



## La nouvelle vie des liquides ioniques

Comparables au sel de table, mais avec des points de fusion bas, les liquides ioniques sont connus depuis les années 1940. Toutefois, ils sont restés des curiosités de laboratoire jusqu'à ces dernières années. Constituant un des thèmes principaux de la réunion de l'American Chemical Society qui s'est tenue récemment à San Diego, les liquides ioniques sont aujourd'hui à l'origine d'un domaine émergent de la chimie. Plus grandes que celles du chlorure de sodium, les molécules des liquides ioniques sont donc plus maniables. C'est dans le secteur de la pharmacie que les premières applications sont attendues. Cependant, leur utilisation en tant que solvants devrait se généraliser rapidement. Comme il est facile de modifier leurs liaisons chimiques, les liquides ioniques peuvent se combiner avec des métaux lourds comme le mercure et le cadmium, deux polluants industriels difficiles à traiter, ce qui permet d'obtenir des procédés de purification moins chers et plus simples.

• ADIT-Ambassade de France aux États-Unis, *Science et Technologie aux États-Unis*, n° 895, Washington, 24/04/2001. Source : *New York Times* 24/04.

## Chimie verte : les esters de méthyle de l'huile de soja

On connaît en France la transestérification de l'huile de colza pour la production d'un carburant de substitution du gasoil. On sait que cet ester de méthyle a été récemment utilisé pour le nettoyage des plages souillées par le fuel de l'Erika.

Aux États-Unis, une industrie de transformation du soja a été créée en 1991, et actuellement une douzaine de sociétés proposent des produits dérivés du soja dans les domaines des peintures et encres, des adhésifs, des lubrifiants, des matériaux polymères et des produits de spécialité (solvants, tensioactifs et pesticides).

La chimie, très classique, est basée sur la transestérification par le méthanol, catalysée par la soude. Le « sojate de méthyle » présente une faible tension de vapeur, un point éclair élevé (> 180 °C), une température d'ébullition élevée (> 200 °C) et donc un faible contenu de composés organiques volatiles. Diverses formulations de nettoyants industriels ont été proposées, par exemple *Vertec Biosolvent* vend un mélange de « sojate de méthyle » et de lactate d'éthyle. L'état de Californie a qualifié le *Cytosol Shoreline Cleaner* qui contient le « sojate de méthyle » pour le nettoyage des plages ; ce produit est aussi proposé pour la bioremédiation des sols souillés par des couches vieilles de produits pétroliers. D'autres applications telles que : additifs de protection des bois, lubrifiants, huiles de coupes, agents de démoulage pour bétons... ont aussi été préconisées. Enfin, un mélange de 20 %

de « sojate de méthyle » et 80 % de gazole pétrolier est utilisé pour des flottes de bus et de camions.

• Wildes S.G., *Chemical Innovation*, 2001, 31(5), p. 23.

## Un « ersatz » de diamant ?

Après sept années de travaux, une équipe de chercheurs de l'université d'Uppsala (laboratoire Aangstroem, Geocentrum, Suède) a réussi à synthétiser un matériau presque aussi dur que le diamant. L'utilisation du diamant est très importante dans l'industrie mais, compte tenu de sa composition (atomes de carbone), il ne résiste pas aux fortes chaleurs en atmosphère normale. Pour le remplacer, les recherches s'orientent traditionnellement vers des matériaux présentant une structure cristalline identique. Les chercheurs d'Uppsala ont choisi une autre voie en partant de composés avec un fort empilement d'atomes. Mais l'oxyde de titane utilisé n'est stable que sous une très forte pression ou lorsque la substance, après une telle contrainte, est maintenue réfrigérée dans de l'azote liquide. C'est ce problème que les chercheurs viennent de contourner en synthétisant un dérivé d'oxyde de titane stable à température ambiante, mais ils n'ont pas encore pu mesurer l'impact de cette manipulation chimique sur la dureté du matériau. Par ailleurs, un autre obstacle est la faible quantité disponible de ces oxydes. L'équipement, mis au point à Uppsala, a été testé à l'ESRF (installation européenne de rayonnement synchrotron) à Grenoble.

• Sciences & Technologies en Suède, 1<sup>er</sup> juin 2001, n° 157. (info@afsr.sc). Source : *Vetenskap* n° 5, UU.

## Membranes liquides avec activation photochimique : un exemple de matériau adaptatif

Les membranes liquides offrent un moyen de séparation de divers solutés tels que gaz, hydrocarbures ou ions métalliques, à partir de mélanges complexes.

Un système de séparation par membrane liquide comprend deux compartiments, l'un est le soluté contenant le produit à isoler, l'autre est constitué du solvant récepteur. Ils sont séparés par un liquide non miscible qui constitue la membrane. Celle-ci contient une concentration élevée d'un composé capable de fixer le produit à séparer de manière réversible mais sélective à l'interface. Le produit fixé est transporté à travers la membrane et libéré à l'interface du compartiment récepteur. Les conditions pour un bon fonctionnement du système sont les suivantes : le complexant doit être très soluble dans la membrane et insoluble dans les autres compartiments ; le produit à séparer doit être très peu soluble dans la membrane.

L'efficacité du système est contrôlée par la constante d'équilibre de complexation et par les vitesses de complexation et de décomplexation. Le transport



## BRÈVES SCIENTIFIQUES

obéit aux lois de diffusion de Fick. La force motrice de l'opération est le gradient de concentration entre le compartiment à purifier ou à extraire et le compartiment à enrichir. Si le gradient de concentration diminue, le transport diminue et la membrane ne peut plus accumuler de produit dans le compartiment à enrichir. Il a été montré que l'on peut moduler les propriétés de transport en rendant le complexant photosensible et en diminuant ses propriétés complexantes en absence d'une certaine longueur d'onde. Si on irradie à cette longueur d'onde la membrane contenant le complexant au voisinage de l'interface avec le compartiment contenant le produit à séparer, une forte concentration de produit complexé passe dans la membrane et diffuse vers le compartiment récepteur. Cette zone n'étant pas irradiée, le complexant libère le produit qui passe dans le compartiment à enrichir. On voit que le gradient de concentration efficace n'est plus entre les deux compartiments, mais entre la zone irradiée de la membrane enrichie en complexe et le compartiment récepteur. Cela permet une séparation même lorsque la concentration du récepteur est supérieure à celle du mélange à séparer.

Quel type de molécule complexante photosensible peut être efficace dans la membrane ? Un éther couronne est modifié sur un phényle à l'intérieur de la couronne par un groupe azoïque. Non irradié, en position trans, l'azoïque occupe le centre de la couronne dont le pouvoir complexant est de ce fait, très faible. En irradiant à 347 nm, l'azoïque devient cis et libère le centre de la couronne qui peut complexer le sodium par exemple. Le solvant de la membrane est le fluoro-2 toluène.

- Longin T.L., Goyette M.L., Koval C.A., *Chemical Innovation*, 2001, 31(4), p. 23.

### Une famille de catalyseurs « super actifs » pour la polymérisation de l'éthylène

Les catalyseurs « FI », découverts en 1998 par les équipes de Mitsui, sont des complexes de métaux de transition du groupe 4 ayant deux ligands phénoxy-imines. Ils permettent la polymérisation de l'éthylène à la pression atmosphérique et à température ambiante.

Les complexes à base de zirconium, associés au méthylaluminoxyde (MAO), ont des activités de 2 ordres de grandeur plus élevées que celles des métallocènes correspondants. En utilisant à la place du MAO un perfluoroborate comme co-catalyseur, on conserve une très bonne activité tout en atteignant des masses molaires exceptionnellement élevées, parmi les plus hautes observées avec des catalyseurs en phase homogène.

Un article récent de l'équipe de Mitsui fait le point sur les derniers progrès de cette technique.

- *The Alchemist*, 8/05/2001. Référence : Mitsui S., Fujita T., *Catalysis Today*, 2001, 66(1), p. 61-71.  
Contact : shigekazu.matsui@mitsui-chem.co.jp

### Production de soie par biotechnologie

Les propriétés mécaniques de la soie en font un matériau attractif pour des applications « techniques ». Le problème limitant est le prix de cette matière naturelle ; aussi, recherche-t-on de nouvelles voies pour des productions de masse.

Par insertion de gènes d'araignée dans des pommes de terre et des plants de tabac, on a pu récemment obtenir des plantes transgéniques qui contiennent jusqu'à 2 % de protéine de la soie dans leur masse totale de protéines. On estime que cette voie pourrait être entre 2 et 10 fois moins coûteuse que la voie déjà explorée à partir de bactéries transgéniques.

- *The Alchemist*, 1/06/2001. Référence : Scheller et al., Production of spider silk proteins in tobacco and potatoes, *Nature Biotechnology*, 2001, 19, p. 573-577.  
Contact : Udo Conrad, Institut für Pflanzgenetik und Kulturpflanzen, Gatersleben, Allemagne.

### Polymères à mémoire de forme

Sekisui Chemical vient d'annoncer le développement d'une nouvelle méthode pour prolonger la vie des tuyaux d'égouts vieillissants sans avoir recours à une excavation coûteuse. La nouvelle technique consiste à insérer un tuyau de PVC à mémoire de forme dans l'ancien tuyau, à le chauffer pour restaurer sa forme et le souder avec le tuyau existant. On estime que cette méthode apporte un gain d'un tiers sur le coût des méthodes conventionnelles ; elle convient bien à des tuyaux de 150 à 400 mm de diamètre.

- ADIT - *Bulletin Électronique du SST* de l'Ambassade de France au Japon, n° 180, 24/04/2001.  
Référence : *Nikkei Industrial Daily*, 19/04/2001.  
Contact : anthony.rossignol@diplomatie.gouv.fr

### Systèmes rhéosensibles

Les travaux d'une équipe de Grenoble (Unité mixte CEA-Université J. Fourier) ont montré qu'une famille de complexes organométalliques (tétracarboxylates binucléaires de cuivre) peut former des suspensions de fils monomoléculaires enchevêtrés et sécables dans certains hydrocarbures. Les longs fils, de 17 Å de diamètre, ont un cœur organométallique de 4-5 Å. Ces suspensions sont viscoélastiques à des concentrations aussi faibles que 0,5 % ; elles présentent un comportement de liquide (par exemple avec une contrainte de cisaillement sinusoïdale de fréquence 10-4 herz) et de solide mou lorsqu'elles sont cisillées rapidement (à environ 10 herz). Ces caractéristiques rhéologiques sont de plus contrôlables si un co-surfactant spécifique est ajouté au système.

- Contact : Pierre Terech (pterech@cea.fr).