell M., The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1980**, 44, p. 649-661.
- [60] Summons R.E., Jahnke L.L., Roksandic Z., Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria : relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58, p. 2853-2863.
- [61] Collister J.W., Lichtfouse E., Hieshima G., Hayes J.M., Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado), *Organic Geochemistry*, **1994**, 21, p. 645-659.
- [62] Eglinton G., Hamilton R.J., Leaf epicuticular waxes, *Science*, **1967**, 156, p. 1322-1335.
- [63] Huc A.Y., Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien de l'est du Bassin de Paris, *Revue de l'Institut du Pétrole*, **1976**, 31, p. 933-953.
- [64] Tegelaar E.W., Mattheizing R.M., Jansen J.B.H., Horsfield B., De Leeuw J.W., Possible origin of *n*-alkanes in high wax crude oils, *Nature*, **1989**, 342, p. 529-531.
- [65] Gelpi E., Schneider H.J., Mann J., Oró J., Olefins of high molecular weight in two microscopic algae, *Science*, **1968**, 161, p. 700-702.
- [66] Gelpi E., Schneider H.J., Mann J., Oró J., Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae, *Phytochemistry*, **1970**, 9, p. 603-612.
- [67] Lichtfouse E., Derenne S., Mariotti A., Largeau C., Possible algal origin of long chain odd *n*-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios, *Organic Geochemistry*, **1994**, 22, p. 1023-1027.
- [68] Kolattukudy P.E., éditeur, *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Elsevier, **1976**.
- [69] Kolattukudy P.E., Biopolyester membranes of plants : cutin and suberin, *Science*, **1980**, 208, p. 990-1000.
- [70] Cooper J.E., Bray E.E., A postulated role of fatty acids in petroleum formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1963**, 27, p. 1113-1127.
- [71] Behar F.H., Albrecht P., Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils, Alteration by biodegradation, *Organic Geochemistry*, **1984**, 6, p. 597-604.

- [72] Durand B., éditeur, *Kerogen*, Technip, 1980.
- [73] Behar F., Pelet R., Roucaché J., Geochemistry of asphaltenes, *Organic Geochemistry*, 1984, 6, p. 587-595.
- [74] Behar F., Vandenbroucke M., Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen : implications for pyrolysate composition. *Organic Geochemistry*, 1988, 13, p. 927-938.
- [75] Bray E.E., Evans E.D., Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 22, p. 2-15.
- [76] Cooper J.E., Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters, *Nature*, 1962, 193, p. 744-746.
- [77] Shimoyama A., Johns W.D., 1972, Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO_3 , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36, p. 87-91.
- [78] Fukushima K., Vacuum pyrolysis of recent sedimentary humic acids and kerogens, *Geochemical Journal*, 1982, 16, p. 43-49.
- [79] Lichtfouse E., Collister J.W., Tracing biogenic links of natural organic substances at the molecular level with stable carbon isotopes : *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids from sediments, *Tetrahedron Letters*, 1992, 33, p. 8093-8094.
- [80] Lichtfouse E., Eglinton T.I., ^{13}C and ^{14}C evidence of pollution of a soil by fossil fuel and reconstruction of the composition of the pollutant, *Organic Geochemistry*, 1995, 23, p. 969-973.
- [81] Lichtfouse E., Isotope and biosynthetic evidence for the origin of long-chain aliphatic lipids in soils, *Naturwissenschaften*, 1998, 85, p. 76-77.
- [82] Seifert W.K., Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42, p. 473-484.
- [83] Seifert W.K., Moldowan J.M., Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42, p. 77-95.
- [84] Seifert W.K., Moldowan J.M., The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, p. 111-126.
- [85] Seifert W.K., Moldowan J.M., Paleoreconstruction by biological markers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45, p. 783-794.
- [86] Ensminger A., Joly G., Albrecht P., Rearranged steranes in sediments and crude oils, *Tetrahedron Letters*, 1978, 18, p. 1575-1578.
- [87] Mackenzie A.S., Patience R.L., Maxwell J.R., Vandenbroucke M., Maxwell J.R., Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44, p. 1709-1721.
- [88] Lichtfouse E., Rullkötter J., Accelerated transformation of organic matter below the silica transition zone in immature sediments from the Japan Sea, *Organic Geochemistry*, 1994, 21, p. 517-523.
- [89] Lichtfouse E., Budzinski H., Garrigues P., Eglinton T.I., Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils : ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence, *Organic Geochemistry*, 1997, 26, p. 353-359.
- [90] Bryselbout C., Henner P., Lichtfouse E., Fossil fuel biomarkers in plant waxes as pollution parameters, *The Science of the Total Environment*, 1998, 222, p. 201-204.
- [91] Payet C., Bryselbout C., Morel J.L., Lichtfouse E., Fossil fuel biomarkers in sewage sludges : environmental significance, *Naturwissenschaften*, 1999, 86, p. 484-488.
- [92] Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G., Oudin J.L., Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shales, Paris Basin, France, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1971, 55, p. 2177-2193.
- [93] Espitalié J., Marquis F., Sage, L., Barsonyi L., Géochimie organique du bassin de Paris, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1987, 42, p. 271-302.
- [94] Espitalié J., Maxwell J.R., Chenet Y., Marquis F., Aspects of hydrocarbons migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey, *Organic Geochemistry*, 1988 13, p. 467-481.
- [95] Lichtfouse E., Lévêque J., éditeurs, *Humic substances, Analysis/European Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 27, p. 385-444.
- [96] Lichtfouse E., Lévêque J., Les substances humiques, un véritable défi pour l'analyste, *Analysis Magazine*, 1999, 1, p. 10-12.
- [97] Schnitzer M., Neyroud J.A., Alkanes and fatty acids in humic substances, *Fuel*, 1975, 54, p. 17-19.
- [98] Jambu P., Fustec E., Jacquesy R., Les lipides des sols : nature, origine, évolution, propriétés, *Science du Sol*, 1978, 4, p. 229-240.
- [99] Moucawi J., Fustec E., Jambu P., Jacquesy R., Decomposition of lipids in soils : free and esterified fatty acids, alcohols and ketones, *Soil Biology and Biochemistry*, 1981, 13, p. 461-468.
- [100] Schnitzer M., Hindle C.A., Meglic M., Supercritical gas extraction of alkanes and alkanolic acids from soils and humic materials, *Soil Science Society American Journal*, 1986, 50, p. 913-919.
- [101] Amblès A., Jambu P., Ntsikoussalabongui B., Évolution des acides gras d'un podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux, *Science du Sol*, 1990, 28, p. 27-42.
- [102] Amblès A., Jacquesy J.C., Jambu P., Joffre J., Maggi-Churin R., Polar lipid fraction in soil : a kerogen-like matter, *Organic Geochemistry*, 1991, 17, p. 341-349.
- [103] Amblès A., Parlenti E., Jambu P., Mayongou P., Jacquesy J.-C., *n*-Alkane oxidation in soil. Formation of internal monoalkenes, *Geoderma*, 1994, 64, p. 111-124.
- [104] Lichtfouse E., Bardoux G., Mariotti A., Balesdent J., Ballentine D.C., Macko S.A., Molecular, ^{13}C , and ^{14}C evidence for the allochthonous and ancient origin of $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ *n*-alkanes in modern soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, p. 1891-1898.
- [105] Lichtfouse E., Berthier G., Houot S., Barriuso E., Bergheaud V., Vallaes T., Stable carbon isotope evidence for the microbial origin of $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ *n*-alkanoic acids in soils, *Organic Geochemistry*, 1995, 23, p. 849-852.
- [106] Rieley G., Collier R., Jones D.M., Eglinton G., Eakin P.A., Fallick A.E., Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds, *Nature*, 1991, 352, p. 425-426.
- [107] Rieley G., Collister J.W., Stern B., Eglinton G., Gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry of leaf wax *n*-alkanes from plants of differing carbon dioxide metabolisms., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1993, 7, p. 488-491.
- [108] Collister J.W., Rieley G., Stern B., Eglinton G., Fry B., Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms, *Organic Geochemistry*, 1994, 21, p. 619-627.
- [109] Cerri C., Feller C., Balesdent J., Victoria R., Plencassagne A., Application du traçage isotopique naturel en ^{13}C à l'étude de la dynamique de la matière organique dans les sols, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 1985, 300, p. 423-428.
- [110] Balesdent J., Mariotti A., Guillet B., Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics, *Soil Biology and Biochemistry*, 1987, 19, p. 25-30.
- [111] Lichtfouse E., Elbisser B., Balesdent J., Mariotti A., Bardoux G., Isotope and molecular evidence for direct input of maize leaf wax *n*-alkanes into crop soils, *Organic Geochemistry*, 1994, 22, p. 349-351.
- [112] Parker P.L., Leo R.F., Fatty acids in blue-green algal mat communities, *Science*, 1965, 148, p. 373-374.
- [113] Parker P.L., Van Baalen C., Maurer L., Fatty acids in eleven species of blue-green algae : geochemical significance, *Science*, 1967, 155, p. 707-708.
- [114] Perry G.J., Volkman J.K., Johns R.B., Bavor H. J., Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, p. 1715-1725.
- [115] Grimalt J.O., Saiz-Jimenez C., Lipids of soil humic acids. I. The hymatomelanic acid fraction, *The Science of the Total Environment*, 1989, 81/82, p. 409-420.
- [116] Grimalt J.O., Hermosin B., Yruela I., Saiz-Jimenez C., Lipids of soil humic acids. II. Residual components after hymatomelanic acid extraction, *The Science of the Total Environment*, 1989, 81/82, p. 421-428.
- [117] Thompson I.P., Bailey M.J., Ellis R.J., Purdy K.J., Subgrouping of bacterial populations by cellular fatty acid composition, *FEMS Microbiology Ecology*, 1993, 102, p. 75-84.
- [118] Morrisson R.I., Soil lipids, *Organic Geochemistry, Methods and Results*, édité par G. Eglinton et M.T.J. Murphy, Springer, 1969, p. 558-575.

- [119] Hayes J.M., Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds : principles and evidence, *Marine Geology*, **1993**, *113*, p. 111-125.
- [120] Schnitzer M., Khan S.U., éditeurs, *Soil Organic Matter*, Elsevier, **1978**.
- [121] Huc A.Y., Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen, *Kerogen*, édité par B. Durand, Technip, **1980**, p. 445-474.
- [122] Bollag J.-M., Loll M.J., Incorporation of xenobiotics into soil humus, *Experientia*, **1983**, *39*, p. 1221-1231.
- [123] Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S., éditeurs, *Humic Substances II. In Search of Structure*, Wiley, **1989**.
- [124] Duchaufour P., *Pédologie*, Masson, **1994**.
- [125] Maillard L.C., Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres réducteurs, *Annales de Chimie de Paris*, éditées par A. Haller et Ch. Moureu, Masson, tome V, **1916**, p. 258-317.
- [126] Maillard L.C., Identité des matières humiques de synthèse avec les matières humiques naturelles, *Annales de Chimie de Paris*, éditées par A. Haller et Ch. Moureu, Masson, tome VI, **1917**, p. 113-152.
- [127] Lichtfouse E., Dou S., Girardin C., Grably M., Balesdent J., Behar F., Vandembroucke M., Unexpected ^{13}C -enrichment of organic components from wheat crop soils : evidence for the *in situ* origin of soil organic matter, *Organic Geochemistry*, **1995**, *23*, p. 865-868.
- [128] Benner R., Fogel M.L., Spargue E.K., Hodson R.E., Depletion of ^{13}C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies, *Nature*, **1987**, *329*, p. 708-710.
- [129] Abelson P.H., Hoering T.C., Carbon isotopic fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1961**, *47*, p. 623-632.
- [130] Park R., Epstein S., Metabolic fractionation of C^{13} and C^{12} in plants, *Plant Physiology*, **1961**, *36*, p. 133-138.
- [131] Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Berkaloﬀ C., Corolleur M., Lugardon B., Raynaud J.F., Connan J., Occurrence and origin of ultralaminae structures in amorphous kerogens of various source rocks and oil shales, *Organic Geochemistry*, **1990**, *16*, p. 889-895.
- [132] Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloﬀ C., Rousseau B., Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae : origin of ultralaminae, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, *55*, p. 1041-1050.
- [133] Derenne S., Le Berre F., Largeau C., Hatcher P., Connan J., Raynaud J.F., Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae, *Organic Geochemistry*, **1992**, *19*, p. 345-350.
- [134] Hatcher P.G., Maciel G.E., Dennis L.W., Aliphatic structures of humic acids ; a clue to their origin, *Organic Geochemistry*, **1981**, *3*, p. 43-48.
- [135] Schulten H.-R., Schnitzer M., Aliphatics in soil organic matter in fine-clay fractions, *Soil Science Society of America Journal*, **1990**, *54*, p. 98-105.
- [136] Almendros G., Sanz J., González-Vila F.J., Martin F., Evidence for a polyalkyl nature of soil humin, *Naturwissenschaften*, **1991**, *78*, p. 359-362.
- [137] Kögel-Knabner I., De Leeuw J.W., Hatcher P.G., Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles : implication for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules, *The Science of the Total Environment*, **1992**, *117/118*, p. 175-185.
- [138] Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F., Resistant ultralaminae in soils, *Organic Geochemistry*, **1996**, *25*, p. 263-265.
- [139] Lichtfouse E., Chenu C., Baudin F., Leblond C., Da Silva M., Behar F., Derenne S., Largeau C., Wehrung P., Albrecht P., A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers : chemical and isotope evidence, *Organic Geochemistry*, **1998**, *28*, p. 411-415.
- [140] Lichtfouse E., Leblond C., Da Silva M., Behar F., Occurrence of biomarkers and straight-chain biopolymers in humin : implication for the origin of soil organic matter, *Naturwissenschaften*, **1998**, *85*, p. 497-501.
- [141] Larter S.R., Solli H., Douglas A.G., De Lange F., De Leeuw J.W., Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates, *Nature*, **1979**, *279*, p. 405-408.
- [142] Ourisson G., Albrecht P., Geohopanoïds : the most abundant natural products on Earth ?, *Accounts of Chemical Research*, **1992**, *25*, p. 398-402.
- [143] Rullkötter J., Michaelis W., The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends, *Organic Geochemistry*, **1990**, *16*, p. 829-852.
- [144] Richnow H.H., Jenish A., Michaelis W., Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation, *Organic Geochemistry*, **1992**, *19*, p. 351-370.
- [145] Michaelis W., Richnow H.H., Seifert R., Chemically bound chlorinated aromatics in humic substances, *Naturwissenschaften*, **1995**, *82*, p. 139-142.
- [146] Nanny M.A., Bortiatynski J.M., Hatcher P.G., Noncovalent interactions between acenaphthenone and dissolved fulvic acid as determined by ^{13}C NMR T_1 relaxation measurements, *Environmental Science and Technology*, **1997**, *31*, p. 530-534.
- [147] Lichtfouse E., Wehrung P., Albrecht P., Plant wax *n*-alkanes trapped in soil humin by noncovalent bonds, *Naturwissenschaften*, **1998**, *85*, p. 449-452.
- [148] Lichtfouse E., A novel model of humin, *Analyst/European Journal of Analytical Chemistry*, **1999**, *27*, p. 385-386.
- [149] Lichtfouse E., Temporal pools of individual organic substances in soil, *Analyst/European Journal of Analytical Chemistry*, **1999**, *27*, p. 442-444.
- [150] Jenkinson D.S., Studies on the decomposition of plant material in soil. I. Losses of carbon from ^{14}C labelled ryegrass incubated with soil in the field, *Journal of Soil Science*, **1965**, *16*, p. 104-115.
- [151] Jenkinson D.S., Studies on the decomposition of plant material in soil. III. The distribution of labelled and unlabelled carbon in soil incubated with ^{14}C -labelled ryegrass, *Journal of Soil Science*, **1968**, *19*, p. 25-39.
- [152] Campbell C.A., Paul E.A., Rennie D.A., McCallum K.J., Applicability of the carbon-dating method of analysis to soil humus studies, *Soil Science*, **1967**, *104*, p. 217-224.
- [153] Campbell C.A., Paul E.A., Rennie D.A., McCallum K.J., Factors affecting the accuracy of the carbon-dating method in soil humus studies, *Soil Science*, **1967**, *104*, p. 81-85.
- [154] Nissenbaum A., Kaplan I.R., Chemical and isotopic evidence for the *in situ* origin of marine humic substances, *Limnology and Oceanography*, **1972**, *17*, p. 570-582.
- [155] Martel Y.A., Paul E.A., Effects of cultivation on the organic matter of grassland soils as determined by fractionation and radiocarbon dating, *Canadian Journal of Soil Science*, **1974**, *54*, p. 419-426.
- [156] Jenkinson D.S., Rayner J.H., The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Science*, **1977**, *123*, p. 298-305.
- [157] Scharpenseel H.W. et Schiffmann H., Radiocarbon dating of soils, a review, *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **1977**, *140*, p. 159-174.
- [158] Balesdent J., The turnover of soil organic fractions estimated by radiocarbon dating, *The Science of the Total Environment*, **1987**, *62*, p. 405-408.
- [159] Smith B.N., Epstein S., Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants, *Plant Physiology*, **1971**, *47*, p. 380-384.
- [160] Bender M.M., Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide, *Phytochemistry*, **1971**, *10*, p. 1239-1244.
- [161] O'Leary M.H., Carbon isotope fractionation in plants, *Phytochemistry*, **1981**, *20*, p. 553-567.
- [162] Cerling T.E., Quade J., Wang Y., Bowman J.R., Carbon isotopes in soils and palaeosols as ecology and palaeoecology indicators, *Nature*, **1989**, *342*, p. 138-139.
- [163] Mariotti A., Peterschmitt E., Forest savanna ecotone dynamics in India as revealed by carbon isotope ratios of soil organic matter, *Oecologia*, **1994**, *97*, p. 475-480.
- [164] Lichtfouse E., Dou S., Houot S., Barriuso E., Isotope evidence for soil organic carbon pools with distinct turnover rates. II. Humic substances, *Organic Geochemistry*, **1995**, *23*, p. 845-847.
- [165] Lichtfouse E., ^{13}C labelling of soil *n*-hentriacontane (C_{31}) by maize cultivation, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, p. 529-530.
- [166] Lichtfouse E., Heterogeneous turnover of molecular organic substances from crop soils as revealed by ^{13}C labeling at natural abundance with *Zea mays*, *Naturwissenschaften*, **1997**, *84*, p. 23-25.

- [167] Freeman K.H., Boreham C.J., Summons R.E., Hayes J.M., The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis, *Organic Geochemistry*, **1994**, 21, p. 1037-1049.
- [168] Huang Y., Eglinton G., Ineson P., Latter P.M., Bol R., Harkness D.D., Absence of carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in a 23-year field decomposition experiment with *Calluna vulgaris*, *Organic Geochemistry*, **1997**, 26, p. 497-501.
- [169] Dastillung M., Albrecht P., Molecular test for oil pollution in surface sediments, *Marine Pollution Bulletin*, **1976**, 7, p. 13-15.
- [170] Hostettler F.D., Rapp J.B., Kvenvolden K.A., Use of geochemical biomarkers in bottom sediment to track oil from a spill, San Francisco Bay, California, *Marine Pollution Bulletin*, **1992**, 24, p. 15-20.
- [171] Suess H.E., Radiocarbon concentration in modern wood, *Science*, **1955**, 122, p. 415-417.
- [172] Stuiver M., Pollach H.A., Discussion : reporting of ^{14}C data, *Radiocarbon*, **1977**, 19, p. 355-363.
- [173] Clark R.C., Blumer M., Distribution of *n*-paraffins in marine organisms and sediment, *Limnology and Oceanography*, **1967**, 12, p. 79-87.
- [174] Grimalt J.O., Albaigés J., Sources and occurrences of C_{12} - C_{22} *n*-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1987**, 51, p. 1379-1384.
- [175] Tissot B., Durand B., Espitalié J., Combaz A., Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **1974**, 58, p. 499-506.
- [176] Clayton C.J., Bjerøyg M., Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils, *Organic Geochemistry*, **1994**, 21, p. 737-750.
- [177] Wilhelms A., Larter S.R., Hall K., A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes, *Organic Geochemistry*, **1994**, 21, p. 751-759.
- [178] Henner P., Schwartz C., Lichtfouse E., Pipette Pasteur extraction : a fast, convenient, exhaustive and environmentally friendly method for the extraction of solid samples, *Analisis Magazine*, **1997**, 25, p. M51-M52.
- [179] Payet C., Bryselbout C., Morel J.L., Lichtfouse E., Organic geochemistry of sewage sludge. I. Lipid fractionation by thin layer chromatography, *Analisis/European Journal of Analytical Chemistry*, **1999**, 27, p. 396-398.
- [180] Edwards N.T., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment. A review, *Journal of Environmental Quality*, **1983**, 12, p. 427-441.
- [181] Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J., Albaiges J., Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea : occurrence and origin, *Atmospheric Environment*, **1987**, 21, p. 2247-2259.
- [182] Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R., A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, fate and behavior, *Water, Air, and Soil Pollution*, **1991**, 60, p. 279-300.
- [183] Garrigues P., Lamotte M., éditeurs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, OPA, **1993**.
- [184] Budzinski H., Cycles biogéochimiques des composés aromatiques, *Lettre des Sciences Chimiques*, **1997**, 60, p. 5-8.
- [185] Henner P., Schiavon M., Morel J.L., Lichtfouse E., Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods, *Analisis Magazine*, **1997**, 25, p. M56-M59.
- [186] Lichtfouse E., Apitz S., Nanny M., éditeurs, *The Biogeochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, *Organic Geochemistry*, **1999**, 30, p. 873-969.
- [187] Pahlman R., Pelkonen O., Mutagenicity studies of different polycyclic aromatic hydrocarbons : the significance of enzymatic factors and molecular structure, *Carcinogenesis*, **1987**, 8, p. 773-778.
- [188] Lee M.L., Novotny M., Bartle K.D., Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates, *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, p. 1566-1572.
- [189] Blumer M., Blumer W., Reich T., Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley. Correlation with highway traffic and cancer incidence, *Environmental Science and Technology*, **1977**, 11, p. 1082-1084.
- [190] Radke M., Welte D.H., Willsch H., Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons : influence of the organic matter type, *Organic Geochemistry*, **1986**, 10, p. 51-63.
- [191] Garrigues P., De Sury R., Angelin M.L., Bellocq J., Oudin J.L., Ewald M., Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1988**, 52, p. 375-384.
- [192] Eganhouse R.P., *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, ACS, **1997**.
- [193] Lichtfouse E., éditeur, *Soil Pollutants*, *Analisis*, **1997**, 25, p. M16-M72.
- [194] Eglinton T.I., Aluwihare L.I., Bauer J.E., Druffel E.R.M., McNichol A.P., Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating, *Analytical Chemistry*, **1996**, 68, p. 904-912.
- [195] Schiavon M., Jacquin F. et Goussault C., Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique, *IAEA-SM*, **1978**, p. 327-332.
- [196] Roberts T.R., Non-extractable pesticide residues in soils and plants, *Pure and Applied Chemistry*, **1984**, 56, p. 945-956.
- [197] Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Kästner M., Mahro B., Michaelis W., Metabolites of xenobiotics and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments, *Organic Geochemistry*, **1994**, 22, p. 671-681.
- [198] Schiavon M., Barriuso E., Lichtfouse E., Morel J.-L., Contamination des sols et des productions agricoles par les produits phytosanitaires et les micropolluants organiques 155-169, *Actes des Troisièmes Rencontres de la Fertilisation Raisonnée et de l'Analyse de Terre*, édité par G. Thevenet et P. Riou, Blois, **1997**.
- [199] Lichtfouse E., Soil, a sponge for pollutants, *Analisis*, **1997**, 25, p. M16-M23.
- [200] Houot S., Benoit P., Charnay M.P., Barriuso E., Experimental techniques to study the fate of organic pollutants in soils in relation to their interactions with soil organic constituents, *Analisis*, **1997**, 25, p. 41-45.
- [201] Connan J., Restlé A., La biodégradation des hydrocarbures dans les réservoirs, *Bulletin du Centre de Recherche Exploration-Production d'Elf-Aquitaine*, **1984**, 8, p. 291-302.
- [202] Peters K.E., Moldowan J.M., Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, *Organic Geochemistry*, **1991**, 17, p. 47-61.
- [203] Moldowan J.M., Dahl J., McCaffrey M.A., Smith W.J., Fetzter J.C., Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products, *Energy & Fuels*, **1995**, 9, p. 155-162.
- [204] Henner P., Schiavon M., Druelle V., Lichtfouse E., Phytotoxicity of ancient gaswork soils, Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination, *Organic Geochemistry*, **1999**, 30, p. 963-969.
- [205] Chaîneau C.H., Morel J.L., Oudot J., Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings, *Environmental Science and Technology*, **1995**, 29, p. 1615-1621.
- [206] Chaîneau C.H., Morel J.L., Oudot J., Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons, *Journal of Environmental Quality*, **1997**, 26, p. 1478-1483.
- [207] Schroeder R.A., Bada J.L., A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction, *Earth Science Reviews*, **1976**, 12, p. 347-391.

La substitution des chlorofluorocarbures dans les mousses rigides de polyuréthane

Arnaud Albouy* ingénieur développement agents d'expansion, **Gilles Tersac**** maître de conférences

Summary : *Chlorofluorocarbons substitution in rigid polyurethane foams*

The substitution of chlorofluorocarbons (CFC) has represented a major challenge not only for the fluid producers but also for the final users who relied on these molecules. Rigid polyurethane foams have been profoundly affected by this change. This paper will especially address the consequence of the CFC-11 substitution on the formulation itself of rigid polyurethane foams. In a second part, the overall impact on the environment of current and future substitutes will be reviewed : contributions to the global warming and to the creation of tropospheric ozone.

Mots clés : *Agent d'expansion, hydrofluorocarbures, mousses polyuréthane, TEWI, POCP.*

Key-words : *Expansion agent, hydrofluorocarbons, polyurethane foams, TEWI, POCP.*

Les contraintes environnementales actuelles entraînent (*schéma 1*) à la fois une augmentation des utilisations des polyuréthanes (PU), et une profonde mutation de leurs procédés de fabrication, en particulier des mousses rigides d'isolation.

Les paramètres essentiels sont :

- l'abandon, irréversible, du CFC-11 (CCl_3F), causé par la protection de la couche d'ozone stratosphérique, et qui était un agent moussant idéal,
- l'abandon programmé du meilleur produit de substitution connu, le HCFC-141b,
- la prise en compte de plus en plus drastique des problèmes liés aux incendies (inflammabilité, propagation du feu, toxicité des fumées),
- effet de serre, ozone troposphérique,
- recyclabilité des matériaux,
- coût de fabrication restant attractif.

Bon nombre d'exemples concrets de ces contraintes environnementales seront développés ci-dessous, à propos de la problématique de la substitution des CFC.

Rappel sur les chlorofluorocarbures

Les CFC (chlorofluorocarbures) ont été créés en 1930, dans les laboratoires de la division Frigidaire de General Motors, pour remplacer les produits toxiques et explosifs utilisés alors dans la production du froid domestique. Ils ont connu un développement remarquable, les amenant à un marché mondial de 1 200 000 tonnes en 1986. Ils sont alors utilisés avec succès dans les aérosols, les mousses d'isolation et de confort, le froid domestique et industriel et les domaines de l'électronique et de la micro-mécanique comme solvants sélectifs. Ils sont, en effet, non toxiques, non inflammables, efficaces dans chacune de leurs applications et bon marché. Des produits apparemment parfaits si ce n'est leur participation au processus de dégradation de la couche d'ozone stratosphérique par la libération de radicaux chlore au niveau de la

stratosphère (couches élevées de l'atmosphère).

Plus particulièrement, le CFC-11 s'est imposé comme agent d'expansion pour les mousses de polyuréthane, rigides ou souples, dès les années 1950 [1]. Il combinait alors, en effet, toutes les caractéristiques nécessaires à un agent d'expansion :

- faible conductivité thermique en phase gazeuse (λ_{gaz}),
- faible perméabilité à travers une mousse polyuréthane,
- température d'ébullition proche de l'ambiante,
- inertie chimique,
- faible viscosité,
- ininflammabilité,
- très faible toxicité,
- prix faible.

Sous l'égide de l'UNEP (United Nations Environment Program), la communauté internationale s'est mobilisée pour contrôler la production de toute substance appauvrissant la couche d'ozone. Cette mobilisation s'est concrétisée par la signature du Protocole de Montréal en 1987 et de ses amendements postérieurs. Le résultat de cette coopération sans précédent au niveau mondial est l'interdiction de production des CFC, à l'exception de

* Elf Atochem, Centre d'application de Levallois, 95, rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex.

Tél. : 01.47.59.12.32. Fax : 01.47.59.14.63.
E-mail : arnaud.albouy@levl.elf-atochem.fr

** École Centrale Paris, Laboratoire chimie et génie des procédés, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry Cedex.
Tél. : 01.41.13.11.91. Fax : 01.41.13.15.97.
E-mail : tersac@cgp.ecp.fr

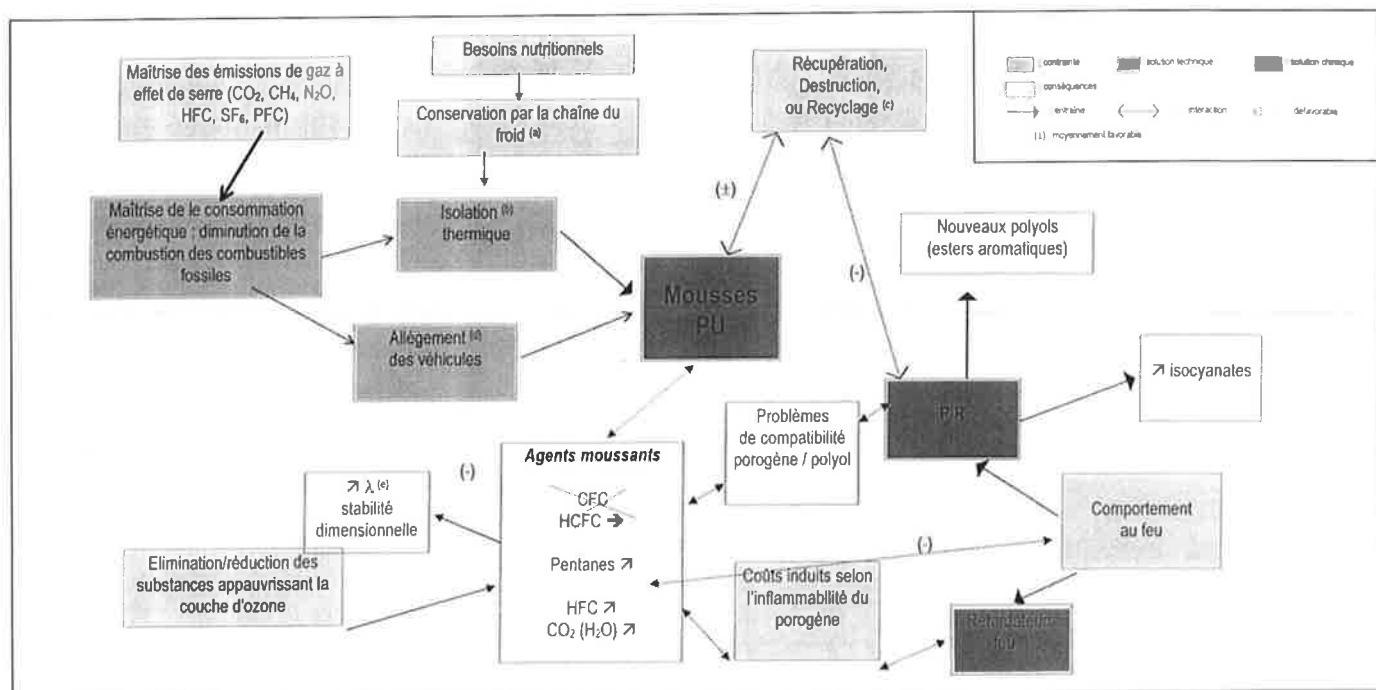


Schéma 1 - Enjeux environnementaux et mousses polyuréthanes.

Notes concernant des aspects peu abordés dans l'article :

(a) L'isolation des machines frigorifiques est devenue, pour les mousses PU, un marché important et en croissance soutenue. Noter que la problématique de substitution des CFC concerne aussi directement les fluides frigorigènes et la climatisation (substitution du CFC-12).

(b) Les mousses PU sont les meilleurs isolants thermiques courants connus (encadré 4).

(c) Inéluctablement dans un « proche » futur, tous les matériaux post-consommation devront être recyclables, ou au moins valorisables. Une abondante littérature existe à ce sujet [10]. En résumé, si la valorisation des déchets est assez favorable pour les déchets « propres » de fabrication, elle est plus délicate pour les matériaux post-consommation, en raison de la multiplicité des compositions chimiques et du niveau élevé de salissures dans ces articles.

(d) Aujourd'hui, les matières plastiques représentent 12 % du poids d'une automobile [11] (causes principales : allègement et coût de la pièce finie). Remplacer l'acier d'une aile par du PUR RRIM allège de 5,6 kg, ce qui se traduit [12] pour une durée de vie du véhicule de 150 000 km par une économie de 50,4 L d'essence, soit 1 620 MJ d'économie d'énergie, pour une réduction de rejets atmosphériques de 118 kg de CO₂, 200 g de NO_x, 960 g de CO, 120 g d'hydrocarbures, 146 g de SO₂. Les PU (en moyenne 18 kg/véhicule) interviennent comme : polymères massifs renforcés (PUR RRIM) dans des éléments de carrosserie, mousses souples dans le rembourrage des sièges et pour l'amortissement des vibrations, mousses semi-rigides dans des pièces capitonnées (garnitures de pavillons, ailes, volant, accoudoirs, planches de bord, garniture interne de pare-chocs...).

(e) Un moulage exclusif par du CO₂ (encadré 1) est inadéquat pour les mousses d'isolation en raison de la post-diffusion rapide de ce gaz, entraînant une augmentation du coefficient de conductivité thermique, λ , et un risque de déformation du panneau [13].

(f) L'ignifugation des mousses PU utilise principalement des dérivés chlorophosphorés [13]. Ces dérivés, peu toxiques, sont susceptibles (hétéroatome : Cl) de délivrer des composés toxiques à haute température, tout comme d'ailleurs les PU eux-mêmes (hétéroatome : N) lors d'une combustion ou d'une incinération (valorisation énergétique des déchets) mal contrôlées. Noter que la sécurité vis-à-vis des risques de feu est un problème extrêmement complexe [14].

rares applications industrielles (pharmaceutiques principalement), à compter du 1^{er} janvier 1996 pour l'ensemble des pays développés, l'Union européenne ayant anticipé cette mesure dès le 1^{er} janvier 1995.

L'association du CFC-11 à la fabrication des mousses de polyuréthane, notamment les mousses rigides d'isolation, était telle que sa substitution a représenté un véritable défi pour cette industrie toute entière (producteurs d'agent d'expansion, mais aussi formulateurs et producteurs de mousse).

Impact de la substitution du CFC-11 sur les mousses rigides polyuréthane

Face au défi que représentait la substitution du CFC-11 dans les mousses

rigides de polyuréthane, l'industrie chimique a entrepris le développement d'une nouvelle molécule, le HCFC-141b (CFC₁₂CH₃), permettant une meilleure protection de la couche d'ozone (HCFC : hydrochlorofluorocarbure). Ce dernier point résulte de l'introduction d'atomes d'hydrogène dans la molécule. En effet, une liaison carbone-hydrogène étant beaucoup plus facile à rompre qu'une liaison carbone-halogène, une molécule de HCFC-141b aura une probabilité significativement plus importante d'être détruite avant d'atteindre la couche d'ozone stratosphérique qu'une molécule de CFC-11. Par conséquent, le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone du HCFC-141b est dix fois moindre que celui du CFC-11.

Parallèlement à l'utilisation de molécules halogénées, l'emploi d'hydrocarbures, tels que le *n*-pentane, pour l'expansion de mousses rigides de poly-

uréthane est connu depuis fort longtemps [1]. Possédant peu d'avantages par rapport au CFC-11, la substitution imposée de ce dernier a remis à l'ordre du jour l'étude des hydrocarbures qui ont, eux, un potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone nul. Parmi ceux-ci, trois isomères du pentane (*i*-pentane, *n*-pentane, *c*-pentane) sont rapidement apparus comme les plus intéressants.

Le tableau 1 reprend ainsi les caractéristiques des principaux substituts au CFC-11 dans les mousses rigides de polyuréthane : HCFC-141b ou hydrocarbures.

Le choix d'un substitut aura bien entendu des conséquences importantes sur l'établissement d'une formulation pour mousses rigides de polyuréthane ainsi que sur les précautions à prendre pour la mettre en œuvre si des hydrocarbures sont employés. Nous pourrions ici noter, en particulier, la nécessité

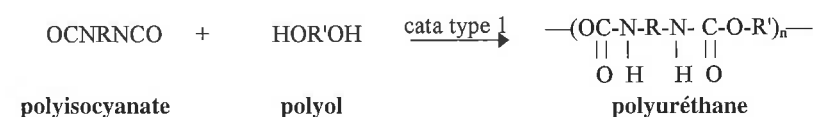
Tableau I - Propriétés de porogènes pour mousses rigides de polyuréthane.

	CFC-11	HCFC-141b	c-pentane	n-pentane
Formule	CFC ₃	CH ₃ CFCl ₂	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
Masse molaire (g/mol)	137	117	70	72
Pt Ebullition (° C)	23,8	32,1	49,0	36,0
λ_{gaz} (mW/m.K à 25 °C)	8,7	9,7	12,0	15,0
Inflammabilité	Non	Non	Oui	Oui
Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone	1	0,11	0	0

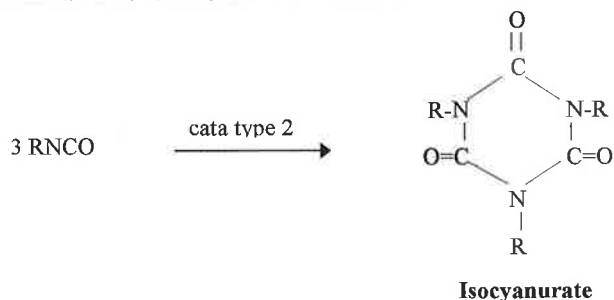
Tableau II - Comparaison formules PUR/PIR.

	Mousses PUR		Mousses PIR	
	HCFC-141b	n-pentane	HCFC-141b	n-pentane
Polyétherols	100	100	-	-
Polyesterols	-	-	100	100
Tensioactif	1,2	1,2	2,0	2,0
Catalyse	2,3	2,3	2,2	2,2
Ignifugeant	5	10	-	5
Eau	1,5	1,5	0,5	0,6
HCFC-141b	17	-	26	-
n-pentane	-	8	-	15
Isocyanate	182	182	165	169
Index NCO	1,1	1,1	2,5	2,5

RÉACTION ISOCYANATE / ALCOOL

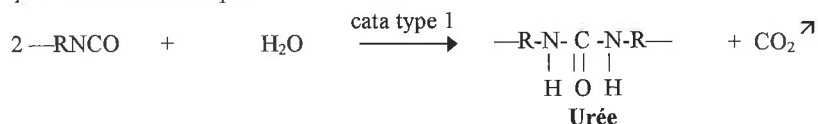


TRIMÉRISATION DES ISOCYANATES



MOUSSAGE IN SITU

• *par réaction chimique*



• *physique : porogène*

molécule chimiquement inerte, vaporisée par l'élévation de température du mélange réactionnel

Encadré 1 - Chimie des mousses polyuréthanes : réactions principales.

« Catalyseurs » type 1 : amines tertiaires ; dérivés organométalliques de l'étain.

« Catalyseurs » type 2 : sels de potassium.

Notes : les réactions sont toutes exothermiques et se passent en même temps. Il existe d'autres réactions, non mentionnées ici : formation d'allophanates, biurets, uréthidones... [10].

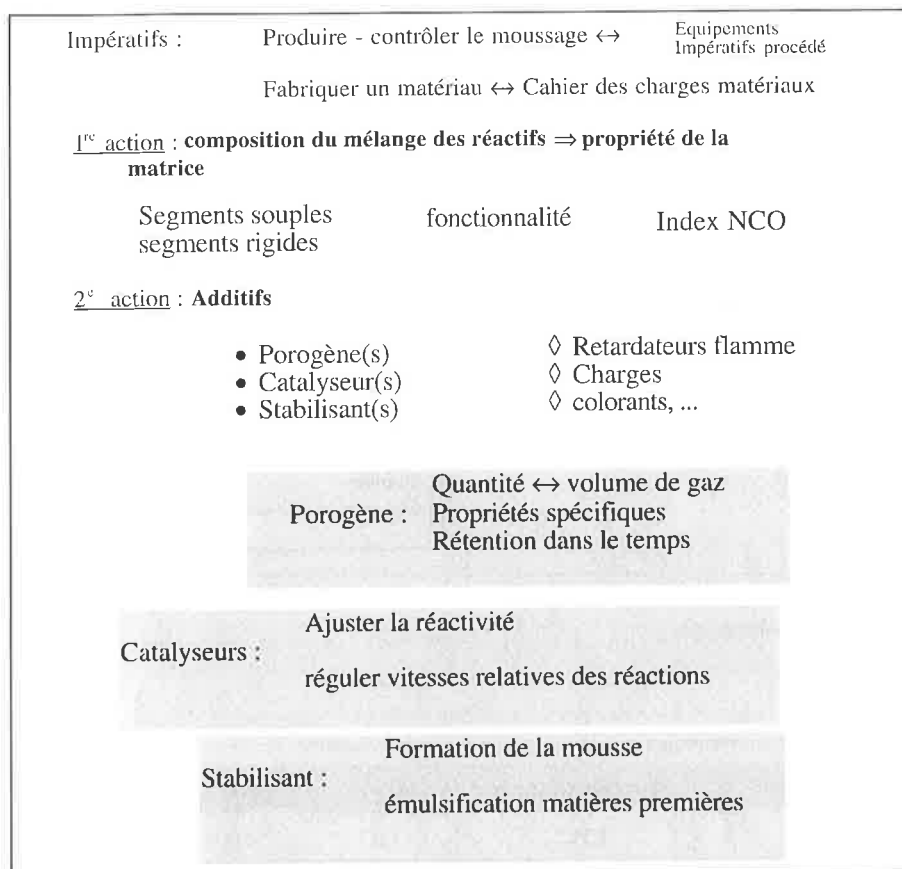
d'adapter le choix du tensioactif au porogène. Si une large gamme de tensioactifs siliconés est utilisable avec le HCFC-141b, très soluble dans les polyols, les pentanes, très peu solubles, requièrent eux la sélection de nouveaux tensioactifs [2]. Ceux-ci, outre la stabilisation de la croissance cellulaire, devront, en effet, assurer l'émulsification de l'hydrocarbure dans le polyol afin d'obtenir une expansion homogène.

De plus, l'utilisation d'hydrocarbures comme agents d'expansion ayant un effet très négatif sur le comportement au feu des mousses rigides de polyuréthane, des modifications importantes de la formulation seront nécessaires :

- Augmentation du taux d'ignifugeants dans la formule : ces molécules, très souvent halogénées, permettent en effet de masquer le caractère inflammable des hydrocarbures. Elles demeurent cependant cher à l'utilisation et peuvent diminuer les propriétés mécaniques de la mousse (plastification de la matrice polyuréthane).

- Évolutions vers des mousses polyuréthane modifiées isocyanurate : une formulation pour mousse polyuréthane correspond normalement à un ratio stœchiométrique entre les fonctions hydroxyles et les fonctions isocyanates (index NCO ~ 1,1). Si l'on met un excès d'isocyanates dans la formulation, ceux-ci (en présence de catalyseurs adaptés) formeront des trimères isocyanurates de meilleure stabilité thermique que les uréthanes. Une mousse polyuréthane modifiée isocyanurate aura donc une meilleure tenue au feu. Ces mousses sont souvent obtenues à partir de polyol polyester en lieu et place des polyols polyéthers. Leur inconvénient principal réside dans une mise en œuvre industrielle plus complexe que pour les mousses polyuréthane et pas toujours compatible avec les installations industrielles existantes en Europe.

Le tableau II présente quelques formules type pour des mousses polyuréthanes employées dans le bâtiment [3]. On remarquera que la formule polyuréthane modifiée isocyanurate, préparée à index NCO ~ 2,5, permet une économie substantielle sur les ignifugeants, sans augmentation de la proportion pondérale de l'isocyanate, en raison de l'indice d'hydroxyle plus faible du polyester polyol.



Encadré 2 - Formulation des polyols.

Mais l'introduction d'un nouveau porogène (qui, rappelons le, restera prisonnier dans la phase gazeuse du matériau cellulaire) aura encore plus d'influence sur les propriétés du produit fini, c'est-à-dire, de la mousse rigide de polyuréthane. Voyons cela plus en détail pour des propriétés caractéristiques :

- Propriétés thermiques : le HCFC-141b entraînera une faible dégradation de celles-ci (~ 5 %) car le HCFC-141b est intrinsèquement moins performant que le CFC-11 ; cette dégradation sera plus forte pour le cyclopentane (~ 15 %) et le *n*-pentane (~ 30 %).

- Propriétés mécaniques : globalement conservées dans le cas du *n*-pentane, elles seront légèrement diminuées par le HCFC-141b qui, trop bon solvant, plastifiera la matrice polyuréthane ; elles seront encore plus affaiblies par le cyclopentane qui, par son point d'ébullition élevé, nécessitera une augmentation des masses volumiques pour lutter contre les phénomènes de condensation (s'il y a condensation du cyclopentane dans les cellules, la pression dans celles-ci diminuera, d'où une plus faible résistance mécanique).

- Propriétés au feu : celles-ci seront maintenues avec le HCFC-141b mais fortement dégradées par l'utilisation des pentanes. Le choix de ceux-ci nécessitera donc souvent la modification de la formulation originale avec, comme nous venons de le voir, soit l'ajout d'ignifugeants, soit le remplacement de polyétherols par des polyestérols aromatiques qui ont une meilleure tenue au feu et, éventuellement, l'évolution vers des mousses polyuréthane modifiées isocyanurate.

Le remplacement d'un élément clé d'une formulation représente donc un réel défi qui demande un important travail d'optimisation pour conserver les propriétés du matériau final. Il est éga-

lement intéressant de noter ici que, s'il existe des substituts très performants comme le HCFC-141b, le niveau atteint par le CFC-11 demeure inaccessible.

Perspectives : nouveaux enjeux environnementaux [4]

Les deux familles de porogènes utilisés aujourd'hui sont soit des hydrocarbures, soit du HCFC-141b lorsque les propriétés au feu et thermiques de la mousse sont importantes. Ce dernier ayant toujours un faible effet résiduel sur la couche d'ozone devra à son tour être éliminé dans quelques années. La question de substituts performants, sans action sur la couche d'ozone, se pose donc. Les hydrocarbures ne donnant pas entièrement satisfaction, de nouvelles solutions sont actuellement étudiées. Les HFC (hydrofluorocarbures), composés sans effet sur la couche d'ozone (absence d'atome de chlore dans la molécule), sont des molécules particulièrement intéressantes pour cette application. Parmi les HFC candidats à la substitution du HCFC-141b, les HFC-245fa, HFC-365mfc et HFC-134a, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le *tableau III*, apparaissent comme les plus prometteurs [5]. L'adoption de l'un de ces substituts impliquera cependant à nouveau des modifications importantes au niveau de la formulation ou de la mise en œuvre, tout particulièrement dans le cas d'un porogène gazeux comme le HFC-134a.

Pour définir ces nouvelles formulations pour mousses rigides de polyuréthane, la question de l'appauvrissement de la couche d'ozone n'est plus la seule caractéristique environnementale à devoir être prise en compte ; déjà de

Tableau III - Propriétés des hydrofluorocarbures.

	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc
Formule	CF ₃ CFH ₂	CF ₃ CH ₂ CF ₂ H	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃
Masse molaire (g/mol)	102	134	148
Pt Ebullition (° C)	- 26,4	15,3	40
λ_{gaz} (mW/m.K à 25 °C)	13,5	12,2	10,6
Inflammabilité	non	non	oui

nouvelles problématiques apparaissent. La première concerne la contribution à l'effet de serre des porogènes.

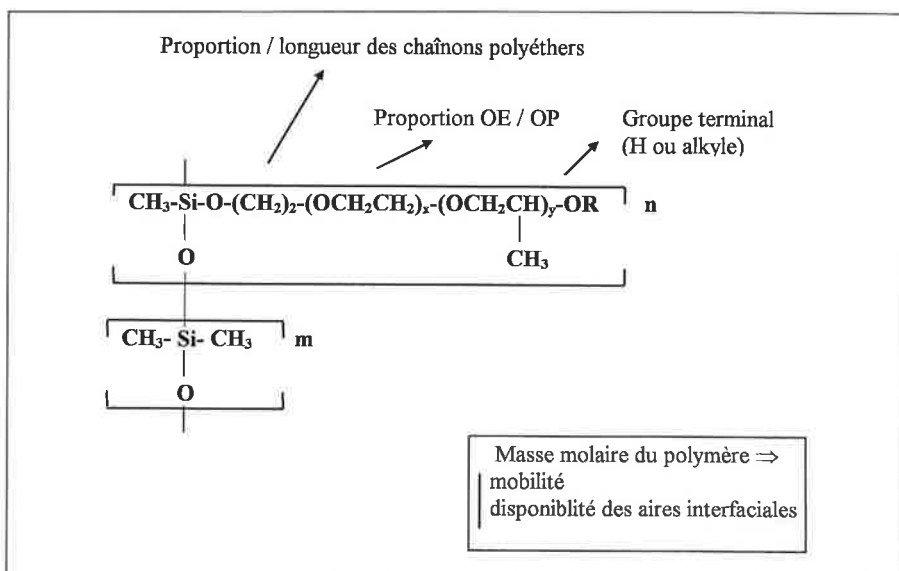
Contribution au réchauffement de la planète

Le réchauffement de la planète, sa réalité, son amplitude seront, à n'en pas douter, l'objet de nombreux débats dans les années à venir. Dans le cas d'un agent d'expansion (le raisonnement serait identique pour un gaz frigorigène), il est important de bien différencier les contributions directes et indirectes à ce phénomène.

Si un agent d'expansion est libéré dans l'atmosphère, il aura une contribution directe à l'effet de serre. Cette contribution directe s'exprime par le GWP (global warming potential) de la molécule (tableau IV pour certaines valeurs). Un GWP_{100} de 1 000 signifie par exemple que, sur un intervalle de 100 ans, le rejet de 1 kg du produit concerné dans l'atmosphère aurait le même effet que celui de 1 000 kg de CO_2 . Il est ensuite, bien entendu, nécessaire de pondérer cette valeur par les quantités réellement émises à l'atmosphère. La figure 1 propose ainsi une estimation de la contribution directe à l'effet de serre pour le dioxyde de carbone, l'oxyde d'azote, le méthane, les CFC et les HFC. Plusieurs remarques s'imposent :

Les CFC tout d'abord avaient et ont, pour ceux encore présents dans l'atmosphère, une contribution directe significative à l'augmentation du forçage radiatif (énergie renvoyée vers la surface terrestre). Leur remplacement par des HCFC ou HFC possédant des GWP plus faibles et utilisés avec un meilleur contrôle constitue donc une avancée très positive. Ensuite, la contribution directe des HFC, pressentis pour substituer les HCFC, demeure, même à l'horizon 2050, excessivement faible (probablement de l'ordre de 1 % du total des impacts de tous les gaz d'origine anthropogénique).

Il est donc tout à fait légitime de considérer l'impact direct des HFC sur l'effet de serre comme de deuxième ordre (le problème ne se pose plus vraiment pour les HCFC puisque ceux-ci seront interdits à terme à cause de leur



Encadré 3 - Copolymères polysiloxane/polyéther.
Principaux paramètres clés.

Tableau IV - Caractéristiques environnementales de certains fluides.

	Formule chimique	ODP	GWP_{100}	POCP
CFC-11	CFCl_3	1,0	4 000	< 0,1
HCFC-141b	CFCl_2CH_3	0,11	630	0,1
HFC-134a	CF_3CFH_2	0	1 300	b
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$	0	820	b
HFC-365mfc	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	0	790	b
n-pentane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0	a	62,4
c-pentane	$(\text{CH}_2)_5$	0	11	c

ODP : Ozone Depletion Potential

GWP_{100} : Global Warming Potential, calculé sur un intervalle de 100 ans [8]

POCP : Photochemical Ozone Creation Potential [9]

a : valeurs non disponibles, probablement similaires à celles des autres hydrocarbures

b : valeurs non disponibles, probablement similaires à celles des HCFC

c : valeur non disponible, probablement similaire à celle des autres hydrocarbures

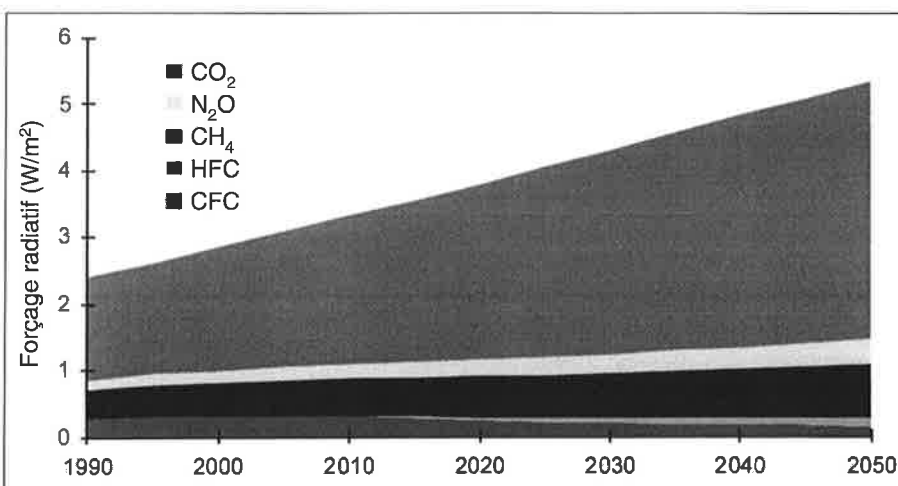
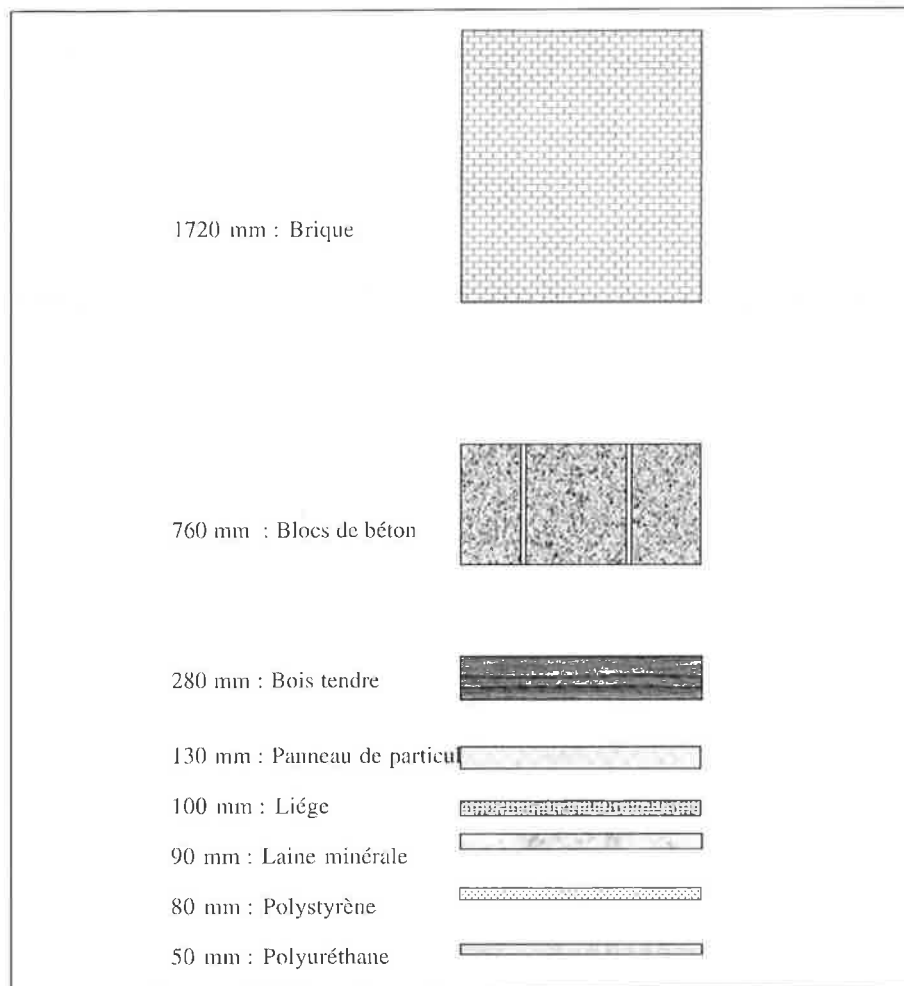


Figure 1 - Forçage radiatif des gaz à effet de serre [6].



Encadré 4 - Comparaison des épaisseurs de matériaux nécessaires pour l'obtention d'une isolation thermique donnée. Reproduit de la référence [13], p. 127.

Note : le choix d'un matériau pour l'isolation d'un habitacle (bâtiment, pièce, machine frigorifique...) est fonction : du rapport performance/coûts de fabrication + pose du panneau fini ; du cahier des charges complet ; du volume restant libre ; des contraintes réglementaires.

action sur la couche d'ozone). Si cependant certains jugent qu'il y a lieu d'agir, il est alors nécessaire de prendre en considération non seulement cette contribution directe, mais aussi la contribution indirecte qu'aura l'appareil utilisant l'agent d'expansion pour son isolation sur le réchauffement de la planète. En effet, le réfrigérateur, le bâtiment, la chambre froide ou le camion frigorifique isolés par de la mousse rigide de polyuréthane, auront besoin d'énergie pour maintenir la température souhaitée. Cette consommation énergétique est une contribution indirecte à l'effet de serre puisqu'elle nécessitera bien souvent l'utilisation de combustibles fossiles. Ceux-ci, une fois brûlés, libèrent d'importantes quantités de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Plus l'isolation sera efficace, plus faible sera la consommation énergétique et donc plus réduite sera cette composante

indirecte de contribution à l'effet de serre.

Une approche globale et correcte de ce phénomène nécessite donc d'ajouter les contributions directes et indirectes

pour chaque agent d'expansion étudié. La notion de TEWI (total equivalent warming impact) reprend ce principe. Il est par exemple facile de calculer le TEWI d'un réfrigérateur domestique. Celui-ci sera la somme d'une contribution directe calculée à partir des quantités d'agents d'expansion et de fluide frigorigène présents dans l'unité (l'hypothèse - **défavorable** - d'une non-récupération de ces fluides est généralement retenue) et d'une contribution indirecte liée à la consommation électrique et à la durée de vie estimée de ce réfrigérateur. De tels calculs sont déjà disponibles dans le cas de réfrigérateurs domestiques isolés à partir de mousse polyuréthane expansée par différents agents d'expansion. La *figure 2* démontre ainsi que la contribution directe du HCFC-141b, choisi comme agent d'expansion pour un réfrigérateur nord-américain, est compensée par sa meilleure efficacité énergétique (meilleur pouvoir isolant) par rapport au cyclopentane. Par conséquent, le TEWI d'un réfrigérateur isolé avec une mousse contenant du HCFC-141b est similaire à celui d'un réfrigérateur pour lequel le cyclopentane a été retenu. Il est par ailleurs très intéressant de remarquer sur la figure précédente que la contribution indirecte à l'effet de serre est de très loin supérieure à la contribution directe (la contribution indirecte équivaut à la libération de 6 000 à 7 000 kg de CO₂ dans l'atmosphère sur une durée d'utilisation de 15 ans soit 90 à 98 % de la contribution globale à l'effet de serre). Ceci confirme la nécessité de choisir des agents d'expansion permettant une isolation performante.

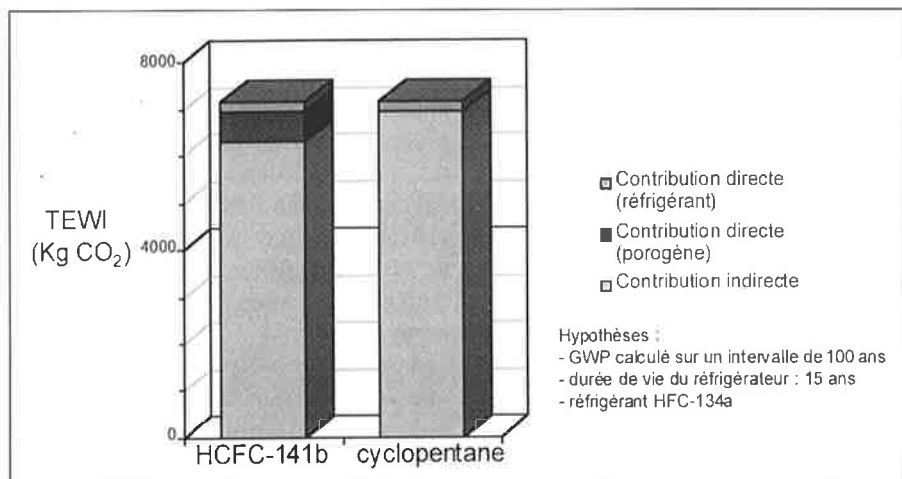
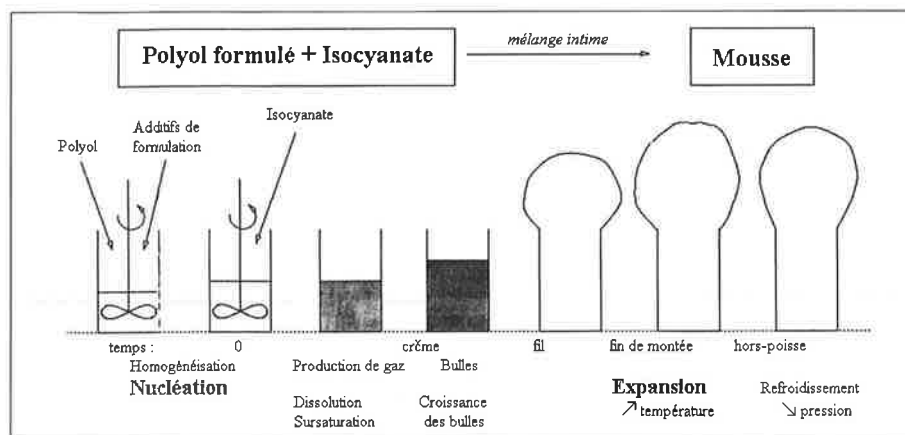


Figure 2 - Calcul de TEWI pour un réfrigérateur/congélateur nord-américain [7].



Encadré 5 - Formation de la mousse.

Le moussage provient de la libération d'une phase gazeuse dans une phase liquide. Les mécanismes de formation et de destruction de la mousse sont classiques (cf. [16]), mais avec des particularités : le liquide, initialement visqueux et hétérogène, voit ses propriétés rhéologiques évoluer vers une forte augmentation de viscosité, puis vers un solide et est le siège de phénomènes fortement exothermiques dans un milieu isolant thermique. Les bulles s'allongent dans le sens de la montée. Le stabilisant (tensioactifs, copolymères siloxanes/polyéthers) joue un rôle essentiel au niveau de la nucléation (incidence directe sur la finesse de la cellularité), de la dispersion du mélange polyol/isocyanate, de la stabilisation de la mousse en cours d'expansion. Pour une bonne isolation thermique, une structure cellules fermées est indispensable. La stabilisation de la mousse, dite chimique, provenant de l'acquisition par les membranes de propriétés d'un polymère réticulé, doit intervenir avant l'action des mécanismes physico-chimiques de déformation des mousses.

Participation à la création d'ozone troposphérique

Toute molécule libérée dans l'atmosphère se dégrade au bout d'un certain temps. Les hydrocarbures, à cause de leurs très brèves durées de vie atmosphériques (de quelques heures à quelques jours) sont dégradés dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère). Au cours de leur cycle de décomposition, de l'ozone troposphérique se forme. Ces molécules d'ozone sont des irritants pulmonaires à l'origine des alertes à la pollution dans les zones très industrialisées ou à populations denses. Pour éviter toute confusion, il faut bien souligner qu'il est ici question de molécules d'ozone troposphérique (0 à 10 km) et non stratosphérique, et que ce phénomène est donc totalement disjoint de la problématique liée à la couche d'ozone, localisée à des altitudes beaucoup plus élevées (12 à 25 km) (précisons aussi que la faible durée de vie des molécules d'ozone troposphérique empêche leur éventuelle migration jusqu'à la couche d'ozone...).

Ces molécules qui peuvent conduire à la formation d'ozone troposphérique sont souvent qualifiées de COV (composé organique volatile). Les émissions de COV à l'atmosphère sont déjà réglementées et limitées dans

certaines États américains (New Jersey, Californie).

L'aptitude d'une molécule à générer de l'ozone troposphérique est quantifiée aux États-Unis par son POCP (photochemical ozone creation potential). Plus le POCP est élevé, plus le composé aura tendance à générer de l'ozone troposphérique. Le tableau IV montre qu'il existe des différences très marquées entre types de molécules, et que les HCFC et HFC ne participent pas à la formation de ce polluant atmosphérique.

Conclusion

L'impact sur l'environnement d'un agent d'expansion est un sujet complexe qui nécessite une analyse précise et détaillée. Outre l'aspect performance et sécurité d'emploi, le HCFC-141b représente une réponse parfaitement appropriée à la substitution du CFC-11, y compris sur un plan environnemental : potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone très réduit, excellente efficacité énergétique et donc valeurs de TEWI favorables, absence de contribution à la création d'ozone troposphérique.

Les HFC représentent, quant à eux, une solution tout à fait prometteuse pour la substitution du HCFC-141b. Outre de très bonnes performances,

leurs propriétés environnementales répondent positivement aux critères présentés ici : ODP nul, faible GWP/bon TEWI et POCP nul.

Parmi ceux-ci, si le HFC-134a est une solution à ODP nul d'ores et déjà disponible, les substituts « liquides » (HFC-245fa et HFC-365mfc) sont encore au stade du développement laboratoire. La commercialisation d'une telle molécule, si elle est validée par les transformateurs de mousse (paramètre coût/propriétés), ne pourra pas avoir lieu avant les années 2002-2003, les prochaines années devant être consacrées à la fin des études toxicologiques et à la reformulation des mousses polyuréthanes pour prendre en compte les caractéristiques de ces nouveaux porogènes.

Références

- [1] Frost C.B., US Patent 3,072, 582, 1959.
- [2] Grimmering J., Muka K., Polyurethane World Congress, 1993.
- [3] *Urethanes Technology*, February/March, 1999, p. 38.
- [4] Albouy A., *Rev. Gen. Froid*, avril 1999, p. 37.
- [5] Wu J., Albouy A., Mouton D., *J. of Cell Plast*, 1999, 35, p. 421.
- [6] Libre J.M., The International Climate Change Conference & Technologies Exhibition, Baltimore, États-Unis, 1997.
- [7] Sand J., Fischer S.K., Baxter V.D., Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, États-Unis, 1997.
- [8] IPCC 1995, Climate Change 1995 : the Science of Climate Change, Working Group I, Cambridge University Press.
- [9] Hayman G.D., Derwent R.G., *Environ. Sci. Tech.*, 1997, 31, p. 327 ; Derwent R.G., Jenkin M.E., Saunders S.M., *Atmos. Environ.*, 1996, 30, p. 181.
- [10] Scheirs J., Recycling of Polyurethanes, *Polymer Recycling*, Chapitre 10, pages 339-377, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, 1998.
- [11] Source : Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques.
- [12] Fussler C.F., *Plastic, Rubber and Composites Processing & Applications*, 1991, 16, p. 179-182.
- [13] Woods G., *ICI Book of Polyurethanes*, Wiley J. & Sons, 1987.
- [14] Brooks R., *Flammability and fire testing is complicated Urethanes Technology*, 1999, 16, n°1.
- [15] Tout ouvrage encyclopédique sur les PU. Par exemple, J.P. Pascault, Chimie des mélanges réactifs dans *Initiation à la chimie et la physicochimie macromoléculaire*, volume 7, p. 68-88, GFP.
- [16] Salager J.L., Anderez J.M., Forgiarini A., Influence de la formulation sur les mousses, *L'Actualité Chimique*, 1999, 4, p. 10.

Chimie douce et science des matériaux

Abel Rousset* professeur, directeur du CIRIMAT/LCMIE

Summary : « *Chimie douce* » and material science

Though its origin is very old, material science is a recent discipline, in which chemistry, and particularly the synthesis aspect of it, plays an important role.

In this field, since several decades, low temperature elaboration methods, i.e. « chimie douce », have strongly contribute towards better understanding of solid reactivity, have evidenced new metastable phases and nanometric solids of controlled morphology.

These peculiarities, related to synthesis, generate original and interesting properties, as much for fundamental research as for applications. Examples will be given to illustrate rapidly the role played by « chimie douce » in magnetic, magneto-optical, electrical, catalytic and mechanical properties of oxide materials.

Mots clés : Synthèse, ferrites, oxydes mixtes, précurseurs, réactivité chimique.

Key-words : Synthesis, ferrites, oxide materials, precursors, chemical reactivity.

Identifiée seulement depuis quelques décennies comme une discipline à part entière, la « science des matériaux » a pourtant des origines fort anciennes. En effet, les matériaux considérés comme des « objets solides remplissant une fonction » ont toujours joué un rôle essentiel dans l'histoire de l'humanité, en particulier dans les domaines des ressources alimentaires, de la défense, de l'habitation, de l'habillement, des transports, des communications, des loisirs, de la santé... D'ailleurs, n'est-il pas significatif de marquer l'évolution des civilisations en se référant à des matériaux et en parlant de l'âge de la pierre, de l'âge du bronze, de l'âge du fer...

Pendant des millénaires, l'homme n'a eu à sa disposition qu'un nombre restreint de matériaux rudimentaires comme la pierre, le bois, les peaux d'animaux... mais lorsqu'il a su en particulier maîtriser le feu, il a pu les faire évoluer pour aboutir aux poteries (ancêtres de nos céramiques modernes), aux métaux et aux alliages. Toutefois, il a fallu attendre le XX^e siècle pour comprendre l'organisation interne (la structure) des matériaux, même de ceux utilisés pourtant depuis des milliers d'années. C'est le cas par exemple de la magnétite, Fe₃O₄, minéral naturel connu depuis l'Antiquité et utilisé par les Chinois, puis plus tard par les Européens, pour confectionner des boussoles et qui n'a livré les secrets de sa structure magnétique qu'en 1947, grâce aux travaux du professeur L. Néel. A partir de cet instant, où prit naissance la théorie du ferrimagnétisme [1], permettant de comprendre les relations entre l'arrangement des atomes de fer et d'oxygène et les propriétés magnétiques, il devenait possible de concevoir de nouveaux matériaux plus performants que Fe₃O₄, n'existant pas pour la plupart dans la nature, appelés aujourd'hui des « ferrites ». Cette famille de composés, dont

on découvre aujourd'hui encore des représentants, joue un rôle important dans notre vie quotidienne, par exemple par le biais des antennes de nos postes de radio, des aimants permanents, des mémoires magnétiques (cassettes audio et vidéo, disquettes informatiques...).

Vers ce milieu du XX^e siècle, beaucoup d'autres exemples pourraient être trouvés (1947 : premier transistor) où une démarche analogue à la précédente a été à l'origine du développement de grandes familles de matériaux à la base de technologies contemporaines (alliages spéciaux, électrotechnique, électronique...).

Ainsi, depuis cette époque un corps de connaissances important s'est progressivement constitué à partir duquel il devient possible, de plus en plus, d'assembler les éléments du tableau périodique de telle façon qu'ils conduisent à des propriétés recherchées. Des avancées spectaculaires ont eu lieu ces dernières années dans le domaine des nouveaux matériaux. Elles ont contribué notamment à la conquête de l'espace, au stockage haute densité de l'information, au développement des télécommunications, à la miniaturisation des composants électroniques, au développement des biomatériaux...

La science des matériaux et ses retombées socio-économiques constituent aujourd'hui un secteur en forte croissance et reconnu comme stratégique dans tous les grands pays industrialisés qui leur consacrent d'importants efforts de recherche et de développement (BRITE EURAM en Europe ; DMR (NSF) aux États-Unis ; MITI au Japon).

Chimie et science des matériaux

Pluridisciplinaire par essence, la science des matériaux s'est construite essentiellement à partir de la chimie, de la cristallographie, de la physique et de la mécanique. Toutefois, elle doit beaucoup aux sciences chimiques.

* CIRIMAT/LCMIE, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et énergétiques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.61.55.62.80. Fax : 05.61.55.61.63. E-mail : rousset@iris.ups-tlse.fr

En premier lieu, par la mise au point de méthodes analytiques qui ont permis de connaître de manière de plus en plus précise la composition intime des solides. Pour reprendre l'exemple de la magnétite, Fe_3O_4 , l'analyse chimique indique que le fer se trouve sous deux degrés d'oxydation différents Fe^{2+} et Fe^{3+} et surtout qu'il y a deux fois plus de Fe^{3+} que de Fe^{2+} , ce qui permet de neutraliser électriquement les huit charges négatives des oxygènes : $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-}$.

En second lieu, par la mise en œuvre de méthodes de synthèse qui ont permis de reproduire les matériaux naturels, mais aussi et surtout de concevoir et d'élaborer de nouvelles phases, souvent plus complexes que celles trouvées dans la nature et renfermant une variété de plus en plus grande d'éléments chimiques [exemple des supraconducteurs de formule $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4n+2}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) avec des températures critiques d'environ 125 K].

Le chimiste, devant bien entendu contrôler la pureté des solides qu'il prépare, s'est trouvé de plus en plus impliqué dans ce qu'il est convenu d'appeler aujourd'hui la caractérisation des matériaux qui, après la conception et l'élaboration, apparaît comme la troisième étape de la démarche représentative de l'étude des nouveaux matériaux. Les étapes ultérieures relèvent de l'étude des propriétés physiques, chimiques, mécaniques... et de la recherche des meilleures performances pour les applications selon le schéma :

conception $\Rightarrow$ élaboration $\Rightarrow$ caractérisation $\Rightarrow$ étude des propriétés $\Rightarrow$ optimisation des performances d'application.

En fait, toutes ces étapes sont en interaction et la maîtrise de l'ensemble de la chaîne nécessite de la part des scientifiques impliqués une formation et des connaissances fortement pluridisciplinaires ainsi qu'un dialogue permanent entre les acteurs amont et aval.

C'est malgré tout dans le domaine de l'élaboration que la chimie joue un rôle prédominant en science des matériaux. De nombreux procédés de synthèse ont été développés, en particulier depuis les vingt dernières années. Ils ont contribué à améliorer la pureté, la formulation de matériaux déjà connus, mais ils ont permis de mettre en évidence de nouveaux composés et surtout de montrer que le procédé d'élaboration conditionne très souvent les propriétés physico-chimiques des matériaux. Cette idée relativement récente s'est développée grâce à la diversification des méthodes d'élaboration puisqu'il n'est pas rare aujourd'hui de pouvoir disposer de plusieurs procédés pour élaborer un matériau de formule générale donnée. Dans le cas de notre exemple de la magnétite, Fe_3O_4 , il existe de nombreuses méthodes pour l'obtenir allant de la synthèse à la température ambiante jusqu'à des températures de 1 400-1 500 °C. Les phases ainsi préparées, même si elles répondent à la formule générale Fe_3O_4 , auront des propriétés physiques et chimiques différentes, car la taille des grains formés, la nature des défauts et des impuretés sont spécifiques à chaque procédé. Par exemple, Fe_3O_4 préparé à haute température sera peu réactif vis-à-vis de l'oxygène et s'oxydera au-delà de 400 °C pour donner $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ne présentant pas d'intérêt pour les applications magnétiques.

Par contre, Fe_3O_4 obtenu à basse température s'oxydera au-dessous de 400 °C pour conduire à $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, oxyde ferri-

magnétique, qui sera utilisé dans les matériaux pour mémoires magnétiques.

Nous sommes donc en présence du schéma 1.

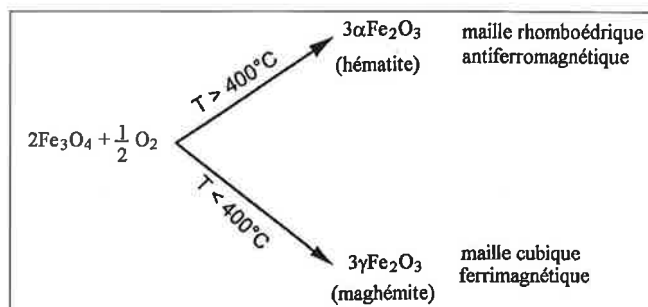


Schéma 1.

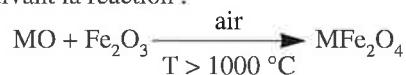
Notons que ces deux réactions ont été réalisées dans la nature puisqu'on trouve dans les roches, l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Toutefois, cette dernière n'a pas les propriétés requises pour être utilisée dans les mémoires magnétiques comme peut l'être $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ synthétique et comme nous le verrons ultérieurement.

Le concept de chimie douce

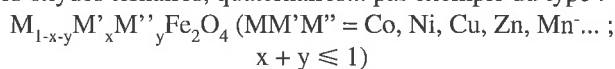
Né dans les années 1960-1970, essentiellement au sein de laboratoires français travaillant dans le domaine de la chimie minérale, le concept de « chimie douce » s'est véritablement affirmé dans les quinze dernières années, à tel point qu'il est passé aujourd'hui dans le langage anglo-saxon au détriment de « soft chemistry ».

Jusqu'alors, la synthèse de matériaux minéraux, tels les oxydes mixtes dont l'intérêt fondamental et appliqué apparaissait de plus en plus, nécessitait des réactions « brutales » entre mélanges d'oxydes simples. Il s'agissait de mélanger, broyer, chauffer généralement au-delà de 1 000 °C pendant des heures ou des dizaines d'heures des oxydes simples naturels ou synthétiques pour parvenir, par diffusion des réactifs, aux composés recherchés.

Ainsi, la synthèse des ferrites spinelles, matériaux importants pour l'électronique, la catalyse, les pigments magnétiques, peut se faire suivant ce principe à partir de deux poudres d'oxydes simples MO ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu} \dots$) et Fe_2O_3 suivant la réaction :



Les réactions étant rarement complètes en une seule étape, il est nécessaire d'effectuer généralement plusieurs broyages et plusieurs traitements thermiques, ce qui contribue à augmenter la présence d'impuretés dans le matériau élaboré par suite de la contamination dans les broyeurs et les réacteurs. En outre, l'homogénéité de répartition des éléments M et Fe n'est pas toujours assurée de même que le contrôle de la forme et de la taille des grains qui ont perdu leur réactivité chimique. Enfin, les difficultés de synthèse s'accroissent encore lorsqu'on passe des oxydes binaires à des oxydes ternaires, quaternaires... par exemple du type :



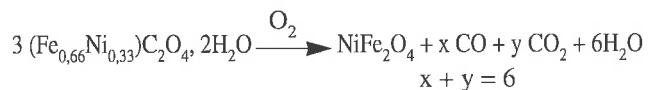
ou lorsque les réactifs sont des composés facilement volatils.

Ce procédé connu sous le nom de « méthode céramique » ou de réaction solide-solide est resté longtemps la seule voie d'accès aux oxydes mixtes. En raison de son coût relativement faible, il continue à être utilisé industriellement. Toutefois, dans le domaine des composants pour l'électronique, il a atteint ses limites en raison des exigences de pureté et d'homogénéité de composition liées notamment à leur miniaturisation, et il est de plus en plus remplacé par des procédés plus subtils et plus sophistiqués dont nous allons parler et qui constituent, comme nous le verrons, des procédés de chimie douce.

La mise en œuvre de températures élevées (1 000-1 500 °C), celle de broyages répétés peuvent être considérés comme des conditions « dures » d'élaboration. Était-il possible d'abaisser notablement ces températures, d'éviter les broyages, tout en améliorant la pureté et l'homogénéité des matériaux préparés ?

L'une des premières réponses à cette question apparut avec l'utilisation de sels ou de complexes polymétalliques stables à la température ambiante et qui, par la suite, prirent le nom de « précurseurs ». Ces composés issus, pour nombre d'entre eux, de la chimie de coordination, présentent dans leur structure plusieurs éléments métalliques différents, combinés à l'échelle atomique suivant des proportions variables. Par exemple, les oxalates de fer-nickel de formule générale $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ associent intimement le fer et le nickel à la température ambiante ; de même pour les oxalates complexes de métaux trivalents $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Al}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en ce qui concerne le fer, le chrome et l'aluminium.

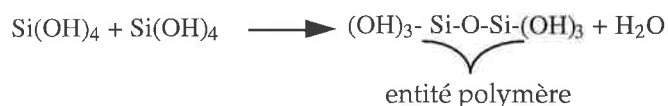
Ces précurseurs, eux-mêmes obtenus à la température ambiante ou au voisinage de celle-ci par coprécipitation, complexation... sont susceptibles de se décomposer à des températures relativement basses, inférieures généralement à 350-400 °C, pour conduire directement aux oxydes mixtes recherchés si certaines conditions strictes de pression d'oxygène, de cinétique et de température de décomposition sont respectées [2] [3]. Ainsi, le précurseur oxalique fer-nickel cité plus haut, décomposé en atmosphère oxydante, donnera l'oxyde mixte NiFe_2O_4 en dessous de 400 °C suivant la réaction :



Ce procédé moins « brutal » que le précédent, connu maintenant sous le nom de « méthode des précurseurs », permet de gagner plusieurs centaines de degrés sur les températures de préparation, d'éviter les broyages et les recuits répétitifs, de minimiser les pollutions par les réacteurs et les broyeurs, de pouvoir utiliser des réactifs volatils et d'abaisser considérablement les durées des traitements thermiques. Toujours très utilisé à l'heure actuelle, il a été étendu à la synthèse des chalcogénures, carbures, nitrures... et il est probablement le plus général des procédés de « chimie douce ».

Depuis une vingtaine d'années, de très nombreuses autres méthodes de synthèse à basse température se sont développées et la recherche de ce type de procédés reste aujourd'hui très active. Parmi les plus importants, il faut signaler le procédé sol-gel qui présente l'avantage de combiner synthèse et

mise en forme d'oxydes (couches minces, fibres...) très utilisée dans l'élaboration des silicates, des verres de silice et à la base de l'élaboration des fibres optiques [4]. L'idée de base est toujours de combiner intimement à l'échelle atomique, à la température ambiante, les éléments métalliques et (ou) le silicium dans une solution colloïdale alcoolique, le sol, qui par hydrolyse et polymérisation conduira au gel. Ce dernier sera ensuite traité pour l'élimination de l'eau et des produits organiques et chauffé si une cristallisation est souhaitée. Parmi les réactions les plus connues, celles de l'hydrolyse et de la polycondensation du tétraéthylorthosilicate s'écrivent :



L'intérêt d'élaborer des matériaux à la température ambiante ou à des températures modérées (~ 500 °C) a fourni une stimulation puissante à la recherche de nombreux autres procédés, tels l'intercalation/désintercalation [5], l'hydrolyse [6], la déshydratation [7], les méthodes électrochimiques [8], la synthèse hydrothermale [9], la méthode des sels fondus [10], l'échange d'ions [11]... Tous contribuent à faire progresser le concept fructueux de chimie douce.

Avantages des procédés de chimie douce

La réduction des températures et des durées d'élaboration, les gains de pureté et d'homogénéité ne sont pas les seuls avantages de la mise en œuvre des procédés de chimie douce.

En effet, lorsqu'un solide est obtenu à température modérée, il présente généralement une granulométrie beaucoup plus fine, et donc une surface spécifique beaucoup plus élevée que s'il est obtenu à haute température. Des surfaces spécifiques de quelques dizaines, voire centaines de m^2/g peuvent être obtenues par des procédés de chimie douce, alors que les mêmes matériaux préparés par la méthode céramique ont des surfaces spécifiques de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le premier cas, les particules élémentaires ont des tailles moyennes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres alors que, dans le second, elles sont proches ou supérieures au micron. Or, les particules de tailles nanométriques présentent une proportion importante d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, ce qui contribue à modifier considérablement leurs propriétés physiques et chimiques. Depuis quelques années, l'étude des « nanomatériaux » ne cesse de s'intensifier, et la chimie douce contribue largement à ces travaux en mettant en évidence des solides impossibles à obtenir par la voie céramique [12, 13].

En outre, en appliquant à ces solides nanométriques des traitements thermiques bien adaptés (température, atmosphère, cycle thermique), il est possible de régler, pratiquement à la demande, la granulométrie et la surface spécifique et donc la réactivité chimique. Par exemple, dans le cas du frittage de ces poudres en vue d'élaborer des céramiques, des études récentes [14] ont montré l'intérêt d'utiliser des

poudres de 20 m²/g plutôt que de 1 m²/g, car elles permettent, toutes choses égales par ailleurs, d'abaisser de 150 °C environ la température de frittage. Dans le domaine des réactions gaz-solides, nous avons vu préalablement l'influence de la taille des particules et de la surface spécifique sur la réactivité de Fe₃O₄ vis-à-vis de l'oxygène. Son oxydation en γ-Fe₂O₃ ne peut avoir lieu qu'avec des particules de tailles suffisamment faibles (quelques dizaines de nanomètres) qui permettent l'oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺ à basse température (200-300 °C). Dans le cas contraire, pour des particules nettement plus grosses et donc moins réactives de l'ordre du micron (1 000 nm), l'oxydation des ions Fe²⁺ ne pourra se faire qu'à des températures supérieures à 400 °C, c'est-à-dire au-delà de la limite d'existence de la structure cubique de type spinelle qui se transforme alors irréversiblement en phase rhomboédrique au voisinage de cette température :



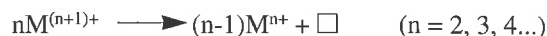
Venons-en maintenant à l'intérêt primordial des procédés de chimie douce qui consiste en la mise en évidence de matériaux nouveaux, et en particulier de phases métastables inédites [12].

Comme nous venons de le voir à propos de γ-Fe₂O₃, certains composés ne peuvent exister qu'au-dessous d'une certaine température, température au-delà de laquelle ils se transforment irréversiblement en une autre forme cristalline qui, elle, peut exister à toute température (cas de α-Fe₂O₃). Ces composés tels γ-Fe₂O₃, sont qualifiés de thermodynamiquement « métastables » mais, en général, leur stabilité à la température ambiante est, pour certains d'entre eux, suffisamment élevée pour qu'ils soient intéressants pour les applications (mémoires magnétiques, pour γ-Fe₂O₃ par exemple).

En fait, les méthodes de chimie douce permettent d'explorer tout un domaine de températures allant de l'ambiante à environ 1 000 °C et qui ne pouvait l'être avec la méthode céramique car, au-dessous de cette température, les réactions entre mélanges de solides broyés sont très limitées. Dans cette plage très vaste de températures, de nombreuses phases métastables ont été découvertes au cours des dernières années et beaucoup le seront à l'avenir, compte tenu de la diversité des combinaisons chimiques qui peuvent être réalisées à partir des éléments du tableau périodique.

Pour illustrer ces propos, et pour rester dans le domaine des ferrites à structure spinelle dont l'intérêt a déjà été souligné, une famille nouvelle a été récemment mise en évidence et appelée « ferrites lacunaires à valence mixte », intéressante comme nous le verrons plus loin pour ses propriétés magnétiques, magnéto-optiques, et catalytiques... Elle résulte de la réactivité exceptionnelle de ferrites stœchiométriques (non lacunaires) nanométriques (cristallites de 40-50 nm) obtenus par chimie douce (méthodes des précurseurs) [15-20] permettant l'oxydation contrôlée à basse température (T < 500 °C) d'ions Fe²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Cu⁺, Co²⁺, Mo³⁺, Mo⁴⁺... suivant la réaction :

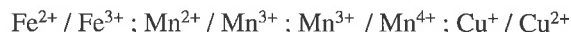
faisant apparaître des lacunes de cations (□) dans le réseau



spinelle.

Il s'agit en fait de phases non stœchiométriques dont la structure présente sur le même type de sites cristallographiques des couples oxydo-réducteurs

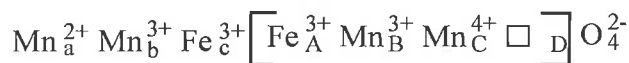
donnant lieu à des sauts d'électrons (« hopping ») et à des



propriétés de semi-conducteur.

Dans le cas des ferrites de Mn et de Mo, les formules générales de ces phases métastables s'écriront :

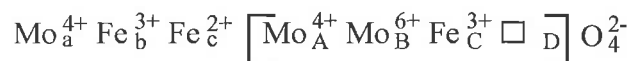
Des formules de même type sont envisageables dans le



$$a + b + c = 1$$

$$A + B + C + D = 2$$

$$\Sigma \text{ Charges positives} = 8$$



cas des manganites, des cobaltites...

L'étude de ces composés a, par ailleurs, contribué à mieux comprendre les mécanismes des réactions dans l'état solide, montrant en particulier que l'oxydation et la réduction des cations métalliques dans le réseau spinelle étaient étroitement liées à leur charge et à leur coordinence [21]. Par exemple, les ions Fe²⁺ s'oxydent à température nettement plus basse en site octaédrique (200 °C) qu'en site tétraédrique (400 °C) mettant en évidence le caractère plus fortement covalent de la liaison dans ce dernier cas. Aujourd'hui, nous disposons d'une échelle des réactivités pour de nombreux éléments [13] qui permet de prévoir le comportement des oxydes mixtes spinelles vis-à-vis de l'oxydo-réduction. Seuls des solides préparés par chimie douce pouvaient fournir de tels résultats.

Il n'est évidemment pas possible de donner une liste exhaustive de ces nouvelles phases métastables résultant de la mise en œuvre des techniques de chimie douce. Signalons, par exemple, une variété originale de WO₃ hexagonale [22] obtenue par déshydratation vers 200 °C d'un nouvel hydrate, WO₃ · 1/3 H₂O, lui-même obtenu par synthèse hydrothermale à 120 °C. Cet oxyde résultant d'une réaction « topotactique » où des relations d'orientations cristallographiques existent entre la phase « mère » (WO₃ · 1/3 H₂O) et la phase « fille » (WO₃ hexagonal) est intéressant par sa structure en tunnels qui permet l'intercalation chimique ou électrochimique à la température ambiante d'éléments monovalents M (H, Li, Na, K...) et l'obtention de composés du type M_xWO₃. Citons également les réactions d'intercalation et de désintercalation pouvant se produire dans les matériaux en couches comme le graphite [23], avec la mise en évidence des composés KC₈, KC₂₄, KC₃₆... ou comme les disulfures de métaux de transition. Ainsi TaS₂ permet d'intercaler des alcalins, mais aussi des espèces très complexes comme de longues chaînes organiques du type C_nH_{2n+1}NH₂ jusqu'à n = 18. Enfin, l'importance des zéolithes naturelles ou synthétiques dans les réactions d'échan-

ge (adoucissement de l'eau...), d'absorption (séchage et purification des gaz, des solvants...), de catalyse (sélectivité dans l'isomérisation de diméthylbenzènes...) mérite d'être évoquée en ce qui concerne les réactions relevant de la chimie douce [24].

Le dernier avantage que nous voudrions souligner, caractéristique lui aussi des méthodes de chimie douce concerne la possibilité de réaliser des réactions pseudomorphes, c'est-à-dire des réactions conservant, grâce aux températures modérées mises en œuvre, la forme, la morphologie des solides traités [12, 25].

Dans des applications de plus en plus nombreuses, il est déterminant de maîtriser non seulement la taille des particules mais également leur forme (électronique, frittage des céramiques, métallurgie des poudres...). Par exemple, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ dont nous avons déjà parlé, utilisé pour l'enregistrement magnétique, doit impérativement se présenter sous forme de particules aciculaires (aiguilles) d'environ 0,2 μm de longueur pour des diamètres 5 à 10 fois plus faibles, afin de présenter les propriétés magnétiques requises notamment un champ coercitif de l'ordre de 400 Oe. De même, des particules isotropes (sphériques, cubiques, octaédriques...) favoriseront la densification à basse température des céramiques.

La méthode des précurseurs que nous avons développée à propos de la préparation des ferrites est particulièrement attractive dans ce domaine. En effet, il est possible à l'heure actuelle d'élaborer des sels ou des complexes métalliques présentant une morphologie bien contrôlée. Ces particules résultent en général de cristallisations en milieux hydro-alcooliques [26-27]. Le contrôle du pH, de la constante diélectrique du milieu, de la vitesse d'addition des réactifs, de la température, de l'agitation des solutions, permet d'obtenir des particules de précurseurs de la forme et de la taille recherchée.

La décomposition lente, en atmosphère contrôlée, de ces précurseurs suivie d'une calcination jusqu'à des températures ne dépassant pas 600 ou 700 °C, conduit à des oxydes, carbures, nitrures, métaux et alliages dont les particules ont conservé la forme initiale du précurseur (figure 1). La réduction de volume des particules observée après cette décomposition peut être prise en compte pour déterminer les dimensions des particules finales recherchées. Ainsi, des solides de compositions très complexes peuvent être obtenus avec une grande maîtrise de leur morphologie, ce qui confère aux procédés de chimie douce un avantage déterminant par rapport aux méthodes traditionnelles d'élaboration.

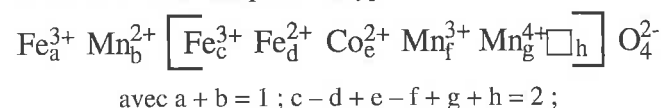
Exemples de propriétés spécifiques de matériaux élaborés par chimie douce

Comme nous venons de le voir, les méthodes de préparation relevant de la chimie douce conduisent très souvent à des phases nouvelles par leur composition et (ou) leur structure cristalline et (ou) leur morphologie (forme et taille des particules). Il en résulte bien entendu des propriétés originales dont certaines apparaissent intéressantes pour les applications.

Nous nous intéresserons plus spécialement aux propriétés magnétiques, magnéto-optiques, électriques, catalytiques et mécaniques.

Propriétés magnétiques

Dans le domaine des ferrites, dont nous avons déjà cité les applications importantes, l'aimantation rémanente et surtout le champ coercitif sont des grandeurs très sensibles à la taille et à la forme des particules, d'où l'intérêt des préparations par chimie douce. Parmi les très nombreuses phases de la famille des spinelles lacunaires à valence mixte, nous avons obtenu des composés du type



(Σ charges (+) = 8) sous la forme de particules aciculaires de 0,2-0,3 μm de longueur et présentant le phénomène d'ordre directionnel qui contribue à augmenter le champ coercitif [28]. Ce phénomène obtenu pour la première fois sur des particules apparaît pour des compositions contenant des ions à forte anisotropie magnéto-cristalline (Co^{2+} , Fe^{2+}) sans application de champ magnétique externe, ce dernier étant remplacé par le champ interne très fort existant grâce à l'acicularité des particules monodomaines. Des effets encore plus spectaculaires ont été observés dans des ferrites lacunaires molybdène cobalt ($\text{Fe}_{1,98}\text{Co}_{0,92}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_4$) où des champs coercitifs proches de 4 000 Oe (à l'ambiante) ont été trouvés ce qui est tout à fait exceptionnel pour ce type de ferrites (figure 2) [29].

La grande concentration de lacunes dans ces composés favorise l'établissement de l'ordre directionnel (ordre des ions Co^{2+}) et contribue ainsi au fort accroissement du champ coercitif de ces phases lorsqu'elles sont refroidies lentement (figure 2).

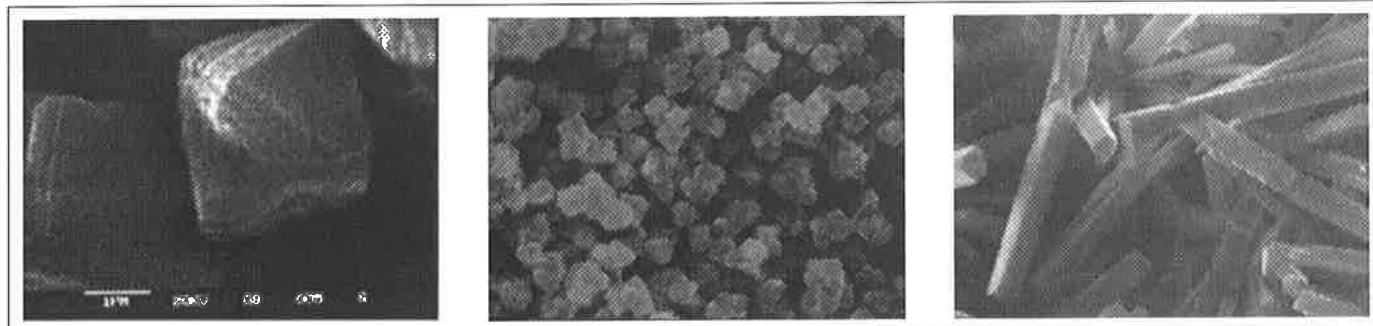


Figure 1 - Différentes formes et tailles de particules issues de réactions pseudomorphes relevant de la chimie douce.

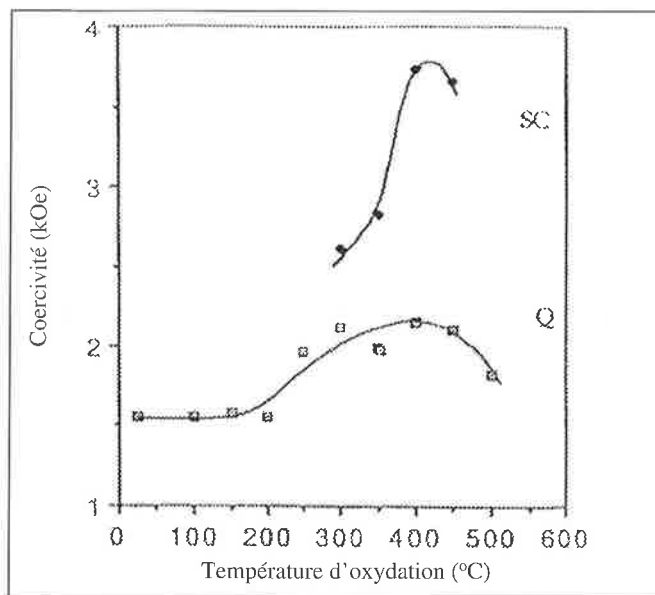


Figure 2 - Variation de la coercivité en fonction de la température d'oxydation pour des ferrites.

$Mo_{0,10}Co_{0,92}Fe_{1,98}O_{4+\delta}$

Q : échantillon trempé,

SC : échantillon refroidi lentement.

Enfin, dans le cas du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$ élaboré par chimie douce sous forme de particules aciculaires, nous avons pu combiner, également pour la première fois, les effets de l'anisotropie de forme à ceux de l'anisotropie cristalline pour obtenir des valeurs de champ coercitif de 1 600 Oe à la température ambiante alors que jusqu'à présent elles ne dépassaient pas 400 Oe. La préparation à température relativement modérée de $CuFe_2O_4$ permet de stabiliser une phase quadratique plutôt que cubique et il a été possible de relier la coercivité à la déformation de la maille (figure 3) [30].

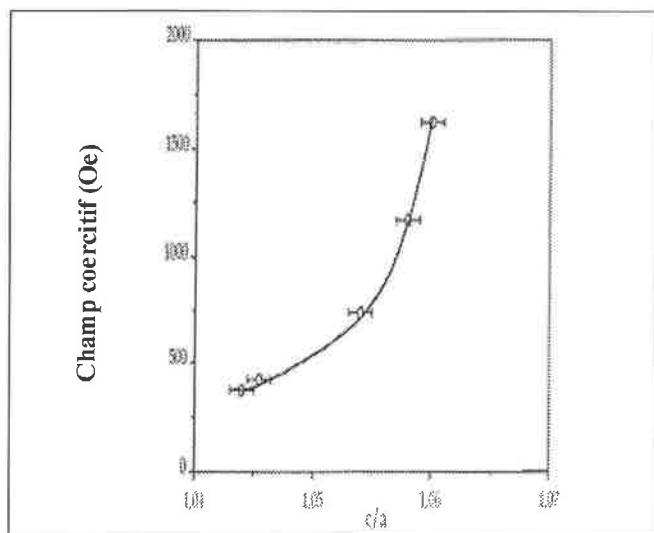


Figure 3 - Évolution du champ coercitif avec la déformation quadratique du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$.

Propriétés magnéto-optiques

Le stockage de l'information est dominé encore aujourd'hui par les mémoires magnétiques. Toutefois, pour

accroître les densités d'enregistrement, les procédés magnéto-optiques semblent particulièrement prometteurs et des matériaux nouveaux doivent être mis au point en particulier pour garantir la stabilité dans le temps de ces nouveaux médias. Les oxydes, et en particulier les ferrites, sont des candidats intéressants. Toutefois, ils doivent être préparés sous forme de couches minces de quelques dizaines ou centaines de nanomètres d'épaisseur. Il s'agit donc, là encore, comme dans le cas des fines particules de systèmes à fort rapport surface/volume, compatibles avec l'existence de phases métastables, et nous avons pu effectivement montrer des analogies de comportement entre des phases de même composition et structure, les unes sous forme de poudre fine, les autres sous forme de couches minces [31] (figure 4). Dans ces conditions, nous avons donc pu élaborer des couches minces de ferrites lacunaires à valence mixte par pulvérisation cathodique et montrer que certaines compositions du système Fe-Co-Mn-O avaient d'intéressantes propriétés magnéto-optiques (champ coercitif, rotations Faraday...) à 780 nm, mais également à 630 nm, longueur d'onde plus faible permettant d'accroître les densités d'enregistrement. Un certain nombre de prototypes de disques magnéto-optiques ont été réalisés en collaboration avec la société ATG, le LAAS-CNRS et avec le soutien de la région Midi-Pyrénées, dans le cadre du laboratoire régional Odil (Optical Disk Laboratory).

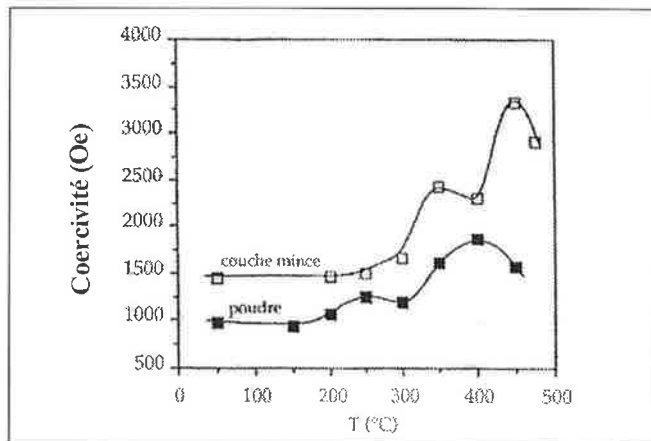


Figure 4 - Comparaison de l'évolution de la coercivité en fonction de la température d'oxydation de ferrites $Co_{0,80}Mn_{0,12}Fe_{2,08}O_{4+\delta}$ sous forme de couche mince et sous forme de poudre.

Propriétés électriques

Les méthodes d'élaboration par chimie douce permettant de contrôler la forme et la taille des particules s'avèrent particulièrement intéressantes lorsqu'il s'agit de préparer des poudres destinées au frittage à basses températures (1 100 °C) de céramiques pour l'électronique.

Par exemple, dans le cas des thermistances à coefficient de température négatif (CTN) qui sont des céramiques semi-conductrices intéressantes pour la mesure, la compensation et la régulation des températures (automobiles, téléphones portables, électro-ménager...), les mesures sur les fluides (injection électronique...), la régulation des tensions..., des gains de 150 à 200 °C sur les températures de frittage peuvent être observés avec des poudres de manganites de nickel-cobalt $Mn_{3-x-y}Ni_xCo_yO_4$ ($0 < x + y < 1,5$) obtenues par

décomposition pseudomorphe de précurseurs oxaliques de forme octaédrique [32]. Dans ces céramiques, la conduction est assurée par un phénomène de sauts d'électrons (hopping) entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . L'examen de la microstructure comme les mesures de densité mettent en évidence des différences significatives si on les compare avec des céramiques obtenues par mélange et broyage de poudres d'oxydes simples. La précision, la reproductibilité, la stabilité des propriétés électriques sont par ailleurs étroitement liées à la pureté des phases et à la densification des céramiques [33]. Or, dans ce domaine, la *figure 5* montre bien que ce sont les poudres obtenues par chimie douce qui permettent les plus fortes densifications et donc les propriétés électriques les plus performantes.

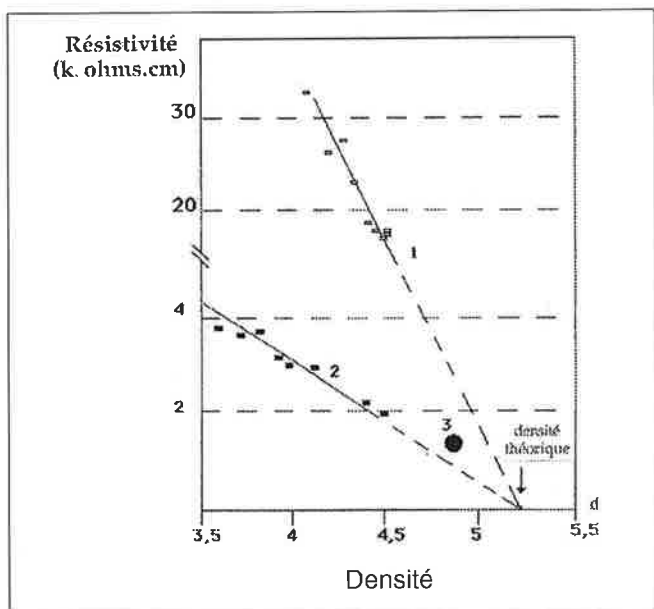


Figure 5 - Évolution de la résistivité électrique de céramiques semi-conductrices à base de manganites de nickel $Mn_{3-x}Ni_xO_4$ en fonction de la densité, élaborées par voies traditionnelles (1) et (2) et par voie chimie douce (3).

Dans le cas des varistances qui sont également des céramiques semi-conductrices destinées essentiellement à la protection des circuits de l'électronique ou de l'électrotechnique contre les surtensions instantanées, l'intérêt des préparations par chimie douce a également été démontré. Il s'agit d'oxyde de zinc ZnO dopé par de nombreux éléments en particulier Bi, Co, Mn, Ni, Cr, Sb.... Dans ces conditions, l'homogénéité de composition est primordiale, en particulier au niveau des joints de grains de la céramique qui jouent le rôle de barrières de potentiel. Ces dernières sont beaucoup plus efficaces si la répartition des éléments est homogène comme permettent de le montrer les courbes de spectroscopie d'impédance complexe relatives à des varistances obtenues, d'une part, par la méthode traditionnelle (mélange + broyage) et d'autre part, par la voie chimie douce à partir de précurseurs oxaliques [34]. Cette plus grande homogénéité de composition aux joints de grains se traduit sur les courbes des fonctions de distribution des temps de relaxation par des largeurs à mi-hauteur beaucoup plus faibles (*figure 6*). En outre, la température de frittage est abaissée d'environ 200 °C et la capacité d'absorption aux chocs électriques est pratiquement doublée.

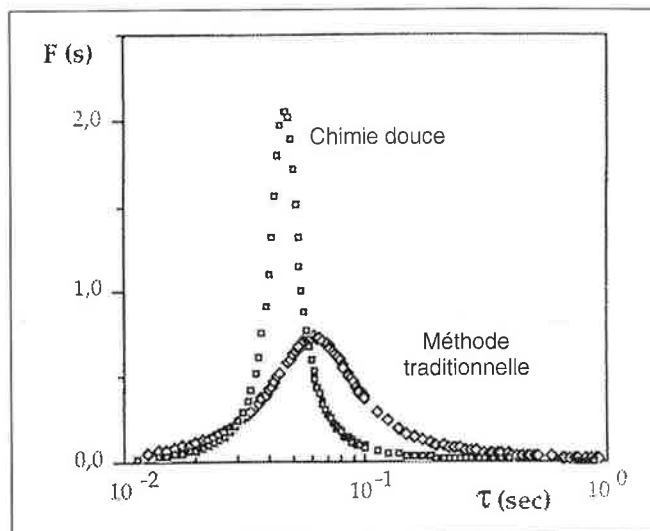


Figure 6 - Fonctions de distribution des temps de relaxation déterminées par spectroscopie d'impédance complexe sur des varistances à base d'oxyde de zinc dopé, élaborées par voie traditionnelle et par chimie douce.

Propriétés catalytiques

A de nombreuses reprises, nous avons souligné la réactivité chimique exceptionnelle des solides obtenus par chimie douce qui conduit naturellement à d'intéressantes propriétés catalytiques. A titre d'exemple, nous signalerons la réaction d'oxydation de CO en CO_2 non pas à 300 °C comme c'est le cas généralement mais à l'ambiante, et même jusqu'à - 20 °C grâce à des manganites de nickel à structure spinelle lacunaire du type $Ni_xMn_{3-x}\square_{3\delta/4}O_{4+\delta}$ présentant des tailles de cristallites relativement faibles et des valeurs élevées du taux de non-stoechiométrie δ [35].

Des résultats intéressants ont également été obtenus pour la réduction des NO_x et l'oxydation des hydrocarbures toujours avec des oxydes à structure spinelle, cobaltites, manganites, chromites... présentant des surfaces spécifiques élevées (> 20 m²/g). Toutes ces réactions concernent la catalyse automobile et des études en cours tentent de remplacer les métaux précieux Pt-Rh des pots catalytiques actuels par ce type d'oxydes très réactifs [36].

Propriétés mécaniques

Dans le domaine des propriétés mécaniques, il n'existait jusqu'à présent pratiquement pas de travaux montrant les corrélations entre la morphologie des poudres et les propriétés mécaniques des compacts qui peuvent en résulter. Grâce aux méthodes de chimie douce permettant de faire varier la forme et la taille des particules, des résultats originaux et intéressants commencent à apparaître. Par exemple, dans le domaine des poudres métalliques, comme celles de fer, nous avons observé pour des compactations sous 290 MPa à froid et sans liant organique des résistances mécaniques en flexion 3 points s'étalant entre 30 et 70 MPa. Les résistances les plus faibles sont obtenues avec des particules sphériques alors que les plus élevées apparaissent pour des particules aciculaires (*figure 7*). Avec ces dernières et sous pressage à 500 MPa, la résistance mécanique dépasse les 100 MPa [37]. Cette résistance relativement élevée obtenue sans frit-

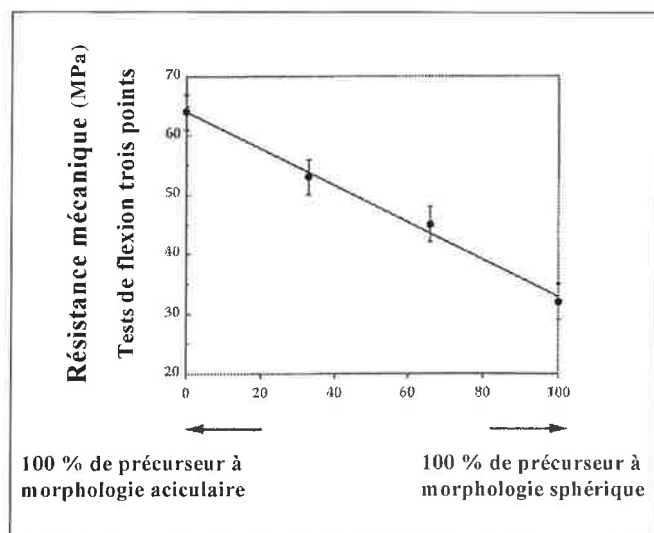


Figure 7 - Évolution de la résistance mécanique de compacts crus élaborés à partir de poudres métalliques de différentes morphologies.

tage et donc pratiquement sans retrait, permet d'envisager la fabrication de petites pièces mécaniques de façon très simple et très rapide (induits de petits moteurs électriques...). L'absence de liants de même que la facilité de recyclage sont en outre des paramètres importants dans des secteurs comme celui de l'automobile...

Conclusion

Les exemples qui viennent d'être donnés illustrent l'intérêt et l'importance actuelle de la chimie douce en science des matériaux. Adaptative, elle permet déjà d'élaborer des matériaux « sur mesure » présentant les propriétés recherchées. En outre, elle a permis de découvrir de nombreuses phases métastables inédites, impossibles à obtenir par les voies d'élaboration traditionnelles, dont certaines présentent des propriétés originales à la base d'applications croissantes.

Les progrès réalisés en « science des matériaux » grâce aux méthodes de la « chimie douce » ne devraient que s'amplifier à l'avenir. En effet, il apparaît de plus en plus que les défauts (non-stoechiométrie, insertion, dislocations, joints de grains, mâcles...) jouent un rôle déterminant sur les propriétés des solides. Dans ce contexte, la « chimie douce » est certainement une des méthodes qui permettra de maîtriser ces défauts pour comprendre davantage encore leurs interactions avec les autres caractéristiques structurales et microstructurales des matériaux.

En outre, la chimie douce est également au cœur des méthodes d'élaboration consistant à obtenir des hydrides organiques/inorganiques qui constituent une classe de matériaux encore peu étudiée et pourtant riche de potentialités notamment à l'interface chimie biologique.

En définitive, grâce aux nouvelles phases qu'elle permet d'élaborer comme par la connaissance fondamentale de l'état solide à laquelle elle conduit, la chimie douce contribuera à n'en pas douter à résoudre certains grands pro-

blèmes de notre temps comme par exemple la pollution atmosphérique, le stockage des déchets radioactifs, l'utilisation rationnelle et à grande échelle de l'énergie solaire, le développement de nouvelles prothèses... dont les solutions passent en partie par la découverte et la mise au point de nouveaux matériaux.

Références

- [1] Néel J., *Ann. Phys.* **1948**, 3, p. 137.
- [2] Robin J., Benard J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, p. 1078.
- [3] Rousset A., Paris J., *Bull. Soc. Chim.*, **1967**, 10, p. 3888.
- [4] J. Livage, M. Henry, J.P. Jolivet, C. Sanchez, *M.R.S. Bull.*, **1990**, 15, p. 18.
- [5] J. Rouxel, M. Tournoux, *Sol. St. Ionics*, **1996**, 84, p. 141.
- [6] E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, p. 22.
- [7] M. Figlarz, *Soft Chemistry Routes to NewSolids*, vol. 152, Mater. Sci. Forum, Trans Tech. Publ., **1994**, p. 55-68.
- [8] Pflöschinger G., Hahn B., Schöllhorn R., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 151.
- [9] Chirayil T., Zavalij P., Stanley Whittingham M., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 271.
- [10] Durand B., Paris J., *Ann. Chem. Fr.* **1979**, 4, p. 123.
- [11] Ayyappan S., Subbanna G.N., Srinivasa Gopalan R., Rao C.N.R., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 271.
- [12] Rousset A., *Solid State Ionics*, **1993**, 62-65, p. 236.
- [13] Gillot B., Rousset A., *H.C.R. Comprehensive Rev.*, **1994**, 1, p. 69.
- [14] Chanel C., Fritsch S., Rousset A., à publier.
- [15] Rousset A., Mollard P., Paris J., *Ann. Chim.*, **1972**, 7, 3, p. 119.
- [16] Rousset A., Chassagneux F., Paris J., *Ann. Chim.*, **1979**, 4, p. 115.
- [17] Tailhades Ph., El. Guendouzi M., Rousset A., Gillot B., *C.R. Acad. Sci.* **1984**, 229, p. 13.
- [18] Tailhades Ph., Rousset A., Bendaoud R., Fert A.R., Gillot B., *Materials Chemistry and Physics*, **1987**, 17, p. 521.
- [19] Tailhades Ph., Sarda C., Mollard P., Rousset A., *J. Magn. Mag. Mat.*, **1992**, vol. 104-107, p. 969.
- [20] Tailhades Ph., Gillot B., Rousset A., *Journal de Physique*, **1997**, 7, p. 249.
- [21] Gillot B., Rousset A., *J. Sol. St. Chem.*, **1986**, 65, p. 322.
- [22] Figlarz M., *Prog. Solid St. Chem.*, **1989**, 19, p. 1.
- [23] Herold A., *Intercalated Layered Materials*, **1979**, Levy F. A. éditeur, D. Reidel, Dordrecht, p.382.
- [24] *Rev. Chim. Min.* 21, **1984**.
- [25] Chanel C., Fritsch S., Legros R., Rousset A., *Key Engineering Materials*, **1997**, 132-136, p. 109.
- [26] Tailhades Ph., *thèse Toulouse*, **1988**.
- [27] Buron M.P., Gougeon M., Rousset A., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1996**, série IIb, p. 775.
- [28] Mollard P., Tailhades Ph., Rousset A., *I.E.E.E. Trans. Mag.* **1990**, 26, 1, p. 57.
- [29] Tailhades Ph., Bouet L., Gillot B., Mollard P., Rousset A., *Proceedings of ICFG*, **1993**, p. 991.
- [30] Villette C., Agnoli F., Bonino Ch., Tailhades Ph., Rousset A., *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, **1997**, p. 389.
- [31] Chassaing I., Bonino J.P., Tailhades Ph., Rousset A., Mollard P., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1993**, 120, p. 274.
- [32] Rousset A., Legros R., Lagrange A., *J. Eur. Cer. Soc.*, **1994**, 13, p. 185.
- [33] Battault T., Legros R., Rousset A., *J. Mat. Res.*, **1998**, 13, p. 5.
- [34] Guy I., Legros R., Rousset A., Lafforgue J.M., Loubière A., Bui A., *4th Int. Conf. on Electronic Ceramics and Applications*, **1994**, 1, 577.
- [35] Laberty C., Alphonse P., Demai J.J., Sarda C., Rousset A., *Materials Research Bulletin*, **1997**, 32, 2, p. 249.
- [36] Sarda C., Dareys S., Alphonse P., Rousset A., brevet Fr. 95138110.
- [37] Tailhades Ph., Carles V., Rousset A., brevet fr. UPS, ASB n° 99 07340.

Et les Shadoks pompèrent...

Jean-Charles Gérard* journaliste

Avec le naufrage de l'Erika, une longue bataille s'est engagée pour combattre la marée noire. Au-delà des polémiques sur la nocivité du pétrole et les problèmes d'organisation des plans Polmar, des moyens énormes tant humains que matériels ont été mobilisés pour neutraliser l'épave, nettoyer le littoral et traiter les déchets.

Ils sont des milliers à piocher, racler, transporter à dos d'ânes bâtés du pétrole. Ce sont des militaires, des pompiers, des bénévoles qui s'acharnent en plein hiver sur les plages de Bretagne et de Loire-Atlantique. Et ça n'en finit pas, les galettes arrivent, tartinent, repartent pour resurgir sans cesse depuis décembre dernier.

Tout a commencé un dimanche de tempête, quand un pavillon maltais se brisa en deux avec 28 000 tonnes de fioul lourd, au large de la pointe sud du Finistère. Par mer démontée, les secours sont menés par la Marine française et les garde-côtes britanniques. Deux hélicoptères Super Frelon et Lynx de la Marine nationale sauvent les vingt-six naufragés indiens. L'Abeille Flandre tente de remorquer la partie arrière du bateau, qui dérive vers Belle-Ile à 5 kilomètres par heure, mais l'arrière du tanker sombre brutalement. Et les premières observations aériennes indiquent une nappe de 15 kilomètres de long à 70 kilomètres des côtes françaises. Le préfet maritime de l'Atlantique déclenche le plan Polmar-mer.

« Il faut découper les nappes au laser ou les chauffer aux infrarouges ! »

Selon la fiche technique Totalfina de la cargaison, il s'agit d'un fioul lourd n° 2 (de 2,28 % de teneur en soufre) destiné à la compagnie nationale italienne d'électricité Enel. Le

produit doit servir de combustible dans une centrale thermique. Sa densité est proche de 1 (entre l'eau et l'eau salée), la masse noire flotte donc. Sa viscosité est de 20 000 centistokes à 10 °C, or les dispersants n'agissent pas sur des viscosités supérieures à 2 000 centistokes. La lutte par épandage de dispersants est donc exclue.

Le lendemain, TotalFina remet au Cedre (Centre de Documentation de Recherche et d'Expérimentation sur les Pollutions Accidentelles des Eaux) un échantillon de 100 litres de fioul n° 2 prélevé dans le stock restant de la raffinerie de Dunkerque où s'est approvisionné l'Erika. Dans le Polludrome du Cedre, instrument bruyant qui simule la houle, le vent et les courants marins, le fioul flotte, se fragmente peu et forme une émulsion à 50 % d'eau visqueuse (200 000 centistokes). C'est du chewing-gum, du Nutella, du caramel, on en finit pas de vulgariser cette masse noire pour expliquer que sa récupération en mer sera difficile. Mais possible « *si le fioul est poussé par pression ou mouvement dynamique dans les aspirations des pompes* » explique le Cedre.

Pour les opérations de pompage, on utilise des navires de haute mer : L'Ailette, l'Alcyon (France), Le Neuwerk (Allemagne), L'Alonso De Chaves (Espagne), l'Arca (Pays-Bas) et le British Shield (Grande-Bretagne) qui tentent d'aspirer 11 000 tonnes de fioul, avec des rafales de 20 nœuds et des houles de 10 mètres. On place tant

bien que mal des barrages pour canaliser les plaques. On utilise des récupérateurs oléophiles et mécaniques à seuil pour pomper le pétrole. Dans de telles conditions, le récupérateur le plus performant est le système suédois Foilex. C'est une pompe à motorisation hydraulique montée sur un seuil de récupération sélectif et stabilisé par trois flotteurs. Le pétrole s'engouffre dans le cône de gavage du seuil de récupération. Et des disques tranchent les plaques de pétrole pour qu'elles entrent dans le tuyau de refoulement. La pompe contrôle l'épaisseur du produit à récupérer. Plus sa vitesse est importante, plus le système récupère de pétrole. Le débit maximal est de 85 m³ par heure. Le 22 décembre, le pompage est néanmoins interrompu à cause de la tempête. 1 200 tonnes de fioul ont été récupérées, soit 10 % du total déversé.

Ne reste plus qu'à suivre la dérive des plaques de pétrole. Les premiers oiseaux mazoutés sont ramassés sur le littoral. Des barrages sont installés pour protéger les ports comme celui de La Rochelle. Le plan Polmar-terre sélectionne les premiers sites de stockage des déchets. Le secrétaire général de la Mer informe le public sur les procédures d'indemnisation. Les maires de Vendée font venir des huissiers pour constater la propreté de leurs belles plages. Et des centaines de propositions des plus farfelues aux plus ingénieuses affluent au Cedre : « *Il faut découper les nappes au laser ou les*

* Tél./Fax : 01.45.20.13.98.
E-mail : gerardjc@minitel.net

chauffer aux rayons infrarouges ! », « Utiliser des sous-marins nucléaires pour attraper le pétrole dans un filet géant qu'un hélicoptère transportera ensuite »...

Trois modèles simulent l'inexorable dérive des plaques. L'anglais Osis « *qui est le meilleur modèle commercial européen* » selon le Cedre, l'américain Oilmap « *qui est le plus diffusé dans le monde* » et Mothy de Météo France qui a le désavantage « *de ne pas avoir été testé dans le golfe de Gascogne* ».

Les premières prévisions ont de quoi laisser sceptique. Pour Oilmap et Osis, les nappes atteindront l'Île d'Yeu le 17 décembre. Pour Mothy, elles arriveront plus tard mais passeront plus au sud. Par la suite, les trois modèles épargneront le Finistère. Si les nappes arrivent en effet massivement en Vendée et en Loire-Atlantique le 25 décembre, le 23 les premières galettes surprennent le Finistère. « *Nous n'avons tout simplement rien vu venir* » admet Michel Girin, directeur du Cedre. « *Les avions des douanes et de la Marine nationale avec leurs capteurs infrarouges surveillaient surtout les grandes nappes au large de la Loire-Atlantique et de la Vendée* ».

Du mazout pour bûche de Noël

Les Français auront donc du mazout pour bûche de Noël. Des couches de 5 à 30 centimètres d'épaisseur recouvrent 400 kilomètres de côte, entre la pointe de Penmarc'h et La Rochelle.

Les premiers jours sont à la fraternité nationale. Des industriels « *font la queue dans les PCA (points de commandement avancés) pour approvisionner gratuitement les plages en produits absorbants* » explique Daniel Blangy, responsable DDE du PCA de Beauvoir-sur-mer... Des milliers de bénévoles piochent, raclent, transportent des tonnes de pétrole. Ils fauchent pour empêcher l'hydrocarbure de descendre dans la terre et asphyxier la végétation et se nettoient avec du Ketrol 211, un solvant commercialisé par TotalFina. On récupère plus de 60 000 oiseaux mazoutés dont 12 000 vivants sont lavés dans les centres de soins. Les militaires, pompiers et autres forces publiques montent sur les

tracteurs, tombereaux, quads, et grues dans les criques difficiles d'accès pour évacuer les déchets. Que du matériel de gros chantier. Il faut avoir le moral car le rendement est faible, de l'ordre de 100 à 200 mètres par jour pour une équipe de 10 personnes.

Les déchets sont ensuite conditionnés dans des sacs plastiques, poubelles et placés dans de simples trous ou bennes en haut de plages. Les déchets sont alors transportés dans des centres de stockage intermédiaires (une trentaine), comme celui de Fromentine au pied du pont de Noirmoutier. Puis, on les centralise dans la raffinerie Elf de Donges (capacité de 54 600 tonnes), Paimbeuf (17 900 tonnes) et Arceau (40 000 tonnes). Plus de 250 camions assurent le transport entre les différents centres de stockage !

« En France, le public pioche sous la surveillance des assureurs »

Avec le passage à l'an 2000 et la fin des vacances, la France commence à gronder. Les médias fustigent le gouvernement et les organisations Polmar pour sa mauvaise gestion de la marée noire, TotalFina pour son insouciance et le Cedre pour la sous-estimation de la pollution. « *Assez de bénévolat, il faut faire payer Totalfina* » scandent 4 000 manifestants à Vannes, le 9 janvier.

Aux États-Unis, la législation impose aux armateurs pétroliers de mettre

en œuvre les moyens humains et matériels nécessaires. Si les armateurs passent dans les eaux territoriales américaines, ils soumettent aux garde-côtes un plan de lutte, des certificats de formation de leurs personnels, un contrat d'assistance avec une société de lutte antipollution. Les principaux groupes pétroliers y ont ajouté des coopératives d'intervention de manière à être livrés en quelques heures à travers le monde par avions gros porteurs.

A l'inverse, en France, la lutte à terre est placée sous l'autorité des préfets qui coordonnent les plans d'intervention départementaux. Et les assureurs tel le Fipol (Fond International d'Indemnisation des Pollutions par hydrocarbures) attendent pour évaluer la réalité des dommages et comptabiliser les frais engagés par l'État.

Aux États-Unis, « *c'est le privé qui travaille et paie sous le contrôle de l'État fédéral. En France, c'est le public qui pioche sous la surveillance des assureurs* » résume Christophe Rousseau, responsable de la communication au Cedre.

Autre lacune des plans Polmar-terre. Les secours sont menés en concertation étroite avec une multitude d'organismes : administrations (préfectures, secrétaire général de la Mer, ministère de la Défense, ministère de l'Intérieur, ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement, ministère chargé de l'Environnement, minis-

Encadré 1 -

Les dispersants utilisés en mer et les produits de lavage des rochers

Les dispersants, comme la plupart des produits de lavage, sont composés d'un mélange de tensioactifs (anionique et non ionique) et d'un solvant. Les tensioactifs émulsionnent le pétrole et le solvant dilue le produit pour faciliter son écoulement.

Produits

- Tensioactifs non ioniques
- Tensioactifs anioniques
- Solvants

Exemple de familles

Alcool gras éthoxylé
Ester gras éthoxylé
Mono- et polyester de glycérol ou de sorbitol éthoxylé
Diocetyl sulfo-succinate de sodium
Sulfate d'alcool gras éthoxylé
Coupe pétrolière
Alkyl glycol
Éther d'alkyl glycol

tère chargé de l'Industrie, ministère des Affaires étrangères, les directions départementales de l'Équipement), communes concernées, instituts de recherche (Ifremer, Cedre, IFP, DIREN...), associations de protection de la nature, professionnels du milieu marin, associations d'usagers du milieu marin... « *Les plans Polmar n'ont aucune cohésion ni autorité centrale, on passe 70 % de notre temps à présenter des gens, alors que nous devrions être sur le terrain, orienter les actions* » explique Christophe Rousseau.

Pour preuve, l'affaire des cribleuses. En février, les techniciens du Cedre avaient estimé que dix cribleuses étaient nécessaires pour nettoyer les plages de Vendée. Ces engins sont constitués d'une lame d'attaque vibrante qui prélève le sable et d'un tapis convoyeur tamiseur qui garde uniquement les galettes de pétrole. « *Elles abattent le travail de 50 militaires !* » s'enthousiasme Christian Oliveau, responsable de chantier disposant d'une compagnie de 120 soldats. Or, cette demande qui remonta au PCO (poste de commandement opérationnelle) de la Roche-sur-Yon, puis au ZDO (zone de défense ouest) de Rennes resta lettre morte pendant une quinzaine de jours ! Pourquoi ? Les communes ont refusé de mettre à disposition leurs cribleuses. Motif invoqué : « *Le nettoyage des plages incombe à Totalfina* ». Réponse du pétrolier : « *Nous ne sommes juridiquement pas responsables et les communes ont l'obligation d'utiliser leurs services pour lutter contre la marée noire (circulaire du 17 décembre 1997 relative à la lutte contre les pollutions du milieu marin et aux plans de secours spécialisés Polmar)* ». Qui a raison ? Il serait moral que Totalfina finance le nettoyage des plages. Le pétrolier s'est d'ailleurs engagé à neutraliser l'épave, assurer le nettoyage des plages et traiter les déchets pour 730 millions de francs, et ainsi redorer son image médiatique. Mais juridiquement, Totalfina n'est pas responsable. « *Il intervient simplement en complément des moyens engagés par l'État, dans le cadre de son action volontaire de solidarité aux côtés des moyens publics* » expliquent les lettres de communication Totalfina. Un compromis fut



L'Erika en perdition (photo Marine nationale).

néanmoins trouvé où le pétrolier apporta cinq cribleuses et les communes trois. Totalfina finance également le transport des engins.

Une autre polémique et non des moindres concerne la nature cancérigène du fioul de l'Erika. Alors que les volontaires se battent avec le pétrole, il faut attendre février pour apprendre que le produit est toxique. Et c'est seulement en mars que « *les effets cancérigènes liés au benzo(a)pyrène pour le développement embryon-fœtal chez les femmes enceintes* » sont dévoilés. « *Le risque cancérigène par voie pulmonaire est également non négligeable si les opérations de nettoyage au jet d'eau haute pression ont été menées sans port de masque* » peut-on aussi lire dans le rapport INERIS concernant l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux résultant du naufrage de l'Erika. « *Pour les nettoyeurs d'oiseaux mazoutés, le risque ne peut être apprécié en raison de l'incertitude sur la dose effective reçue* ».

Le nettoyage fin, un travail de professionnels

Les bénévoles sont donc aujourd'hui une denrée rare. Ils sont dix fois moins nombreux que pendant les fêtes de Noël. S'il existe toujours des problèmes de matériels et de main d'œuvre, les plans Polmar-terre ne peuvent plus compter que sur les profes-

sionnels. « *Heureusement que les militaires et les pompiers travaillent comme des forçats* » explique le colonel Courtois, chef d'état-major de la Sécurité civile au ZDO de Rennes. Heureusement aussi que le gros de la pollution a été enlevé par les volontaires en décembre et janvier.

On en est aujourd'hui au nettoyage fin, c'est-à-dire le lavage à l'eau sous pression. Sur un pétrole récent, comme celui piégé dans des excavations de rochers, le lavage à l'eau froide à faible pression (trois à dix bars) suffit. Lorsque le fioul adhère aux surfaces à nettoyer, il faut monter en pression ou/et en température. L'eau chaude (jusqu'à 140 °C) ramollit le fioul et la pression (60 à 150 bars) décape le fioul. Les hautes pressions ont cependant un effet destructeur sur la faune et la flore sur la zone d'impact du jet.

Si le pétrole ne peut être décollé, on utilise des produits de lavage : des solvants non émulsionnants ou des produits comprenant un solvant et un mélange de tensioactifs (anionique et non ionique) (*encadré 1*). Le solvant dilue le produit pour faciliter son écoulement et les tensioactifs émulsionnent le pétrole. On utilise plusieurs tensioactifs car un mélange disperse plusieurs types de pétrole et s'avère plus efficace qu'un seul tensioactif pour abaisser la tension interfaciale.

Les produits émulsionnants sont néanmoins incompatibles avec des opérations de récupération. On choisit

Encadré 2 • Les absorbants pétroliers

Les absorbants possèdent un fort pouvoir de rétention et un caractère hydrophobe pour ne s'imbiber que de pétrole.

Type d'absorbants	Nature du matériau	Aspect
Minéral	Fibre de verre	Fibreux jaune
Organique de synthèse	Mousse phénolique	Floconneux mauve et rose
	Mousse de polyuréthane	Granulats
	Polypropylène	Flocons blancs, fibreux blanc, en feuille, rouleau, tapis, coussin...
Organique végétale	Mousse époxy	Poudre blanche
	Cellulose	Floconneux beige
	Tourbe	Fibreux brun, tourbe brune
	Mousse de sphaigne	En feuille, rouleau, ou tapis de couleur beige

donc un produit non émulsionnant si la récupération est possible, et un produit émulsionnant dans le cas contraire. Ceci dit, l'utilisation de dispersants doit être limitée, voire interdite, si des ressources marines importantes sont présentes sur le site.

Pour récupérer les effluents de lavage, on utilise parfois des produits absorbants. Cela consiste à épandre les absorbants soit dans les tranchées de réception des eaux de lavage, soit derrière un barrage sur l'eau (encadré 2).

Une fois les déchets récupérés, il faut les traiter. Dans un premier temps, « on procède à leur caractérisation » explique Michel Fontaine, responsable de la filière Déchets chez TotalFina. Pour 150 000 tonnes récupérées, il y a en effet seulement 10 % de fioul. Ensuite, un traitement physico-chimique sépare le fioul et l'eau du sable et autres matières (algues...). Et un traitement thermique brûle les résidus solides par incinération. Les sables épurés sont enfin traités par inertage pour servir comme remblais routiers ou couches intermédiaires dans des déchetteries, ou être envoyés dans les cimenteries.

Du pétrole s'échappe toujours de l'Erika

Concernant l'Erika, si les dernières brèches ont été colmatées, « les deux épaves continuent à laisser échapper du pétrole » explique le commissaire en chef Velut, chef de la division Action, État en Mer. La Marine nationale avec l'Abeille Supporter était intervenue sur cinq fuites (trois sur la partie arrière, deux sur la partie avant du bateau). TotalFina s'était occupée des deux suivantes avec son CSO Marianos équipé de deux robots Triton et un robot d'observation Tiger.

Les Tritons sont des engins de trois tonnes, adaptés aux travaux sous-marins de construction sous grandes profondeurs (2 500 mètres), possédant trois caméras et deux bras manipulateurs (l'un de dextérité, l'autre de force). Le CSO Marianos a également constitué une base documentaire indispensable au pompage de la cargaison : mesure d'épaisseur, plan de détail des épaves, repérage des obstacles sur le fond de mer... Le Svitzer Meridian, bateau Totalfina de géophysique, avait lui établi auparavant une cartographie

précise de l'épave en trois dimensions et du site d'intervention, ainsi que prélevé des échantillons au sol et dans la colonne d'eau.

Le pompage de la cargaison devrait intervenir en avril. La méthode retenue s'inspire de l'exploitation des bitumes de l'Orénoque au Venezuela dont la texture est proche du fioul de l'Erika. TotalFina réalisera un premier transfert du pétrole vers des ballons intermédiaires en se servant de la pression hydrostatique (12 bars environ) des cuves. Dans les ballons, on injectera de l'ester méthylique de colza (EMC) dans le fioul (à un taux de 10 % en volume). Le fioul fluidifié sera alors envoyé vers un « module de transfert de pompage » immergé au côté des épaves. La pompe sera entraînée par un groupe hydraulique installé sur le pont du navire. Et, en surface, le fioul sera réchauffé par vapeur dans des échangeurs avant stockage.

Les travaux se dérouleront tout l'été pendant que les touristes se feront bronzer sur les plages, propres ???, de l'Atlantique.

8^e Rencontres marocaines sur la chimie de l'état solide (REMCES 8)

Tétouan (Maroc), 27-29 octobre 1999

Elisabeth Antic-Fidancev* chargé de recherche

Au commencement rencontres franco-marocaines sur la chimie de l'état solide, elles se sont transformées au cours des années en séminaire international sur la physique et la chimie de matériaux solides. La première Rencontre a eu lieu à Rabat en 1983 puis, ensuite, tous les 2 ou 3 ans, mais toujours au Maroc, dans différentes villes à travers le pays.

La dernière Rencontre en date est REMCES 8. Ce séminaire s'est tenu à Tétouan du 27 au 29 octobre 1999. Le rôle de REMCES - défini à son début - de réunir les physico-chimistes de l'état solide pour faire le point sur la recherche dans ce domaine, de renforcer une collaboration scientifique nationale et internationale, de permettre aux jeunes chercheurs marocains - ou d'autres nationalités - de présenter leurs travaux à une communauté scientifique de renommée internationale et aussi de s'ouvrir au secteur industriel, a été cette fois encore pleinement réalisé.

De 50 participants au REMCES 1, ce nombre a progressé régulièrement au cours des années. A cette dernière rencontre à Tétouan, 280 scientifiques étaient présents. Aux côtés de nombreux participants marocains, les scientifiques des différents pays du Maghreb ainsi que d'Europe, en particulier de France, ont exposé leur travaux. Sur ces 280 participants, on dénombre 42 scientifiques français et 17 venus des autres pays occidentaux (Belgique, Canada, Espagne, États Unis, Finlande). Ceci

représente 34 % du nombre total des participants.

Durant ces trois jours, 11 conférences plénières, 17 communications orales et 200 communications par affiche ont été présentées. La majorité des communications orales et des présentations par affiche sont faites en collaboration entre des équipes marocaines et étrangères. Il faut souligner un fait rare : toutes les conférences (sauf une) et les communications ont été exposées en français.

Le choix des conférences s'est fait dans l'idée de souligner la relation entre la recherche cognitive et industrielle. Dans ce sens, les onze conférences plénières ont montré l'approche du chimiste pour comprendre et prédire les propriétés du solide à partir des structures électroniques et liaisons chimiques (J. Etourneau, ICMCB, Bordeaux), la synthèse de composés de basse dimensionnalité (M. Lachgar, Wake Forest University, Caroline du Nord, États Unis), les phosphates de titane vitreux et cristallisés (M. El Jazouli, faculté des sciences Ben M'Sik, Casablanca), sur les facteurs structuraux agissant sur la mobilité ionique des nasicons phosphatés (S. Bruque, université de Malaga), un nouveau silicium dérivé des fullerènes (M. Pouchard, ICMCB, Bordeaux), les fluorotérates ou à valence mixte (Tb^{3+} , Tb^{4+}) et le rôle des orbitales 4f dans la liaison chimique (D. Avignant, université Blaise Pascal, Aubière), les couches organiques dans la protection des surfaces métalliques contre la corrosion environnementale (P. McBreen, université Laval, Québec), les hybrides organominéraux par voie sol-gel en

science des matériaux et en biomédical comme capteurs d'enzymes (J. Livage, CMC, université Pierre et Marie Curie, Paris), séchage et frittage des céramiques (P. Blanchart, ENSCI, Limoges) et aussi des matériaux intermétalliques à base d'aluminures de titane pour des applications à haute température (moteurs d'automobiles, aéronautique, nucléaire) (O. Dimitrov, CECM, Vitry-sur-Seine).

L'étude de la liaison chimique par dissociation multiphotonique, l'échange cationique pour l'obtention des nouvelles ferrites spinelle par chimie douce, la luminescence de l'ion argent dans les phosphates vitreux, l'occupation cationique multisite dans les composés mise en évidence par la spectroscopie de terres rares à haute résolution, la modification de propriété de la surface des matériaux par fluoration, la synthèse de silice et d'alumine contenant les oxydes et les phosphates mésoporeux, les vitrocéramiques pour amplification optique, la substitution azote/oxygène dans le tétraèdre PO_4 pour former les oxynitrures de type pseudo-silice, sont les thèmes traités dans les communications orales.

Dans les communications par affiche, la synthèse et caractérisation des nouvelles phases de type nasicon, des pyrophosphates ou vanadates, des catalyseurs contenant du bismuth, des zéolithes au lithium, des composés supraconducteurs à base de cuprates de bismuth, l'étude des différentes argiles marocaines ainsi que les apatites sont quelques-uns des sujets abordés.

Le prochain congrès REMCES aura lieu en 2002.

* ENSCP, ICAES, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.67.24. Fax : 01.46.34.74.89.
E-mail : antic@ext.jussieu.fr

Kemira Process Chemicals

Votre solution en traitement biologique des Eaux et des Sols

Kemira Process Chemicals est un Business Unit du groupe finlandais Kemira Oyj, dont les unités de production en Europe sont installées au Benelux, en France, en Grande-Bretagne, en Espagne et dans les pays scandinaves.

Kemira est notamment producteur d'urée, d'ammoniaque, d'eau ammoniacale, d'acides (nitrique, sulfurique et phosphorique), de polymères, de coagulants, ... produits utilisés couramment en traitement biologique des eaux résiduaires.

Dans le but de diversifier sa gamme, Kemira a récemment lancé sur le marché plusieurs types de produits plus spécifiques :

TerraKem®

Principe de fonctionnement :

Lorsqu'un sol est pollué (en particulier lors de pollution par des hydrocarbures), le polluant est généralement adsorbé sur les particules de sol. Certains micro-organismes existant naturellement dans le sol sont capables de dégrader le polluant présent. Lorsqu'on ajoute **TerraKem®** à un sol pollué, ce produit, qui est un biosurfactant, rend les polluants biodisponibles pour les micro-organismes en les désorbant des particules de sol. D'autre part, les nutriments favorisent l'activité microbienne. Une fois les polluants biodisponibles, ils sont facilement dégradés par les bactéries. Le bio-surfactant étant également biodégradable, il est lui aussi éliminé par les bactéries. Une fois le polluant, les nutriments et le bio-surfactant disparus, les micro-organismes arrêtent de se multiplier et disparaissent progressivement. Il ne reste plus que le sol dépollué.



TerraKem® se présente sous forme liquide, disponible en bidons de 30 litres ou en conteneurs de 1.000 litres. **TerraKem®** se présente sous forme d'une émulsion destinée à améliorer le rendement de la biorémédiation des sols, aussi bien en biocentre qu'en traitement « in-situ ».

LiquiKem®

Principe de fonctionnement :

Le traitement biologique des effluents est influencé par divers paramètres liés à la conception de la station et aux micro-organismes. Outre les critères de conception, de dimensionnement et de caractéristiques chimiques de l'eau (pH, température, ...), un critère essentiel au bon fonctionnement d'une station d'épuration biologique est une nutrition microbienne équilibrée.



En s'assurant que l'azote et le phosphore (éléments nutritifs de base) sont présents dans une proportion équilibrée pour les micro-organismes, on optimise le fonctionnement de la station d'épuration biologique. De la même manière, les micro-organismes ont besoin de nombreux oligo-éléments, sous une forme bio-disponible, de façon à respecter l'équilibre optimal pour le développement de la vie microbienne.

Les éléments disponibles pour les solutions **LiquiKem®** sont les suivants : N, P, K, Ca, Mg, Mn, Co, Mo, Ni, Cu, Fe, B, Al, Na, Zn. Ces solutions sont préparées «sur mesure» à la demande de l'utilisateur.

LiquiKem® peut être livré en bidons de 30 litres, conteneurs de 1.000 litres ou en vrac (camion citerne de 24 tonnes). A la demande, LiquiKem est également disponible sous forme de poudres (spécialement destinées à la grande exportation).

Le nitrate de calcium représente une solution efficace et biologique aux problèmes de l'anaérobiose des eaux usées et des boues qui génèrent des sulfures et par conséquent de mauvaises odeurs.

Son utilisation présente de nombreux avantages :

- le produit est fourni en solution aqueuse, facile à utiliser et qui se mélange bien à l'effluent à traiter
- c'est un procédé biologique qui agit en privilégiant les bactéries bénéfiques déjà actives dans les eaux usées.



En outre, Kemira peut offrir la compétence de ses spécialistes afin de définir les besoins réels et les carences des installations de traitement et assurer, via ses laboratoires, les analyses des eaux résiduaires.



KEMIRA
PROCESS CHEMICALS

Élaboration et propriétés physiques de nanofilaments métalliques obtenus par voie électrochimique

Sylvain Dubois* et ** maître de conférences, **Jean- Luc Duvail*** et *** maître de conférences, **Luc Piraux*** professeur

Summary : *Elaboration and physical properties of metallic nanowires fabricated by electrochemistry*

The template strategy combined with electrodeposition technique has been successfully used to produce nano-scaled objects in the cylindrical pores of track-etched polycarbonate membranes. Using this method, nanometer-sized metallic wires, superconducting nanowires and magnetic multilayers have been fabricated. These nano-scaled materials exhibit physical properties different from those found in the bulk. Fundamental and application interests of these systems are described in this paper.

Mots clés : *Nanostructures, enregistrement magnétique, magnétorésistance géante, effets de taille.*

Key-words : *Nanostructures, recording media, giant magnetoresistance, size effects.*

Depuis plusieurs années, l'élaboration [1-4] et l'étude des propriétés [5, 6] de matériaux de taille submicronique constituent un domaine de recherche très actif. Ceci s'explique notamment par le nombre important des applications potentielles de ces nanomatériaux dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, l'enregistrement magnétique et les biotechnologies [7-10]. De plus, l'étude et la compréhension des propriétés physiques d'objets nanoscopiques (magnétisme, transport électronique, optique, mécanique) sont au centre des préoccupations actuelles [voir par exemple 5, 6]. En effet, des modifications dans les propriétés physiques d'un matériau sont attendues lorsque la taille de celui-ci devient comparable ou inférieure à la longueur caractéristique de la propriété physique étudiée.

Les techniques d'élaboration sous vide (épitaxie par jet moléculaire, évaporation...), combinées à la micro- ou nanostructuration par lithographie [1-4] permettent d'obtenir des échantillons de très bonne qualité, mais leur complexité et leur coût élevé constituent un frein à leur utilisation dans le domaine industriel. Des objets nanoscopiques peuvent aussi être élaborés par une technique radicalement différente qui s'avère peu coûteuse et susceptible de conduire à des matériaux d'excellente qualité cristalline [11-14]. Dans cette méthode, les nanomatériaux sont élaborés par voie électrochimique ou chimique à l'intérieur de cavités de taille nanométrique d'un support nanoporeux.

Après avoir décrit l'élaboration du support nanoporeux et la synthèse de différents nanomatériaux (nanofils métalliques, supraconducteurs, semi-métallique, multicouches), nous aborderons quelques propriétés intéressantes de tels systèmes nanoscopiques.

membranes polymères (polycarbonate, PET...) ou de membranes d'alumine commerciales. En vue de l'élaboration et de l'étude des propriétés de nanofilaments constitués de divers matériaux, plusieurs facteurs tels que le diamètre des pores, leur densité, leur forme et leur orientation vont conditionner le choix du matériau hôte. Sur ces points, les membranes polymères constituent un support nanoporeux très attrayant. Bien que de telles membranes soient commercialisées, le Laboratoire des Hauts Polymères de l'UCL prépare ses propres membranes polycarbonate poreuses, afin de mieux contrôler l'influence des différents paramètres physico-chimiques [15]. Lors de la fabrication de ces membranes, un film de polymère est bombardé par des ions Ar^{9+} accélérés dans un cyclotron (120 MeV) ; ces ions produisent des traces le long de l'épaisseur du film (la densité de trace est fonction de la vitesse de défilement du film polymère et de la densité d'ions, elle peut être contrôlée entre 10^{+5} et $10^{+10}/\text{cm}^2$). Le film irradié est alors placé dans une solution de soude qui permet de révéler les traces et qui conduit à la formation de pores dont le diamètre est fonction de la durée de l'attaque chimique (les diamètres accessibles sont compris entre 15 nm et quelques microns). Les membranes

Sylvain Dubois est le lauréat 1998 du prix jeune chercheur de la division Chimie physique.

* Unité PCPM, 1, place Croix du sud, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.
Tél. : +32 10473566. Fax : +32 10473452.
E-mail : piraux@pcpm.ucl.ac.be

** Laboratoire de Métallurgie physique, UMR 6630, BP 179, 86960 Futuroscope Cedex 3.
Tél. : 05.49.49.67.51.
Fax : 05.49.49.66.92.
E-mail : sylvain.dubois@lmp-univ.poitiers.fr

*** IMN, Laboratoire de physique cristalline, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3.
Tél. : 02.40.37.39.72.
Fax : 02.40.37.39.91.
E-mail : Jean-Luc.Duvail@cnsr-imn.fr

Élaboration des membranes nanoporeuses et synthèse électrochimique

Bien qu'il existe de nombreux supports poreux, la plupart des travaux antérieurs ont été effectués à partir de

nanoporeuses élaborées actuellement à Louvain-la-Neuve présentent ainsi les caractéristiques essentielles à la fabrication et à l'étude des propriétés de nanostructures (distribution étroite des diamètres de pores, pores bien cylindriques, parois peu rugueuses, pores perpendiculaires à la surface...). L'effort actuel de développement porte sur le contrôle spatial de la porosité. Ces travaux devraient permettre l'étude des propriétés physiques d'un objet nanoscopique unique et isolé.

Afin d'élaborer par voie électrochimique des nanofilaments métalliques, on évapore de l'or sur l'une des faces du film polymère. Cette surface conductrice sert de cathode lors de la croissance électrochimique de métaux à l'intérieur des pores de la membrane ou d'anode lors de l'élaboration de polymères conducteurs.

Les nanofils métalliques (Cu, Co, Ni, Fe, alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$, Au, Bi) sont élaborés en mode potentiostatique. Les variations du courant sont enregistrées en fonction du temps et le remplissage des pores se traduit par une brusque augmentation du courant. Le dépôt ne se fait alors plus uniquement dans les pores (dépôt quasi-unidimensionnel), mais aussi à l'extérieur (dépôt tridimensionnel). Après dissolution de la membrane polycarbonate, l'observation et/ou la caractérisation microstructurale des nanofils est effectuée en microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET). Comme le montre le cliché obtenu au MEB (figure 1a), la dispersion des diamètres est relativement faible (de l'ordre de ± 5 nm), la surface des nanofils est peu rugueuse et leur forme est bien cylindrique. Ces nanostructures présentent un rapport de forme (longueur sur diamètre) qui est très élevé (typiquement de 40 à 1 000). L'étude de la microstructure des différents nanofils métalliques élaborés nous a permis de démontrer que ces nanomatériaux possèdent des tailles de grains de plusieurs microns avec toutefois une forte densité de défauts cristallins (fautes d'empilements, macles...) [16].

Nous avons également élaboré des systèmes multicouches constitués d'un empilement périodique de couche métallique magnétique (Co, Ni, Fe, ou alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$) et de

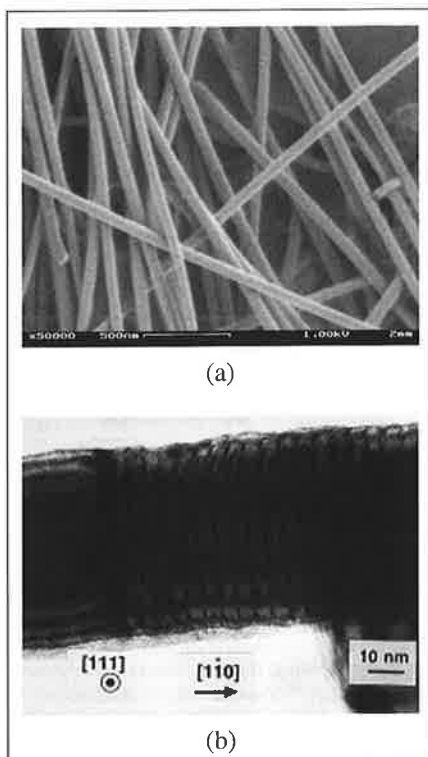


Figure 1 - (a) Cliché MEB de nanofils de Ni de diamètre 100 nm ; (b) Image MET d'une multicouche magnétique nanofilamentaire NiFe/Cu (diamètre 100 nm).

couche métallique non magnétique (Cu). Un bain unique contenant tous les ions à déposer et un dépôt effectué en potentiel pulsé permettent la synthèse de tels systèmes. La concentration du métal le plus noble (Cu) est très faible par rapport à la concentration du métal le moins noble (métaux magnétiques). Ainsi, le dépôt effectué au potentiel le moins négatif est constitué de Cu pur tandis que le dépôt effectué au potentiel le plus négatif est constitué du métal magnétique et de traces de Cu. Le dépôt est contrôlé via un ordinateur qui intègre numériquement la charge déposée lors de chaque séquence. Le potentiel passe ainsi d'une valeur à l'autre lorsque la charge réellement déposée a atteint la charge fixée au préalable par l'utilisateur. Cette procédure est nécessaire pour l'obtention de couches d'épaisseur uniforme suivant l'axe des nanofils d'une longueur de 20 μm . Comme lors des dépôts métalliques, la brusque augmentation du courant permet de déterminer le nombre de cycles nécessaires au remplissage des pores. La période de la multicouche est alors calculée aisément en divisant l'épaisseur de la membrane par le nombre de cycles nécessaires au remplissage des pores. Comme le montre le cliché de

microscopie électronique en transmission (figure 1b : nanofil multicouche $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (4,4 nm)/Cu(1,1 nm)), des couches de très faibles épaisseurs peuvent être obtenues. L'étude de la microstructure de ces multicouches [16] nous a permis de montrer que la taille des cristallites (plusieurs centaines de nm) est très supérieure à la période de la multicouche, ce qui permet d'apparenter de tels systèmes à de véritables super-réseaux magnétiques.

Propriétés et intérêts de l'élaboration de matériaux nanoscopiques

Magnétorésistance géante (MRG)

Origine de la MRG [17]

La magnétorésistance géante (MRG), découverte en 1988 par Baibich *et al.* [18], est observée dans des systèmes multicouches composés de fines couches de métal magnétique séparées par de fines couches de métal non magnétique. Comme le montre la figure 2, une diminution très forte de résistance est observée lorsque le champ magnétique extérieur modifie l'orientation relative des aimantations dans les couches successives. Idéalement, les aimantations sont antiparallèles (AP) à champ nul et parallèles (P) à champ élevé.

La magnétorésistance géante est reliée à des effets de diffusion électronique dépendant du spin dans les couches ferromagnétiques et aux interfaces. Des densités d'états différentes

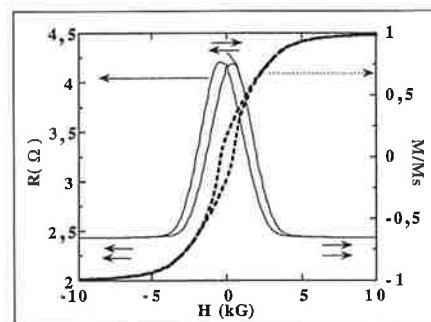


Figure 2 - Variations de la résistance et de l'aimantation d'une multicouche Co/Cu en fonction du champ magnétique appliqué. La résistance de la multicouche est faible lorsque l'aimantation est saturée ; un arrangement antiparallèle des aimantations des couches successives (ou un arrangement aléatoire) conduit à une résistance élevée.

pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire dans les métaux ferromagnétiques constituent une source possible d'asymétrie des mécanismes de conduction dans ces matériaux. Supposons que la résistivité associée aux courants des électrons de spin majoritaire ($\rho_{\uparrow}$) soit inférieure à la résistivité associée aux courants des électrons de spin minoritaire ($\rho_{\downarrow}$). La figure 3 illustre le schéma électrique équivalent pour un système tricouche constitué de deux couches magnétiques (M) séparées entre elles par une couche non magnétique (NM). Pour simplifier, nous négligerons la résistivité de la couche non magnétique.

Pour un arrangement parallèle des aimantations (figure 3a), les électrons de spin +1/2 sont des électrons de spin majoritaire dans les 2 couches magnétiques. Ils sont faiblement diffusés dans ces couches tandis que les électrons de spin -1/2 (électrons de spin minoritaire) y subissent une diffusion plus intense. Il existe ainsi un court-circuit partiel via le canal de spin majoritaire et dans ce cas simplifié, la résistivité globale pour un arrangement parallèle des aimantations (cf. figure 3a) est donnée par la relation $\rho_p = \rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}/(\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow}) \approx \rho_{\uparrow}$. Par contre, pour un arrangement antiparallèle des aimantations (figure 3b), les électrons de spin +1/2 sont des électrons de spin minoritaire dans la première couche magnétique, puis des électrons de spin majoritaire dans la seconde couche magnétique et inversement pour les électrons de spin -1/2. Ainsi, les électrons de spin +1/2 sont successivement fortement diffusés, puis faiblement diffusés (et inversement pour les électrons de spin -1/2). Les deux canaux de conductivité sont alors rigoureusement équivalents et la résistivité globale de la tricouche est donnée par la relation (cf. figure 3b) : $\rho_{AP} = (\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow})/4$. La résistivité ρ_p est ainsi plus faible que ρ_{AP} ce qui permet de rendre compte des effets de MR de la figure 2.

Longueurs caractéristiques, intérêt des nanofils multicouches

Ce modèle simplifié n'est en réalité valable que lorsque l'épaisseur des couches métalliques est inférieure à la longueur caractéristique du problème. Dans les structures multicouches élaborées

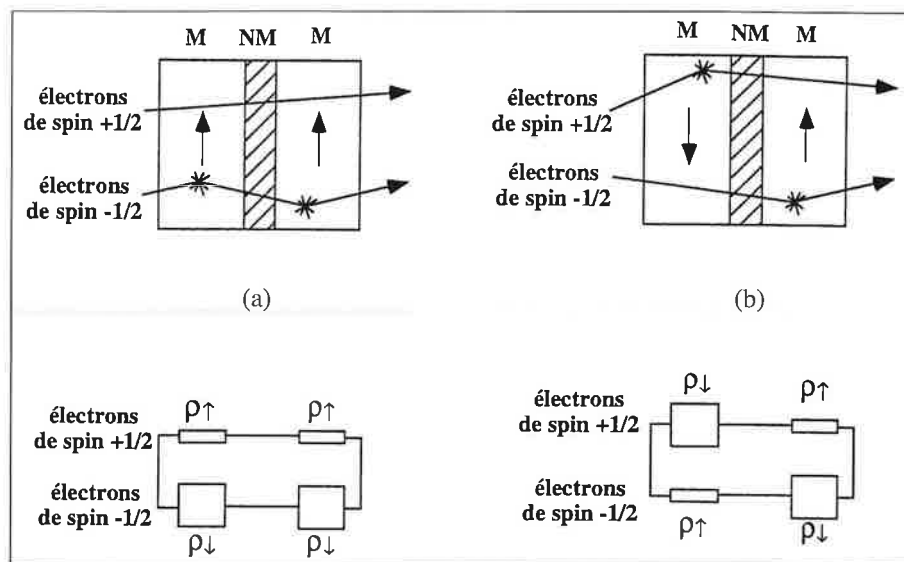


Figure 3 - MRG décrite en terme de diffusion électronique dépendant du spin (en haut) et en terme de circuit électrique équivalent. Lorsque les aimantations sont alignées dans le même sens, les électrons de spin +1/2 sont faiblement diffusés dans toutes les couches magnétiques, tandis que les électrons de spin -1/2 sont fortement diffusés ; la résistivité équivalente (ρ_p) est donnée, d'après le circuit électrique équivalent, par $\rho_p = \rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}/(\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow}) \approx \rho_{\uparrow}$. Lorsque les aimantations sont antiparallèles, les électrons de spin +1/2 sont fortement diffusés dans la première couche magnétique, puis faiblement diffusés dans la deuxième couche magnétique (et inversement pour les électrons de spin -1/2). Les deux canaux de conduction (spin +1/2 et spin -1/2) sont rigoureusement équivalents et la résistivité équivalente ρ_{AP} est donnée par $\rho_{AP} = (\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow})/4$. On montre ainsi que ρ_{AP} est plus élevée que ρ_p .

par les techniques physiques (MBE, sputtering...) qui se présentent sous la forme de films minces, le courant est généralement injecté parallèlement aux couches (géométrie dite CIP : « current in the plane of the layers ») et le libre parcours moyen électronique constitue la longueur caractéristique du problème. La magnétorésistance géante diminue très rapidement lorsque l'épaisseur des couches devient grande devant le libre parcours moyen électronique (cf. figure 4a tirée de la réf. 19) qui est typiquement de quelques nanomètres.

Dans les multicouches magnétiques nanofilamentaires, la géométrie du système impose d'injecter le courant per-

pendiculairement aux couches magnétiques (géométrie dite CPP : « current perpendicular to the plane of the layers »). Dans la géométrie CPP, comme des vitesses de dérive différentes caractérisent les électrons de spin majoritaires et minoritaires, des effets d'accumulation de spin prennent place aux interfaces lorsque les aimantations de deux couches magnétiques successives sont orientées en sens opposés. En régime stationnaire, l'accumulation de spin au voisinage de l'interface est contrebalancée par les processus de relaxation du spin. Le temps de relaxation de spin étant long par rapport au temps moyen entre 2 collisions résistives, l'accumulation de spin s'étend

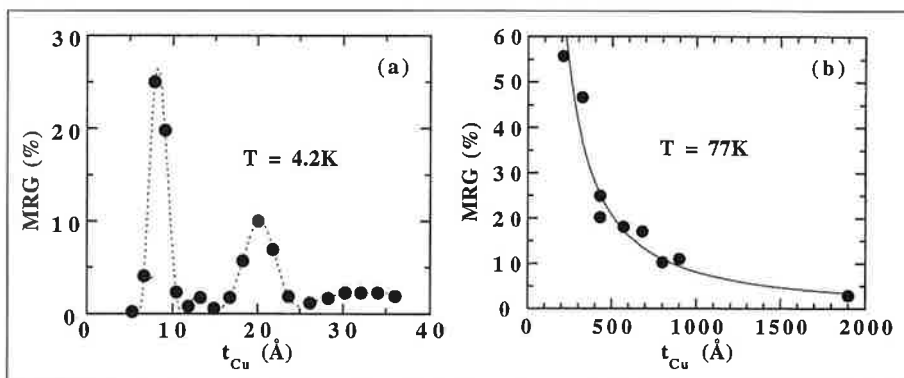


Figure 4 - MRG de multicouche Py/Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu dans le cas (a) d'un courant appliqué dans le plan des couches (géométrie CIP, 4,2K, d'après [18]) et dans le cas (b) d'un courant appliqué perpendiculairement aux couches (géométrie CPP, 77K, multicouches nanofilamentaires Py(8 nm)/Cu(t_{Cu})).

au-delà de l'interface sur une distance relativement importante, qui correspond à la longueur de diffusion de spin. Cette distance ℓ_{sf} est la longueur caractéristique de la MRG dans la géométrie CPP et est typiquement comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. La longueur caractéristique associée à la géométrie CPP est ainsi beaucoup plus grande que celle associée à la géométrie CIP. En conséquence, et comme le montrent les figures 4a et 4b, la MRG mesurée dans la géométrie CPP va persister pour des épaisseurs de couche beaucoup plus élevées. A titre d'exemple, nous avons pu mesurer une MRG de l'ordre du % pour des multicouches Co/Cu où l'épaisseur de la couche de Co était de l'ordre du micron [20].

La technique de dépôt par voie électrochimique nous a permis d'élaborer des multicouches dont les couches magnétiques ou non magnétiques sont très grandes. Nous avons alors cherché à déterminer expérimentalement les longueurs de diffusion de spin [20-21]. Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le cuivre, nous avons élaboré une série d'échantillons Co/Cu pour lesquels la couche de Co a une épaisseur constante égale à 8 nm et la couche de Cu a une épaisseur comprise entre 10 et 350 nm. La figure 5 montre les variations de l'inverse de la racine carrée de la MR, mesurée à 77 K sur cette série d'échantillons, en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu. Nos résultats expérimentaux sont tout à fait conformes au modèle théorique de Valet-Fert qui décrit l'origine de la MRG dans la géométrie CPP [22]. Lorsque l'épaisseur de la couche de Cu est inférieure à la longueur de diffusion de spin, la variation expérimentale est linéaire, tandis que la

MRG décroît quasi exponentiellement avec t_{Cu} lorsque l'épaisseur de la couche de Cu est supérieure à la longueur de diffusion de spin. Cette étude permet ainsi d'estimer la longueur de diffusion de spin dans le cuivre ($\ell_{sf}^{(Cu)} = 150 \pm 20$ nm à 77 K) [20].

Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le Co, nous avons élaboré une série d'échantillons constitués de couches de Cu d'épaisseur constante ($t_{Cu} = 8$ nm) et de couches de Co d'épaisseur comprises entre 50 et 1 000 nm. La figure 6 représente les variations de la MRG des échantillons multicouches Co/Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Co. Pour des couches de Co suffisamment épaisses, la MRG varie comme l'inverse de t_{Co} , résultat en parfait accord avec le modèle théorique de Valet-Fert lorsque l'épaisseur de la couche magnétique est grande devant la longueur de diffusion de spin. Enfin, la proportionnalité entre la MRG et la longueur de diffusion de spin dans le métal magnétique (ici le cobalt) nous a permis de déterminer expérimentalement $\ell_{sf}^{(Co)}$ (60 ± 18 nm à 77 K [19] et 38 ± 12 nm à 300 K [23]).

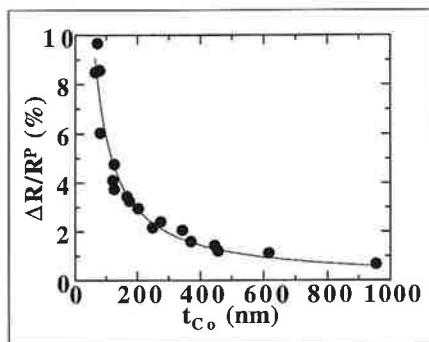


Figure 6 - Variation de la MRG, mesurée à 77K sur des multicouches Co(t_{Co})/Cu($t_{Cu} = 8$ nm), en fonction de l'épaisseur de la couche magnétique. La courbe en trait plein est obtenue à partir du modèle Valet-Fert (cf texte).

On remarque que la dépendance en température de $\ell_{sf}^{(Co)}$ est assez faible. En fait, la longueur de diffusion de spin est reliée au temps de relaxation spin-réseau [24]. Ce temps de relaxation est principalement affecté par l'interaction spin-orbite peu sensible à la température alors que l'interaction avec les magnons, dépendant fortement de la température, ne peut être considérée comme un mécanisme de relaxation spin-réseau et affecte donc peu ℓ_{sf} . Nos résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec les modèles théoriques relatifs à la dépendan-

ce en température des paramètres caractéristiques de la MRG.

Les applications de la MRG nécessitent un effet de MRG élevé à bas champ. Pour cette raison, nous avons aussi étudié les propriétés magnétorésistives de multicouches constituées d'un alliage magnétique doux ($Ni_{80}Fe_{20}$: Py pour Permalloy). La figure 7a représente les variations de la MRG d'une multicouche Py(12nm)/Cu(4nm). L'effet de MRG atteint 80 % à basse température, ce qui est environ 20 fois plus élevé que la MRG mesurée dans la géométrie CIP pour des épaisseurs de couche comparables. Les champs de saturation restent toutefois élevés en raison des fortes interactions dipolaires entre couches de Py. Dans le cas de couche épaisse ($t_{Py} > 25$ nm), la MRG disparaît très rapidement, car les interactions dipolaires entre couches favorisent un arrangement parallèle des aimantations dans les couches successives, ce qui réduit nécessairement la MRG. Afin de réduire ces interactions dipolaires, nous avons imaginé une nouvelle structure constituée de fines trilocouches Py/Cu/Py séparées les unes des autres par une couche épaisse de Cu (environ 100 nm). Comme le montre la figure 7b, les champs de saturation

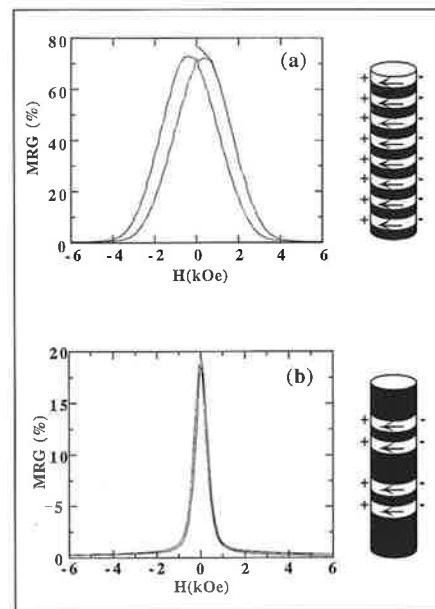


Figure 7 - MRG à 4,2K en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan des couches (a) pour une multicouche classique Py(12 nm)/Cu(4 nm) et (b) pour un système trilocouche constitué de trilocouches Py(3 nm)/Cu(10 nm)/Py(3 nm) séparées les unes des autres par une couche de 100 nm de Cu. Les pôles magnétiques localisés aux extrémités des différentes couches sont représentés pour un état saturé de l'aimantation dans la multicouche.

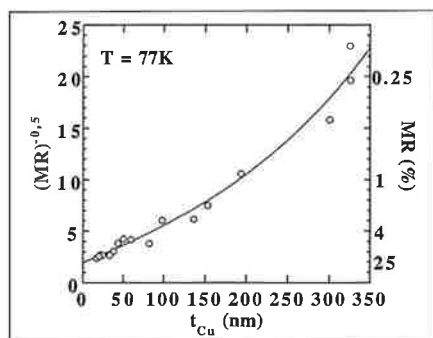


Figure 5 - Variation de l'inverse de la racine carrée de la MR, mesurée à 77K sur des multicouches Co($t_{Co} = 8$ nm)/Cu(t_{Cu}), en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu.

diminuent considérablement et l'effet de MRG reste assez élevé malgré la présence de la couche épaisse de cuivre. En fait, nous avons montré [21] que les interactions dipolaires entre couches successives de Py favorisent un arrangement antiparallèle des aimantations à champ nul et donc un effet de MRG plus élevé que dans le cas où l'arrangement des aimantations est aléatoire à champ nul. Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le Py, nous avons élaboré une série d'échantillons constitués de fines trisouches $\{Py(t_{Py} < 100 \text{ nm})/Cu(t_{Cu} = 10 \text{ nm})/Py(t_{Py} < 100 \text{ nm})\}$ séparées les unes des autres par une couche épaisse de cuivre ($t_{Cu} = 100$ et 500 nm). La figure 8 représente les variations de la MRG des échantillons trisouches en fonction de l'épaisseur de la couche de Permalloy. Conformément au modèle Valet-Fert, la MRG varie comme l'inverse de t_{Py} lorsque $t_{Py} \gg \ell_{sf}^{(Py)}$. L'allure de la courbe permet de plus de déterminer expérimentalement $\ell_{sf}^{(Py)} = (4,3 \pm 1) \text{ nm}$ à 77 K [21].

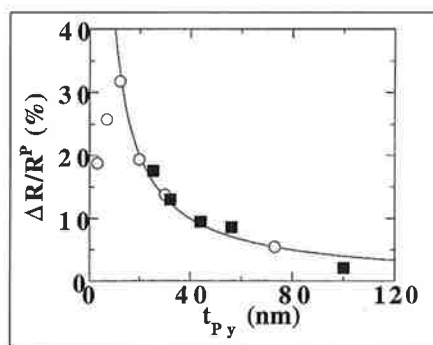


Figure 8 - Variation de la MRG, mesurée à 77K sur des systèmes constitués de fines trisouches $Py(t_{Py})/Cu(t_{Cu} = 8 \text{ nm})/Py(t_{Py})$ séparées entre elles par une couche de Cu d'épaisseur 100 nm (cercles) ou 500 nm (carrés), en fonction de l'épaisseur de la couche magnétique. La courbe en trait plein est obtenue à partir du modèle Valet-Fert (cf texte).

Nous avons ainsi démontré que les longueurs de diffusion de spin dans un métal magnétique sont bien inférieures aux longueurs de diffusion de spin dans un métal non magnétique. De plus, la longueur de diffusion de spin dans le Permalloy est très petite par rapport à la longueur de diffusion de spin dans le cobalt. Théoriquement, la longueur de diffusion de spin varie comme :

$$\ell_{sf}^{(F)} = \left(\frac{\lambda_{sf} \cdot \lambda^*}{6} \right)^{1/2}$$

où λ_{sf} est inversement proportionnel au temps de relaxation spin-réseau et où λ^* est le libre parcours moyen effectif des électrons. Il est donné par la relation :

$$\left(\frac{1}{\lambda^*} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{\lambda_{\uparrow}} + \frac{1}{\lambda_{\downarrow}} \right]$$

où $\lambda_{\uparrow(\downarrow)}$ est le libre parcours moyen des électrons de spin $\uparrow(\downarrow)$. Dans le Permalloy, nous avons démontré que l'asymétrie de conductivité est très importante (beaucoup plus que dans le Co), ce qui implique que le libre parcours moyen des électrons de spin minoritaire est très faible. Il en résulte un libre parcours moyen électronique effectif et une longueur de diffusion de spin très faibles.

Applications de la MRG

L'intérêt technologique majeur de la MRG provient de la possibilité de détecter des champs magnétiques très faibles. Dans le cas de l'enregistrement magnétique, l'augmentation incessante de la capacité de stockage des supports d'enregistrement magnétique va de pair avec la réduction du volume magnétique représentant un bit d'information. Il en résulte un flux magnétique réduit, trop faible pour être détecté par des têtes de lecture inductive. Ces dernières sont progressivement remplacées par des têtes magnétorésistives plus sensibles. A ce jour, ces têtes sont généralement constituées d'un film de Permalloy dont la résistivité varie d'environ 2,5 % dans un champ magnétique de 10 Oe. Comme l'effet de MRG est supérieur typiquement d'un ordre de grandeur, des têtes de lecture beaucoup plus sensibles peuvent être obtenues avec des multicouches magnétiques. Il est possible de réaliser des têtes magnétorésistives de taille nettement réduite par rapport aux têtes inductives car elles ne nécessitent pas de bobinage. Une tête de lecture à MRG (Py/Ag) a récemment été développée par le Laboratoire d'électronique, de technologie et d'instrumentation (LETI) à Grenoble. Le champ d'utilisation des senseurs magnétiques est vaste (moteurs, transformateurs, capteurs...) et la sensibilité accrue des senseurs à MRG ouvre de nouvelles perspectives.

Enfin, la combinaison de matériaux magnétiques, isolants et semi-conducteurs au sein de dispositifs, tels les jonctions tunnels et les transistors magnétiques, a donné naissance à un nouveau domaine de recherche dénommé : « la magnétoélectronique » [7, 8].

Propriétés magnétiques d'objets mésoscopiques

D'un point de vue fondamental, les propriétés magnétiques font apparaître des comportements spécifiques lorsque la taille du système devient comparable, voire inférieure aux longueurs caractéristiques en magnétisme, telles la longueur d'échange, la largeur des parois de domaine... Le challenge consiste à comprendre les processus d'aimantation de ces objets ainsi que la dynamique du renversement d'aimantation.

La largeur d'une paroi de domaine étant de quelques dizaines de nanomètres dans le Ni, le Co et le Fe, la gamme des diamètres de nanofils aisément accessibles (30 à 500 nm) nous a permis d'étudier une variété de comportements magnétiques allant d'un comportement monodomaine (petits diamètres) à un comportement multidomaine (grands diamètres). Dans un premier temps, nos travaux ont porté sur l'étude d'un réseau de nanofils (de 100 à 1 000 fils en transport électronique et de 10^5 à 10^8 fils en magnétoélectronique). De telles études se heurtent à des problèmes d'interprétation des résultats liés aux disparités entre fils telles que distribution de diamètres, défauts structuraux ainsi que d'éventuelles interactions entre fils. Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'étudier un objet individuel et isolé. W. Wernsdorfer *et al.* ont effectué la première étude portant sur le renversement de l'aimantation dans des nanofils de Ni individuels et isolés déposés sur un microSQUID [5]. Cette technique reste cependant limitée aux basses températures. Un autre moyen d'étudier la configuration magnétique de nanomatériaux consiste à utiliser l'anisotropie de magnétorésistance (AMR). L'AMR conduit à une variation de la résistance lorsque l'angle entre l'aimantation et le courant est modifié. Ainsi, la variation de l'orientation de l'aimantation lors d'un cycle en champ magnétique peut être détectée en

transport électronique. Parallèlement au groupe de J.-Ph. Ansermet à l'EPFL [25], nous avons développé une technique permettant d'effectuer une mesure de résistance sur un nanofil unique. La figure 9 représente les variations de la résistance d'un nanofil de Ni en fonction du champ magnétique, appliqué à 10° et à 75° de l'axe du fil. La courbe de magnétorésistance se décompose en une variation continue de résistance qui correspond à une rotation réversible de l'aimantation, puis en un saut discret de résistance correspondant au renversement de l'aimantation. Des simulations micromagnétiques [26] indiquent que le processus de renversement d'aimantation est initié par la nucléation d'un domaine à l'extrémité du fil avant propagation jusqu'à l'autre extrémité du nanofil.

Sur la figure 9, deux sauts de résistance sont observés (cf. inset). Le premier saut correspond à la nucléation d'un domaine d'aimantation opposée à l'aimantation initiale du nanofil et à la propagation de la paroi de domaine. Cette dernière est ensuite piégée par des défauts structuraux du nanofil et un champ plus élevé doit être appliqué pour vaincre l'énergie d'ancrage de la paroi donnant lieu à un deuxième saut.

Les valeurs des champs de nucléation peuvent être analysées au regard des théories micromagnétiques. Pour un cristal monodomaine de forme cylindrique, trois modes de renversement d'aimantation peuvent être observés : la

rotation cohérente, le mode curling et le mode buckling [27]. Le mode de renversement dépend du diamètre du cylindre. Pour un rayon supérieur à un rayon critique (20 nm dans le cas du Ni), le mode curling est attendu. Dans ce cas, les champs de nucléation peuvent être calculés en fonction de l'angle existant entre le champ appliqué et l'axe du fil [28]. Ils dépendent de l'aimantation à saturation et des paramètres géométriques (forme, tailles caractéristiques) de l'échantillon étudié. La figure 10 représente les variations du champ de nucléation mesuré à la température ambiante et celles du champ de nucléation calculé à partir du modèle d'Aharoni [28]. La comparaison des deux courbes montre qu'un mode de renversement de type curling reproduit correctement la dépendance

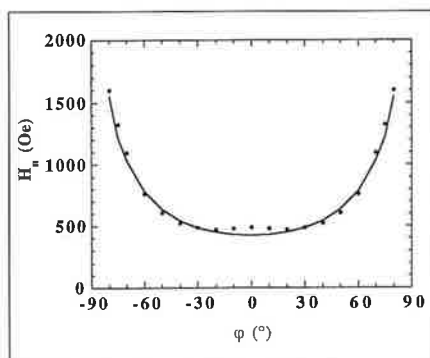


Figure 10 - Variation du champ de nucléation, mesuré à la température ambiante sur un nanofil de Ni de 75 nm de diamètre, en fonction de l'angle (ϕ) entre le champ appliqué et l'axe du fil. La courbe en trait plein est calculée à partir du modèle d'Aharoni (cf. texte).

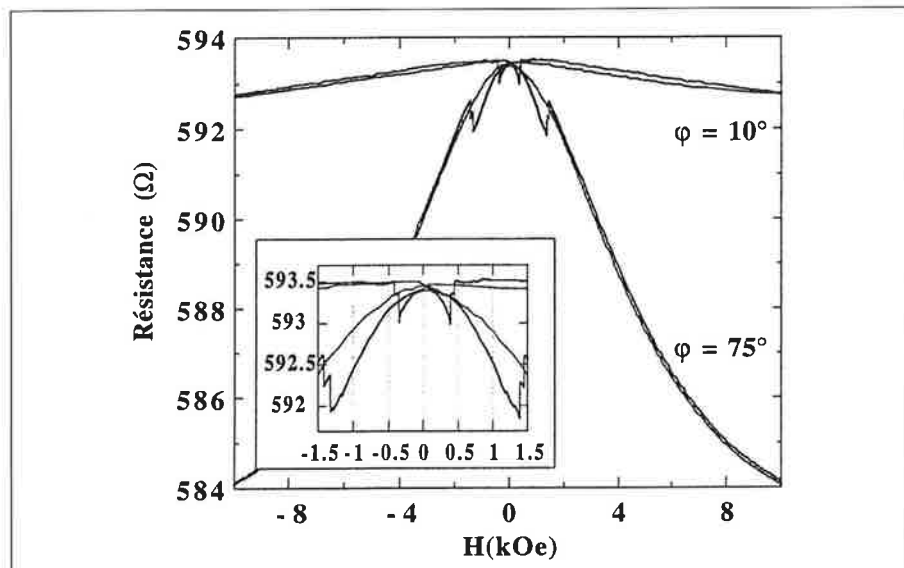


Figure 9 - Variation de la résistance d'un nanofil de Ni en fonction du champ magnétique appliqué. Les variations continues de résistance correspondent à une rotation réversible de l'aimantation ; les sauts de résistance correspondent au renversement brutal de l'aimantation.

angulaire du champ de nucléation mesuré expérimentalement. Les paramètres géométriques utilisés pour le calcul indiquent que seul un petit volume du nanofil (estimé à environ 1/65 du volume total) est à prendre en compte [29]. Ce résultat laisse penser que le renversement d'aimantation est initié dans un faible volume du nanofil de Ni, ce qui conforte les conclusions du groupe de l'EPFL [25], ainsi que celles obtenues par simulations micromagnétiques [26].

Propriétés supraconductrices de nanofils de Pb

Des nanofils supraconducteurs de Pb peuvent être élaborés à l'intérieur des pores de telles membranes polymères. Les propriétés physiques de ces nanostructures sont très différentes de celles du matériau massif car le diamètre des nanofils ($70 \text{ nm} < \phi < 400 \text{ nm}$) devient comparable à la profondeur de pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur ($\lambda_L = 40 \text{ nm}$ pour le Pb). La figure 11 compare le diagramme de phase de nanofils de plomb de différents diamètres à celui d'un film épais de plomb. Ces résultats ont été obtenus en appliquant le champ magnétique le long de l'axe des fils ou dans le plan du film afin de s'affranchir des effets démagnétisants. Le champ critique augmente fortement lorsque le diamètre des nanofils diminue.

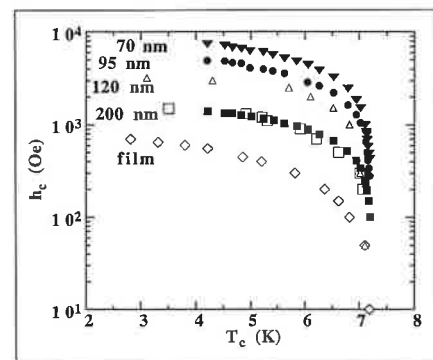


Figure 11 - Diagramme de phase d'un film épais (quelques mm) de Pb comparé aux diagrammes de phase de nanofils de Pb de différents diamètres.

Lorsque le diamètre des nanofils est comparable à λ_L , le champ magnétique pénètre significativement le volume des nanofils. L'induction magnétique est alors non nulle dans l'échantillon (effet Meissner incomplet), et la valeur absolue de l'aimantation est inférieure à H.

Pour un même champ appliqué, la densité d'enthalpie libre supraconductrice sous champ, $g_s(H) = g_s(0) + k.M^2$ est alors plus faible dans le cas d'un nanofil que dans le cas d'un matériau massif. Ainsi, pour qu'un nanofil passe de l'état supraconducteur à l'état normal (*i.e.* : que la densité d'enthalpie libre supraconductrice sous champ devienne égale à la densité d'enthalpie libre de l'état normal), il est nécessaire d'appliquer un champ plus élevé que le champ critique du matériau massif [30].

Enfin, nous avons très récemment entrepris l'élaboration de nanofils multicouches Pb/Co afin d'étudier les effets de l'injection d'électrons polarisés en spin dans un matériau supraconducteur. Les variations avec la température de la résistance de multicouches Pb/Co démontrent l'existence de deux températures critiques : l'une étant caractéristique de la transition supraconductrice du Pb et l'autre étant vraisemblablement caractéristique de la transition supraconductrice induite par effet de proximité dans une partie des couches de Co [31].

Transport électronique dans des nanofils de Bi

L'élaboration de nanofils de Bi suscite un intérêt particulier tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue appliqué. Les porteurs de charge dans le Bi (semi-métal) possèdent des libres parcours moyens et des longueurs d'onde élevés par rapport à ceux des métaux. Les nanofils de Bi constituent ainsi un matériau de choix pour l'étude d'effets de dimension dans les propriétés de transport électronique limité par la taille du système et pour l'étude du transport quantique unidimensionnel. Des nanofils de Bi sont par ailleurs susceptibles d'être utilisés dans le domaine de la conversion thermoélectrique.

Dans les semi-métaux, les variations de la résistivité avec la température dépendent à la fois des variations de la densité de porteurs et des variations de leurs mobilités. Nous avons montré que les variations de la résistance de nanofils de Bi sont compatibles avec une mobilité quasi indépendante de la température ; cette mobilité étant limitée par les processus de diffusion des porteurs sur les défauts structuraux et sur

la surface des nanofils [31]. Les variations de la résistance de nanofils de Bi sont représentées en fonction du champ magnétique à une température de 100 mK sur la *figure 12*. Le diamètre du fil est de 120 nm et le champ magnétique est appliqué le long de l'axe du fil. La résistance augmente d'abord avec le champ, elle passe par un maximum pour un champ d'environ 8 T puis diminue de façon continue. La résistance présente un maximum lorsque le libre parcours moyen électronique devient comparable au diamètre du fil. A plus haut champ, la résistance diminue car l'intensité du champ magnétique confine les électrons et les trous au centre du nanofil et réduit ainsi la diffusion des porteurs sur la surface.

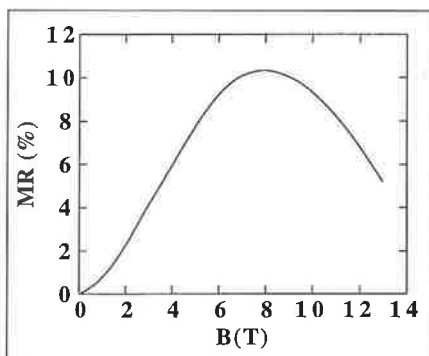


Figure 12 - Variation de la résistance de nanofils de Bi (diamètre 120 nm) enregistrée à 120 mK, en fonction du champ magnétique appliqué le long de l'axe des fils.

Les variations de la résistance de nanofils de Bi avec la température ou avec le champ magnétique démontrent l'importance des effets de taille dans les nanofils de Bi. L'absence d'effet quantique est attribuée aux imperfections cristallines des échantillons qui peuvent réduire significativement le libre parcours moyen électronique.

Conclusion

Nous avons montré que de nombreux nanomatériaux peuvent être élaborés par dépôt électrochimique à l'intérieur des pores de taille nanométrique de matériaux hôtes (la liste n'étant pas exhaustive). Ces nanomatériaux possèdent des propriétés physiques originales liées aux dimensions sub-microniques du système. Cette méthode « template » est relativement simple à mettre en œuvre, et peu oné-

reuse, comparée aux techniques de dépôts par voies physiques combinées à la lithographie. Elle constitue ainsi une voie très prometteuse pour d'éventuelles applications.

Remerciements

Nous remercions A. Fert, K. Ounadjela, R. Legras, E. Ferain, G. Goglio, S. Pignard et A. Radulescu pour leur contribution à ces travaux.

Références

- [1] Eigler D.M. *et al.*, *Nature*, **1990**, 344, p. 524.
- [2] Berger S.D., Gibson J.M., Canarda R.M., Farrow R.C., Huggins H.A., Krauss J.S., Liddle J.A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, B9, p. 2996.
- [3] Chou S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, B15, p. 2897.
- [4] Vieu C., Mejias M., Carcenac F., Faini G., H. Launois, *Microelectronics Engineering*, **1997**, 35, 253 and references therein.
- [5] Wernsdorfer W., Doudin B., Mailly D., Hasselbach K., Benoit A., Meier J., Ansermet J. P., Barbara B., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, p. 1873.
- [6] voir par exemple : Petroff *et al.*, *Phys. Rev.*, **1991**, B 44, p. 5355 ; Grolier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 3023 ; Fullerton *et al.*, *Phys. Rev.*, **1993**, B 48, p. 15755 ; Mosca *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **1994**, 94, L1 ; Parkin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, p. 3718.
- [7] Prinz G. A., *Physics Today*, April **1995**, p. 58.
- [8] Johnson M., *Science*, **1993**, 260, p. 320.
- [9] Miranda R., Alvarez J., Vasquez De Parga A.L., *La Recherche*, **1995**, 26, p. 42.
- [10] Chou S., *Proceedings of the IEEE*, **1997**, 85, p. 652.
- [11] Whitney T.M., Jiang J.S., Searson P., Chien C., *Science*, **1993**, 261, p. 1316.
- [12] Martin C.R., *Science*, **1994**, 266, p. 1961.
- [13] Piroux L., George J.M., Despres J.F., Leroy C., Ferain E., Legras R., Ounadjela K., Fert A., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, p. 2484.
- [14] Duvail J.L., Dubois S., Piroux L., Vaurès A., Fert A., Adam D., Champagne M., Rousseaux F., Decanini D., *J. of Appl. Phys.*, **1998**, 84, p. 6359.
- [15] Ferain E., Legras R., *Nucl. Instrum. Methods B*, **1997**, 131, p. 97 and refs therein.
- [16] Maurice J.L., Imhoff D., Etienne P., Durand O., Dubois S., Piroux L., Galtier P., Fert A., *J. Magn. Magn. Mat.*, **1998**, 184, p. 1.
- [17] voir par exemple : Barthélémy A., Fert A., Morel R., Steren L., *Physics World*, Nov. **1994**, p. 34.
- [18] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuset G., Friedrich A., Chazeles J., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 2472.

- [19] Parkin S.S.P., *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, p. 512.
- [20] Piraux L., Dubois S., Fert A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1996**, 159, p. L287-L292.
- [21] Dubois S., Piraux L., George J.M., Ounadjela K., Duvail J.L., Fert A., *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, p. 477.
- [22] Valet T., Fert A., *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, p. 7099.
- [23] Piraux L., Dubois S., Fert A., Béliard L., *Eur. Phys. J.*, **1998**, B4, p. 413.
- [24] Fert A., Duvail J.L., Valet T., *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, p. 6513.
- [25] Wegrowe J.E., Kelly D., Franck A., Gilbert S.E., Ansermet J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, p. 3681.
- [26] Ferré R., Ounadjela K., George J.M., Piraux L., Dubois S., *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, p. 14066.
- [27] Aharoni A., *Introduction to the theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1996**, and reference therein.
- [28] Aharoni A., *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, p. 1281.
- [29] Pignard S., Goglio G., Radulescu A., Piraux L., Dubois S., Declémy A., Duvail J.L., *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, p. 824.
- [30] Dubois S., Michel A., Eymery J.P., Duvail J.L., Piraux L., *J. of Mat. Res.*, **1999**, 14, p. 665.
- [31] Piraux L., Demoustier-Champagne S., Dubois S., Duvail J.L., Ferain E., Radulescu A., *J. of Mat. Res.*, **1999**, 14, p. 3042.



the know-HOW
at the service of INNOVATION

ACTIVE  INGREDIENTS AND ADVANCED
CONCEPTS FOR THE COSMETIC INDUSTRY :

ANTI-AGING, VITALIZATION, 

WHITENING, SEBUM REGULATION,

FIRMING, PROTECTION,

ANTI-HAIR LOSS, ANTI-WRINKLE,

SOOTHING, TANNING

...AND A LOT MORE!


LABORATOIRES
SÉROBIOLOGIQUES
Member of cognis.

LABORATOIRES SÉROBIOLOGIQUES S.A.
3, RUE DE SEICHAMPS - F-54425 PULNOY (FRANCE)
PHONE : (33) 3 83 29 97 91 - FAX : (33) 3 83 29 98 65

Il y a de la chimie dans l'air

Bernard Authier* docteur ès sciences

Summary : *The chemistry history is linked to the atmospheric components discoveries*

The history of chemistry is tightly linked to the discovery, in three steps, of the gaseous components of the atmosphere.

The chemistry birth, at the end of the eighteenth century is a direct consequence of the characterization of nitrogen and oxygen gases by Lavoisier. One century later, the noble gases discovery by Rayleigh and Ramsey is the crowning achievement of the periodic system of the elements classification. Last, the localization, by Fabry, of the ozon layer and its explanation open, to the chemist investigations, the large spaces where photodissociation and ionisation are the main processes.

Mots clés : *Histoire de la chimie, Lavoisier, Rayleigh, Fabry.*

Key-words : *Chemistry history, Lavoisier, Rayleigh, Fabry.*

Il y a de la chimie dans l'air

Pour preuve, voici en trois épisodes, la découverte des principaux gaz atmosphériques.

A la fin du XVIII^e siècle, les premières découvertes, celles de l'azote et de l'oxygène, renversent quelques-uns des grands mythes de l'Antiquité et donnent naissance à la chimie, grâce à Lavoisier (*tableau I*).

Un siècle plus tard, Rayleigh se livre à une véritable enquête policière sur la densité de l'azote qui semble varier selon son origine. Il finira par débusquer l'argon, avec l'aide de Ramsay. Cette découverte sera bien vite suivie de celle des autres gaz rares, qui viendront s'inscrire, tout naturellement, dans la 8^e colonne du tableau de Mendéléïev : une consécration pour ce dernier.

Le 3^e épisode s'ouvre au début du XX^e siècle avec la mystérieuse absorption du rayonnement ultraviolet solaire par l'atmosphère. On pense à l'ozone, mais impossible d'en trouver trace. Fabry et Buisson, deux professeurs de la faculté des sciences de Marseille, résoudre le problème, ouvrant à la chimie les grands espaces, là où les chocs sont rares tandis que les phénomènes de photodissociation et d'ionisation deviennent essentiels.

Naissance de la chimie

Un bon point de départ

La première étape va bénéficier d'un double héritage.

L'un, venant des Grecs, surtout marqué par Aristote, le premier philosophe adopté en Occident et d'autant mieux

Cette conférence a été donnée le 5 novembre 1999, au centre Saint Charles à Marseille (université de Provence), dans le cadre de l'Année internationale de la chimie.

* Bernard Authier, D15-16, 58, avenue des Caillols, 13012 Marseille.
Tél. et fax : 04.91.93.61.12.
E-mail : authierb@free.fr

Tableau I.

1723	Stahl	Publication de la théorie du phlogistique : unification de la combustion et de l'oxydation
1757	Black	Identification de l'air fixé (gaz carbonique)
1766	Cavendish	Identification de l'air inflammable (l'hydrogène)
1772 à 1774	Priestley, Scheele, Cavendish, Daniel Rutherford, Lavoisier	Découverte de l'air phlogistique (azote) En brûlant, les métaux perdent leur phlogistique et gagnent du poids
1774 1776	Priestley, Scheele, Lavoisier	Découverte de l'air déphlogistiqué (oxygène) Oxydoréduction du mercure et de son oxyde. Analyse de l'air : air « vital » et air « méphitique ». Rejet du phlogistique
1781	Priestley	Synthèse de l'eau confirmée par Lavoisier
1785	Cavendish	Synthèse et décomposition de l'eau
1787	Lavoisier	Publication de la <i>Méthode de nomenclature chimique</i>
	Morveau	Définition du corps simple
	Berthollet,	Abandon définitif du phlogistique
	Fourcroy	Publication du <i>Traité de chimie élémentaire</i>
1789	Lavoisier	
1804	Gay-Lussac	Composition de l'air à l'altitude de 7 000 m

accepté par l'Église que sa conception de l'Univers ne s'oppose pas à celle de la Genèse. Pour Aristote, la Terre est composée de quatre éléments stratifiés de bas en haut : la terre, l'eau, l'air et le feu. Comme Empédocle, il pense que les forces du Bien et du Mal sont intervenues pour opérer des mélanges produisant des combinaisons bénéfiques ou maléfiques selon que l'une ou l'autre de ces forces l'a emporté !

Un concept apparemment dérisoire, mais qui recouvre, en fait, un héritage positif. Il y a d'abord l'universalité et l'intemporalité des lois de la nature et surtout une curiosité pour la nature profonde des choses, abordée en toute liberté d'esprit. Il fallait « respecter les apparences », d'où la priorité donnée à l'observation (la mesure viendra plus tard), et donner ensuite une interprétation logique, sanctionnée par l'obligation de convaincre : une forme de démonstration avant la lettre.

L'autre, celui de l'alchimie encore bien vivante, qui cache sous un fatras de notions irrationnelles, des instruments comme la cornue ou la cuve à eau pour recueillir les gaz (Hales 1677-1761) et des procédés de fabrication ou de purification de nombreuses substances aux noms fleuris comme « l'esprit de Vénus » (l'acide acétique), « la lune cornée » (le chlorure d'argent) ou encore « l'huile de vitriol » (l'acide sulfurique).

A cet héritage, il faut ajouter les progrès de la physique au siècle précédent. Torricelli a prouvé que l'atmosphère avait un poids et Boyle-Marriott, que l'air était compressible et élastique. On sait donc manipuler l'air, le mesurer et faire le vide. On dispose aussi de la machine électrostatique de von Guéricke (un disque qui s'électrise en tournant au contact de deux boules de chiffon) et de verres « ardents », ces grandes loupes grossières, suffisantes pour concentrer l'énergie solaire.

En ce début du XVIII^e siècle, le scientifiquement correct se résume simplement. L'air et l'eau sont des éléments, c'est bien normal puisqu'on ne sait pas les décomposer. Le feu est devenu le phlogistique, un principe attaché aux substances, un peu comme l'âme l'est au corps et Stahl, son grand prêtre, explique les combustions et les oxydations par des transferts de phlogistique. Certaines substances en sont riches, tel le bois, dont la flamme est bien la preuve de la perte de son phlogistique.

Comme la conception d'Aristote, la notion de phlogistique est loin d'être entièrement négative. Rey, Boyle, Hooke et Lomonossov avaient bien vu le rapport entre l'air, la combustion et l'oxydation, mais c'est à Stahl que revient le mérite de l'unification de ces deux aspects d'une même réaction.

La chasse aux airs

Black donne le coup d'envoi en 1757. Il fait une thèse de pharmacie sur le carbonate de magnésium qu'il calcine. Il en recueille un air (gaz carbonique), impropre à la combustion et à la respiration (ce sont les deux critères qui seront longtemps utilisés pour caractériser les airs), qu'il qualifie d'air fixé, sous-entendu sur une « chaux », nom donné aux oxydes métalliques à l'époque.

L'expérience sera reprise et Cavendish, neuf ans plus tard, croit avoir isolé le phlogistique en recueillant l'air dégagé par l'attaque d'un acide sur un métal : il qualifie cet air d'inflammable (l'hydrogène). Remarquons que personne ne parle encore de gaz, il s'agit seulement d'airs aux différentes qualités, mais visiblement il y en a plusieurs et une véritable « chasse aux airs » va s'engager.

Chacun travaille isolément et publie dans un délai plus ou moins long, si bien que la chronologie des découvertes est

difficile à établir. Il semble bien cependant que Priestley soit le premier à isoler l'air phlogistique (l'azote) en faisant chauffer, avec une lampe, du mercure dans un « vaisseau fermé », pendant douze jours. Il voit apparaître les taches rouges de l'oxyde formé, tandis que l'air est devenu impropre à la respiration et à la combustion. Comme fait le bois en brûlant, le métal, en s'oxydant, a perdu son phlogistique, il est donc logique que l'air restant l'ait gagné, d'où son nom d'air phlogistique.

Où les choses se gâtent, c'est que l'oxyde est plus lourd que le métal initial. Priestley et ses contemporains s'en sortent en attribuant aux métaux un phlogistique négatif, mais cette absurdité va attirer l'attention de Lavoisier, qui refait l'expérience.

Lavoisier n'est plus un débutant, sa fortune en fait, depuis 1768, un fermier général avec un emploi du temps chargé, mais aussi des revenus élevés qu'il consacre à l'équipement de son laboratoire. Depuis 1768, il est à l'Académie, grâce à une étude sur l'éclairage des villes. Comme tous les scientifiques de l'époque, il s'engage dans les études les plus diverses, de l'alimentation en eau de Paris à l'hypnotisme, la viande frelatée, la montgolfière en passant par la conservation de l'eau sur les bateaux... Pour le seconder, il a la chance d'avoir épousé en 1771 Mlle Paulze¹, qui dessine à merveille et va illustrer ses publications, lui servant aussi de secrétaire. Elle ira même jusqu'à apprendre l'anglais pour lui traduire les textes de ses collègues d'outre-Manche.

Revenons à l'oxydation du mercure. A la différence de ses collègues, Lavoisier fait un bilan de poids (ce souci du bilan lui vient peut-être de son activité professionnelle), toujours est-il qu'il observe : « *le mercure absorbe l'air et ne cède rien* ».

En 1774, Priestley fait l'expérience inverse : il concentre les rayons solaires avec un grand verre ardent sur de l'oxyde de mercure. Le mercure réapparaît, tandis qu'il se dégage un air qui avive les combustions (l'oxygène). Dans sa logique, il le qualifie de déphlogistique. Priestley, ce grand scientifique, a donc découvert les deux faces de l'oxydoréduction, réaction fondamentale de la chimie, mais son explication est fautive et il n'en changera pas.

De passage à Paris, Priestley expose ses travaux à Lavoisier qui refait l'expérience et l'interprète tout autrement. Il qualifie de « vital » l'air recueilli et constate que le poids des constituants initiaux est égal à celui des constituants finaux. C'est le fameux « *rien ne se perd, rien ne se crée* », qui n'est sans doute pas de Lavoisier, mais qui résume si bien son état d'esprit...

Pour Lavoisier, l'air est donc constitué de deux composants pesants : l'air « vital » et l'air « méphitique » dont il mesure les proportions, faisant ainsi la première analyse de l'air.

Visiblement, le phlogistique n'apporte aucune explication complémentaire, alors pourquoi garder un principe inutile ? Ses amis tentent un moment de le sauver en définissant la combustion comme une combinaison « *où l'air se substitue au phlogistique contenu dans le corps combustible, ce dernier étant libéré sous forme de lumière* », mais c'est un combat d'arrière-garde dont la décomposition de l'eau va achever la défaite.

Priestley et Cavendish, qui a repris à son compte l'exigence quantitative de Lavoisier, réalisent, indépendamment, la synthèse de l'eau en brûlant un mélange d'air déphlogistiqué et d'air inflammable ainsi qu'en faisant passer une décharge électrique dans un mélange d'un volume pour deux des mêmes gaz, avec toujours une interprétation inexacte. Lavoisier refait l'expérience et là-encore, il va plus loin. Il envoie la « rosée » obtenue dans le fût d'un fusil chauffé au rouge : l'eau est partiellement décomposée, l'oxygène se fixe sur le fer et il recueille de l'hydrogène. L'eau est donc formée de deux gaz, l'oxygène et l'hydrogène. Cette fois, Lavoisier ne parle plus d'airs.

Avec une nomenclature et un enseignement, la chimie devient autonome

Guyton de Morveau initie une nouvelle nomenclature rendue nécessaire par le foisonnement des dénominations héritées de l'alchimie, mais très vite, Lavoisier y imprime sa marque. Moins connue que son analyse de l'air, cette nomenclature est tout aussi importante. Elle est basée sur les éléments qui sont « toutes les substances que nous n'aurons pu décomposer par aucun moyen ». La porte est ainsi ouverte aux découvertes ultérieures². Les substances sont ensuite regroupées et classées par familles et propriétés.

À côté du cuivre, du soufre, de l'arsenic, etc., les gaz figurent comme éléments à part entière, nommés d'après leur propriété caractéristique : hydro-gène (générateur d'eau), oxygène (générateur d'acide³), azote (privatif de vie), tandis que les corps simples, à l'origine des composés, sont rappelés par un préfixe (exemple : *sulfate cuivreux*). Lavoisier introduit aussi des suffixes qui permettent de classer les composés d'après leur degré d'oxydation. Par exemple, les suffixes « ique » et « eux » décrivent les acides par ordre d'oxydation décroissant, comme les acides sulfurique et sulfureux auxquels il correspond des sels : les sulfates et sulfites.

Ainsi, la nomenclature n'est plus un simple catalogue, mais un condensé des propriétés des corps, une arme de plus contre le phlogistique dont il enlève les derniers bastions, à l'exception toutefois des britanniques qui restent longtemps réfractaires aux idées de Lavoisier, comme les Français l'avaient été aux découvertes de Newton.

Cette nouvelle nomenclature va s'imposer progressivement, elle subsiste encore aujourd'hui.

Lavoisier publie ensuite un *Traité élémentaire de chimie* où il organise l'ensemble de la chimie autour de l'analyse, laissant de côté la question des affinités sur laquelle Newton, mal inspiré par les succès de la gravitation, a échoué. L'enseignement de Lavoisier est révolutionnaire, il exclut la tradition et les tours de mains au profit des instruments de mesure : la balance bien sûr, mais aussi le thermomètre, le gazomètre et le calorimètre à eau qu'il a inventé avec Laplace.

Avant d'être emporté par la Révolution, il aura encore le temps d'effectuer des études physiologiques sur le métabolisme, démontrant le lien entre la quantité de nourriture absorbée par un individu et l'effort fourni. La respiration, qu'il assimile à une combustion, retient aussi son attention

et il attribuera la couleur rouge du sang à des oxydes de fer et de mercure.

Il sera condamné à mort et guillotiné, en tant que fermier général, pendant la Terreur, après un procès digne de la Révolution culturelle⁴.

Découverte des gaz rares

Les découvertes suivantes (*tableau II*) ne viendront qu'à la fin du XIX^e siècle, le temps pour la chimie d'effectuer une prodigieuse mutation marquée par les questions d'affinité, avec l'énigmatique covalence⁵, et la difficile gestation de la théorie atomique.

Tableau II - Les gaz rares, l'hélium.

1783	Cavendish	Doute sur la pureté de l'air phlogistique (azote)
1815	Prout	Hypothèse sur la brique primordiale (l'atome d'hydrogène)
1868	Janssen, Lockyer	Découverte (indépendamment) de l'hélium dans le spectre solaire
1869	Mendéléïev	Classification périodique des éléments
1877	Cailletet	Liquéfaction de l'oxygène
1886	Crookes	Hypothèse sur l'existence d'isotopes
1891	Hillebrand	Étude d'un minéral d'uranium (uranite)
1895	Rayleigh, Ramsay	Découverte de l'argon
1895	Ramsay	Découverte de l'hélium atmosphérique
1898	Ramsay, Travers	Découverte des autres gaz rares : néon, krypton, xénon
1900	Dorn	Découverte du radon

Pour cette dernière, on se souvient du *Discours de la méthode* de Descartes : « n'admettre en sciences que la raison » en rejetant par « le doute méthodique » les mythes et les préjugés. Or, ces atomes décrits par Démocrite, qui les a vus ? Par ailleurs, les éléments primordiaux, le phlogistique, le calorique et l'éther⁶ ont laissé un goût amer...

À la fin du siècle, le point de vue atomiste finit par l'emporter presque partout, la loi d'Avogadro-Ampère a fait des émules et Wurtz définit l'atome comme « la plus petite masse capable d'exister en combinaison », tandis que la molécule est « la plus petite quantité capable d'exister à l'état libre ».

Mendéléïev a parfaitement compris la différence entre la molécule et l'atome qui seul caractérise les propriétés chimiques de l'élément. Il a bien vu, par exemple, que la molécule d'azote était peu réactive contrairement à « l'élément » azote aux propriétés chimiques voisines de celles du phosphore.

L'examen des propriétés chimiques des atomes amène Mendéléïev à distinguer huit familles d'éléments et il classe ces derniers, par masse atomique croissante, dans huit colonnes, des plus électronégatifs aux plus électropositifs, réservant (provisoirement) la 8^e colonne aux éléments de transition.

Pour respecter la cohérence, il fait des inversions (les isotopes ne sont pas connus) et laisse des cases vacantes quand les éléments correspondants manquent. La renommée de Mendéléïev ira croissant au fur et à mesure que les cases vides de son tableau seront remplies⁷.

Une question à la mode

Paradoxalement, dans cette ambiance encore dubitative à l'encontre de l'atome, l'hypothèse bien plus hardie de Prout revient à la mode. Prout postule que l'atome d'hydrogène est la brique élémentaire à partir de laquelle tous les corps simples sont constitués. La masse atomique de chaque corps simple devrait donc être un multiple de celle de la demi-molécule d'hydrogène.

La course à la précision sur les masses atomiques est lancée. A Cambridge, on mesure la masse atomique de l'oxygène et on trouve 15,96. Ce n'est pas 16 ! Rayleigh et ses collègues cherchent une explication, mais en vain. Ils abandonnent l'oxygène et cherchent, à tout hasard, du côté de l'azote.

Rayleigh commence par isoler l'azote à partir de l'air, qu'il débarrasse du gaz carbonique et de l'oxygène par un **barbotage dans l'ammoniaque**, suivi d'un passage sur du cuivre porté au rouge. L'excès d'ammoniac est absorbé par un acide et l'eau par un desséchant. Reste l'azote dont une partie provient de la décomposition de l'ammoniac. Rayleigh refait plusieurs fois la mesure et obtient des résultats concordants pour le poids moléculaire de l'azote.

Rayleigh s'avise alors qu'une deuxième méthode de mesure conforterait son étude (à moins qu'il se soit aperçu que le barbotage de l'air dans l'azote est bien inutile, vue la faible teneur en gaz carbonique...). Il fait cette fois **passer l'air, directement**, sur du cuivre porté au rouge pour éliminer l'oxygène. Surprise, la masse moléculaire de l'azote est plus élevée d'un millième. Rayleigh recommence et retrouve la même différence.

Faute d'explication, il lance un appel à idées dans le journal *Nature*. Pas de réponse, sinon l'hypothèse qu'une partie des molécules d'azote provenant de l'ammoniac se dissocie et donne peut-être de l'azote atomique N stable, abaissant d'autant la masse moléculaire de l'hypothétique mélange $N_2 + N$.

Les petites différences font les grandes découvertes

A Cambridge, les discussions vont bon train. Si la différence est due à une dissociation de l'azote moléculaire N_2 en azote atomique N, il est probable que ce dernier se recombine au bout d'un certain temps. C'est en tout cas ce que suggère l'éphémère existence des composés intermédiaires des synthèses organiques. Rayleigh conserve donc son gaz huit mois, le pèse à nouveau et retrouve le même écart. Il tente aussi, sans succès, de dissocier l'azote par des décharges électriques.

Deux ans plus tard, Rayleigh, loin de chercher à réduire la différence, va s'efforcer de la mettre en évidence. Dans la première méthode, seule une partie de l'azote provenait de l'ammoniac, il va maintenant **exclure tout apport d'azote atmosphérique**, dans l'espoir d'une différence de masses moléculaires encore plus grande.

Rayleigh décompose différents composés nitrés (nitrite d'ammonium, urée, etc.) et trouve effectivement une différence cinq fois plus grande.

Obtenir une telle précision n'est pas une mince affaire (il faut, en particulier, éviter toute trace d'hydrogène qui, très vite, allégerait la masse moléculaire finale). Rigueur, habi-

leté, persévérance, Rayleigh réunit toutes les qualités d'un expérimentateur hors pair.

Devant une apparente impasse, Rayleigh conclut : puisque l'azote atomique n'existe pas à l'état libre, la seule explication plausible à l'excès de densité de l'azote atmosphérique est la présence d'un constituant plus lourd, inerte.

Rayleigh a les moyens qui manquaient à Cavendish

Son collègue Dewar lui signale alors que, depuis Cavendish, la question n'a guère été étudiée. Rayleigh reprend les textes et, surprise, découvre que Cavendish, avec son vocabulaire, s'était également posé la question de la pureté de l'azote atmosphérique. Comme l'avait tenté Cavendish, mais avec des moyens techniques très supérieurs, Rayleigh et Ramsay vont éliminer l'azote pour ne garder que ce qu'ils soupçonnent être un élément nouveau.

Ils reprennent la méthode de Cavendish en oxydant un mélange d'azote atmosphérique et d'oxygène par des décharges électriques à haute tension sur une cuve à mercure. Les vapeurs rouge orangé des oxydes d'azote formés sont éliminées par un fragment de potasse flottant sur la cuve à mercure. Ils éliminent ensuite l'oxygène excédentaire et il reste un gaz apparemment inerte.

Depuis Cavendish, les moyens ont bien changé. Au lieu des étincelles isolées d'une machine électrostatique à friction, Rayleigh et Ramsay utilisent, des heures durant, les trains de décharges à plus de 2 400 V du générateur de l'université et des électrodes de platine dont ils découvrent la longévité. Là où Cavendish avait un doute, Rayleigh a maintenant une certitude, sous la forme d'un résidu gazeux, d'un peu plus d'un centième de l'azote initial, qui reste à identifier. Ce gaz, au spectre caractéristique, est chimiquement inerte d'où son nom de baptême : argon, du grec *argos* = inerte. Ses chaleurs spécifiques, à pression et à volume constant, révèlent un gaz monoatomique (loi de Dulong et Petit). Il entre dans la 8^e colonne du tableau de Mendéléïev, intermédiaire entre les éléments les plus électropositifs et les plus électronégatifs. Une colonne qui sera rapidement complétée.

En cherchant une nouvelle source d'argon, dans un minerai d'uranium⁸, Ramsay découvre un gaz atmosphérique nouveau, inerte lui aussi. Son spectre se révèle être celui de l'hélium⁹, identifié peu de temps auparavant par Janssen et Lockyer dans le spectre de la chromosphère, au cours d'une éclipse solaire, en 1868.

Ramsay, utilisant la technique de liquéfaction des gaz, détermine ensuite le point d'ébullition de l'argon et s'aperçoit qu'il n'est pas seul. Il va ainsi séparer et identifier, par leur point d'ébullition et leur spectre, le krypton, le néon et le xénon.

Deux ans plus tard, la dernière case de la colonne des gaz rares était remplie avec la découverte du radon¹⁰ par une tout autre voie : celle de la désintégration radioactive du radium.

Le triomphe du travail d'équipe

Du soupçon de Cavendish aux résultats incontestables de Rayleigh et Ramsay, il y a un monde. Les moyens,

tout comme l'état des connaissances, sont évidemment très différents. On assiste à Cambridge à l'émergence de la recherche expérimentale moderne. Dans sa longue quête du Graal (quatre ans...), Rayleigh n'est pas seul. A l'inverse de Cavendish, il discute avec ses collègues dans une ambiance d'émulation. A coup sûr, Cambridge a atteint ce qu'on appelle aujourd'hui la « masse critique », celle d'un centre de recherche pluridisciplinaire où chacun peut trouver, dans son secteur et dans les domaines connexes, la coopération de collègues hautement compétents.

De belles découvertes restent néanmoins à la portée de petites équipes ; l'étape suivante va nous le montrer.

La couche d'ozone

Et l'ozone ? Cette fameuse couche d'ozone ?

Depuis longtemps, on avait remarqué près des machines électrostatiques une odeur que l'on attribuait à l'électricité, jusqu'à ce que Schönbein, un chimiste suisse, l'identifie comme caractéristique d'un gaz nouveau : l'ozone dont la molécule est formée de trois atomes d'oxygène.

Houzeau en décelait bientôt, par une méthode chimique, de très petites quantités dans l'air et on en serait resté là, en ce qui concerne l'atmosphère, sans la montée progressive d'une énigme : pourquoi le soleil et les étoiles n'émettaient-ils plus en-deçà de 0,3 μm , contrairement à de nombreuses sources observées en laboratoire (en particulier l'étincelle électrique).

Cornu, un astronome français, prend des clichés du spectre solaire et s'aperçoit que lorsque le soleil est bas sur l'horizon, la bande d'absorption est un tout petit peu plus large. Cet élargissement coïncide avec une plus grande épaisseur d'atmosphère traversée, ce qui l'incite à penser que l'atmosphère joue un rôle dans l'absorption du spectre ultraviolet solaire.

A la même époque, Hartley découvre, en laboratoire, que l'ozone absorbe l'ultraviolet de façon tout à fait exceptionnelle, à l'endroit même où le spectre solaire disparaît. L'ozone serait-il à l'origine de cette absorption ?

Reste à le déceler dans l'atmosphère¹¹. Bien que sa densité soit une fois et demie celle de l'oxygène, il n'existe qu'à l'état de trace, aussi bien au sol qu'au sommet du Mont-Blanc ou même à l'altitude, record pour l'époque, de 22 000 m, atteinte par les ballons sondes.

C'est en 1913 que Fabry et Buisson résolvent l'énigme (tableau III).

Tableau III - L'ozone.

1858	A. Houzeau	Identification de l'ozone dans l'atmosphère
1879	A. Cornu	Découverte de la forte absorption de l'atmosphère dans l'ultraviolet
1881	N.W. Hartley	Attribution de l'absorption UV de l'atmosphère (0,2 à 0,3 μm) à l'ozone
1913	Fabry, Buisson	Localisation de la couche d'ozone
1931	Chapman	Explication de la couche d'ozone

Puisque l'ozone atmosphérique ne se manifeste que par son absorption, c'est là qu'ils vont chercher, en commençant par l'étude exhaustive des propriétés optiques de l'ozone en laboratoire, puis en mesurant l'absorption atmosphérique dans l'ultraviolet.

Il leur faut un spectrographe à prisme de quartz (c'est, à l'époque, la seule substance transparente dans le proche ultraviolet), capable d'éliminer la lumière parasite diffuse, de beaucoup la plus intense.

A cet effet, Fabry et Buisson inventent un double spectrographe à dispersion croisée (les arêtes des prismes des deux spectrographes sont perpendiculaires). Le premier donne un spectre pollué par de la lumière parasite sur toute son étendue. Le second, dont la fente d'entrée est située sur la partie ultraviolette du premier spectre (perpendiculaire aux raies), disperse à nouveau la lumière. Seule une petite partie de la lumière parasite se trouve dispersée, avec le rayonnement ultraviolet du premier spectre, dans la bande ultraviolette du second spectre (figure 1).

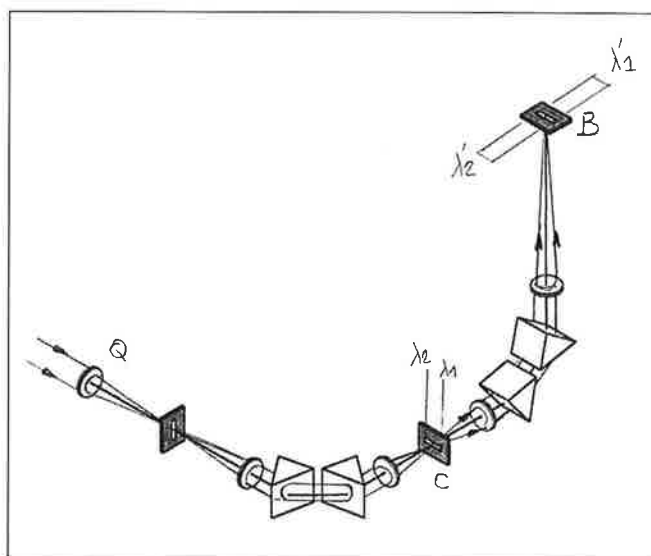


Figure 1 - Spectrographe à dispersion croisée de Fabry et Buisson. Le faisceau solaire est renvoyé par un héliostat sur une lentille Q, achromatique, en quartz et fluorine, qui forme l'image du soleil sur la fente d'un premier spectrographe (composé de deux prismes droit et gauche). Après dispersion, le faisceau est envoyé sur une fente C qui ne laisse passer que la partie $\lambda_1 - \lambda_2$ strictement utile du spectre. Le deuxième spectrographe, à angle droit du premier, projette en B un spectre UV débarrassé de la lumière parasite, intense, dispersée sur une étendue plus grande $\lambda'_1 - \lambda'_2$.

Fabry et Buisson enregistrent, en laboratoire, sur des plaques photographiques sensibilisées à l'ultraviolet, les spectres d'absorption de cuves contenant de l'ozone à différentes concentrations. Au maximum d'absorption ($\lambda = 0,2550 \mu\text{m}$), l'ozone se révèle, à égalité de masse, plus absorbant qu'un métal¹² !

Sur le soleil, qu'ils observent avec des filtres atténuateurs, ils différencient les absorptions de la brume, de la diffusion atmosphérique et de l'ozone. Ils savent que la première est la même sur tout le spectre et que la deuxième varie avec la longueur d'onde selon la loi connue de diffusion de Rayleigh¹¹.

Sur la partie restante, pas de doute, le coefficient d'absorption de l'ozone atmosphérique varie, avec la longueur d'onde, comme celui de l'ozone de laboratoire. Il y a

donc bien, quelque part dans l'atmosphère, une couche d'ozone qui arrête le rayonnement ultraviolet solaire. Fabry et Buisson calculent même son épaisseur, ramenée au niveau de la mer : 3 mm.

Une déduction géométrique très élégante !

Dans l'hypothèse où l'ozone est localisé dans une couche, dont ils ignorent l'altitude, Fabry et Buisson remarquent que, lors d'une observation à la verticale, l'épaisseur traversée est la même quelle que soit l'altitude de cette couche. Par contre, si le soleil est bas sur l'horizon, à 5° par exemple, du fait de la courbure de la terre, l'épaisseur traversée varie avec l'altitude. Elle est de 30 % plus courte si la couche est située entre 30 et 35 km que si elle se trouve entre 0 et 5 km (figure 2). Du rapport des absorptions pour ces deux positions du soleil, Fabry déduit que la couche d'ozone se trouve entre 30 et 40 km. Le mode de formation et de photodissociation de l'ozone, découvert par Chapman peu de temps après, explique cette localisation de la couche d'ozone.

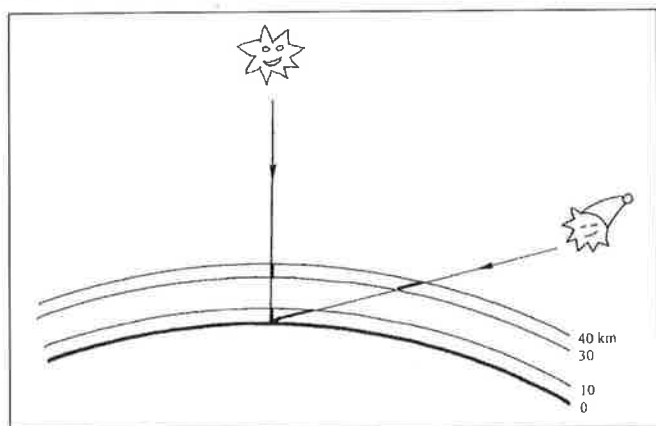


Figure 2 - Localisation de la couche d'ozone.

On a représenté deux couches atmosphériques de 10 km d'épaisseur : la première, au ras du sol et la seconde, 30 km au-dessus.

Pour deux inclinaisons solaires, le rapport des épaisseurs traversées (donc des absorptions) définit l'altitude de la couche renfermant l'absorbant.

Fabry et Buisson faisaient leurs mesures au bord du spectre, là où l'absorption n'est pas totale.

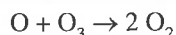
Une formation en deux temps :

- dissociation de l'oxygène moléculaire par l'absorption du rayonnement solaire dans l'ultraviolet lointain (entre 0,3 et 0,175 μm) : $h\nu + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$

- suivie d'un choc triple : $\text{M} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ (où M est une molécule étrangère quelconque.)

La formation d'ozone exige donc une altitude assez élevée pour que le rayonnement ultraviolet lointain soit présent, mais pas trop pour qu'il reste de l'oxygène dans l'atmosphère et que la probabilité d'un choc triple soit suffisante.

L'équilibre est assuré naturellement par la destruction de l'ozone par photodissociation $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ (les photons provenant cette fois de la partie visible du spectre solaire) ou par divers processus avec chocs du type :



Et maintenant ?

La composition de l'atmosphère est aujourd'hui parfaitement connue et le problème posé est désormais celui de son

évolution avec deux interrogations majeures : le trou de la couche d'ozone observé périodiquement au-dessus de l'Antarctique est-il en extension ? Dans quelle mesure l'augmentation vertigineuse des taux de gaz carbonique et de méthane, tous deux responsables de l'effet de serre¹³, va-t-elle influencer sur le climat ?

On se soucie aujourd'hui de la conservation de cette couche d'ozone qui protège la vie d'une destruction par le rayonnement solaire ultraviolet. Les composés fluorés et chlorés (chlorofluorocarbures), tel le Freon, sont redoutables car, très légers, ils montent jusqu'à atteindre une altitude où les rayons ultraviolets les détruisent. Les atomes de chlore libérés réagissent alors avec l'ozone selon un processus catalytique¹⁴ favorisé, en Antarctique, par des conditions météorologiques particulières. L'usage de ces composés fluorés est désormais interdit.

En raison de l'accroissement de la population et de ses activités industrielles, on enregistre, depuis une centaine d'années, une montée vertigineuse de la concentration du gaz carbonique et aussi du méthane qui n'existait, il y a un siècle, qu'à l'état de trace. Les enregistrements sont aujourd'hui relayés par la glaciologie qui permet une analyse directe de l'évolution récente de notre atmosphère, grâce à l'air piégé dans les strates successives des glaciers.

De récents sondages dans l'Antarctique ont ainsi permis de remonter jusqu'à 420 000 ans¹⁵. Ils révèlent, au cours des années écoulées, une alternance de quatre périodes de glaciation, entrecoupées de périodes interglaciaires. Pendant les périodes chaudes, la concentration atmosphérique de gaz carbonique a augmenté, sans cependant atteindre, et de loin, le taux actuel.

Des mesures sont prévues pour réduire les émissions de gaz carbonique, mais que faire pour le méthane (en dehors d'une réduction des pertes d'exploitation aux puits d'hydrocarbure), quand on sait qu'il résulte essentiellement des digestions animales, donc humaines...

D'ores et déjà, un réchauffement du climat, dû à la présence de l'homme et à ses activités, paraît inéluctable dans les prochaines décennies.

Remerciements

L'auteur remercie Henri Tachoire et Georges Courtès pour leur aide amicale.

Notes

¹Incroyable destin que celui de la très belle Marie-Anne Paulze, qui fut successivement l'épouse de Lavoisier et de Lord Rumford, après avoir aimé puis délaissé un certain M. Dupont qui de dépit part aux États-Unis fonder la firme DuPont de Nemours...

²Mais également aux retraits. Lavoisier n'a-t-il pas classé initialement, en tant qu'éléments, la lumière, le calorique et la soude ? Les grands aussi font des erreurs...

³Lavoisier ne concevait que des acides oxygénés : oxacides. La forme hydrique des hydracides, comme l'acide chlorhydrique, viendra plus tard.

⁴Marat, dont Lavoisier a refusé l'entrée à l'Académie des sciences, prendra une part indirecte à la condamnation de Lavoisier. « L'ami du peuple » supprime l'Académie en 1793, privant Lavoisier du soutien d'une institution, et rédige sur Lavoisier, peu avant d'être assassiné, un rapport en forme de condamnation.

⁵On ne connaît pas la covalence, cette liaison entre deux éléments de même polarité, donc sans aucune affinité au regard des potentiels électriques de Berzelius, longtemps considérés comme la seule force de liaison.

⁶Ce vide qui n'en est pas un, puisqu'il laisse passer les vibrations lumineuses, jouant vis-à-vis d'elles un rôle analogue à celui de l'air vis-à-vis du son.

⁷Mendéléïev joue, en chimie, un rôle tout à fait comparable à celui de Képler en mécanique.

Kepler a reconstitué les trajectoires des planètes et en a déduit les trois lois qui portent son nom, mais il ne comprend pas pourquoi les planètes obéissent à ces lois. L'explication viendra avec Newton et la loi de la gravitation universelle.

Mendéléïev a déduit sa classification périodique d'une analyse intuitive des propriétés chimiques des éléments, mais il n'a pas l'explication. Il faudra attendre la découverte de la structure électronique externe des atomes de Bohr avec le principe d'exclusion de Pauli puis la justification de l'existence des isotopes, grâce à Chadwick, pour comprendre.

⁸Ramsay ne part pas au hasard : un article de Hillebrand, en 1891, signale qu'en dégazant un minerai d'uranium (l'uranite), il se dégage un gaz aux propriétés analogues à celles de l'azote mais dont le spectre est différent. Hillebrand ne va pas plus loin, mais Ramsay, en lisant l'article, pense qu'il s'agit d'argon.

⁹L'hélium, l'un des constituants les plus abondants de l'univers, ne se retrouve qu'à l'état de trace dans l'atmo-

sphère, mais à 400 km d'altitude, sa légèreté en fait le constituant prépondérant.

¹⁰Le radon est bien un gaz atmosphérique, mais sa densité est telle qu'on ne le trouve que dans le sol.

¹¹On a pensé un moment que la couleur bleue du ciel, tout à fait comparable à celle de l'ozone concentré, révélait la présence d'ozone. Elle est due en réalité à la diffusion par l'atmosphère de la lumière solaire. Cette diffusion, élucidée par Rayleigh, est plus importante dans le bleu que dans le rouge (loi en $1/\lambda^4$). Le soleil apparaît donc rouge au couchant puisque l'atmosphère traversée est alors plus épaisse et la partie bleue du spectre, plus complètement diffusée.

¹²Il suffit d'une couche de 0,025 mm d'ozone pour réduire de moitié la lumière ultraviolette de la lampe que Fabry utilise.

¹³Ces gaz renvoient vers le sol une partie des rayonnements infrarouges, thermiques, qu'il émet et participent ainsi au réchauffement de la planète.

¹⁴Chaque atome de chlore détruit plusieurs milliers de molécules d'ozone par des réactions du type : $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ et $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$. L'atome de chlore se retrouve, en fin de processus, prêt pour une nouvelle destruction : c'est un catalyseur.

¹⁵Depuis 1989, une équipe internationale se livre, sur le site de Vostok, à 3 500 m d'altitude, à des carottages de glace dont la profondeur atteint 3 623 m. (*Nature*, 3 juin 1999). Le forage est arrêté afin de ne pas contaminer un immense lac, 120 m plus bas, grand comme 25 fois le lac Léman, préservé de notre atmosphère depuis des millions d'années...

A 600 km de Vostok, les Européens du projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) pensent pouvoir atteindre des dépôts vieux de 500 000 ans.



Des réponses qui comptent.

Par sympathie

Lilly Development Centre
Parc Scientifique de Louvain-la-Neuve, Belgique

Recherche

Les lauréats de l'action concertée incitative jeunes chercheurs

En mai 1999, le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie a lancé sous forme d'un appel à projets auprès des universités, des organismes de recherche et des fondations de recherche, une action concertée incitative (ACI), totalement ouverte et ne privilégiant a priori aucune thématique ni discipline. Il s'agissait d'identifier et de soutenir les projets scientifiques présentés par des équipes de jeunes chercheurs ou enseignants chercheurs, nouvellement nommés. L'objectif était de favoriser leur prise de responsabilité, de leur permettre de développer, de manière autonome, une thématique propre et originale et de leur donner la possibilité d'exprimer leur capacité d'innovation.

Plus de 1 000 dossiers ont été présélectionnés dans un premier temps. Les dossiers détaillés ont chacun fait l'objet de trois expertises réalisées par un conseil scientifique de 22 membres, présidé par Michel Lazdunski, professeur à l'université de Nice.

Dotée en 1999 d'un budget de 50 millions de francs sur le fonds national de la science, cette action a permis d'attribuer aux 74 lauréats des moyens matériels pour trois ans (fonctionnement, équipement), ainsi que la possibilité de recruter temporairement des ingénieurs, des post-doctorants, qui se voient offrir ainsi l'accès à un premier emploi dans le domaine scientifique.

Cette action, renouvelée en 2000 et dotée d'un budget de 100 millions de francs, a également pour objectif d'encourager l'émergence de domaines de recherche nouveaux ou peu développés en France, ou encore de domaines situés à l'interface entre disciplines.

Les lauréats 1999 pour la chimie sont :

- Andrieux Michel : couches minces à propriétés remarquables (élaboration, caractérisation et propriétés physico-chimiques),
- Bassani Dario : polymérisation par catalyse supramoléculaire,
- Chauvin Rémi : molécules carbomères,
- Jestin Jean-Luc : directed enzyme evolution,
- Mingotaud Christophe : dissymétrisation et polyfonctionnalisation contrôlées de nanoparticules : nouveaux outils pour la physique et la biologie,
- Perrio Cécile : développement de nouvelles espèces organométalliques pour la synthèse rapide de radiotraceurs et leur utilisation en imagerie médicale (TEP, SPECT),
- Sorokin Alexander : nouveaux procédés d'oxydation hétérogène sélective à l'aide de catalyseurs bio-inspirés.

• ACI Jeunes, Ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, Direction de la Recherche, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05. <http://www.education.gouv.fr/recherche/>

Des gels corrosifs thixotropes pour la décontamination de surface nucléaire

La décontamination des installations nucléaires est un préalable à tout démantèlement ; en maintenance sur site, elle permet une utilisation sécurisée et une augmentation notable de la durée de vie d'une centrale. Des chercheurs du Laboratoire agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) ont formulé, en collaboration avec la Société des Techniques en Milieu Ionisant, des gels organo-minéraux, thixotropes et corrosifs. Ils ont ainsi développé des procédés de décontamination dans un souci de facilité d'utilisation, d'efficacité et de limitation des déchets ultimes à stocker.

Les gels mis au point sont composés d'une solution d'un sel de cérium IV en milieu acide nitrique concentré gélifiée par des particules de taille submicronique de silice (< 5 %), associées à un tensioactif polyoxyéthylène glycol (< 1 %) ou à un polymère de type acide polyacrylique (1-5 %). Ces gels sont projetés par un dispositif « air-less » et adhèrent instantanément à la surface à traiter qui n'est pas nécessairement horizontale. Après quelques heures de contact (moins de six heures), le gel est facilement rincé à l'eau sous pression et les effluents pompés pour traitement.

L'analyse microscopique du système gélifié révèle l'importance des interactions interparticulaires dans le comportement rhéologique du gel. La modulation de ces interactions, visant à diminuer le temps de reprise tout en laissant le gel liquide avant et pendant la projection, est rendue possible par la présence du polymère ou du tensioactif.

Références

- S. Barguès, F. Favier, J.-L. Pascal, J.-P. Lecourt, F. Damerval, brevet international d'invention, n° 96 03517 (29 mai 1998).
- S. Barguès, Gels corrosifs thixotropes pour décontamination nucléaire, thèse de doctorat, université Montpellier II (16/12/98).

La thixotropie

Thixotropes (du grec thixis = toucher et trope = bouger) : cette propriété rhéologique que présentent certains fluides est caractérisée par une diminution de la viscosité sous l'effet d'une contrainte avec, au repos, un retour à la viscosité initiale. Pour une projection optimale des gels de décontamination, le gradient de viscosité doit être maximum avec une viscosité très faible sous agitation (projection) et importante au repos (adhésion à la surface). De plus, le temps de reprise de viscosité doit être le plus court possible (pas de coulures).

Les valeurs élevées des facteurs de décontamination obtenues lors des tests de qualification, puis en exploitation, renseignent sur les propriétés de diffusion des espèces corrosives et corrodées dans ces milieux mi-liquides mi-solides. Les effluents générés ont pu être traités et le devenir chimique des constituants organiques a été établi.

Cette nouvelle génération de gels a un avenir très prometteur et international. Cinq tonnes environ de ces gels ont déjà été utilisées dans le cadre d'opérations de décontamination en France, en Belgique et au Japon.

- Frédéric Favier, Jean-Louis Pascal, Laboratoire agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI), CNRS-Université Montpellier II.
Tél. : 04.67.74.33.32. E-mail : pasfav@crit.univ-montp2.fr
- Stéphane Barguès, Société des Techniques en Milieu Ionisant, Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.18.42.45. E-mail : sbargues@stmi.fr

Enseignement

ECTN : un forum pour les chimistes de l'Europe

Aujourd'hui, la plupart des personnes dans l'enseignement supérieur ont une connaissance de ce qu'est l'ECTS. Mais ceci n'est pas vrai en ce qui concerne l'ECTN. L'origine des acronymes est différente : ECTS est l'European Credit Transfer System (système européen de transfert de crédits), ECTN est l'European Chemistry Thematic Network (réseau thématique européen de chimie).

Pourtant il y a une liaison entre les deux acronymes.

Initialement, ECTS a été développé pour cinq sujets dont la chimie, et quand le programme Socrates a été introduit, la Commission européenne décida de financer la création de réseaux thématiques, agissant comme forum où les éducateurs pourraient discuter de leurs problèmes, trouver des solutions possibles et disséminer les meilleures pratiques dans un contexte européen.

Le premier noyau (dont CPE Lyon, université Paul Sabatier Toulouse III, INP Toulouse, ENSC Montpellier et l'université de Paris XI) décida donc de créer un tel réseau en chimie, ayant pour but d'attirer des membres de tous les pays d'Europe. Le réseau espère aussi impliquer les sociétés nationales de chimie, mais pour l'instant seulement la Royal Society of Chemistry (G-B) et la Société Tchèque de Chimie sont membres.

L'ECTN est maintenant devenu un réseau actif et vivant, comprenant 90 membres de 24 pays différents. Pendant les trois premières années de son existence, elle a réalisé des travaux importants.

Les membres français actuels sont les suivants : université Paris XI, université Joseph Fourier Grenoble I, ENSC de Lille, ENSC de Mulhouse, ENSC de Montpellier, ESCPE Lyon (coordonnateur du réseau), université Claude Bernard Lyon I, université Paul Sabatier Toulouse III, INP Toulouse, université de Poitiers et l'université Louis Pasteur Strasbourg I.

Des groupes de travail ont été créés et parmi eux : Chimie de base, Sécurité en chimie, Compétences pratiques, Image de la chimie, Chimie et environnement, Catalyse... et ont présenté des rapports qui se trouvent sur le Web (www.cpe.fr/ectn/). Des contacts ont été établis avec la FECS (Fédération des Sociétés Chimiques Européennes) et l'ECCC (European Community Chemistry Council).

Le groupe de travail « Chimie de base » a eu la tâche d'étudier toute l'Europe pour établir ce que les différents pays considèrent comme terrain commun pour l'enseignement supérieur de chimie.

Le résultat concret a été la publication d'un rapport de 262 pages. Sur cette base, l'ECTN a élaboré une série de tests sur ordinateur pour permettre aux étudiants d'évaluer leur maîtrise de la chimie de base ainsi que pour évaluer les connaissances en chimie dans les écoles, au niveau pré-universitaire. Ces tests ont aussi pour cible ceux qui ont acquis une connaissance de chimie en dehors d'une scolarité formelle.

Les tests sont disponibles en 14 langues (français inclus). La phase initiale de ce projet est presque terminée et un CD-Rom est en train d'être distribué et testé dans toute l'Europe.

Les membres de l'ECTN (qui sont les institutions d'enseignement supérieur et non les départements de chimie) sont conscients que leur but n'est pas l'homogénéisation de l'éducation supérieure de chimie en Europe, mais qu'il est de jouer le rôle d'un forum pour discuter des idées qui peuvent être acceptées dans le monde de la chimie. Ils espèrent aussi recevoir le soutien des institutions concernées, dans leurs pays respectifs, ainsi que des sociétés nationales de chimie. Ils espèrent aussi augmenter leurs adhérents avec l'élargissement de l'Europe. Ils sont aussi certains qu'ils continueront à agir ensemble pour le bénéfice de leur propre sujet.

Un DESS chimie analytique et instrumentation à Toulouse

Ce DESS sera délivré à l'université Paul Sabatier de Toulouse à partir de la rentrée de septembre 2000.

Il s'agit d'un diplôme à caractère professionnel (niveau bac + 5) ouvert aux titulaires d'une maîtrise ès sciences ou d'un diplôme équivalent (bac + 4 minimum) visant à former des chimistes analystes ayant une bonne maîtrise des diverses techniques intervenant dans le domaine de l'analyse et de l'instrumentation. Les compétences acquises doivent les amener à occuper un poste de responsabilité dans un département analytique relevant de différents secteurs d'activités tels que l'agro-alimentaire, l'agrochimie, la chimie, l'environnement, la pharmacie.

Les étudiants intéressés doivent faire parvenir une lettre de candidature dans les meilleurs délais, accompagnée d'un chèque d'un montant de 100 F libellé à l'ordre de l'agent comptable de l'université, afin de recevoir un dossier de pré-inscription qui devra être retourné dûment rempli avant le 16 juin 2000.

L'inscription définitive sera accordée après examen des dossiers et entretien auprès d'une commission d'admission.

Capacité d'accueil : une quinzaine d'étudiants.

• Renseignements : Michel Bergon, LSPCMIB, Université Paul Sabatier, bât. 2R1, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 04. Tél : 05.61.55.62.90. Fax : 05.61.55.60.11. E-mail : mbergon@ramses.ups-tlse.fr

Création d'un master spécialisé européen trilingue « polymères et plasturgie » à Douai

L'École des Mines de Douai s'est associée avec 4 autres universités françaises et européennes dont l'université de Saragosse en Espagne, pilote du projet, pour créer un nouveau master en plasturgie qui a pour objectif de former des cadres opérationnels pour l'industrie de la transformation des matières plastiques. Il s'adresse à des ingénieurs ou des étudiants possédant une maîtrise scientifique et requiert des connaissances en français, anglais et espagnol, car les cours techniques sont dispensés dans ces 3 langues au sein des universités partenaires.

Ce master sera piloté par Javier Castany (Saragosse). Les étudiants bénéficieront d'enseignements assurés dans les 5 universités impliquées dans ce projet. Ils seront donc conduits à se déplacer et à suivre des cours techniques en français, en espagnol et en anglais. Le programme

sera constitué de 5 modules de cours d'une durée de 1 à 2 mois chacun et se clôturera par la réalisation d'un projet industriel de 6 mois dans une entreprise européenne.

Parallèlement, les étudiants plasturgistes de l'École des Mines de Douai ont la possibilité de suivre des cours en Espagne et/ou de réaliser un projet au sein du « Taller de inyección de la industria de los plasticos » dans le cadre de l'accord Socrates conclu entre Douai et Saragosse. Ce Centre technique est exclusivement axé sur l'injection des plastiques et bénéficie d'équipements à la pointe de la technologie qui lui permettent d'entretenir des relations étroites avec les industries plasturgistes basées en Espagne.

• **Date limite de dépôt de dossier : 10 septembre 2000. Coût de la formation : 690 000 pesetas (soit 27 203 FF). E-mail : plastics@ensm-douai.fr**

La formation d'ingénieurs en formulation par l'apprentissage

En 1998, pour la formation d'ingénieur en formulation, l'ESCOM (École Supérieure de Chimie Organique et Minérale) a pris la décision d'opter pour la voie de l'apprentissage.

Deux raisons concomitantes motivent ce choix : créer une option nouvelle, la formulation, qui répond à une demande croissante du marché, mais aussi, compléter le dispositif destiné à favoriser l'insertion des étudiants dans la vie de l'entreprise (stage, alternance...).

Les premiers étudiants qui ont préparé la dernière année de leur cursus par l'apprentissage viennent de recevoir leur diplôme d'ingénieur ESCOM et l'évaluation de cette nouvelle formation s'avère très prometteuse.

En partenariat avec l'AFI 24, l'ESCOM s'est donnée les moyens d'une pédagogie interactive. Dans cet objectif, elle a mis en place un dispositif de double tutorat pédagogique : à l'école et en entreprise. Cette formule permet des interfaces permanentes entre les deux enseignements et offre la possibilité d'améliorer ceux-ci de manière continue.

Ce type de formation devrait dans les années qui viennent connaître un développement significatif.

• **École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), IPSL, 13, bd de l'Hautil, 95092 Cergy Pontoise Cedex. Tél. : 01.30.75.60.20. Fax : 01.30.75.60.21. E-mail : contact@escom.fr**

Industrie

Systèmes à carburant automobiles : accord Plastic Omnium et Solvay

Cet accord vise à rapprocher les activités « Systèmes à Carburant Automobiles » des deux groupes, au sein d'une nouvelle société détenue paritairement (50/50). Il traduit la volonté commune d'élargir leur présence mondiale dans le domaine des systèmes à carburant et de renforcer leur développement, particulièrement dans le domaine de la recherche et du développement.

Les deux sociétés devraient finaliser un accord avant juin 2000. Cet accord devra préalablement faire l'objet des consultations requises auprès des instances sociales et entrerait en vigueur après approbation des autorités de la concurrence (dont Bruxelles et Washington).

La complémentarité des ressources de la Compagnie Plastic Omnium et de Solvay SA, aussi bien géographique que commerciale, industrielle et technologique, ainsi que leur forte culture commune, devraient permettre au nouvel ensemble d'accélérer son expansion et d'assurer à ses clients une compétence technique et une capacité d'innovation accrues.

Avec un chiffre d'affaires de l'ordre de 800 millions d'EUR (5,5 milliards de FF) en 2000 et une forte croissance attendue dans les prochaines années, la nouvelle société serait le leader mondial du secteur.

• **Solvay. Tél. : +32 (2) 509 72 30. E-mail : investor.relations@solvay.com. Serveur : <http://www.solvay.com>**

Deux nouvelles acquisitions pour Cray Valley

Filiale de TotalFina, Cray Valley a signé le rachat à 100 % de la société Sicap, dans le sud de la France, et du fonds de commerce de la société Abshagen située à Hambourg en Allemagne. Ces acquisitions renforcent sa position dans les résines de revêtements industriels, où elle occupe déjà une forte position.

Basée à Sorgues (Vaucluse) sur un site industriel récent, la société Sicap, propriété de la famille Mann, fabrique des résines alkydes, des polyesters saturés, ainsi que des résines destinées à des applications électrotechniques. Elle emploie 26 personnes et réalise un chiffre d'affaires de 50 millions de FF.

Désormais filiale de Cray Valley France, Sicap vient renforcer les positions de Cray Valley sur le marché des peintures industrielles.

Avec le rachat du fonds de commerce d'Abshagen, Cray Valley entend accélérer son développement en Allemagne. Abshagen produit des résines de revêtements et réalise un chiffre d'affaires de 13 millions de DM. Les productions correspondantes seront reprises pour l'essentiel par le site de Zwickau, qui fabrique des résines alkydes, polyester et acryliques, des émulsions, ainsi que des résines de structure.

Deuxième producteur mondial de résines, l'ensemble Cray Valley, Cook Composites & Polymers et Sartomer regroupe près de 3 300 personnes réparties dans le monde entier, avec un chiffre d'affaires de 8,4 milliards de FF en 1999.

MDI : Dow Polyurethanes augmente ses capacités en Europe

Dow Polyurethanes a annoncé qu'il allait accroître sa production de polyols au sein d'une usine hollandaise et sa production de MDI (méthyldiphényl diisocyanate) dans divers sites hollandais et portugais.

A Terneuzen, en Hollande, un nouveau réacteur et un nouveau train d'affinage de polyols destinés aux mousses souples seront construits et mis en opération en novembre 2000. Ces évolutions permettront à Dow d'accroître efficacement sa capacité en polyols souples de 200 000 tonnes à 280 000 tonnes et sa capacité en polyols rigides de 35 000 tonnes à 45 000 tonnes, soit une hausse de 90 000 tonnes de la capacité totale en polyols.

A Delfzijl, également en Hollande, Dow ajoutera une nouvelle unité de distillation à une usine existante de MDI monomère (MMDI), ce qui augmentera sa capacité de 60 %. Le démarrage se fera, là encore, dans le courant du mois de novembre 2000.

A Estarreja, au Portugal, la capacité en MDI de Dow sera augmentée de 75 000 tonnes à 90 000 tonnes dans le début de l'année 2000.

Ces trois augmentations de la production reflètent la détermination de Dow Polyuréthanes de maintenir sa position de leader en tant que fournisseur de MDI et de polyols en Europe, ainsi qu'au Moyen Orient et en Afrique.

La croissance de la production des polyols est évaluée à 5 % à l'échelle mondiale. La consommation globale de polyols polyéther s'élève à environ 3,1 millions de tonnes par an. Comme c'est le cas pour la consommation générale de polyuréthanes, les plus importants débouchés pour les polyols polyéther se situent en Europe et en Amérique du Nord, chacun de ces marchés consommant 35 % de la demande mondiale.

INCOPA, l'association des producteurs de coagulants minéraux

Un nouveau groupe sectoriel représentant l'industrie des coagulants minéraux a été créé au sein du CEFIC (Conseil Européen de l'Industrie Chimique).

L'INCOPA (Inorganic Coagulants Producers Association) centralisera les contacts avec tous les organismes normatifs et législatifs européens tels que l'« European Chemicals Bureau », la commission et le Centre Européen de Normalisation. L'INCOPA peut être contacté par tous les acteurs de l'industrie et leurs associations professionnelles, en particulier ceux du traitement de l'eau tel que l'Eureau.

L'INCOPA résulte de la fusion de deux groupes sectoriels : le « Coagulants for Water Treatment » et l'ASUPA (Aluminium Sulphate Producers Association). Il vise à promouvoir l'emploi des réactifs chimiques et à assurer qu'ils répondent aux exigences des normes et directives européennes relatives à de nombreuses applications dont le traitement des eaux potables et résiduaires et l'industrie papetière.

- **Loïc Le Dore, INCOPA, CEFIC, av. E. Van Nieuwenhuysse 4, bte 2, B-1160 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 676 7212. Fax : +32 (2) 676 7301. E-mail : LLE@CEFIC.BE**

Trophée 2000 des technologies économes et propres

L'Ademe organise, en collaboration avec *Industries & Techniques*, le 8^e Trophée des technologies économes et propres. Ce concours s'adresse aux entreprises industrielles ou commerciales qui ont, dans les trois années précédentes, mis en place un procédé ou un équipement industriel innovant, ou réalisé des investissements permettant de réduire les consommations d'énergie primaire et les pollutions.

- **Les dossiers de candidatures sont à retirer auprès des délégations régionales de l'Ademe. Coordonnées disponibles sur www.ademe.fr ou 3615 Ademe (1,29 F la minute). Date limite du dépôt des candidatures : 30 juin 2000.**

Nominations

• **Jean-Claude Charpentier**, directeur de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (CPE Lyon), a été nommé président de la Société de Chimie Industrielle Centre Est, en remplacement de M. Trivin (Rhodia).

• **Claude Mandil**, directeur général délégué de Gaz de France a été nommé président de l'Institut Français du Pétrole. Il remplace Pierre Jacquard atteint par la limite d'âge.

Nécrologie

Le professeur **Josselin Chuche** vient de nous quitter brutalement. Agé de 63 ans, il avait fait valoir ses droits à la retraite il y a deux ans et avait effectué toute sa carrière universitaire à Reims comme maître assistant dès 1964, puis professeur depuis 1969. Il a été promu au grade d'officier dans l'ordre des Palmes académiques en 1986.

Enseignant la chimie organique et la chimie physique dans tous les cycles, il avait participé activement à la mise en place de la MST en emballage et conditionnement. Depuis la transformation de cette MST en école d'ingénieurs, jusqu'à sa retraite, il assurait la responsabilité de l'admission des élèves-ingénieurs.

Cofondateur d'une unité associée au CNRS sur le thème des réarrangements thermiques et photochimiques, il a assumé la coresponsabilité puis la responsabilité de cette unité pendant une vingtaine d'années. Les travaux de son équipe de réputation internationale, qui ont permis à de nombreux collaborateurs d'obtenir des emplois dans diverses universités françaises et étrangères, ont fait l'objet d'une centaine de mémoires scientifiques publiés dans des revues d'audience internationale.

Il avait, en 1986, organisé à Reims le 11^e Colloque européen de chimie hétérocyclique.

Parmi ses collègues et collaborateurs, le professeur Chuche laissera la mémoire d'un pédagogue remarquable et d'un homme à la fois rigoureux, humain et chaleureux.

Danielle Guillerm

L'université et la rédaction de *L'Actualité Chimique* adressent à sa famille leurs plus sincères condoléances.

L'ANNUAIRE 2000-2001 DE LA SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE

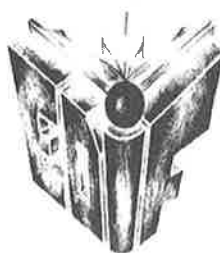
EST EN COURS DE PREPARATION

***CET ANNUAIRE EST UN OUTIL DE COMMUNICATION CIBLE ET EFFICACE
AU SERVICE DES :***

- ↪ INDUSTRIELS***
- ↪ PRESTATAIRES DE SERVICES***
- ↪ LABORATOIRES UNIVERSITAIRES ET PRIVES***

POUR PROMOUVOIR VOS INSTITUTIONS

***SOUSCRIVEZ ET FAITES SOUSCRIRE UNE
PUBLICITE : EN CONTACTANT***



EDIF - LES EDITIONS D'ILE DE FRANCE

TEL. 01 43 53 64 00 - FAX. 01 43 53 48 00 - edif@magic.fr

***102 Avenue Georges Clemenceau
94700 MAISONS-ALFORT***

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

27-28 avril 2000

Réunion du groupe Photochimie

Cachan

- (*L'Act. Chim.*, mars 2000, p. 78)
• Jean Kossanyi. Tél. : 01.49.78.12.43.
E-mail : kossanyi@glvt-cnrs.fr

9-11 mai 2000

7th Symposium of the European Society for Biochromatography : separation and characterization of biological and synthetic macromolecules

Nantes

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)
• B. Sebillé. Tél. : 01.49.78.12.32.
E-mail : lrp@glvt-cnrs.fr

11-12 mai 2000

1^{re} Rencontres de chimie organique : réactivité et catalyse en synthèse organique

Marseille

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)
• D. Monti. Tél. : 04.91.28.86.64.
E-mail : Rcom@vmesa12.u-3mrs.fr
<http://www.rcom.u-3mrs.fr>

14-19 mai 2000

Gecom-Concord 2000

Beaune

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)
• Gecom-Concord 2000.
Tél. : 03.80.39.61.18.
E-mail :
gecomconcord2000@u-bourgogne.fr
<http://www.u-bourgogne.fr/gecomconcord2000>

15-17 mai 2000

IXth International Symposium on luminescence spectrometry in biomedical and environmental analysis, spectroscopic and imaging detection techniques

Montpellier

- D. A. Lerner. Tél. : 04.67.14.43.23.
E-mail : lerner@enscm.fr

18 mai 2000

Séminaire mensuel

d'électrochimie

Bordeaux

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)
• Alexander Kuhn.
Tél. : 05.56.84.65.73.
E-mail : kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr
<http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem>

23-26 mai 2000

17^e JIREC

Marne-la-Vallée

- Commission interdivisions
Enseignement
(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 62)
• Mme Chambaud.
Tél. : 01.60.95.73.03.
E-mail : jirec@alpha.univ-mlv.fr
<http://alpha.univ-mlv.fr:8080/~jirec>

6-7 juin 2000

Journée de la section ouest du GFP

Lorient

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)
• Stéphane Bruzard.
Tél. : 02.97.87.45.84.

16 juin 2000

Nouvelles méthodes chromatographiques en développement

Paris

- Cercle des sciences analytiques
(*L'Act. Chim.*, mars 2000, p. 78)
• CSA. Tél. : 01.47.07.18.99.
E-mail : csa@formation-conseil.com

20 juin 2000

Journée annuelle de conférences et de communications de la section

Le Mans

- Section Normandie (Basse)-Sarthe
(*L'Act. Chim.*, février 2000, p. 62)
• Marie-Claire Lasne.
Tél. : 02.31.45.28.92.
E-mail : lasne@ismra.fr

23 juin 2000

Problèmes rencontrés pour l'application des concepts de la métrologie au laboratoire d'essai

Paris

- Cercle des sciences analytiques

(*L'Act. Chim.*, mars 2000, p. 78)

- CSA. Tél. : 01.47.07.18.99.
E-mail : csa@formation-conseil.com

1-5 juillet 2000

Polyelectrolytes 2000

Les Diablerets (Suisse)

- (*L'Act. Chim.*, mars 2000, p. 78)
• M. Rinaudo. Fax : 04.76.54.72.03.
E-mail : marguerite.rinaudo@cer-mav.cnrs.fr

3-6 juillet 2000

1st European Conference on the reaction engineering of polyolefines

Lyon

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)
• Tim McKenna. Tél. : 04.72.43.17.75.
Fax : 04.72.43.17.68.

17-20 juillet 2000

5th European biological inorganic chemistry Conference (Eurobic-5)

Toulouse

- Section Midi-Pyrénées
(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)
• B. Meunier. Tél. : 05.61.33.31.46.
E-mail : eurobic5@lcc-toulouse.fr

24-28 juillet 2000

10th International Meeting of the International Humic Substances Society

Toulouse

- (*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 55)
• Florence Foucaud.
E-mail : Progep@ensigct.fr

28-30 août 2000

3rd International Conference on polymer- solvent complexes and intercalates

Besançon

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)
• J. Vebrel. Tél. : 03.81.66.68.59.
E-mail : jm.guenet@univ-mulhouse.fr

10-15 septembre 2000

ICNMTA 2000 – 7^e Conférence internationale sur la

technologie et les applications des microsondes nucléaires

Bordeaux

- (*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)
• Richard Ortega. Tél. : 05.57.12.09.07.
E-mail : ortega@cenbg.in2p3.fr
<http://icnmta2000.in2p3.fr>

18-22 septembre 2000

SFC 2000

Rennes

- (*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 51)
• Chantal Ianarelli.
Tél. : 01.47.71.90.04.
E-mail : c2s@club-internet.fr
<http://www.sfc.fr>

24-28 septembre 2000

ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

- (*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47-48)
• <http://www.ens-lyon.fr/STIM/iscd.html>

1-6 octobre 2000

Jepo XXVIII (Journées d'études sur les polymères)

Mèze

- Division Matériaux polymères et
élastomères
(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)
• Christian Braud. Tél. : 04.67.41.82.62.
E-mail :
braud@pharma.univ-montp1.fr

9-11 octobre 2000

SPICA 2000 – International Symposium on preparative and industrial chromatography

Zurich (Suisse)

- (*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)
• Spectrum Events AG.
Tél. : +41 (1) 252 50 30.
E-mail : spica2000@spectrum-ch.com
www.spectrum-ch.com

24-25 novembre 2000

2^e Symposium franco- italien

Strasbourg

- (*L'Act. Chim.*, mars 2000, p. 78)
• A. Solladié-Cavallo.
Tél. : 03.88.13.69.79.
E-mail : FI2000@chimie.u-strasbg.fr

Calendrier des manifestations à venir

18- 20 avril 2000

JEC Composites Show 2000

Paris-la-Défense

L'exposition sur les composites regroupe plusieurs manifestations :

- le Forum construction (matériaux composites, solution pour le bâtiment), les 19-20 avril ;
 - L'European high level strategy Forum on composites, le 20 avril ;
 - La 21^e International Conference of SAMPE Europe, les 18-20 avril ;
 - Avancement dans le domaine des matières organiques. Enroulement filaire pour nouvelles pièces techniques, le 20 avril ;
 - Séminaire sur les pièces techniques de grandes dimensions en RTM, le 18 avril.
- Renseignements : A.T.I. Congrès et Salons, 46, rue Lauriston, 75016 Paris. Tél. : 01.47.27.15.15.
Fax : 01.44.05.01.48.
E-mail : atiln@club-internet.fr

19- 20 avril 2000

Symposium : Organic chemistry and life sciences

Wageningen (Pays-Bas)

- Renseignements : Secretariat Laboratorium voor Organische Chemie, Wageningen Universiteit, Dreijenplein 8, 6703 HB Wageningen (Pays-Bas). Fax : +31 (317) 484914.
E-mail : Office@lab.OC.WAU.NL

30 avril - 4 mai 2000

18th Conference on catalysis of organic reactions

Charleston (SC, États-Unis)

- Renseignements : Michael E. Ford, Air Products & Chemicals, 7201 Hamilton Blvd., PA 18195 Allentown (États-Unis). Tél. : +1 (610) 481 6304.
Fax : +1 (610) 481 7719.
E-mail : fordme@apci.com
http://www.orcs.org

3 mai 2000

Les gels et leurs applications

Paris

- Réunion plénière du Club Hétérochimie ECRIN.
- Renseignements : Dominique Antoine, Association Ecrin, 32, bd de Vaugirard, 75015 Paris. Tél. : 01.42.79.51.00.
Fax : 01.42.79.50.99.
E-mail : agenda@ecrin.asso.fr
http://www.ecrin.asso.fr

11 mai 2000

Journée technique : Les techniques d'identification et de marquage sur les produits et emballage

Le Bourget du Lac

- Renseignements : CRITT de Savoie, BP 76, Savoie Technolac, 73375 Le Bourget du Lac Cedex. Tél. : 04.79.25.36.52.
Fax : 04.79.25.36.59.
http://www.icor.fr/critt73

12 mai 2000

2000 Lausanne Workshop on glycomimetics

Lausanne (Suisse)

- Renseignements : Pierre Vogel, Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne, BCH, CH-1015 Lausanne-Dorigny (Suisse). Tél. : +41 (21) 692 3950 (71).
Fax : +41 (21) 692 3955.
E-mail : pierre.vogel@ico.unil.ch

14- 18 mai 2000

Colorchem 2000 : 8th International Conference on pigments and dyes

Spindleruv Mlyn (Rép. Tchèque)

- Renseignements : Jana Kadlecova, VUOS as, 53218 Pardubice (Rép. Tchèque). Tél. : +420 (40) 682 3234.
Fax : +420 (40) 682 2971.
E-mail : colorchem@vuos.cz
http://www.vuos.cz/colorchem

15- 20 mai 2000

World Biomaterials Congress 2000

Kamuela, Hawaï (États-Unis)

- Renseignements : Society for Materials, 6518 Walker Street, suite 150, MN 55426-4215 Minneapolis (États-Unis).
http://www.biomaterials.org/future.html

16- 18 mai 2000

International Conference on metrology : Trends and applications in calibration and testing laboratories

Jerusalem (Israël)

- Henry Horowitz, Isas-International Seminars, PO Box 34001, 91340 Jerusalem (Israël).
Tél. : +972 (2) 652 0574.
Fax : +972 (2) 652 0558.

20-25 mai 2000

JECR 2000 : Journées d'études de la chimie sous rayonnement

Houffalize (Belgique)

- Renseignements : Université Catholique de Louvain, Unité d'Analyse Chimique et Physico-chimique des médicaments, Av. E. Mounier, 72 (7230), 1200 Bruxelles (Belgique). Tél. : +32 (2) 764 72 44.
Fax : +32 (2) 764 72 95.
E-mail : jecr.2000@cham.ucl.ac.be

21- 25 mai 2000

10th Int. IUPAC Symposium on mycotoxins and phycotoxins

Guarujã (Brésil)

- Renseignements : Myrna Sabino, Instituto Adolfo Lutz, av. Dr Arnaldo 355, Caixa Postal 7027, 01246 Sao Paulo-SP (Brésil).
Fax : +55 (11) 30610111.
E-mail : myrna@sti.com.br
http://vm.cfsan.fda.gov/%7Efrf/iubr az00.html

22- 25 mai 2000

2nd Int. Conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds

Monterey (CA, États-Unis)

- Renseignements : Conference Group, 1989 West Fifth Ave., Suite 5, OH 43212-1912 Columbus (États-Unis). Tél. : +1 (800) 783 6338.
Fax : +1 (614) 488 5747.
E-mail : conferencegroup@compuserve.com

28 mai - 3 juin 2000

Europolymer Conference on crystallisation of polymers

Gargnano (Brescia) (Italie)

- Renseignements : http://www.dcci.unipi.it/~bea/eupoc00

19- 20 juin 2000

EET 2000 (Entretiens européens de la technologie)

Paris

- Renseignements : ICAD, 4, rue du Fg Montmartre, 75009 Paris. Tél. : 01.53.24.33.29.
E-mail : a.revet@icad.fr

20 juin 2000

Réhabilitation des sols industriels

Le Bourget du Lac

- Renseignements : CRITT de Savoie, BP 76, Savoie Technolac, 73375 Le Bourget du Lac Cedex. Tél. : 04.79.25.36.52.
Fax : 04.79.25.36.59.
http://www.icor.fr/critt73

20- 21 juin 2000

6^e Symposium ICSN

Paris

- La réunion se tiendra à la Maison de la Chimie à Paris.
- Renseignements : E-mail : jsicn@icn.cnr-s-gif.fr

25- 28 juin 2000

Workshop on polymeric surfactants

Kolle-Kolle (Danemark)

- Renseignements : N.L. Sitnikova, Physics Department, Moscow State University, 117234 Moscow (Russie). Tél. : +7 (95) 939 2959.
Fax : +7 (95) 939 2988.
E-mail : sitn@poly.phys.msu.ru

11-15 juillet 2000

IKCOC-8 : the 8th International Kyoto Conference on new aspects of organic chemistry

Kyoto (Japon)

- Renseignements : Kohei Tamao, IKCOC-8, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japon. Tél. : +81 (774) 38 3180.
Fax : +81 (774) 38 3186.
E-mail : ikcoc8@scl.kyoto-u.ac.jp
www.scl.kyoto-u.ac.jp/~ikcoc8/

23- 27 juillet 2000

VUV XIII

Trieste (Italie)

- Renseignements : Sincrotrone, SS 14 della V.G., km 163.5, I-34012 Basovizza-Trieste (Italie). Tél. : +39 (40) 375 8592.
Fax : +39 (40) 375 8565.
E-mail : renato.gioppo@elettra.trieste.it

13-15 septembre 2000

Journées Information Eaux 2000

Poitiers

- Renseignements : APTEN, 40, av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.37.40.
Fax : 05.49.45.37.42. E-mail : esra@hydras.univ-poitiers.fr
http://apten.org

18-21 septembre 2000

5th European adhesion Conference

Lyon

- Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : 01.53.01.90.31. Fax : 01.42.78.63.20. E-mail : sfv@club-internet.fr <http://www.vide.org/Euradh2000>

19-21 septembre 2000

Biotec Europe 2000

Paris

- Biotec se tiendra Porte de Versailles, conjointement avec la « Semaine de l'électronique et de la physique », dans le cadre du « Carrefour européen des technologies dédiées à la recherche et à ses applications industrielles ».
- Renseignements : Expositum, 1, rue du Parc, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : 01.49.68.51.00. Fax : 01.49.68.54.49. E-mail : Biotec-europe@expositum.fr

24-28 septembre 2000

IRaP 2000 :**4th International Symposium on ionizing radiation and polymers**

Gouvieux-Chantilly

- La conférence est organisée par le CEA, l'IAEA (Vienne, Autriche), l'IOM (Leipzig, Allemagne), et le GSI (Darmstadt, Allemagne).
- Renseignements : A. Le Moël, DSM/DRECAM/SRSIM/LPI, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 01.69.08.54.85. Fax : 01.69.08.96.00. E-mail : lemoel@drecaam.cea.fr ou IraP@drecaam.cea.fr

25-29 septembre 2000

Isata 2000 : Automotive and transportation technology

Dublin (Irlande)

- Renseignements : ISATA, Epsom House, 10c East Street, Epsom, Surrey KT17 1HH, Royaume-Uni. Tél. : +44 1372 720620. Fax : +44 1372 720101. E-mail : isata@compuserve.com <http://www.isata.com>

18-20 octobre 2000

TICE 2000 - Technologies de l'information et de la communication dans les enseignements d'ingénieurs et dans l'industrie

Troyes

Ce colloque est organisé par l'université de Technologie de Troyes et

l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen.

- Renseignements : TICE 2000, Université de technologie de Troyes, 12, rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes Cedex. Tél. : 03.25.71.58.95 (Claudine Huboud-Peron). Fax : 03.25.71.58.05. E-mail : TICE2000@univ-troyes.fr <http://www.univ-troyes.fr/tice>

16-18 novembre 2000

Comples 2000 - Énergie et environnement

Beyrouth (Liban)

La Complex organise son premier congrès à l'aube du troisième millénaire sur le thème prioritaire de ce XXI^e siècle : « Développement et protection durable du pourtour méditerranéen ».

Des communications originales seront présentées dans les domaines suivants : énergies renouvelables, développements, environnement.

Une exposition sera organisée pendant le congrès. Elle aura pour but de valoriser les résultats technologiques des entreprises du domaine énergétique et environnement.

- Renseignements : Université de Perpignan, SURI, Complex 2000, 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex. Tél. : 04.68.66.20.11. Fax : 04.68.66.17.49. E-mail : Complex2k@ese-metz.fr

6-8 décembre 2000

7th Meeting on supercritical fluids

Antibes-Juan-les-Pins

Principaux thèmes : obtention de particules, transformation des matériaux et produits naturels.

- Renseignements : F. Brionne, ENSIC, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 03.83.17.50.03. Fax : 03.83.35.08.11. E-mail : brionne@ensic.u-nancy.fr <http://www.ensic.u-nancy.fr/ISA5F/meetings>

13-16 mars 2001

SITS 2001

Paris-Nord Villepinte

Le salon international des traitements de surfaces et de la finition industrielle se tiendra au Parc des expositions de Paris-Nord Villepinte.

- Renseignements : SITS 2001, 1, rue du Parc, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : 01.49.68.54.81. Fax : 01.49.68.54.84. <http://www.sits.com>

22-26 juillet 2001

11th OMCOS - International Symposium on organo-metallic chemistry directed towards organic synthesis

Taipei (Taiwan)

- Renseignements : OMCOS-11, PO Box 23-114, Taipei 106, Taiwan. Fax : +886 (2) 2364 4971. E-mail : omcos@ccms.ntu.edu.tw <http://www.ch.ntu.edu.tw/omcos/>

23-27 juillet 2001

Conference VUV XIII : experimental studies of the interaction of ultraviolet and soft X-ray radiation

Trieste (Italie)

- Renseignements : Renato Gioppo. E-mail : renato.gioppo@elettra.trieste.it

30 juillet - 4 août 2001

8^e Conférence internationale de chimie en Afrique - 2^e Congrès de l'AACPA

Dakar (Sénégal)

- Renseignements : Secrétariat de la 8^e Conférence Internationale de Chimie en Afrique, Département de Chimie, Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques, Dakar (Sénégal). Tél. : +221 824 81 87. Fax : +221 824 63 18. E-mail : sambab@ucad.sn

2-6 septembre 2001

Polymers in the third millennium

Montpellier

- Renseignements : Conference secretariat, SCI, 14/15 Belgrave Square, London SW1X 8PS, Royaume-Uni. Fax : +44 171 235 7743. E-mail : conferences@chemind.demon.co.uk

9-12 septembre 2001

The 5th International Conference on Spillover

Madrid (Espagne)

- Renseignements : I. Rodriguez-Ramos. Tél. : +34 (91) 5854765. Fax : +34 (91) 585460. E-mail : IRODRIGUEZ@ICP.CSIC.ES <http://www.icp.esic.es/ICSP5/>

16-21 septembre 2001

4th World Congress on oxidation catalysis

Berlin (Allemagne)

- Renseignements : Llona Langguth, Dechema e.V., Congress Office, PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt am Main, Allemagne.

Tél. : +49 (69) 7564 254.

Fax : +49 (69) 7564 176.

E-mail : langguth@dechema.de <http://dechema.de/4WCOC>

17- 19 octobre 2001

Congrès francophone de génie des procédés

Nancy

- Renseignements : CPIC, BP 451, 54001 Nancy. Tél. : 03.83.30.11.61. Fax : 03.83.17.52.15. E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr <http://www.ensic.u-nancy.fr>

24-27 septembre 2002

3^e Congrès mondial de l'émulsion

Lyon

Ce congrès est destiné à favoriser les échanges entre les chercheurs, scientifiques et ingénieurs des diverses industries autour du thème commun de l'émulsion et à promouvoir les transferts de technologies et de connaissances fondamentales dans ce domaine.

- Renseignements : CME, 50, place Marcel Pagnol, 92100 Boulogne-Billancourt. Tél. : 01.47.61.76.89. Fax : 01.47.61.74.65. E-mail : alain.lecoroller@wanadoo.fr <http://www.cme-emulsion.com>

SFC 2000

Rennes

18- 22
septembre 2000<http://www.sfc.fr>

La SFC et Internet

Le site web de la SFC fait peau neuve !

Depuis le 17 mars 2000, une nouvelle version du site de la SFC est accessible sur Internet. Chacun peut trouver l'information qu'il recherche grâce à une présentation conviviale et à des rubriques plus interactives parmi lesquelles :

- une **base de données de manifestations dans les domaines de la chimie**, françaises et internationales ;
- des renseignements sur l'enseignement de la chimie en France :
 - une **liste des enseignements de chimie** dans les universités françaises,
 - une **base de données des formations en formulation** ;
- des **offres d'emploi**, des propositions de postdocs ou de thèses.

SFC Info en ligne

- Des informations sont envoyées mensuellement à tous les membres disposant d'un courrier électronique.

Visitez le site <http://www.sfc.fr>

**Faites-nous part de vos souhaits et critiques
et surtout, envoyez-nous des informations.**

DIVISIONS

Chimie analytique

6-7 décembre 2000

Chimiométrie 2000

Paris

Le colloque organisé par le Groupe Français de Chimiométrie, émanation de la Société de Chimie Industrielle et de la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie, est placé sous le patronage du Centre National de la Recherche Scientifique et du Conservatoire National des Arts et Métiers.

La date limite pour la soumission des résumés est fixée au 15 mai 2000.

Thèmes abordés :

- Échantillonnage, validation des méthodes, robustesse.
- Formulation et analyse sensorielle.
- Plans d'expériences et génie des procédés.
- Méthodes de régression et modèles de prédiction.
- Application des méthodes multivariées comme, par exemple, la détection des fraudes ou l'authentification.
- Chimie combinatoire.
- Application des logiciels : du tableur au data mining.
- Nouvelle tendance en QSAR.

- Assurance qualité au laboratoire et maîtrise statistique des procédés.

Une exposition permanente de matériel, logiciels... est prévue dans le cadre du colloque.

- Renseignements : SCI, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33. E-mail : sci.fr@wanadoo.fr <http://www.sfc.fr>

Chimie physique

6 juin 2000

Journée du groupe de Cinétique et photochimie en phase gazeuse

Paris

- Renseignements : J.-P. Sawerysyn. Tél. : 03.20.43.65.62. Fax : 03.20.43.69.77. E-mail : Jean-Pierre.Sawerysyn@univ-lille1.fr

Matériaux polymères et élastomères

21-23 novembre 2000

30^e Colloque national du GFP

Paris

Thèmes développés : systèmes polymères stimulables, architectures supramoléculaires, à l'interface des polymères et de la biologie, caractérisation à l'échelle nanoscopique.

- Renseignements : André-Jean Attias, Université Pierre et Marie Curie, Lab. de chimie macromoléculaire, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.53.02. Fax : 01.44.27.70.89. E-mail : attias@ccr.jussieu.fr ou attias@onera.fr

SECTIONS

Bourgogne-Franche-Comté

11-12 mai 2000

Journées des Écoles doctorales Pasteur et Carnot

Besançon

Ces premières journées communes aux nouvelles écoles doctorales de Besançon (Pasteur) et Dijon (Carnot) seront organisées par l'université de Franche-Comté à la faculté des sciences et des techniques de La Bouloie à Besançon avec le soutien d'EDF, de la société Air Liquide et avec la participation des sections régionales de la SFC, de la SFP et du club des jeunes de Dijon.

Cinq conférences seront au programme de la première journée :

- *Qu'est devenu le principe de moindre action ?*, par Ivar Ekeland (université de Paris-Dauphine).
- *Le rôle des symétries fondamentales en chimie physique et dynamique moléculaire*, par Martin Quack (ETH de Zürich, Suisse).
- *Nouveaux matériaux avec des pré-curseurs*, par Michael Veith (Universität Saarlandes).

- *Cinétique de l'extraction liquide-liquide dans le retraitement des déchets nucléaires*, par Pierre Turq (université Pierre et Marie Curie, Paris).

- *Interfaces et mouillage*, par Anne-Marie Cazabat (université Paris VI).

Un jury réunissant conférenciers et industriels attribuera, au soir du jeudi 11 mai, les prix de thèse. La seconde journée, organisée par la section régionale, sera consacrée aux jeunes chercheurs des deux écoles doctorales. Ceux-ci pourront présenter, à cette occasion, les aspects fondamentaux et appliqués de leurs travaux par le biais de communications orales et affichées.

Les meilleurs exposés et posters seront primés.

- Renseignements : J. Vebrel, IUT, Département chimie, 30, av. de l'Observatoire, BP 1559, 25009 Besançon Cedex.
Tél. : 03.81.66.68.59. Fax : 03.81.66.68.58.
E-mail : joel.vebrel@univ-fcomte.fr

Champagne-Ardenne

Conférences de la section

Reims

- **18 mai 2000** : *Nouvelles opportunités offertes par la chimie du palladium*, par G. Poli (université de Florence, Italie).

- **25 mai 2000** : *Évolution de l'industrie sucrière au 20^e siècle. Perspectives pour le 21^e siècle*, par M. Mathlouthi (université de Reims).

- Renseignements : Danielle Guillerm, Laboratoire de chimie bioorganique, UMR 6519, UFR Sciences, Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2.
Tél. : 03.26.91.32.38. Fax : 03.26.91.31.66.
E-mail : danielle.guillerm@univ-reims.fr

Lorraine

12-13 mai 2000

2^e Journées franco-belges de chimie organique

Pont-à-Mousson

Sous le patronage de la Société Royale de Chimie, la Société Française de Chimie, la section Lorraine de la Société Française de Chimie, les secondes Journées franco-belges de chimie organique se dérouleront au centre culturel des Prémontrés à Pont-à-Mousson.

Les conférenciers suivants ont accepté de présenter leur travaux :

- Conférences plénières : G. Solladié (ULP-Strasbourg), D. Dalloz (UL Bruxelles), R. Muller (université

de Mons), O. Riant (université de Louvain-la-Neuve).

- Conférences invitées : P. Laurent (UL Bruxelles), P.-J. Calba (université de Metz), M. Samadi (Museum d'Histoire Naturelle, Paris), P. Gros (UHP-Nancy), M. Monclus (UL Bruxelles-Médecine).

- Renseignements : Gilbert Kirsch, Laboratoire de chimie organique, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57000 Metz. Tél. : 03.87.31.52.95.
E-mail : kirsch@sciences.univ-metz.fr
Serveur : <http://sciences.u-nancy.fr/sfc/index.html>

CLUBS DE JEUNES

Bordeaux

Nouveau bureau

- **Président** : Iyad Hassan
- **Trésorier** : Gil Vilaga
- **Secrétaire** : Agnès Aymonier
- **Vice-président** : Guillaume Chastanet
- **Vice-trésorier** : Sylvain Gatard
- **Vice-secrétaire** : Myriam Saule.
- Iyad Hassan, Université de Bordeaux 1, LCOO-UMR 5802, groupe Matériau, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.
Tél. : 05.57.96.25.23. Fax : 05.56.84.46.66.
E-mail : i.hassan@lcoo.u-bordeaux.fr

Ile-de-France

10-12 mai 2000

5^e JFJPC : Journées francophones des jeunes physico-chimistes

Palaiseau

Le club de jeunes d'Ile-de-France participe à ces Journées qui auront lieu à l'École polytechnique.

Thèmes retenus :

- de l'atome à l'agrégat,
- physico-chimie du solide,
- chimie théorique,
- surfaces, interfaces et catalyse,
- systèmes moléculaires organisés,
- la physico-chimie dans ses applications.

- Renseignements : G. Frison, Laboratoire de chimie théorique, UPMC, case courrier 137, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
E-mail : jfjpc@ct.jussieu.fr

PACA

11-13 octobre 2000

1^{er} Symposium Sigma Aldrich jeunes chercheurs

La Baume-lès-Aix

• **Mercredi 11 octobre, à partir de 16 h :**

- Accueil des participants.

- Ouverture du congrès par le président de la division Chimie organique, un représentant de la société Sigma-Aldrich et deux représentants de la SFC PACA, dont un du club de jeunes.

- Table ronde entre industriels et universitaires organisée par Sigma-Aldrich. Cette table ronde sera constituée d'un plateau d'industriels qui présenteront leurs entreprises (secteurs R & D) et leurs attentes vis-à-vis des jeunes docteurs. Elle sera suivie d'une discussion après chacune des interventions. Ce débat se poursuivra lors de l'apéritif de bienvenue.

• **Jeudi 12 octobre (matinée) : catalyse/synthèse asymétrique**

- Conférence de M. Picquet (prix Sigma-Aldrich/SFC 1999) ;

- Une autre conférence plénière ainsi que 4 communications orales seront prévues sur ce thème.

• **Jeudi 12 octobre (après-midi) et vendredi 13 octobre (matin) : interface chimie/biologie**

Durant ces deux demi-journées, 4 conférenciers seront invités pour aborder entre autres la chimie combinatoire (Sigma Aldrich a déjà contacté M. Wagner, faculté de médecine de Strasbourg) et la synthèse totale.

Le choix des autres conférenciers est laissé au bureau SFC Jeunes PACA. De plus, 8 communications orales sont prévues sur ce thème.

• **Vendredi 13 octobre (après-midi) : chimie verte**

Pour cette dernière demi-journée, une seule conférence et 4 communications orales sont prévues. Le bureau de la SFC jeunes propose de contacter A. Ricci.

Plusieurs séances de communications par affiche auront lieu pendant ces trois jours.

- Renseignements : Xavier Fernandez, Laboratoire Arômes synthèses interactions, université de Nice-Sophia Antipolis, 28, avenue Valrose, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.92.07.65.17. Fax : 04.92.07.61.25.
E-mail : xfernand@unice.fr

Toulouse

Bilan de la semaine de l'orientation et de l'information

Le club de Toulouse dresse un bilan positif et encourageant de la « Semaine de l'orientation et de l'information » organisée du 21 au 24 février 2000 à l'université Paul Sabatier.

Le lundi 21 février, les étudiants de maîtrise et de licence de chimie ont pu assister à la présentation des options de poursuite d'études possibles à l'UPS : ont participé les responsables de 6 DEA, 2 DESS, 2 options d'Agreg et de l'école de chimie.

Le mardi 22 février, René Armengaud, responsable de la R & D de l'usine Cognis à Boussens (31), a présenté Cognis France/groupe Henkel (fabrication d'esters, d'alcools gras et de stérols), et les métiers et les profils recherchés par le groupe sur des sites de production tel que celui de Boussens.

Le mercredi 23 février, une trentaine de sociétaires toulousains ont pu passer la journée au côté de Nicole Leray (responsable emploi au siège parisien de la SFC). Au programme de la matinée : présentation de la SFC, de l'ABG et du congrès de Rennes, SFC 2000. Lors de ce congrès, diverses activités, tables rondes et conférences auront trait aux métiers de la chimie et à l'emploi. La fin de la matinée a été consacrée à l'étude des « fonctions » dans l'entreprise et des « métiers » recouvrant ces fonctions.

Durant l'après-midi, une formation sur la rédaction du CV a été proposée aux doctorants de 3^e année et/ou aux jeunes docteurs.

Tous les acteurs de cet après-midi ont été très satisfaits et souhaitent que soit renouvelé ce genre de formation.

25 mai 2000

Journée Jeunes chercheurs

Toulouse

Le club de Toulouse et la section Midi-Pyrénées organisent cette Journée qui permettra aux doctorants en chimie de Toulouse de présenter leurs travaux oralement devant la communauté scientifique toulousaine.

L'ouverture sera effectuée par Philippe Desmarescaux (président de la SFC) qui présentera la politique de la SFC de rapprochement des jeunes chimistes (docteurs ou autres) avec les PME-PMI.

Une conférence plénière sera également donnée par Guy Bertrand (médaille d'argent du CNRS).

Au total 15 thésards soutiendront leurs travaux.

- Renseignements : Julien Marquie, Université Paul Sabatier, Lab. Hétérochimie fondamentale et appliquée, bât. 2R1, 118, route de Narbonne,

31062 Toulouse Cedex.
Tél. : 05.61.55.65.57. Fax : 05.61.55.82.04.
E-mail : sfc-jc@club.voila.fr
Serveur : http://sfcjc.free.fr

GROUPES

Électrochimie

30-31 octobre 2000

Colloque Gaston Planté 2000 : accumulateurs électrochimiques- batteries

Paris

Thèmes retenus pour ces journées de la SFC et de la SFT, qui se tiendront au CNAM (2, rue Conte, 75003 Paris) :

- Matériaux pour générateurs : collecteurs, électrolytes, séparateurs, matériaux d'électrode... ;

- Fonctionnement des générateurs : matériaux et interfaces, mécanismes de réactions électrochimiques, thermiques des batteries... ;

- Systèmes en développement : lithium ion, lithium-polymère, Ni-MH, « redox-flow », supercondensateurs... ;

- Applications au transport et à l'espace : batteries 36-42 volts, véhicules hybrides, véhicules électriques, traction lourde, engins spatiaux, satellites... ;

- Applications stationnaires : secours, qualité de tension, régulation de charge, énergies renouvelables... ;

- Applications portables : téléphone, ordinateurs... ;

- Problématique du recyclage et nouvelles directives.

Date limite d'envoi des résumés de communications : 28 avril 2000, par e-mail : fauvarqu@cnam.fr et andre.marquet@edf.fr (format PDF ou word) et confirmé par courrier à André Marquet.

- Renseignements : André Marquet, Colloque Gaston Planté 2000, EDF/Div. R & D/Ermeil, 1, av. du Général de Gaulle, 92141 Clamart Cedex.

Groupe Français des Glucides

28 mai-1^{er} juin 2000

XVIII^e Journées de la chimie et de la biochimie des glucides

Ambleteuse

Ces Journées seront consacrées aux glycosciences et glycotecnologies tant dans les domaines de la chimie, de la biochimie, de la biologie moléculaire que des biotechnologies.

Un accent particulier sera mis sur les interactions en accord avec le programme « physique-chimie du vivant ».

- Renseignements : André Verbert, Lab. Chimie biologique, bât. C-9, université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.48.43. Fax : 03.20.43.65.55. E-mail : Andre.Verbert@univ-lille1.fr

Club d'histoire de la chimie

3 mai 2000

Chimie et nutrition

Paris

Réunion organisée à la Maison de la Chimie (28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris) par Pierre Potier, membre de l'Institut.

3-8 mai 2000

Journées Gay-Lussac

Saint-Léonard de Noblat

12 mai 2000

Célébration du tricentenaire de la naissance de Duhamel de Monceau (1700-1782)

Orléans

(et cycle de conférences jusqu'en octobre).

23 juin 2000

Réunion mixte Société d'Histoire de la Pharmacie-club d'Histoire de la chimie

Thème : Histoire de la chimie des produits naturels d'origine végétale.

- Renseignements : Claude Viel, Faculté de Pharmacie, 31, avenue Monge, 37200 Tours. Tél. : 02.47.36.71.73. Fax : 02.47.36.72.39.

19-20 octobre 2000

3^e Journée scientifique Paul Vieille

Paris-la-Ville

- Renseignements : R. Amiable. Tél/fax : 01.43.55.15.48.

PARRAINAGES

19-20 juin 2000

Controlled architectures and supra- molecular of polymers

Paris

Cet atelier de la Fédération Européenne des Polymères est parrainé par l'université P. et M. Curie et le Groupe Français des Polymères (section Ile-de-France).

- Renseignements : J.-P. Vairon, Université P. et M. Curie, Chimie des Polymères, case 185, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.50.45. Fax : 01.44.27.70.89. E-mail : vairon@ccr.jussieu.fr

Serveur : <http://glvt-cnrs.fr/lrp/epf>

24-28 septembre 2000

IraP 2000 (4^e Symp. international sur les rayonnements ionisants et les polymères)

Gouvieux-Chantilly

- Renseignements : IraP 2000, DSM/DRECAM/LPI, CEA/Saclay, bât. 466, 91191 Gif-sur-Yvette.
Fax : 01.69.08.96.00.
E-mail : IRaP@drecam.cea.fr

9-13 octobre 2000

7^e Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Gruissan

- Renseignements : Claude Leforestier (université Montpellier 2).
E-mail : claudel.leforestier@lsd.univ-montp2.fr
<http://www.lsd.univ-montp2.fr/7rctf>

10-12 octobre 2000

La spectroscopie vibrationnelle des polymères (7^e Journées thématiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle)

Villeneuve d'Ascq

- Renseignements : C. Depecker, Laboratoire de structure et propriétés de l'état solide, bât. C6, ESA CNRS 8008, 59655 Villeneuve d'Ascq.
Tél. : 03.20.43.65.94. Fax : 03.20.43.65.91.
E-mail : christophe.depecker@univ-lille1.fr
<http://www.univ-lille1.fr/lspes>

7-9 novembre 2000

Euromat 2000 – Advances in mechanical behaviour, plasticity and damage

Tours

- Renseignements : SF2M, Les Fontenelles, 1, rue de Craiova, 92024 Nanterre Cedex.
Tél. : 01.41.02.03.90. Fax : 01.41.02.03.88.
E-mail : sfmm@wanadoo.fr

3-5 avril 2001

3^e Colloque Science et technologie des poudres

Nancy

- Renseignements : Hervé Muhr, LSGC, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 03.83.17.51.90.
Fax : 03.83.32.29.75.
E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr

ANALYSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 1 (janv.-février 2000)

- Dossier : Infrared and Raman microspectrometry
 - Infrared and Raman microspectrometry : in the near future, materials will have nothing to hide !, by G. Lachenal, I. Stevenson.
 - Dispersive Raman microscopy, by H. Boyer, J. Oswald.
 - Analytical Raman spectroscopy : a new generation of instruments, by B.P. Lenain.
 - Micro-Raman spectroscopy of the solid state : applications to semiconductors and thin films, by T. Jawhari.
 - Practical considerations in the study of main-chain thermotropic liquid-crystalline polymers by vibrational microscopy, by G. Ellis, M. Gómez, C. Marco.
 - Raman microscopic studies of polymer surfaces and interfaces, by C. Sammon, C. Mura, P. Eaton, J. Yarwood.
 - Raman micro-spectrometry and its applications to the identification of inclusions in natural rubies, by Nguyen Quy Dao, L. Delaigue.
 - Application of Raman microspectrometry to arts objects, by Cl. Coupry.
 - A dual confocal aperturing microscope for IR microspectrometry, by D.W. Schiering, T.J. Tague Jr., J.A. Reffner, S. H. Vogel.

- FTIR-microscopy as a tool for the measurement of the morphology of industrial, polymeric products, by J.M. Chalmers, N.J. Everall.

- Combining FTIR microspectrometry with differential scanning calorimetry, by R.A. Spragg.

- Enhancing the lateral resolution in infrared microspectrometry by using synchrotron radiation : applications and perspectives, by P. Dumas, G.L. Carr, G.P. Williams.

• Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection, by G.T. Atanassov, R.C. Lima, R.B.R. Mesquita, A.O.S.S. Rangel, I.V. Tóth.

• Assessing the transfer of quantitative NIR calibrations from a spectrometer to another one, by M. Ulmschneider, E. Pénigault.

• Comparison of various methods for the determination of total N in liquid effluents, by G. Alavoine, B. Nicolardot.

• Perfecting the separation and measurement of calixarene diocetyl calix-[4]-crown-6 by high performance liquid chromatography with UV detection, by A. Dodi.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 2 mars 2000, de Nathalie Guennouni, Pierre Luciani, Gérard Mignani (Rhodia Chimie, Rhodia Silicones, Rhodia Silices), enregistré sous le n° 349.

- Le 2 mars 2000, de Elisabeth Bourgeois, Nathalie Guennouni, Jean-Jacques Lebrun, Gérard Mignani (Rhodia Chimie, Rhodia Silicones, Rhodia Silices), enregistré sous le n° 350.

BOURSE DE L'EMPLOI

97336 - Maître de conférences

Un poste de maître de conférences en chimie des matériaux (33^e section CNU) est à pourvoir dans le Laboratoire des matériaux divisés, revêtements, électrocéramiques (MADIREL, UMR CNRS) de l'université de Provence (Aix-Marseille I) avec un profil : ionique du solide, électrochimie. Le laboratoire souhaite favoriser

un recrutement extérieur.

Au niveau de la recherche, cette demande s'inscrit dans une politique cohérente de développement d'un pôle matériaux sur le secteur Marseille-Nord. Le candidat sera intégré dans l'équipe « corrosion-conduction ionique » du Laboratoire. Il devra s'impliquer dans l'élaboration et la caractérisation de conducteurs ioniques solides, notamment de couches minces, de matériaux composites et nanostructurés. Une connais-

sance approfondie de l'électrochimie du solide est souhaitable.

Au niveau de l'enseignement, ce poste doit permettre d'assurer les enseignements en chimie minérale, chimie des matériaux et électrochimie dans les différentes formations de l'université.

- Contacts : Philippe Knauth. Tél. : 04.91.10.62.96.
E-mail : knauth@up.univ-mrs.fr
Yvan Massiani. Tél. : 04.91.10.62.66.
E-mail : ymass@up.univ-mrs.fr

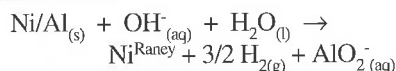
Le nickel de Raney

Partie I - Préparation, structure et propriétés

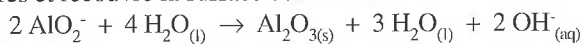
Découvert par Murray Raney en 1926, ce catalyseur fait partie des catalyseurs métalliques non supportés. Même si l'appellation Raney® est la plus courante, c'est une marque déposée et les chercheurs de nombreux pays utilisent des noms imaginés tels que « spongy nickel » ou « skeletal nickel » qui illustrent très bien la structure de ce solide.

Préparation

Le nickel de Raney est obtenu par attaque basique, le plus souvent avec l'hydroxyde de sodium, d'une poudre d'un alliage nickel-aluminium.

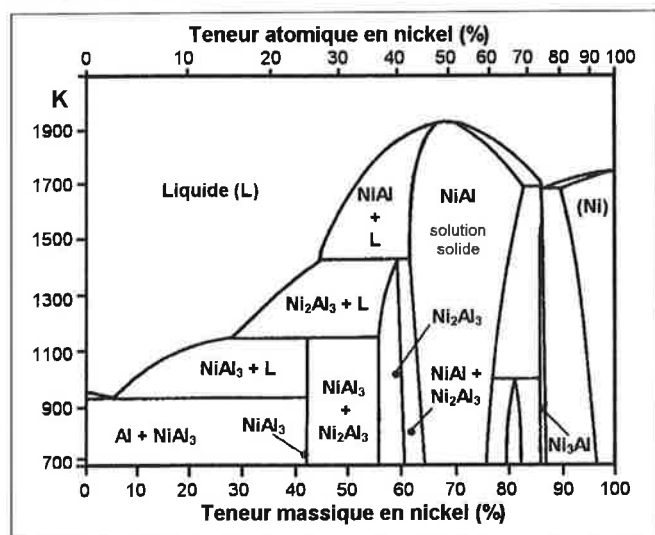


L'attaque basique doit être réalisée avec une solution concentrée et un excès de l'hydroxyde alcalin (20 à 30 % en poids pour la soude). En effet, aux faibles pH, les aluminates précipitent sous forme de bayérite qui bloque l'accès aux pores et recouvre la surface du nickel.



La dissolution de l'aluminium de l'alliage initial, produit un nickel à grande surface (40 à 100 m²/g) possédant une microstructure poreuse rappelant celle d'une éponge. L'activité et la sélectivité des catalyseurs Ni Raney dépendent largement des conditions de température et de concentration lors de l'attaque basique ainsi que de la nature de l'alliage Ni-Al.

L'alliage commercial a une composition en masse de 50 % Ni, 50 % Al, mais d'autres alliages peuvent être utilisés. Ces alliages sont composés des phases métallurgiques NiAl₃, Ni₂Al₃, et d'une phase eutectique Al-NiAl₃.



Comme le montre le diagramme, une teneur de 42 % massique en nickel, correspond à la phase NiAl₃ alors que celle de la phase Ni₂Al₃ est de 60 %. Cependant, la distribution de ces phases dans l'alliage dépend non seulement du rapport Ni/Al mais aussi du traitement thermique utilisé lors de la préparation métallurgique de l'alliage.

Ainsi, la plupart des alliages commerciaux, qui ont une teneur en nickel de 40 à 50 %, peuvent présenter des répartitions de phase largement différentes. Ceci est illustré dans le tableau suivant pour deux alliages commerciaux :

Teneur massique	Répartition volumique des phases		
en nickel	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	eutectique
50	58	40	2
42	30	45	25

Comme ces différentes phases sont attaquées plus ou moins rapidement par l'hydroxyde de sodium et libèrent l'hydroxyde d'aluminium avec plus ou moins de facilité, on imagine sans peine qu'une variété importante de Ni Raney peut être préparée. Le tableau suivant donne, à titre de comparaison, l'influence des conditions de l'attaque alcaline sur la surface développée pour des phases Ni-Al pures [1] :

Phase Ni/Al	Température et durée de l'attaque		Surface m ² /g
NiAl ₃ eutectique	323 K	20 h	50-60
Al-NiAl ₃	333 K	2 h	120-140
Ni ₂ Al ₃	363 K	50 h	80-100

Pour cette raison, les catalyseurs au Ni Raney sont classés en huit catégories dénommées W1 à W8 suivant la température d'addition de l'hydroxyde (-20 à 50 °C), le ratio NaOH/alliage (1 ou 4/3), la température (50 à 120 °C) et la durée (1 à 12 heures) du traitement et le mode de lavage du nickel obtenu [2, 3]. Les variétés W1 et W8 sont les moins actives et peuvent être utilisées dans certains cas d'hydrogénations chémo-sélectives pour éviter une sur-réduction des autres fonctions présentes. La variété W2 est la plus employée. La plupart des catalyseurs commerciaux peuvent être rangés dans cette catégorie. Ils sont généralement disponibles en suspension aqueuse. Si une application nécessite un solvant organique, il est conseillé de laver le Ni Raney aqueux par de l'éthanol puis par le solvant de réaction. Les variétés W3-W7 présentent une activité croissante, supérieure à W2, et qui est attribuée au traitement en éthanol puis par le solvant de réaction. Les variétés W3-W7 présentent une activité croissante, supérieure à W2, et qui est attribuée au traitement en condition anaérobie.

Structure et composition

Pour la plupart des applications, l'alliage Ni-Al est broyé et tamisé en particules de 40 à 80 μm . Après l'attaque alcaline, les grains de Ni Raney ont un diamètre moyen de 10 à 40 μm et sont constitués de cristallites de 2,5 à 15 nm agglomérés. La composition et la surface développée dépendent, là encore, des conditions de préparation. Un traitement à haute température fournit un nickel très pauvre en aluminium résiduel, parfois proche de 1 %, et qui présente une surface de 40 à 80 m^2/g . Avec des températures inférieures à 50 °C, le taux d'aluminium résiduel est plus élevé, jusqu'à 8 %, et la surface développée se situe entre 100 et 120 m^2/g . La taille des pores, de 2 à 8 nm, est aussi influencée par le traitement, l'utilisation de conditions dures conduisant à une augmentation du diamètre moyen et du volume poreux accompagnée d'une diminution de la surface spécifique. La quantité d'aluminium(III) sous forme d'oxyde et d'hydroxyde peut s'élever à 20 % suivant le type de lavage. Bien qu'il soit admis que l'activité des catalyseurs au Ni Raney soit généralement inversement dépendante de la teneur résiduelle en aluminium métal et oxydé, il est recommandé de ne pas extraire ces résidus qui se comporteraient comme agents de texture, empêchant le frittage du squelette de nickel.

Les promoteurs

L'addition d'un second composant ou « promoteur » afin d'améliorer l'activité et/ou la sélectivité est largement répandue en catalyse par les métaux. Pour le Ni Raney, une procédure simple consiste à ajouter une petite quantité d'un second métal durant la préparation de l'alliage. Bien que beaucoup de métaux aient été évalués, seuls les alliages comportant les métaux Mo, Co, Cr, Cu ou Fe sont employés industriellement. Le tableau suivant donne un exemple de l'effet des promoteurs sur l'hydrogénation du butyronitrile [3].

Promoteur M	Concentration M/(M+Ni+Al) %	Activité relative A(M+Ni)/a(Ni)
Mo	2,2	6,5
Cr	1,5	3,8
Fe	6,5	3,3
Cu	4	2,9
Co	6	2

Avantages

Un des secrets de l'activité du Ni Raney réside dans la présence d'hydrogène généré pendant l'attaque alcaline et

adsorbé ou piégé au sein de la structure métallique. La variété la plus courante W2 renferme 30 cm^3/g d'hydrogène. Le Ni Raney ne requiert pas de préréduction ou autre activation avant emploi, comme c'est le cas pour la plupart des catalyseurs métalliques supportés. Le coût raisonnable de l'alliage Ni-Al et la simplicité de la mise en œuvre font du Ni Raney un des catalyseurs d'hydrogénation les moins onéreux. La forte densité des grains confère au Ni Raney une vitesse de sédimentation importante qui peut être recherchée dans des procédés triphasiques à lit fluidisé. Enfin, sa conductivité thermique élevée peut être intéressante. Tous ces avantages peuvent se révéler déterminants pour le choix d'un procédé catalytique industriel.

Manipulation et sécurité

Sec, le Ni Raney est extrêmement pyrophorique. Ceci est dû à la très petite taille des cristallites de nickel formées lors de la préparation. A sec, ces particules métalliques s'oxydent très rapidement au contact de l'air avec une exothermie telle que le métal est chauffé au rouge. Cette chaleur peut entraîner l'ignition d'un solvant combustible se trouvant au contact du nickel. L'eau constitue donc un bon solvant pour la manipulation du Ni Raney. Cependant, l'hydrolyse possible de l'aluminate de sodium résiduel peut conduire à une perte d'activité du catalyseur. Une solution aqueuse alcaline (pH 9 à 11) sera donc préférée pour le stockage du Ni Raney. Les propriétés magnétiques de ce solide permettent, au laboratoire, de prélever ou de décanter la poudre simplement avec un aimant.

Le Ni Raney en chiffres

Données pour du Ni Raney en poudre.

Surfaces exposée (BET)	40 à 120 m^2/g
Surface métallique	85 à 90 %
Densité atomique de surface	$1,54 \cdot 10^{19} \text{ Ni}/\text{m}^2$
Taille des particules	10 à 40 μm
Taille des cristallites	2,5 à 15 nm
Diamètre des pores	2 à 8 nm
Volume poreux	0,05 à 0,2 cm^3/g
Contenu en hydrogène (TPN)	30 cm^3/g
Composition typique Ni/Al/ Al_2O_3	85/5/10
Densité apparente	6 à 7,5 kg/m^3
Besoin industriel	2 000 - 3 000 t/an

Cette fiche a été préparée avec le concours de C. de Bellefon

Pour en savoir plus :

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp Eds., VCH, 1997.
- [2] *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist* by R. L. Augustine, Dekker, New York, 1996.
- [3] P. Fouilloux, *Applied Catalysis*, 1983, 8, 988 ; S.R. Montgomery, *Catalysis in Organic Reactions*, Dekker, 1981.
- [4] Sites Internet des sociétés Degussa (www.degussa.de) et Grace Davison (www.gracedavison.com).

Le nickel de Raney

Partie II - Applications

Les catalyseurs au nickel de Raney sont utilisés dans plusieurs procédés catalytiques industriels [1-3]. Le tableau suivant donne quelques exemples et illustre la diversité des secteurs industriels intéressés.

Réaction / Fonction	Substrat	Produit	Utilisation majeure
Hydrogénation/nitro	2,4-dinitrotoluène	2,4-toluènediamine	Polyuréthanes
Hydrogénation/diène	1,5,9-cyclododécatriène	cyclododécane	Nylon-6,12, polyesters
Hydrogénation/cétone	C ₁₀ -C ₁₆ -3-cétoacide	C ₁₀ -C ₁₆ -3-hydroxyacide	Pharmaceutique
Hydrogénation/aldéhyde	2-éthylhexanal	2-éthylhexanol	Plastifiants (DPO)
Hydrogénation/nitrile	stéaronitrile	stéarylamine	Plastifiants, tensioactifs
Hydrogénation/dinitrile	adiponitrile	hexaméthylènediamine	Nylon-6,6
Hydrogénation/alcyne	1,4-butyndiol	1,4-butanediol	Tétrahydrofurane THF
Hydrogénation/aromatique	Benzène	cyclohexane	Polyamides
Hydrogénation/aromatique	Phénol	cyclohexanol	Polyamides
Aminolyse/alcool	1,6-hexanediol	hexaméthylènediamine	Nylon-6,6
Alkylation/amine	Dodécylamine	Diméthyl dodécylamine	Tensioactifs

Application en chimie fine

En dehors d'un catalyseur au platine, le système nickel de Raney/acide tartrique/NaBr est le seul catalyseur hétérogène ayant fait l'objet d'applications industrielles en hydrogénation asymétrique [4]. Les énantiosélectivités obtenues dans l'hydrogénation des β -cétoesters et des β -dicétones sont bonnes (ee > 80 %) et souvent excellentes (ee > 95 %). Ce type de catalyseur serait disponible commercialement auprès de la firme Degussa. La société Hoffmann-La Roche a développé un procédé basé sur ce catalyseur, dans une étape de la fabrication de la tétrahydrolipostatine, un principe actif dans le traitement de l'obésité.

Réaction

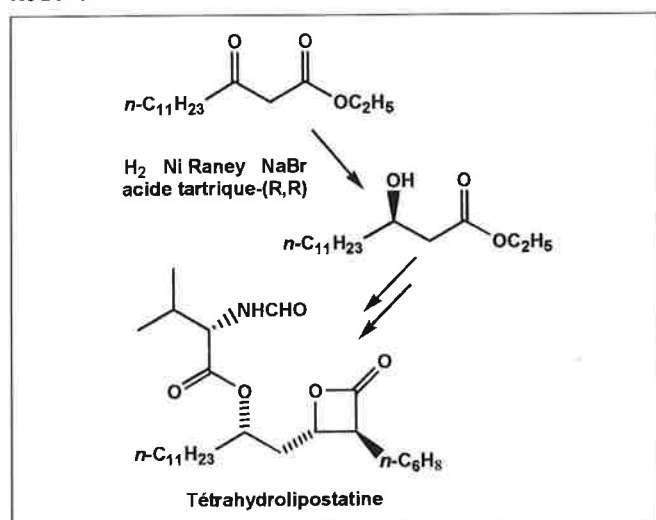


Figure 1.

Catalyseur

Il s'agit d'un Ni Raney mélangé avec une solution aqueuse d'acide tartrique. D'autres inducteurs chiraux facilement disponibles tels que les α -aminoacides ou les α -hydroxyacides donnent de moins bons résultats. Le catalyseur présente des sites stéréogéniques et des sites non sélectifs. On pense que l'ajout de NaBr permet d'empoisonner sélectivement ces derniers.

Procédé

Ce procédé utilise un réacteur fermé de type cuve agitée avec le catalyseur en suspension. Le catalyseur, relativement peu actif, est recyclé jusqu'à 16 fois mais au prix d'une perte d'énantiosélectivité. L'excès énantiomérique (ee) chute de 91 % à 84 % au cours des recyclages, mais une double recrystallisation permet d'obtenir une pureté optique de 99,5 % avec un rendement global de 85%. Ce procédé a été préféré à un procédé engageant un catalyseur homogène pourtant plus sélectif et plus actif en raison de la séparation et du recyclage aisé du catalyseur solide. Des productions atteignant la tonne ont été réalisées.

Données typiques procédé.

Catalyseur	NiR/Na/Br/acide tartrique
Pression	35 bars
Température	80 °C
Concentration catalyseur	4 % en masse
Temps de séjour	6 h
Concentration	36 %
Solvant	AcOMe/MeOH 9/1

Production d'un grand intermédiaire

L'hexaméthylènediamine (HMD) est un des deux monomères utilisés pour la fabrication du nylon-6,6. Sa production mondiale supérieure à 1000 kt/an place l'HMD parmi les intermédiaires chimiques les plus importants. L'hydrogénation catalytique de l'adiponitrile est la méthode de choix pour sa fabrication [5]. Certains procédés, employés par exemple par les sociétés BASF et DuPont, fonctionnent dans des conditions dures (100-180 °C, 300-600 bars) avec des catalyseurs robustes (Fe, Co-Cu) peu actifs et donnant des sélectivités de 90-95 % en HMD. Un procédé plus performant est utilisé par d'autres industriels comme Rhodia et Monsanto. Le catalyseur au Ni Raney, très actif, permet un fonctionnement à basse pression et conduit à des sélectivités plus élevées (97-99 %) [2, 6].

Réaction

Il s'agit d'une réaction consécutive de réduction des fonctions cyano. L'intermédiaire semi-hydrogéné, l'aminocapronitrile est en lui-même intéressant pour préparer le ϵ -caprolactame, monomère de base pour le nylon-6. Les deux amines cycliques, sous-produits de la réaction, dégradent les propriétés mécaniques du nylon, même à l'état de traces.

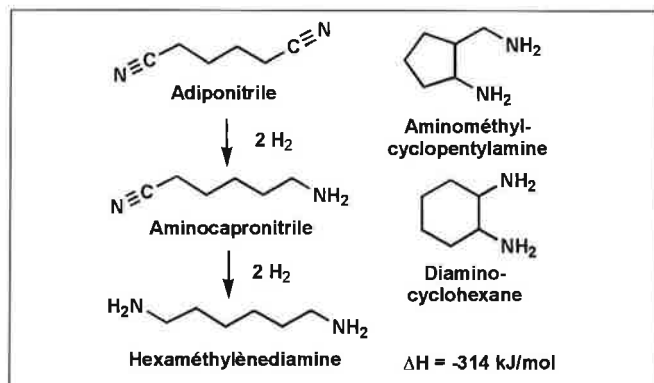


Figure 2.

Procédé

Ce procédé utilise un réacteur de type colonne à bulle à co-courant et à recyclage interne avec le catalyseur en lit fluidisé (cf. schéma d'après [6]).

Données typiques procédé [2, 6].

Catalyseur	Ni Raney dopé Fe ou Cr
Pression	30 bars
Température	75 °C
Teneur en solide	2 % en masse
Consommation catalyseur	0,3 kg Ni/tonne HMD
Temps de séjour	1 à 2 h
Concentration	90 % dans NaOH / H ₂ O

Cette fiche a été préparée avec le concours de **C. de Bellefon**

Pour en savoir plus :

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp Eds., VCH, 1997.
- [2] *Industrial Organic Chemistry*, K. Weissmermel & H.-J. Arpe, VCH, 1993.
- [3] *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, R. L. Augustine, Dekker, New York, 1996.
- [4] *Asymmetric catalysis in organic synthesis*, R. Noyori, Wiley, New York, 1994.
- [5] C. De Bellefon, P. Fouilloux, Hydrogenation of nitriles in a liquid phase, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1994, 36, 459.
- [6] Sites Internet des sociétés Degussa (www.degussa.de) et Grace Davison (www.graceraney.com)

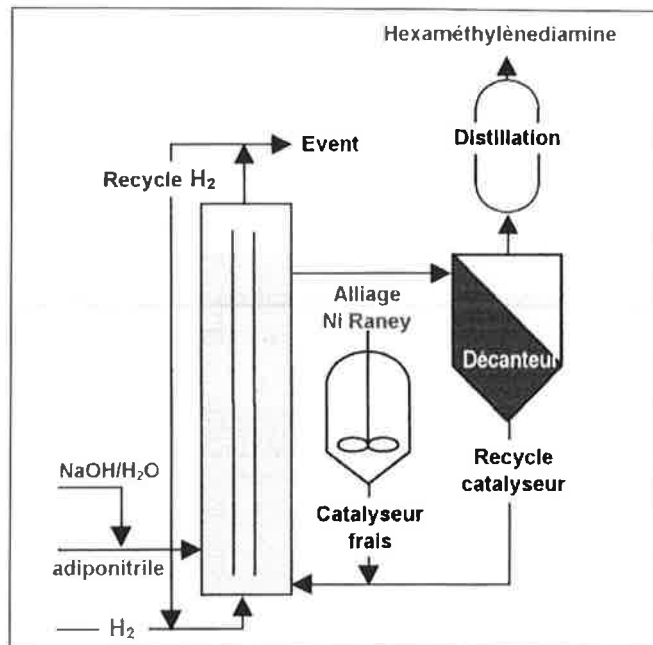


Figure 3.

La phase liquide permet une bonne évacuation de la chaleur de réaction par contact avec la paroi et assure un fonctionnement isotherme.

Développement futur du Ni Raney

Le nickel de Raney présente un désavantage majeur : c'est une poudre fine qui réclame une technologie à lit fluidisé avec les problèmes connexes à ce type de réacteur, décantation du solide, filtration des particules fines. Les possibilités d'application des catalyseurs Raney à d'autres procédés industriels majeurs s'en trouvent limitées. Pour des applications en lit fixe, une technologie souvent préférée en milieu industriel, l'utilisation de grains de dimension millimétrique d'alliage nickel de Raney attaqué à la soude *en surface*, a été proposée. Cependant, cette formulation ne possède pas une bonne résistance mécanique et pose des problèmes dus à l'attrition des grains. Aujourd'hui, de nouvelles formulations de nickel de Raney en grain basées sur un mélange d'une poudre d'alliage Ni-Al, d'un polymère et d'un agent liant, sont disponibles (Degussa, Grace) [6]. Le mélange peut être extrudé pour obtenir des solides de géométrie définie. L'agent liant est ensuite extrait puis les grains sont calcinés à haute température pour donner une matrice d'alumine (α ou γ suivant les fabricants) renfermant l'alliage Ni/Al. Le catalyseur est obtenu par une attaque à la soude. Une plus grande surface de nickel est accessible avec des préparations contenant de l'alumine γ , soluble dans la soude.

***Pour des produits plus sûrs,
plus résistants, plus éclatants.***



*Pour plus d'informations : Ciba Spécialités Chimiques,
8 rue Lionel Terray, 92563 Rueil-Malmaison Cedex.
Tél. : 01 47 52 40 00.
Consultez notre site : www.cibasc.com*



Value beyond chemistry

18-22 septembre 2000

Université Rennes I
Campus de Beaulieu



INFORMATION / INSCRIPTIONS



Congrès Scientifiques Services (c2s)
SFC 2000 - Chantal IANNARELLI

2, rue des Villarmains - 92210 Saint-Cloud (France) - Tél. 33 (0)1 47 71 90 04 - Fax 33 (0)1 47 71 90 05

E-mail : c2s@club-internet.fr - Site web : <http://www.sfc.fr>