

*l'actualité
chimique*

l'actualité chimique

Mensuel - Avril 2004 - N° 274

**Chimie
et
industrie**

**Chimie
et beauté :
les
shampooings**

sfc
société
française
de chimie

Biotage gives you
More Time to create
new chemical entities
by requiring **Less Time**
for synthesis and
purification.

Microwave synthesis and automated cartridge-based FLASH purification are widely-used, time-saving techniques in discovery chemistry. As NCE demands increase, Biotage continues to develop innovative tools and techniques aimed at reducing cycle-times and increasing success rates. The merger of Personal Chemistry and Biotage strengthens our product synergies and combined technical expertise. Together we offer the best integrated solutions for microwave synthesis and FLASH purification. www.biotage.com



Votre contact en France : Benoît Portron, 06 60 22 77 82


Biotage

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmestre : Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, manifestations : Roselyne Messal

Chargés de rubrique : Marika Blondel-Mégrelis (Histoire de la chimie), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Véronique Nardello-Rataj (Comment ça marche ?), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), M. Blanchard-Desce (div. Chim. orga.), M. Blondel-Mégrelis (club Histoire), E. Bordes-Richard (div. Cat.), M. Boyer (div. Enseignement-Formation), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), E. Florentin (ENS), J.-P. Foulon (UdPPC), J. Fournier (club Histoire), S. Furois (div. Chimie phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), V. Nardello-Rataj (groupe Formulation), P. Pichat (ADT), A. Picot (prévention des risques chimiques), P. Rigny (exp. scient.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Secheresse (div. Chim. coord.), B. Sillion (div. Matér. polym.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguer (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

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

ÉDITION

Société Française de Chimie
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : Armand Lattes, président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquettage articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)
ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edif@edif.fr
www.edif.fr
Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2004 - Tous droits réservés
Dépôt légal : avril 2004

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er 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 2004 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)
Particuliers : France 85 € - Étranger 90 €
Institutions : France 183 € - Étranger 195 €
Lycées : France 100 € - Étranger 120 €

Membres de la SFC :

abonnement inclus dans la cotisation
Abonnement : SFC, Nadine Colliot
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@sfc.fr
Prix de vente au numéro : 18 € (port inclus)

Éditorial	3
La force d'entreprendre, par Y.-A. Gauduel	3
Comment ça marche ?	4
Hygiène et beauté de la chevelure : les shampoings conditionneurs, par C. Dubief et V. Nardello-Rataj	4
Recherche et développement	10
Les chloroisocyanuriques : étude de leur aptitude à générer des chloramines par eux-mêmes ou en présence d'espèces azotées, par J.-M. Paul , G. Hecquet et J.-L. Mieloszynski	10
Capteurs chimiques de gaz : application à la détection de composés nitrés et d'explosifs, par L. Hairault , E. Pasquinet et B. Lebre	16
Édifices lamellaires inorganiques/polymère : une valeur ajoutée mutuelle. Le cas des hydroxydes doubles lamellaires, par F. Leroux et J.-P. Besse	23
Industrie	28
GlaxoSmithKline, Rhodia, Total... Des résultats 2003 très contrastés, par G. Schorsch	28
Histoire de la chimie	33
La spectroscopie d'absorption atomique : un succès programmé ?, par C. Genin	33
A propos de	37
A propos de la Conférence Pasteur, par B. Sillion	37
En direct de l'UIC	40
Informations générales	41
Livres et médias	45
Manifestations	51
III ^e Forum international de la gestion de la recherche, de l'innovation et des nouvelles technologies. Paris, 15-16 octobre 2003, par Y. Dubosc	51
Forum 2003 : une expérience innovante à l'École de chimie de Mulhouse, par C. Strehler , S. Bourg , J. Streith et T. Tschamber	55
Le symposium Sigma-Aldrich jeunes chimistes 2003. Gujan-Mestras, 13-15 octobre 2003	56
Calendrier	57
Activités de la SFC	61
Hommage	63
Jacqueline et Antoine Potier, une vie de passion au service de la chimie, par J.-L. Pascal	63
Courrier des lecteurs	64

Couverture : *Unité Axens de réformage catalytique régénératif à la raffinerie ANCAP de La Teja, Montevideo, Uruguay* (©: Axens).

Index des annonceurs					
Agilent	p. 49	IFP	IV ^e de couv.	SNPE	p. 38-39
Biotage	II ^e de couv.	ISC04	p. 59	UdPPC	p. 50
EDIF	p. 60	Polymer Laboratories	p. 22	Viscotek	p. 27
Erea	p. 15	SGS	p. 32		

L'Actualité Chimique

Le Journal de la Chimie Francophone

Recommandations aux auteurs

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre chercheurs, industriels, professeurs de l'enseignement supérieur ou secondaire et étudiants.

En conséquence, la revue présente des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs notamment à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), rédigés **en français** sauf exception, **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable d'éviter toute rédaction ésotérique et d'explicitier toute abréviation.

Ces textes sont référencés dans *Chemical Abstract*.

Modèle des références

[1] Leclercq M., Jacques J., *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, p. 629.

[2] Martin M.L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.

[3] Costante J., thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

. Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures, photos et éventuellement illustrations, de préférence en **couleur**, sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). Les illustrations sont à envoyer sous format word, tiff, jpg, avec une bonne résolution s'il s'agit d'un scan (300 dpi minimum). Si cela n'est pas possible, vous pouvez joindre un original de bonne qualité qui pourra être scanné.

Des **encadrés** explicitant ou mettant en relief un principe ou un fait particulier sont les bienvenus.

. Sur disquette ou par voie électronique

De préférence, en Word Mac ou PC. Sinon, merci de préciser sur la disquette le nom du ou des logiciel(s) utilisé(s), ainsi que leur version.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- d'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- de la **traduction du titre en anglais**,
- de **mots-clés** (maximum 5), **en français et en anglais**,
- des renseignements suivants : **nom, prénom et fonction** (professeur, ingénieur, etc.) de chacun des auteurs ainsi que l'adresse complète avec le **téléphone, le Fax et l'adresse électronique**.
- une **photo** d'identité en couleur des auteurs (envoyée sous format électronique tiff ou jpg, résolution minimum 300 dpi, ou par courrier).

L'Actualité Chimique
250, rue Saint-Jacques - 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60 - Fax : 01 40 46 71 61.
E-mail : ac@sfc.fr
Serveur : <http://www.sfc.fr>

La force d'entreprendre



A lors que le mécontentement manifesté par de très nombreux chercheurs battait son plein pour sauvegarder les capacités de la France, nation moderne, à créer du savoir et à innover, une OPA entre deux entreprises privées se mettait progressivement en place. Cette seconde

action, officiellement lancée à la fin janvier par le groupe pharmaceutique français Sanofi-Synthélabo sur son concurrent franco-allemand Aventis, a pour objectif de créer le numéro trois mondial de la pharmacie. Bien entendu, l'État aura toujours son mot à dire car, *in fine*, c'est lui qui fixe les règles du jeu de la vente d'un médicament. Y a-t-il un lien entre ces deux actualités ? A priori aucun ... si ce n'est que dans le domaine de la recherche et du développement (R & D), un pays industrialisé doit équilibrer ses efforts entre l'aide qu'il apporte à la recherche publique, avec l'argent des contribuables, et le maintien d'une activité industrielle performante dans le secteur privé. L'idéal serait de permettre les conditions optimales pour que chacun, à son niveau, se sente envahi par la force d'entreprendre.

Actuellement, l'effort de recherche français représente environ 2,2 % du PIB alors que celui de l'Allemagne, des États-Unis ou du Japon oscille entre 2,6 et 2,8 %. Ne prendrions-nous pas un peu de retard ? En tout état de cause, les ambitions françaises de porter cet effort à 3 % du PIB à l'horizon 2010 ne se fera pas sans de réels efforts consentis par l'industrie et les pouvoirs publics. Le chemin sera long, mais devons-nous espérer pour entreprendre ? Une activité industrielle soutenue ne peut être que bénéfique, d'autant que la participation des entreprises françaises à l'effort de recherche reste faible, environ 1,35 % du PIB, comparé aux 2 % des autres grandes puissances industrialisées. La situation française est quelque peu inquiétante à tel point que lors d'une récente table ronde

réunissant, autour du Président de la République, des industriels, des économistes et des experts, quelques voix se sont élevées pour souligner les rôles de la recherche-développement et l'innovation contre la désindustrialisation. Comme quoi tout est lié !

La future loi d'orientation et de programmation qui pourrait émerger des États généraux de la recherche n'aura de sens que si des secteurs d'avenir sont développés par des forces vives. Ces forces se trouvent dans les organismes publics de recherche, l'environnement universitaire et dans le monde des entreprises. A dessein, des analyses et pistes de réflexion ont été tracées à l'automne 2003, lors du III^e Forum international de la gestion de la recherche, de l'innovation et des nouvelles technologies. Vous pourrez en lire de larges échos dans ce numéro d'avril. Souhaitons que ces analyses et réflexions ne restent pas lettre morte.

L'esprit d'entreprendre anime la communauté des chimistes français, non seulement à travers des initiatives individuelles, mais également par le biais d'actions collectives. C'est rassurant pour préparer sereinement l'avenir et relever des défis toujours plus nombreux. Il est donc particulièrement intéressant de saluer les premières activités concrètes de la Conférence Pasteur. Son acte fondateur a été signé en octobre dernier, dans les locaux de la Maison de la Chimie. *L'Actualité Chimique* vous présente les grandes lignes de son organisation et de ses actions fédératrices. Mais au-delà de toutes les sensibilités qui, en son sein, ne manquent pas de s'exprimer pour dégager des stratégies lisibles et utiles à l'ensemble des secteurs et métiers de la chimie, c'est dans sa force de persuasion auprès des décideurs que la Conférence Pasteur trouvera tout son sens et probablement toute sa grandeur. Son rayonnement auprès du plus grand nombre et dans tous les rouages d'une société en mouvement est donc vivement souhaité.

Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Hygiène et beauté de la chevelure

Les shampoings conditionneurs

Claude Dubief et Véronique Nardello-Rataj

Résumé Les shampoings sont les produits d'hygiène capillaire les plus importants en nombre. Formulés à partir de systèmes tensioactifs, souvent épaissis et nacrés, leur rôle premier est de débarrasser la chevelure et le cuir chevelu des salissures qui y sont présentes. Vers 1970 sont apparus sur le marché les premiers shampoings conditionneurs. Formulés avec des polyélectrolytes cationiques, ils apportaient une valence supplémentaire en améliorant sensiblement le démêlage et la douceur des cheveux abîmés. Il a fallu attendre les années 80 pour assister au lancement commercial d'une seconde génération de shampoings conditionneurs. Incorporant des silicones, ils permettent d'atteindre un haut niveau de démêlage et de douceur en particulier sur cheveux naturels. Ce sont des systèmes très complexes qui nécessitent une grande connaissance et une grande maîtrise des matières premières, de leur formulation et des procédés de fabrication industrielle.

Mots-clés Shampoing, conditionneur, tensioactif, polyélectrolyte cationique, silicone.

Abstract Hygiene and beauty of hair: conditioning shampoos

Shampoos are the most important hair care products in terms of unit volume. Based on surfactants systems, often containing thickeners and pearlescents, their primary function is to clean the scalp and hair. The first conditioning shampoos were launched around 1970. These formulae contained a cationic polyelectrolyte, and in addition to cleansing, they provided improved combing and softness to damaged hair. In the 1980's, a second generation of conditioning shampoos appeared on the market. These shampoos contain silicone that enable them to achieve good combing and softness, especially on natural hair. Difficult to manufacture, they require good knowledge of raw materials, formulation and industrial manufacturing procedures.

Key-words Shampoo, conditioning, surfactant, cationic polyelectrolyte, silicone.

Quelques pas dans un lieu animé suffisent pour être frappé par l'incroyable diversité de la nature et de l'état des cheveux des passants que l'on y rencontre. Si l'on considère la diversité des habitudes d'hygiène et de soin des individus, leurs problèmes capillaires spécifiques, leurs préférences et inclinaisons personnelles en termes de perception sensorielle, on imagine les difficultés auxquelles sont confrontés les

formulateurs chargés de créer les nouveaux produits destinés au soin et à l'hygiène de la chevelure.

Parmi ces produits, les shampoings occupent une place particulière. Ce sont depuis de nombreuses années des produits d'usage courant dont les qualités sont régulièrement améliorées et qui ne cessent de se diversifier.

L'objet de cet article est d'aborder les différentes technologies utilisées pour mettre au point les shampoings conditionneurs dont la fonction est non seulement de nettoyer, mais aussi d'embellir la chevelure (*encadré 1*).

Encadré 1

Shampoing et soin conditionneur

- Un **shampoing** peut être défini comme un produit, sous forme liquide, gel, crème ou poudre, formulé à partir de substances tensioactives aux propriétés détergentes, mouillantes, émulsionnantes et moussantes, permettant de nettoyer les cheveux.
- Un « conditionneur », ou soin embellisseur, est un produit qui confère aux cheveux trois qualités essentielles attendues par les consommateurs : démêlage, douceur et non-alourdissement de la chevelure.
- Le **soin conditionneur** peut se faire soit à l'aide d'un **après-shampoing** (deux opérations), soit à l'aide d'un shampoing contenant un **système conditionneur** agissant au moment du rinçage (une étape), il s'agit alors d'un **shampoing conditionneur**.

Le marché des shampoings

Se laver les cheveux est un acte d'hygiène naturel, mais un acte qui s'effectue de manière bien différente d'un continent à l'autre. On se lave plus fréquemment là où l'eau est abondante et dans les populations pour lesquelles le lavage représente un symbole de pureté, comme au Japon ou en Corée (*encadré 2*).

Mondialement présents, les shampoings représentent, en nombre, les plus importants produits d'hygiène et d'entretien de la chevelure. Le marché européen est de l'ordre de 1 milliard d'unités. Dans le monde, plus de 4 milliards

Encadré 2

Fréquence d'utilisation des shampoings

- En Europe, un shampoing est utilisé en moyenne 3 fois par semaine et un quart de la population l'utilise quotidiennement.
- Aux États-Unis, 80 % de la population l'utilise 2 fois par jour en moyenne, de même que 90 % des Japonais.

de flacons sont annuellement vendus et plusieurs centaines de sociétés fabriquent et commercialisent ces produits. C'est un marché saturé dans les pays fortement industrialisés, mais qui est en pleine expansion dans les pays émergents. Ces derniers points ont d'importantes conséquences et nécessitent :

- une innovation continue pour conquérir des parts de marché dans les pays industrialisés,
- des efforts permanents en recherche et développement,
- une forte activité dans le domaine de la protection industrielle,
- la mondialisation des marques et des produits pour optimiser les coûts,
- une meilleure connaissance des habitudes et des besoins des consommateurs dans le monde,
- la rationalisation des processus de fabrication.

Cette stratégie ne peut être menée que par quelques grandes sociétés disposant des moyens techniques et financiers nécessaires. Un rapide coup d'œil au classement des marques, en France, (tableau I), fait apparaître la forte présence de trois grands groupes : L'Oréal, Procter & Gamble et Unilever.

Les fonctions d'un shampoing

La fonction primaire du shampoing est de nettoyer la chevelure et le cuir chevelu (encadré 3) ; cet acte d'hygiène de base doit être assuré en respectant un certain nombre de contraintes :

- débarrasser rapidement et efficacement la chevelure de ses salissures, sans irriter les yeux, ni le cuir chevelu, ni les mains ;
- nettoyer correctement, avec des quantités souvent très variables d'un utilisateur à l'autre (quelques grammes à quelques dizaines de grammes), à une température proche de l'ambiante, quel que soit le degré et la nature de la

Tableau I - Top 15 des marques de shampoings les plus vendues en France en 2002 (en volume). Le marché total représente environ 180 M.U.

Marques	Sociétés
Elsève Fructis Ultra Doux Dop Familial Jacques Dessange P'tit Dop Jean-Louis David	Groupe L'Oréal
Timoteï Organics Dove	Unilever
Palmolive	Colgate
Marques de distributeurs	Carrefour, Auchan...
Pantène Head and Shoulders	Procter & Gamble
Pétrole Hahn	Eugène Perma

Encadré 3

La chevelure, ses salissures et son nettoyage

Le cheveu est une fibre complexe constituée d'environ 85 % de protéines majoritairement riches en soufre (les kératines), d'environ 10 % d'eau dans les conditions normales d'hygrométrie et de température, de divers lipides liés aux protéines (les lipides constitutifs) et de nombreux éléments métalliques à l'état de traces (calcium, fer, cuivre, zinc, silicium...) ingérés par l'organisme et restitués au cheveu par le bulbe ou captés par le cheveu dans son environnement (pollution).

Hydrophobe par la présence sur sa surface (cuticule) de lipides constitutifs spécifiques lorsqu'il est vierge, le cheveu devient hydrophile par disparition de ces lipides et oxydation des protéines sous-jacentes par exemple sous l'effet de l'exposition solaire.

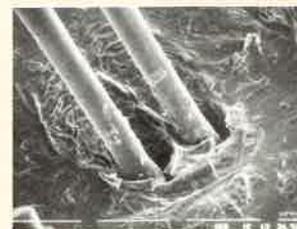
Fortement polaire, le cœur du cheveu (cortex) peut absorber jusqu'à 30 % de sa masse en eau.

100 000 à 120 000 cheveux d'un diamètre moyen compris entre 50 et 100 µm constituent une chevelure normale. Avec une longueur moyenne de 10 à 25 cm, leur surface totale est de l'ordre de 4 à 8 m², soit environ 1 000 fois celle du cuir chevelu.

Les salissures présentes à la surface du cuir chevelu et dans les cheveux sont de nature et d'origine variées. Le sébum et ses produits d'oxydation en constituent généralement la fraction dominante, mais sont également présents des débris kératiniques provenant de la desquamation du cuir chevelu, des protéines, des composés organiques et minéraux apportés par la sueur, des particules ou poussières minérales et organiques déposées par l'air ambiant, des restes de produits de coiffage ou de soin capillaire non rincés...



Cheveux et cuir chevelu avant shampoing



Cheveux et cuir chevelu après shampoing

salissure, la qualité de la chevelure (abondante ou pauvre, longue ou courte, lisse ou crépue) et le degré de dureté de l'eau ;

- développer une quantité de mousse suffisante, ce qui est perçu comme un synonyme d'efficacité.

Cependant, il suffit de questionner quelques consommateurs pour s'apercevoir qu'aujourd'hui leurs attentes dépassent largement cette fonction de lavage. D'une part, elle doit être assurée de la façon la plus agréable possible :

- en proposant un produit d'aspect esthétique, qui s'écoule facilement de son conditionnement et soit aisément applicable sur la chevelure,
- en générant une mousse abondante et crémeuse, correctement parfumée, mais qui s'élimine facilement au rinçage,
- en conférant un toucher agréable aux cheveux pendant le massage dans la mousse et pendant le rinçage.

Mais avant tout, on attend aujourd'hui d'un shampoing qu'il embellisse la chevelure et lui confère un certain nombre de propriétés :

- faciliter le passage du peigne pour démêler les cheveux mouillés,
- améliorer le toucher des cheveux humides,
- faciliter le coiffage de la chevelure une fois séchée,
- apporter du volume, de la discipline, de la brillance aux cheveux séchés, lutter contre l'électricité statique et améliorer le toucher soyeux,

- ne générer aucun inconvénient lors de l'utilisation répétée du produit,

- répondre à des attentes spécifiques comme éliminer les pellicules, assainir le cuir chevelu, préserver la nuance des cheveux colorés, apporter du maintien à la chevelure...

Autrement dit, un shampoing moderne doit être attrayant, bien parfumé, agréable d'emploi et laver efficacement, mais aussi répondre aux attentes spécifiques des utilisateurs en apportant à la chevelure des valeurs d'embellissement nettement perceptibles et adaptées à la nature des cheveux. Tout ceci justifie la grande diversité des types de shampoings existants, différents par le type de formulation et les actifs qu'ils renferment.

Dans cet univers complexe, les **shampoings « conditionneurs »**, destinés à satisfaire les attentes toujours plus fortes des consommateurs en termes de confort et d'embellissement, sont historiquement, techniquement et commercialement des produits importants. Ils sont devenus un standard du marché vers les performances duquel tous les autres types de shampoings convergent.

Les solutions techniques

Elles s'appuient sur l'utilisation de matières premières spécifiques, sélectionnées pour leur niveau de performance, leurs propriétés chimiques, la qualité de leur fabrication et leur innocuité. La **fonction primaire** des shampoings repose sur l'utilisation de **détergents synthétiques**. Leur choix est essentiel car ils fixent le *pouvoir lavant*, contribuent pour une large part à la qualité de la mousse, et déterminent le niveau de tolérance oculaire et cutanée des compositions. Ils pré-déterminent aussi la nature des additifs qui seront utilisés pour obtenir les propriétés secondaires recherchées. On utilise à ce jour presque exclusivement, en tant que détergent principal, des *solutions aqueuses de sels de sodium de sulfate d'alcools gras végétaux*. Ces dérivés d'alcools gras linéaires et saturés, oxyéthylénés ou non, assurent une bonne biodégradabilité à ces molécules, choisies pour leurs excellentes propriétés moussantes et détergentes. On associe souvent au détergent principal un *tensioactif amphotère* du type *cocoamidopropyl bétaïne* ou *cocoamphodiacétate*, ou parfois un *tensioactif non ionique* comme les *alkylpolyglucosides*, ou un *sel d'acide alkyléthercarboxylique* dont le rôle principal est, comme nous le verrons, d'optimiser les propriétés de certains additifs cosmétiques (encadré 4).

Les qualités d'usage, d'embellissement et de soin, reposent sur l'emploi d'une grande variété d'ingrédients spécifiques [1-3], avec entre autres :

Les épaississants

Pour être facilement manipulables, les solutions sont épaissies de manière à ce qu'elles s'écoulent facilement de leur contenant, ne collent pas, se répartissent sur l'ensemble

des cheveux et n'inhibent pas la mousse. On utilise le plus souvent des *amides d'acides gras* comme les *mono ou diéthanolamides lauriques*, ou des *polymères* comme les *acides polyacryliques réticulés*, ou certains *polysaccharides* ou des sels comme le *chlorure de sodium*. Les tensioactifs possèdent la propriété de s'auto-assembler pour former des micelles ; les sels et les amides modifient ces assemblages et conduisent à des organisations plus volumineuses douées des propriétés rhéologiques recherchées [4]. Les acides polyacryliques réticulés neutralisés sont ajoutés en solution aqueuse sous forme de microgels qui par contact forment un réseau. Les amides d'acides gras sont des adjuvants précieux car leur rôle est multiple. Suivant la nature de la chaîne grasse et de l'amine ayant servi à amidifier l'acide gras, ils peuvent modifier considérablement les propriétés ou la rhéologie des compositions. Les mono et diéthanolamides lauriques sont des épaississants ; ce sont aussi des synergistes de mousse et de détergence pour les sulfates d'alcool gras. Ils donnent une mousse plus ferme, un toucher crémeux et plus de stabilité.

Les nacrants

Un grand nombre de shampoings sont présentés aujourd'hui sous forme nacrée. Cet effet est obtenu à l'aide de certains corps gras dont la cristallisation dans la composition conduit à des cristaux se présentant sous forme de plaquettes de taille micrométrique. Ce sont les dimensions géométriques de ces plaquettes, leur densité et leur organisation dans le milieu qui donnent l'**aspect nacré**. Le *distéarate d'éthylène glycol* est l'agent nacrant type.

Les parfums

Le parfumage est une phase délicate de la formulation. Il ne doit pas entraîner de modification dans l'aspect du produit (fluidification, coloration), ne pas virer dans le temps et, bien entendu, satisfaire la population ciblée.

Les agents de protection bactériologique

Leur rôle est d'inhiber toute contamination bactérienne pendant la fabrication, le stockage et l'utilisation du produit. On utilise par exemple des *esters d'alcools en C₁ à C₄ d'acide para-hydroxybenzoïque*.

Les agents « conditionneurs »

Ce sont, nous l'avons vu, des composés incontournables destinés à améliorer le démêlage de la chevelure après le shampoing, à lui apporter de la brillance, de la douceur au toucher et à lutter contre l'électricité statique. Ces qualités cosmétiques sont obtenues par :

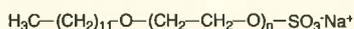
- des alcools gras comme les alcools cétylique ou stéarylique,
- des esters gras de glycol ou de glycérol,
- la lanoline et ses dérivés comme l'alcool de lanoline, les dérivés acétylés, les lanolines oxyéthylénées,
- les huiles minérales comme l'huile de vaseline,
- des huiles végétales comme les huiles de calophyllum, de ricin, de soja,
- des hydrolysats de protéines.

Doués de performances limitées, ces composés ont néanmoins été utilisés pendant de nombreuses années par les formulateurs (tableau II).

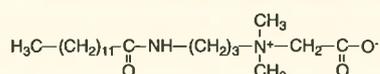
Une **première rupture** s'est produite dans les années 70 avec l'arrivée sur le marché des **polyélectrolytes cationiques**. Un de ces polymères, une hydroxyéthylcellulose quaternisée avec le chlorure 2-3 époxypropyltriméthyl

Encadré 4

Combinaison la plus couramment utilisée dans les shampoings



Lauryl éther sulfate de sodium (LES)



Cocoamidopropyl bétaïne (CAPB)

Tableau II - Exemple de formule type d'un shampoing conditionneur [5].

Constituants	% massique
LES de Na	15
Cocoamidopropyl bétaine	3
Amide	2
Distéarate d'éthylène glycol	2
Polyélectrolyte cationique	0,2
Polydiméthylsiloxane	1
Parfum	0,5
Conservateur (qsp protection)	
Eau	qsp 100
pH ajusté à 7	

ammonium, le JR 400, commercialisé aujourd'hui par la société Amerchol, est à mentionner car il a permis un réel gain technique [6]. Ses performances sont telles qu'il reste encore aujourd'hui l'un des polymères cationiques les plus utilisés dans la profession, notamment pour le toucher et la facilité de démêlage qu'il apporte aux cheveux. Une autre famille, celle des gommes de guar quaternisées avec le chlorure de 2-3 époxypropyltriméthyl ammonium, est également très employée. Elle est commercialisée sous la marque Jaguar par la société Rhodia (encadré 5). De nombreux polyélectrolytes cationiques sont aujourd'hui proposés par les **grands fabricants** de spécialités chimiques. Citons, à titre d'exemple : les poly(vinylpyrrolidone-co-chlorure de vinylimidazolium) (Luviquats de BASF), les poly(vinylpyrrolidone-co-chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium) (Gafquats d'ISP), les poly(chlorure de diméthylallyl ammonium) (Merquats d'Ondéo) qui, tous, trouvent leur utilisation dans diverses gammes de shampoings. Les polyélectrolytes cationiques possèdent un fort pouvoir traitant et conviennent donc à tous les types de cheveux.

Les polyélectrolytes cationiques sont des composés qui, en solution dans l'eau, sont chargés positivement. Ils interagissent électrostatiquement avec les substrats ou molécules possédant, dans le même milieu, une charge négative. C'est le cas des cheveux dont la charge est apportée par les acides aminés présents dans les protéines qui les constituent. Dans l'eau, un polyélectrolyte cationique s'adsorbera à la surface des cheveux. Le fin dépôt qu'il y formera en modifiera les propriétés tribologiques.

Ce phénomène est d'autant plus marqué que les cheveux sont abîmés car la majorité des altérations qu'ils subissent ont pour effet d'accroître leur hydrophilie et leur caractère anionique en faisant apparaître de nouveaux sites carboxyliques et sulfoniques.

Dans une composition aqueuse contenant un tensioactif anionique, les mécanismes sont très différents [7]. Les polyélectrolytes cationiques réagissent, principalement au travers de forces électrostatiques et hydrophobes, avec ces tensioactifs et avec leurs micelles pour former des associations ou complexes. La solubilité de ces organisations sera fonction de l'énergie d'interaction électrostatique entre le polymère et l'amphiphile, de leur hydrophobie, du rapport de charges cationiques et anioniques des deux espèces en présence. Il est souvent possible, en jouant sur les concentrations du tensioactif et du polymère, d'obtenir des compositions contenant un complexe soluble de ces deux types de composés.

Dans le cas d'un shampoing, l'introduction d'un tensioactif secondaire, non ionique ou amphotère, permettant la formation de micelles mixtes avec le détergent principal, réduira

leur charge globale et diminuera l'énergie d'interaction électrostatique avec le polymère [8]. Ces mécanismes ont deux effets : les polyélectrolytes cationiques auront tendance à donner plus facilement des complexes hydrosolubles avec les micelles mixtes. A la dilution, ces complexes auront la faculté de se réarranger, la variation (diminution) d'entropie de configuration entraînant une séparation de phase associative (coacervation). Il s'ensuit la formation de deux phases liquides, l'une riche en polymère et en tensioactifs, l'autre pauvre en ces constituants [9-10]. C'est à la formation de ces complexes, de leurs réarrangements conduisant à des séparations de phases, de ces coacervats, que l'on attribue l'adsorption du polymère sur les cheveux (encadré 6).

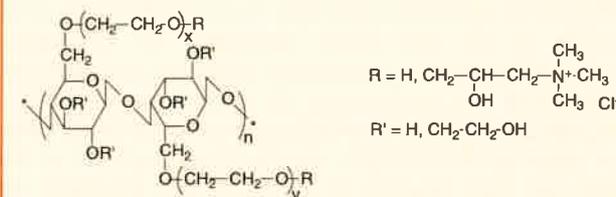
Vers 1985, on a assisté à une **seconde rupture technologique** correspondant à l'utilisation en tant qu'agent conditionneur des **silicones** de type *polydiméthylsiloxane* (encadré 7). Les silicones ont été pour la première fois considérées comme des additifs cosmétiques dans les années 50. Douées d'une grande inertie chimique, possédant une faible tension de surface, une faible température de transition vitreuse, de faibles forces cohésives et insolubles dans l'eau, elles mouillent facilement de nombreux matériaux en les recouvrant d'un film fin, hydrophobe et lubrifiant.

Tout d'abord utilisées pour le toucher soyeux qu'elles confèrent à la peau, les silicones n'ont vu leur développement réellement démarrer dans les shampoings que dans le milieu des années 80. C'est la découverte des moyens permettant d'obtenir des dispersions homogènes et stables de silicones de forte masse molaire au sein d'une composition tensioactive sans en perturber les propriétés moussantes et détergentes qui en est la cause essentielle. L'introduction des silicones insolubles dans une base aqueuse de shampoings a donc marqué véritablement la naissance des shampoings « 2 en 1 ». Il va sans dire que de nombreux brevets ont été déposés sur ce sujet par les principaux acteurs du marché leur permettant de détenir, chacun, un « domaine de formulation ».

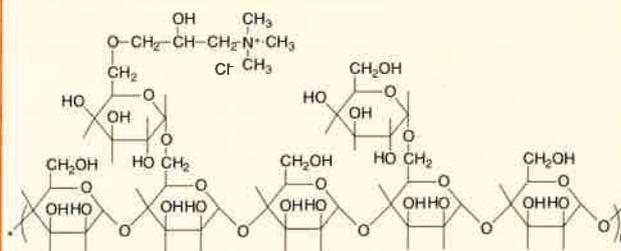
Plusieurs solutions ont été envisagées pour stabiliser une dispersion de silicone au sein d'un shampoing. Une seule est réellement satisfaisante et industriellement employée et

Encadré 5

Formules chimiques des polyélectrolytes cationiques les plus utilisés



Hydroxyéthylcellulose quaternisée avec le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (PolymerJR, Amerchol)



Gomme de Guar quaternisée avec le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (Jaguar, Rhodia)

Encadré 6

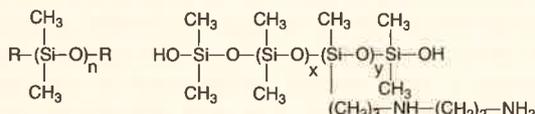
L'action d'un shampoing repose sur une succession de phénomènes hors équilibres. Celui-ci s'applique sur cheveux mouillés ; la petite quantité de produit que l'on met au contact de la chevelure est donc en premier lieu diluée par l'eau de mouillage. En jouant sur la densité de charge, la masse molaire, l'hydrophobie du polycation, la nature des détergents, la présence d'un sel qui masquera les charges ioniques des espèces en présence, il est possible de formuler des compositions qui, à ce stade, conduiront déjà à une séparation de phase.

Le *massage des cheveux et du cuir chevelu*, nécessaire pour en extraire les salissures, génère une mousse abondante qui mobilise une fraction importante des constituants de la formule ainsi que les salissures. Un coacervat présent pourra donc, en fonction de sa composition et de ses propriétés tensioactives, se retrouver plus spécifiquement dans le liquide interstitiel des parois constituant la mousse ou à l'interface air/liquide [11]. Le drainage du liquide interstitiel pourra provoquer l'adsorption sur les cheveux du coacervat qu'il contient.

Le *rinçage* casse la mousse, la dilue et l'élimine en entraînant les salissures, les tensioactifs en excès, la fraction non ou mal fixée des complexes du polyélectrolyte et des amphiphiles. Il peut également provoquer une coacervation tardive peu propice à l'adsorption sur la chevelure de la phase riche en polymère, mais permet le dépôt sur les fibres du coacervat adsorbé à la surface air/liquide de la mousse.

Encadré 7

Exemples de silicones rencontrés dans les shampoings conditionneurs



Polydiméthylsiloxanes

Amodiméthicone

repose sur les *propriétés suspensives de certains agents nacrants*. Des molécules comme le *distéarate d'éthylène glycol*, le *distéaryléther* ou le *1-hexadécyloxy 2-octadécanol* introduites dans des solutions tensioactives épaissies à l'aide d'amides, de sels ou de polymères jouent ce rôle. Plusieurs mécanismes, pas encore tous clairement identifiés, semblent régir ce phénomène. Ils dépendent de la *nature des nacrants*, de leur *concentration d'utilisation*, de la *taille* et de la *forme des cristaux* qu'ils engendrent, de la *nature et de la concentration des autres constituants de la formule* et de son *mode opératoire de fabrication*. L'accroissement de la viscosité au repos des compositions, le piégeage des gouttelettes de silicone dans le milieu structuré par le réseau constitué par les cristaux de nacrants, leur présence à l'interface silicone/phase aqueuse et qui n'est pas sans rappeler la formation des émulsions de Pickering [12] – en engendrant une modification de la rhéologie de la région interfaciale et/ou en gênant stériquement la coalescence des gouttes de silicone [13-14] – sont des mécanismes qui interviennent à des degrés divers dans la stabilisation de ces systèmes.

La qualité des matières premières et le parfait contrôle du mode opératoire de fabrication des formules, en particulier de l'agitation nécessaire pour disperser la silicone et de laquelle dépendra la granulométrie de la dispersion, les cinétiques de montée en température et de refroidissement qui déterminent la taille des cristaux de nacrants, sont les facteurs clés régissant la bonne reproductibilité des fabrications industrielles.

Lors de l'utilisation de ces formules, la dilution provoquée par l'application du shampoing sur les cheveux mouillés et la diminution de viscosité à laquelle elle conduit ne sont toujours pas suffisantes pour induire le dépôt de la silicone. C'est principalement lors du rinçage de la mousse générée par le massage du shampoing dilué au contact des cheveux, mousse contenant la quasi-totalité de la silicone présente, que ce phénomène se produit et permet l'obtention des effets recherchés.

Les effets sont optimums lorsque les cheveux sont peu ou pas sensibilisés, c'est-à-dire lorsqu'ils possèdent pleinement leur caractère hydrophobe. Ce résultat est directement lié à la quantité de silicone qui s'adsorbe préférentiellement sur ce type de cheveux [15].

Les axes actuels de formulation : la 3^e rupture

Les formulateurs se sont rapidement rendu compte qu'il était possible d'optimiser les propriétés d'embellissement des shampoings en cumulant, au sein d'une même formule, la technologie des polyélectrolytes cationiques et celle des silicones. Le cas de formules contenant l'association de polysaccharides cationiques et d'un polydiméthylsiloxane de masse molaire élevée a plus particulièrement été étudié [16-18]. Il a été ainsi constaté, sans que l'on puisse en expliquer les mécanismes, que :

- l'adsorption d'une silicone sur les cheveux est d'autant plus importante que la masse molaire du polyélectrolyte cationique est élevée ;
- tous les polyélectrolytes cationiques considérés inhibent l'accroissement du dépôt de silicone lié à la répétition des shampoings ;
- la présence de silicone uniformise la topologie du dépôt du polyélectrolyte cationique à la surface du cheveu.

Ces résultats mettent en évidence la forte interdépendance existant entre les polyélectrolytes cationiques et les silicones. Elle est aujourd'hui mise à profit dans de nombreux produits qui constituent les shampoings les plus performants du marché. Dans ce domaine également, les brevets déposés par les laboratoires de formulation capillaire limitent l'accès de cette technologie aux seules sociétés déposantes.

Conclusion

Depuis plus de trente ans, trois innovations majeures ont marqué la formulation des shampoings. La première, au début des années 70, correspond à l'utilisation des *polyélectrolytes cationiques*. La seconde, au milieu des années 80, concerne l'emploi des silicones de forte masse molaire. La dernière, à partir des années 90, repose sur les *associations de ces deux familles* d'agents conditionneurs. Chacune de ces innovations a fait et continue de faire l'objet d'une activité méthodique de protection industrielle de la part des principaux acteurs du marché. Outre la liberté d'exploitation, le développement de shampoings reposant sur la technologie des silicones de type polydiméthylsiloxane nécessite une parfaite maîtrise de la formulation et des procédés de fabrication industrielle, ce qui implique des investissements de recherche importants et limite l'exploitation de ces produits. Les tendances futures du marché des shampoings sont tributaires de nombreux critères, parfois interdépendants, où se mêlent :

- les habitudes d'hygiène et de soin des populations des pays émergents ainsi que leur accès à un réseau d'eau,

- leurs attentes en termes de performances sur les fonctions des produits ainsi que sur les propriétés spécifiques qu'ils doivent traiter,

- la nécessité de proposer des produits bien tolérés,

- le respect de la protection de l'environnement,

- la législation sur l'emploi des substances chimiques.

Parmi ces critères, il est prévisible que ceux relevant des propriétés environnementales et sanitaires des substances chimiques prennent, d'année en année, un poids encore plus important. L'application du projet de réglementation européen connu sous le titre « Livre blanc de la chimie » qui, pratiquement, revient à réviser globalement l'ensemble des procédures de contrôle des produits chimiques, aura un impact sur les programmes de recherche. Par ailleurs, on peut espérer que les efforts entrepris dans le domaine de la synthèse de tensioactifs à partir de matières premières issues d'agroressources renouvelables généreront de nouvelles molécules à la fois économiques, performantes et sans impact sur l'environnement, qui trouveront alors tout naturellement leur place dans les formulations. Enfin, l'identification de nouvelles technologies conférant les performances de confort et d'embellissement attendues par les consommateurs, tout en permettant d'être encore plus efficace sur une propriété spécifique (brillance, maintien et volume de la coiffure...) reste un souci permanent des laboratoires.

Autant de défis qui constituent de magnifiques champs d'investigations ouverts aux chercheurs tant pour mieux comprendre ces systèmes que pour les améliorer et en créer de nouveaux.

Références

- [1] Zviak C., *Science des traitements capillaires*, Masson, 1988.
- [2] Bouillon C., *Clinics in Dermatology*, 1996, 14, p. 113.
- [3] Vérité C., *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 5.
- [4] Larson R.G., *Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, 1999.
- [5] Ho Tan Tai L., *Formulating detergents and personal care products, a complete guide to product development*, AOCS Press, 2000.

- [6] US 3,816,616 accordé le 11 juin 1974 à Warner-Lambert de Morris Plains, New Jersey.
- [7] Goddard E.D., *Polymers/Surfactant Interaction in Applied Systems, Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, E.D. Goddard, J.V. Grubber (eds), Marcel Dekker, New York, 1999.
- [8] Dubin P.L., Oteri R., *J. of Colloid and Interface Science*, 1983, 95, p. 453.
- [9] Veis A. et al., *Biopolymers*, 1967, 5, p. 37.
- [10] Tainaka K., *Biopolymers*, 1980, 19, p. 1289.
- [11] Gamez-Garcia M., *IFSCC Magazine*, 2001, 4/2, p. 99.
- [12] Pickering S.U., *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, p. 2001.
- [13] Tambe D.E., Sharma M.M., *J. of Colloid and Interface Science*, 1993, 157, p. 244.
- [14] Tambe D.E., Sharma M.M., *J. of Colloid and Interface Science*, 1994, 162, p. 1.
- [15] Watanabe S., Yahagi K., *Nihon Keshôhin Gijutsushakai-Shi*, 1995, 29(1), p. 64.
- [16] Gruber J.V., Lamoureux B.R., Jochi N., Moral L., *Colloids and Interfaces B: Biointerfaces*, 2000, 19(2), p. 127.
- [17] Gamez-Garcia M., Gruber J.V., Winnik F., Lamoureux B.R., *XXth IFSCC International Congress*, 2000, Berlin-Processing, p. 176.
- [18] Larrey M.D., Quaglino V., Ricca J.M., *Cosmetics News XXI*, janv./fév. 1998, 118, p. 40.



C. Dubief

Claude Dubief

est ingénieur de recherche dans les laboratoires de RAD capillaire de L'Oréal Recherche, Clichy France*.



V. Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj

est maître de conférence à l'université de Lille**.

* Centre Eugène Schueller, 66 rue Henri Barbusse, 92117 Clichy Cedex.

Courriel : cdubief@rd.loreal.com

** Laboratoire d'oxydation et de formulation, LCOM, UMR CNRS 8009, bât. C6, 59655 Villeneuve d'Ascq.

Tél./fax : 03 20 33 63 69.

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr



Les chloroisocyanuriques

Étude de leur aptitude à générer des chloramines par eux-mêmes ou en présence d'espèces azotées

Jean-Michel Paul, Gérard Hecquet et Jean-Luc Mieloszynski

Résumé Il est connu que la mise en contact, *dans certaines conditions très particulières*, de produits chlorés du type chloroisocyanuriques avec des ions ammonium génère des chloramines (mono, di, trichloramine). Les auteurs se proposent d'expliquer le mécanisme de leur formation en solution et les conditions à mettre en œuvre pour y parvenir. La première étape obligée qui est l'hydrolyse du chloroisocyanurique en acide hypochloreux *en présence d'une quantité conséquente d'eau* est très dépendante de la nature du chloroisocyanurique. La seconde étape est la réaction entre l'acide hypochloreux et les ions ammonium avec formation de chloramines dont le trichlorure d'azote est le composant ultime. A cette étape, la nature de la chloramine est fonction du pH et du rapport molaire $[Cl^+]/[N(III-)]$. L'accumulation en phase gazeuse du trichlorure d'azote jusqu'à la concentration explosive ne peut se faire qu'en milieu confiné.

Mots-clés Chloroisocyanuriques, DCCNa, hydrolyse, ammonium, NCl_3 .

Abstract **Study on the ability of chloroisocyanuric derivatives to generate chloramines, alone or in presence of nitrogen-containing compounds**

It is known that putting into contact, *under very particular circumstances*, chlorine derivatives of the isocyanuric acid type with ammonium ions generates chloramines (mono, di, trichloramine). The authors propose both a mechanism and the required conditions needed for their formation in solution. The first obliged step, which is the hydrolysis of the chloroisocyanuric to form hypochlorous acid *in presence of a significant amount of water* is very dependent on the nature of the chloroisocyanuric derivative. The second step is the reaction between the hypochlorous acid and the ammonium ions with the formation of chloramines of which the nitrogen trichloride is the final component. At this stage, the nature of the chloramines is a function of the pH and the molar ratio $[Cl^+]/[N(III-)]$. The accumulation in the gaseous phase of nitrogen trichloride up to the explosive limit can only occur in a confined medium.

Key-words Chloroisocyanuric, DCCNa, hydrolysis, ammonium, NCl_3 .

Le 21 septembre 2001, une terrible explosion se produisait dans le hangar 221 de l'usine AZF de Toulouse. A ce jour, la piste suivie par les experts judiciaires sur la cause de cette catastrophe est celle de l'accident chimique qui aurait été provoqué par le dépôt accidentel de 150 à 500 kg de dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa) sur un tas de 15 tonnes de nitrate d'ammonium (NA) dans le boxe du hangar 221.

Selon les experts, cet hypothétique dépôt aurait rapidement généré du trichlorure d'azote (NCl_3) (*tableau I*), chloramine

connue depuis fort longtemps (P.L. Dulong, 1811) pour ses propriétés explosives [1-3] et dont les conditions de formation en solution seront décrites dans cet article.

Nous examinerons les conditions de synthèse de NCl_3 , la cinétique de sa formation et proposerons un mécanisme de formation en solution à partir des chloroisocyanuriques. En particulier, nous montrerons que la formation de NCl_3 à partir du DCCNa ne peut se faire que dans des conditions très particulières, l'étape initiale obligée étant l'hydrolyse de ce produit avec génération d'acide hypochloreux (HOCl).

Tableau I -

Caractéristiques physico-chimiques du trichlorure d'azote.

NCl_3 [référence CAS : 10025 - 85 - 1]

Liquide huileux jaune

Température d'ébullition : 71 °C

Masse molaire : 120,4 g/mole

Masse volumique : 1,653 g/cm³

Composé très volatil [1] :

(T °K ; P kPa) : (263 ; 8) (273 ; 10.6) (289 ; 17,3) (293 ; 20) (295 ; 22,6)

Très peu soluble dans l'eau (environ 2 000 ppm à 20 °C) [1]

Très soluble dans les solvants organiques (CCl_4 ...)

Enthalpie de vaporisation : 22,97 kJ/mole

Peut être distillé sous pression réduite sans décomposition jusqu'à environ 70 °C [1]

En solution basique, se décompose en N_2 et Cl^-

Les chloroisocyanuriques ont été découverts par Chattaway en 1904. Ils sont utilisés comme source de chlore actif (Cl^+) dans le traitement des eaux industrielles et des eaux de piscine. Deux types de chloroisocyanuriques étaient produits dans l'atelier ACD de Toulouse : l'acide trichloroisocyanurique (ATCC) et le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), sous ses deux formes anhydre et hydratée (*tableau II*). Le DCCNa est un solide blanc cristallisé très soluble dans l'eau (250 g/L à 25 °C pour le DCCNa anhydre ; 262 g/L à 25 °C pour le dihydrate). Le DCCNa dihydrate perd sa première molécule d'eau vers 60 °C et la seconde vers 100 °C. Les deux formes de DCCNa possèdent une forte odeur chlorée (elles sont indiscernables sur le plan olfactif) et présentent la même granulométrie.

Abréviations

AC	acide isocyanurique	
ADCC	acide dichloroisocyanurique	
ATCC	acide trichloroisocyanurique	
CDS	isocyanurate disodique	
CMS	isocyanurate monosodique	
CTS	isocyanurate trisodique	
DCCNa	dichloroisocyanurate de sodium	

Il y a ensuite deux possibilités de formation des chloramines, dont le trichlorure d'azote constitue le composant ultime : l'une par ouverture du cycle isocyanurique, l'autre par réaction en solution entre l'acide hypochloreux et les ions ammonium. C'est cette seconde possibilité qui est, et de loin, la plus favorable cinétiquement.

Étude de l'aptitude à l'hydrolyse des chloroisocyanuriques

Les valeurs des constantes d'équilibre d'hydrolyse et de dissociation de l'acide isocyanurique, des cyanurates et de leurs dérivés chlorés en milieu aqueux dilué ont été déterminées par O'Brien [4] et confirmées par le laboratoire de recherche d'AZF Toulouse [5].

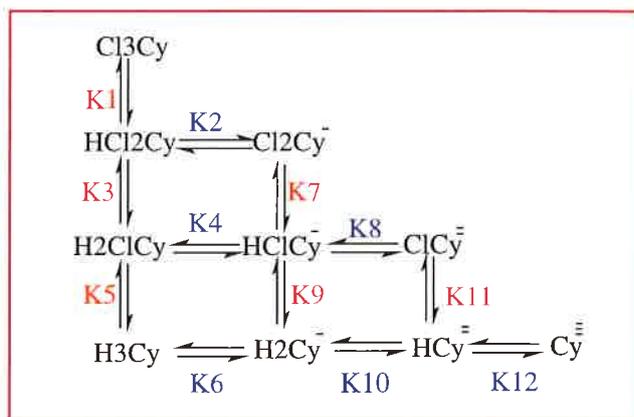


Figure 1 - Le modèle d'O'Brien.

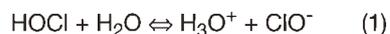
Tableau II - Caractéristiques physico-chimiques ATCC/DCCNa.

	ATCC	DCCNa	
	C ₃ N ₃ O ₃ Cl ₃	C ₃ N ₃ O ₃ Cl ₂ Na	
		DCCNa anhydre	DCCNa dihydrate
Aspect	solide blanc cristallisé	solide blanc cristallisé	solide blanc cristallisé
Odeur	chlorée	chlorée	chlorée
Masse molaire (g)	232,5	220	256
Solubilité dans l'eau à 25 °C	12 g/L	250 g/L	262 g/L
pH à 20 °C d'une solution à 1 %	2,8	5,9	5,9
Densité apparente	1,05	0,9	0,9
<i>Spécifications internes ATO :</i>			
Eau (%)	≤ 0,18	≤ 2,5	11 à 14
Chlore disponible (%)	≥ 90,5	≥ 63	≥ 55
Granulométrie (% masses)			
Refus à 1 600 μ	≤ 17 %	≤ 3 %	≤ 3 %
Passant à 250 μ	≤ 3 %	≤ 6 %	≤ 6 %

La première condition **indispensable** pour qu'un mélange de DCCNa et de nitrate d'ammonium génère des chloramines, et en particulier du NCl₃, est la présence d'eau dans celui-ci afin de provoquer l'hydrolyse initiale du DCCNa avec formation d'acide hypochloreux.

Schématisé par la *figure 1* (Cy = cycle isocyanurique), le modèle de O'Brien repose sur une cascade de réactions équilibrées d'hydrolyse et de dissociation (*tableau III*).

A ces équilibres complexes, il y a lieu d'adjoindre, entre autres, la dissociation de l'acide hypochloreux :



Si l'on compare les premières constantes d'hydrolyse K1, K3 et K7 (*tableau IV*), on constate que le DCCNa s'hydrolyse beaucoup moins que l'ADCC (K3/K7 = 39,8), qui lui-même s'hydrolyse bien moins que l'ATCC (K1/K3 = 12,6). Le rapport des constantes d'hydrolyse K1/K7 entre l'ATCC et le DCCNa est de 500.

Le DCCNa est 20 fois plus soluble dans l'eau que l'ATCC mais beaucoup moins facilement hydrolysable.

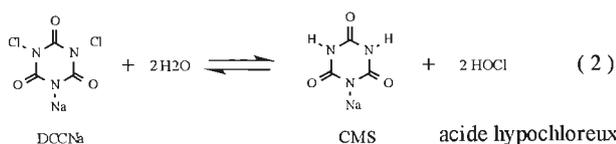
Tableau III - Hydrolyse/dissociation des chloroisocyanuriques, valeur des pK.

pK	Valeurs à 25 °C
pK1	1,8 ± 0,2
pK2	3,75 ± 0,03
pK3	2,93 ± 0,07
pK4	5,33 ± 0,05
pK5	4,10 ± 0,12
pK6	6,88 ± 0,04
pK7	4,51 ± 0,09
pK8	10,12 ± 0,02
pK9	5,62 ± 0,05
pK10	11,40 ± 0,10
pK11	6,90 ± 0,11
pK12	13,5

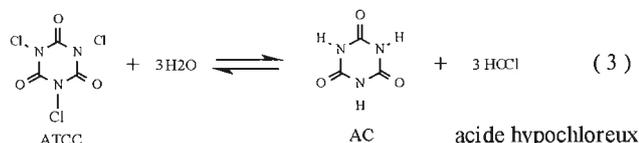
Tableau IV - Valeur des constantes d'hydrolyse K1, K3 et K7 à 25 °C.

Constantes d'hydrolyse à 25 °C		
ATCC	ADCC	DCCNa
K1 = 10 ^{-1,8}	K3 = 10 ^{-2,9}	K7 = 10 ^{-4,5}

L'hydrolyse globale du DCCNa en milieu aqueux dilué peut être traduite par la réaction équilibrée suivante :

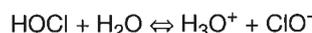


De même pour celle de l'ATCC :



Le modèle prédictif d'O'Brien s'applique en milieu dilué. Dans le cas de solutions plus concentrées, la précipitation de certains produits d'hydrolyse intermédiaires, lorsque leur seuil de solubilité sera dépassé, déplacera les équilibres thermodynamiques, conformément à la loi d'action de masse, dans le sens de la formation d'acide hypochloreux ; ceci sera particulièrement le cas avec l'ATCC dont les produits d'hydrolyse (ADCC, AC) sont peu solubles.

En solution, à pH > 3,5, l'acide hypochloreux généré par l'hydrolyse, qui est un acide faible, est en équilibre avec sa forme hypochlorite :



La composition à l'équilibre est fonction du pH et de la température : à pH 6, la forme hypochlorite est minoritaire ; à pH 9, c'est la forme hypochlorite qui existe à plus de 90 % (figure 2).

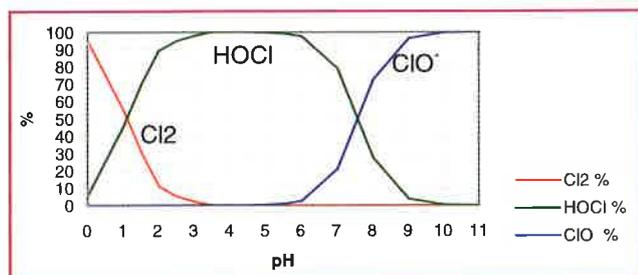


Figure 2 - Distribution des différentes formes de chlore actif Cl⁺ en fonction de pH [6].

La constante d'ionisation $K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]}$ est fonction de la température (tableau V).

Dans la zone de pH > 5 où coexistent les deux formes de chlore actif, la distribution de HOCl est donnée par la relation :

$$\text{HOCl \%} = 100 \times [1 + (K_i/\text{H}^+)]^{-1} ; \text{ClO}^- \% = 100 - \text{HOCl \%}$$

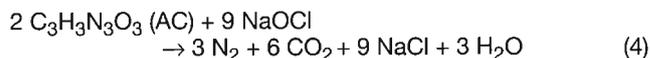
Le comportement à l'hydrolyse des chloroisocyanuriques est le premier paramètre à prendre en compte lorsqu'on veut

Température (°C)	0	5	10	15	20	25	30
$K_i \times 10^8$ (mole/L)	1,488	1,753	2,032	2,320	2,621	2,898	3,175

étudier leur aptitude à générer ensuite des chloramines par ouverture de leur cycle. L'ATCC et le DCCNa tels qu'ils sont produits et commercialisés contiennent de faibles quantités d'eau (voir spécifications dans le *tableau II*), essentiellement sous forme d'eau d'imprégnation et d'inclusion. Pour le DCCNa dihydrate, il s'y ajoute l'eau interne d'hydratation (2 moles/mole DCCNa).

Étude de la formation des chloramines par ouverture du cycle du DCCNa

• L'oxydation de l'acide isocyanurique en solution diluée par l'hypochlorite de sodium à pH 10 est connue [7] :



• De même, la réduction avant rejet du chlore actif contenu dans les effluents chlorés issus de l'atelier de fabrication des chloroisocyanuriques de Toulouse, qui génère N₂/CO₂/NaCl, s'effectuait en deux étapes : une première étape de réduction à l'aide d'un effluent ammoniacal à pH > 12 (afin de rester à tout instant hors du domaine d'existence de NCl₃), suivie d'une étape de finition au sulfite de sodium [8].

• Il est aussi connu que la mise en contact, **dans des conditions de pH non contrôlées**, d'une solution d'hypochlorite (sodium, calcium...) avec un chloroisocyanurique génère des chloramines, et entre autres du NCl₃ qui, pour peu que l'on se trouve **en milieu confiné**, s'accumulera en phase gazeuse et explosera lorsque la concentration explosive sera atteinte.

C'est ce qui s'est par exemple produit en 1993 dans un centre nautique de la région Aquitaine suite à un mélange accidentel dans un bac de préparation d'une solution d'hypochlorite de calcium et d'une solution de DCCNa (accident décrit dans [9]).

• A l'inverse, l'ouverture du cycle isocyanurique ne se fait pratiquement pas à température ambiante lorsqu'on met en contact de l'AC avec une solution aqueuse d'acide hypochloreux HClO [10].

Ainsi 10 g d'AC préalablement lavé et séché sont introduits dans 250 mL d'une solution d'acide hypochloreux fraîchement préparée par acidification d'une solution d'hypochlorite de sodium (rapport molaire Cl⁺/AC = 3/1). Après 120 min d'agitation sous balayage d'azote sec, on dose l'azote ammoniacal piégé dans de l'HCl concentré et on traduit le résultat obtenu en pourcentage d'ouverture de cycle :

- à température ambiante : 0,03 % d'ouverture de cycle ;
- à 60 °C : 0,7 % d'ouverture de cycle.

La même expérience effectuée avec de l'ATCC en lieu et place de l'AC conduit au résultat suivant :

- à température ambiante : 0,5 % d'ouverture de cycle.

La mise en réaction d'acide isocyanurique maintenu en suspension dans de l'eau avec de l'hypochlorite de sodium (rapport molaire Cl⁺/AC = 2,1/1 ; T° = 15 °C) à pH régulé à 3,5 (**domaine d'existence de l'acide hypochloreux**) par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique, est un moyen simple de produire de l'ADCC sans génération de chloramines par ouverture du cycle [11].

Ainsi, lorsqu'on veut appréhender la formation des chloramines à partir des chloroisocyanuriques **en présence d'eau**, il faut prendre en compte :

- a) l'aptitude à l'hydrolyse du chloroisocyanurique :



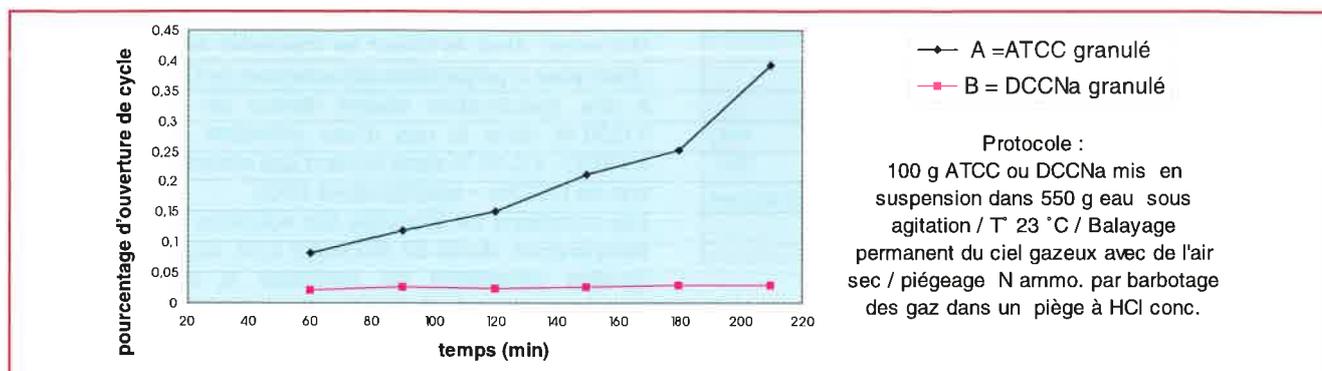


Figure 3 - Dégradation comparée du cycle isocyanurique dans ATCC et DCCNa (taux d'ouverture en %).

b) le pH qui détermine la répartition entre l'acide hypochloreux et sa forme hypochlorite et le domaine d'existence des chloramines.

On peut voir figure 3 que lorsqu'on introduit 100 g de DCCNa anhydre dans 550 g d'eau, à température ambiante, on n'obtient, après 3 heures de mise en mélange, que 0,03 % d'ouverture de cycle.

Lors de la fabrication industrielle des chloroisocyanuriques par chloration d'une solution d'isocyanurate di- ou trisodique (CDS ou CTS) ou d'une suspension d'acide isocyanurique dans une solution aqueuse de soude, on évite l'accumulation de NCl_3 en phase gazeuse dans le dôme des réacteurs en les balayant avec un gaz inerte [12-13]. Le trichlorure d'azote généré par l'ouverture du cycle isocyanurique **lorsque le rapport molaire $[\text{Cl}^+]/[\text{AC}]$ devient $> 2/1$** (domaine de formation de l'ATCC) ne peut ainsi s'accumuler jusqu'à atteindre la concentration explosive qui se situe aux environs de 5 à 6 % (en vol.) [13].

Des essais visant à simuler le comportement au stockage de l'ATCC en atmosphère saturée en humidité (HR 100 %) et à température ambiante ont permis de montrer qu'après 24 h de stockage dans ces conditions, le pourcentage d'ouverture du cycle de l'ATCC, calculé à partir de l'azote ammoniacal généré, se situait seulement aux environs de 0,015 % [14].

Le même type d'essai effectué avec du DCCNa a conduit à des pourcentages d'ouverture encore bien plus faibles.

En conclusion, la production de chloramines par ouverture du cycle isocyanurique est un phénomène cinétiquement lent. Elle est favorisée par l'élévation de la température et est fonction du pH.

Un mécanisme d'ouverture du cycle isocyanurique peut être proposé à partir des observations précédentes (sous réserve d'études du mécanisme réactionnel qui resteraient à faire) (figure 4).

Il s'établira ensuite entre les chloramines les différents équilibres décrits ci-après auxquels il faudra ajouter des réactions de décomposition irréversibles conduisant, entre autres, à la génération de diazote, de chlorures...

Formation des chloramines par réaction en solution de l'acide hypochloreux avec des composés azotés (type ions NH_4^+)

L'acide hypochloreux est généré par hydrolyse du DCCNa selon la réaction (2). Ensuite, en présence d'ions NH_4^+ en

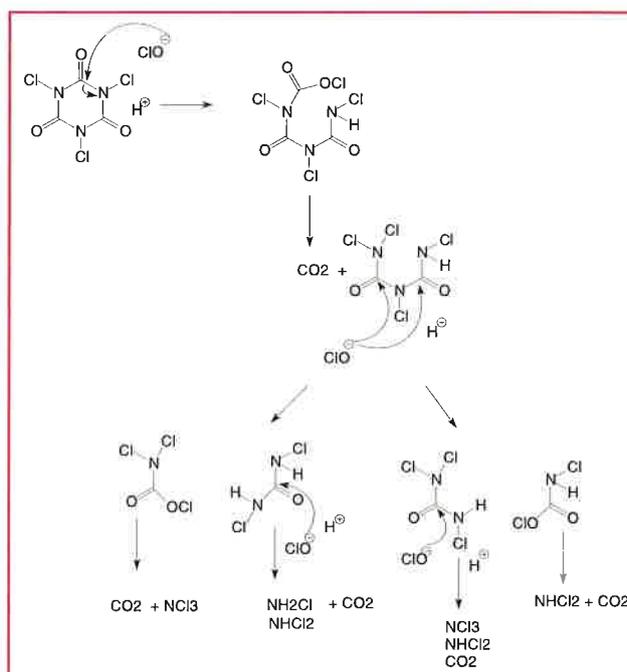
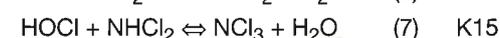
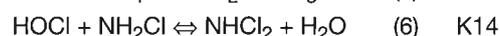


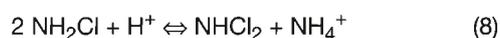
Figure 4 - Mécanisme proposé d'ouverture du cycle isocyanurique.

	Constantes d'équilibre à 25 °C d'après [6]	Constantes de vitesse à 25 °C [6]
(5)	$K_{13} = 10^{-1}$	$k = 2,6 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(6)	$K_{14} = 0,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$	
(7)	$K_{15} = 0,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$	

solution, les équilibres suivants conduiront à la formation de mono- puis di-, puis en final de trichloramine (tableau VI) :



Les trois chloramines sont en équilibre [6, 15] :



$$K_{16} (25 \text{ °C}) = 5,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$$



$$K_{17} (25 \text{ °C}) = 1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

Tableau VII - Domaines d'existence des chloramines en fonction du pH et de R.

Espèces favorisées				
NH_4^+ HOCl	NCl_3	NHCl_2	NH_2Cl	NH_3 ClO^-
pH croissant →				
← R croissant				

Tableau VIII - Domaines d'existence des chloramines en fonction de pH et R.

pH	3	4	5	8
Log R < 0 (R < 1)	NCl_3	NCl_3 NHCl_2	NHCl_2	NH_2Cl NHCl_2
Log R > 0 (R > 1)	Les domaines d'existence se déplacent vers les pH croissants			

On voit donc que l'existence des différentes espèces de chloramines est conditionnée par deux facteurs : le pH et le rapport molaire $R = [\text{Cl}^+]/[\text{N}(\text{III-})]$ (tableaux VII et VIII).

Une augmentation de l'acidité déplacera les équilibres dans le sens de la formation d'espèces de plus en plus riches en chlore ; ainsi, la monochloramine est prépondérante à $\text{pH} > 7$, tandis qu'à $\text{pH} < 3-4$, c'est la trichloramine qui devient majoritaire [6, 15].

L'étendue des divers domaines d'existence des chloramines est fonction de la dilution en Cl^+ (figure 5). Une augmentation de la dilution se traduira par un rétrécissement du domaine de la trichloramine.

Cinétiquement parlant, la formation des chloramines peut s'expliquer, selon Soulard [6], par un ensemble de réactions réversibles, parallèles ou successives, en trois étapes. La vitesse de formation du trichlorure d'azote est limitée par la vitesse de formation de la monochloramine qui constitue de ce fait l'étape limitante.

La décomposition des chloramines reste mal connue et divers chemins réactionnels sont possibles ; les produits ultimes de décomposition étant, entre autres, du diazote et des ions chlorure.

Selon Morris [16], la cinétique de décomposition de NCl_3 est d'ordre 1 par rapport à NCl_3 en milieu faiblement alcalin ($\text{pH} 7-9$; $R = 3$), et la valeur de la constante de vitesse (qui est fonction du pH) est égale à $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}/\text{pH} 7$ et à $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $\text{pH} 9$. A pH acide, dans les domaines d'existence du trichlorure d'azote, elle est comprise entre $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A la lumière, le trichlorure d'azote subit une décomposition radicalaire en dichlore et diazote.

On voit donc que la production spécifique de NCl_3 nécessite des conditions opérationnelles particulières : d'abord une présence d'eau nécessaire à la génération de HOCl par hydrolyse du DCCNa (autre que celle naturellement présente sous forme d'eau d'impregnation et d'inclusion - voir spécification eau dans le tableau II), puis la mise en contact en solution des ions ammonium avec le chlore actif et enfin des conditions de pH et de rapport molaire $[\text{Cl}^+]/[\text{NH}_4^+]$ convenables.

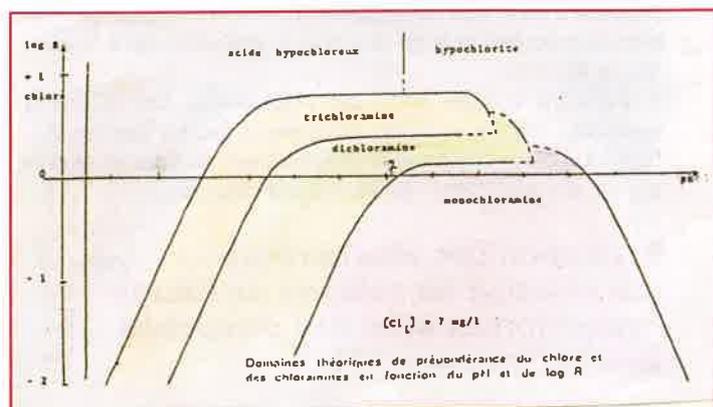
La formation, en solution, des chloramines dans les réacteurs de synthèse des chloroisocyanuriques par oxydation d'espèces azotées non cycliques est connue et maîtrisée par un suivi rigoureux de la qualité de l'acide isocyanurique

utilisé et des solutions de CDS ou CTS mises en œuvre à la chloration. Ainsi, la teneur en impuretés azotées dans l'AC utilisé pour la préparation des solutions de CDS ou CTS obéit à une spécification sévère (teneur en azote chlorable $\leq 0,30\%$ dans le cas d'une utilisation pour fabrication d'ATCC ; $\leq 0,50\%$ dans le cas d'une utilisation pour fabrication de DCCNa - spécifications ATO).

Les conditions de stockage des solutions de CDS ou CTS (température, durée du stockage) sont, quant-à-elles, telles qu'elles permettent de minimiser la dégradation des isocyanurates qui génèrent entre autres de l'urée, produit connu pour son aptitude à être chloré en chlorurées, lesquelles se décomposent en NCl_3 dans certaines conditions [17-18].

Conclusions

- L'étape obligée pour pouvoir générer des chloramines et en particulier du NCl_3 à partir de DCCNa est son hydrolyse préalable avec génération d'acide hypochloreux. Pour ce faire, un apport d'eau est nécessaire.
- L'ouverture du cycle de l'acide isocyanurique par l'acide hypochloreux en solution aqueuse est très lente et de très faible importance à température ambiante. C'est pourquoi dans les piscines traitées avec des chloroisocyanuriques, on retrouve comme produits ultimes d'hydrolyse, de l'AC (dans le cas d'un traitement à l'ATCC) ou du CMS (dans le cas d'un traitement au DCCNa).
- La mise en contact de DCCNa avec une solution d'hypochlorite est à proscrire, car si le pH n'est pas contrôlé, il se formera alors du NCl_3 qui pourra, **en enceinte fermée**, atteindre la concentration explosive en phase gazeuse. Une explosion de ce type s'est produite en 1993 dans un centre nautique de la région Aquitaine.
- La formation des chloramines **en solution** par oxydation des ions ammonium par l'acide hypochloreux est plus favorisée que *via* l'ouverture du cycle isocyanurique.
- La formation des chloramines par réaction en solution entre l'acide hypochloreux (qui peut être généré par exemple par hydrolyse d'un chloroisocyanurique) et des ions ammonium, est très dépendante :
 - de l'aptitude à l'hydrolyse du chloroisocyanurique : $\text{ATCC} \gg \text{ADCC} \gg \text{DCCNa}$,
 - des conditions de pH et de rapport molaire $[\text{Cl}^+]/[\text{N}(\text{III-})]$,
 - de la température.



Références

- [1] Baillou F., thèse 27/09/1990, Université d'Orléans.
- [2] Dulong P.L., *Schweigger's J. Chem. Pharm.*, **1812**, 8, p. 32.
- [3] Dandres R., *Le Chlore*, INRS.
- [4] O'Brien J.E., Hydrolytic and ionisation equilibria of chlorinated isocyanurate in water, thèse, Harvard University Cambridge, Ma, États-Unis, mai 1972.
- [5] *Rapport interne AZF 243 M.A.*, 08/09/1987.
- [6] Soulard M., thèse 09/1989, Université de Haute Alsace.
- [7] Brevet B.F. 863 264 (FMC), 24/01/78.
- [8] *Rapports internes AZF*, PAU/SM/210, 29/06/1993 et SR 50 n° 450 PG/JS, 17/11/1987.
- [9] *Travail et Sécurité*, avril 2002, p. 13.
- [10] *Rapport interne AZF 89/030/RT*, 23/09/1989.
- [11] *Note AZF PAU/SM/434*, 09/11/1992.
- [12] Brevet US 3,534,033, 13/10/70.
- [13] Brevet US 4,118,570 (OLIN), 03/10/78.
- [14] *Rapport interne AZF JMP/SR40 n° 296*, 14/10/1988.
- [15] Colin C., Brunetto M., Rosset R., *Analisis*, **1987**, 15 (6), p. 268.
- [16] Saguin J.L.S., Morris J.C., *Ann. Arbor. Science*, **1975**, p. 277.
- [17] *Note interne AZF PG n° 216*, 06/01/1983.
- [18] Krashessikova A.A., Furman A.A., *Zhur. Prikl. Khimi*, **44** (10), p. 2183.



J.-M. Paul

Jean-Michel Paul

est ingénieur au Centre de Recherches et Développement de l'Est (CRDE) de la société ATOFINA¹. Il a travaillé de 1984 à 1993 au Laboratoire de Recherche de Grande Parioisse Toulouse.



G. Hecquet

Gérard Hecquet (auteur correspondant)

est conseiller chez ATOFINA² après avoir exercé sa carrière au sein de cette société. Il a également exercé des fonctions d'enseignement à l'ENSC Lille et à Centrale Lille et de recherche au CNRS.



J.-L. Mieloszynski

Jean-Luc Mieloszynski

est professeur de chimie organique à la Faculté des sciences de l'Université de Metz³.

¹ ATOFINA, Centre de Recherches et de Développement de l'Est, BP 61005, 57501 Saint-Avold Cedex.

Tél. : 03 87 91 72 90. Fax : 03 87 91 78 47.

Courriel : jean-michel.paul@atofina.com

² ATOFINA, 4-8 Cours Michelet, 92091 Paris La Défense 10.

Tél. : 01 49 00 77 74. Fax : 01 49 00 94 98.

Courriel : gerard.hecquet@atofina.com

³ Laboratoire de chimie et applications, Équipe synthèses et applications organiques, 1 bd Arago, CP 87811, 57078 Metz Cedex 3.

Tél. : 03 87 54 74 86.

Courriel : mielo@sciences.univ-metz.fr

La protection ponctuelle en air ultra-propre : notre métier

Erea conçoit, réalise et installe des équipements aérauliques en air ultra-propre, en standard ou sur mesure.

www.ereaa.com
Nouveauté sur notre site web
l'espace membres

vidéos,
démonstrations,
évaluez votre projet,
assistance client,
fiches produits

Études et Réalisation d'Équipements Aérauliques

Route de Barleux F.80200 PERONNE
Tel. : 33 (0)3 22 84 39 99 - Fax : 33 (0)3 22 84 40 60
e-mail : contact@ereaa.com

Capteurs chimiques de gaz

Application à la détection de composés nitrés et d'explosifs

Lionel Hairault, Éric Pasquinet et Bruno Lebret

Résumé La détection des explosifs est devenue un problème important dans le cadre de la sécurité civile et de la lutte anti-terrorisme. Les méthodes existantes basées sur des techniques analytiques présentent un certain nombre d'inconvénients comme leur difficile miniaturisation, leur coût élevé ou encore leur fonctionnement discontinu. Une alternative consiste à proposer des capteurs chimiques dont le principe repose sur un matériau sensible interagissant avec le gaz à détecter. Ce matériau doué de propriétés physiques exploitables (conductivité, fluorescence...) permettra de quantifier la détection grâce à un système de mesure associé. Le capteur est alors facilement miniaturisable et peut être produit à faible coût. Cet article présente en détail les différentes phases conduisant à la réalisation de tels capteurs, les différents types existant ainsi que quelques exemples illustrant la détection d'explosifs tels que le TNT.

Mots-clés Capteurs chimiques, explosifs, nitroaromatiques, matériaux organiques, dépôts.

Abstract **Chemical gas sensors: nitro compounds and explosives detection** Explosives detection is actually a serious problem concerning civil safety and anti-terrorism. Systems which are employed actually have many disadvantages, like hard miniaturization, expensive systems or uncontinuous working. A new solution is to develop chemical gas sensors where the detection is based on a sensitive material which interacts with gas molecules. This material has physical properties (conductivity, fluorescence...) which translate the detection into electrical signal. Chemical sensors are miniaturized and low cost. This paper presents the different steps to design chemical sensors, the different types and gives examples of explosives detection, like TNT, with these systems.

Key-words Chemical sensors, explosives, nitroaromatics, organic compounds, coatings.

L'utilité de disposer de systèmes fiables et sensibles permettant de surveiller la concentration dans l'air de composés toxiques n'est plus à démontrer. De tels dispositifs sont couramment utilisés dans l'industrie chimique et dans certains laboratoires pour protéger de façon continue les salariés d'une exposition accidentelle à des dérivés dangereux de part leur toxicité (phosgène, monoxyde de carbone, benzène...).

De la même façon, l'utilisation croissante d'explosifs par des terroristes ou la multiplication des mines dans le monde induisent une forte demande dans le développement de systèmes très performants, très sensibles, spécifiques et à réponse rapide. L'enjeu est donc de pouvoir détecter de façon fiable la présence de substances pyrotechniques diverses aussi bien dans des bagages ou des véhicules que dans le sol (mines). Le moyen le plus utilisé à l'heure actuelle est le nez du chien, mais ce mode de détection est relativement coûteux, complexe à mettre en œuvre, peu mobile et nécessite un apprentissage (homme et animal) relativement long. En outre, il ne peut être opérationnel que de deux à trois heures par jour tout au plus.

Quelques équipes dans le monde tentent de pallier ces inconvénients par la conception et le développement de dispositifs entièrement artificiels, dénommés « nez électroniques », très sophistiqués. Cet article rappelle les enjeux technologiques et scientifiques soulevés par cette problématique et présente les différents types de capteurs

chimiques envisageables pour la détection d'explosifs et de molécules nitrés.

Quelques rappels sur les capteurs chimiques de gaz

Le principe d'un capteur chimique repose sur un matériau sensible présentant une propriété physique exploitable qui va permettre la détection d'un gaz. Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique...) et présenter une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le déposer en couche mince sur un substrat adapté aux mesures à effectuer. Le principe de ce type de capteurs est présenté sur la *figure 1*.

Il existe aujourd'hui encore peu de capteurs chimiques commerciaux, mais quelques-uns sont d'ores et déjà à l'état de prototypes reposant sur divers systèmes de transduction. Il est possible de les regrouper en trois grandes classes : les capteurs résistifs, les capteurs acoustiques et gravimétriques et enfin les capteurs optiques.

Capteurs résistifs

Le principe de ce type de capteurs repose sur une variation de conductivité ou de conductance du matériau sensible. Le dispositif peut également être composé de deux électrodes

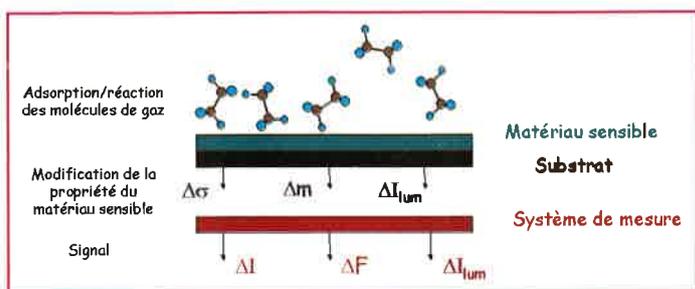


Figure 1 - Principe d'un capteur chimique de gaz.

interdigitées recouvertes du matériau sensible conducteur (cf. figure 2). Des systèmes multicapteurs présentant plusieurs dispositifs de ce type ont déjà été commercialisés notamment par les sociétés Cyrano SciencesTM et Adsistor TechnologyTM (détection de fuite sur les gazoducs) en utilisant des matériaux sensibles de type polymère, et Figaro (détection de solvants organiques) avec des matériaux de type oxyde métallique (capteurs MOS : « metal oxide semiconductor »).

Capteurs acoustiques/gravimétriques

Dans cette classe, on retrouve les capteurs de type microbalance à quartz (figure 2). La grandeur étudiée est une fréquence d'oscillation qui est reliée à la variation de masse, en surface du quartz oscillant, par l'équation de Sauerbrey :

$$\frac{\Delta F}{F_0^2} = -K m_{\text{ads}}$$

où F_0 est la fréquence nominale du quartz, ΔF la variation de fréquence du quartz due à la détection du gaz, K un coefficient de proportionnalité caractéristique de la microbalance utilisée et m_{ads} la masse de gaz adsorbée. Il faut noter que même si la détection est principalement gravimétrique, d'autres paramètres comme la variation de viscosité ou de densité du film entrent en ligne de compte. Ce système peu coûteux n'a pas encore abouti à la commercialisation d'un capteur. L'inconvénient de la microbalance à quartz est principalement sa sensibilité limitée car les fréquences nominales des quartz utilisés sont comprises entre 3 et 20 MHz. Des niveaux de sensibilité bien supérieurs peuvent être atteints avec des capteurs reposant sur des dispositifs à ondes de surface (SAW : « surface acoustic waves », ondes de Lamb, ondes de Love...). En effet, les fréquences nominales d'utilisation de ces systèmes sont bien supérieures à celles de la microbalance (souvent > 100 MHz). Le principe repose ici sur la propagation d'une onde à la surface du matériau sensible. On trouve aujourd'hui quelques capteurs, à l'état de prototypes, basés sur ce principe comme celui à transduction SAW du PNNL (Pacific Northwest National Laboratory, www.tech.net.pnl.gov) pour la détection d'agents chimiques. On trouve également dans cette classe de capteurs ceux basés sur des microleviers (cantilever) dont

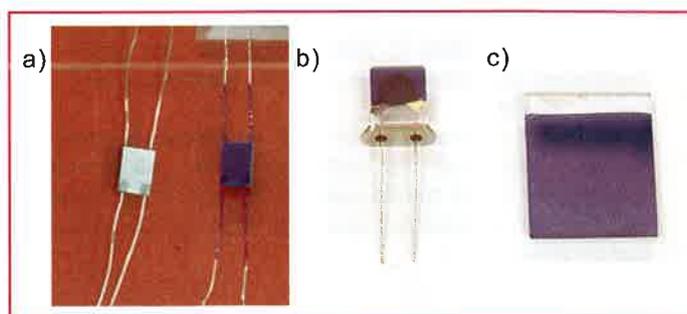


Figure 2 - (a) : capteur résistif, (b) : capteur acoustique/gravimétrique (microbalance à quartz), (c) : capteur optique (fluorescence) (CEA Le Ripault).

le principe repose sur leur déflexion induite par la présence d'un gaz. Celle-ci va être reliée à la masse de gaz qui s'adsorbera en surface du matériau sensible déposé sur le microlevier. Cette technique n'est pas encore mature pour la détection de gaz et aucun capteur commercial reposant sur ce principe n'existe aujourd'hui.

Capteurs optiques

Cette classe de capteurs repose sur une détection optique induite par le matériau sensible. Celui-ci, en contact avec un gaz, peut changer de couleur, voir sa fluorescence, sa luminescence ou son spectre UV modifiés... Un certain nombre de capteurs sont commercialisés ou à l'état de prototypes ; on citera notamment les détecteurs basés sur une variation de colorimétrie distribués par Hach (détection d'hydrocarbures) et Dräger (analyseur CMS pour la détection de composés organiques volatils, d'acides, d'hydrocarbures...). Un exemple de substrat sensible permettant de détecter des gaz par variation de fluorescence est présenté figure 2.

Le tableau I présente les niveaux de sensibilité attendus pour chacun des types de capteurs chimiques. Les capteurs basés sur la fluorescence ou la transduction acoustique de type SAW sont ceux qui permettent d'atteindre les niveaux de sensibilité les plus bas.

Matériaux pour capteurs chimiques de gaz

A partir de leur nature chimique, ils vont régir la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité et la robustesse du capteur. Leurs propriétés physiques vont gouverner le système de transduction à développer pour quantifier la détection de gaz. Le matériau sensible constitue donc réellement le cœur d'un capteur chimique. La diversité des matériaux utilisables dans des capteurs de gaz est remarquable.

De nombreux systèmes utilisent les oxydes métalliques simples SnO_2 , TiO_2 , ZnO , MgO ... ou des oxydes mixtes pour détecter un certain nombre de gaz. Les inconvénients de ces

Tableau I - Sensibilité attendue pour les différents types de capteurs chimiques.

	Capteurs résistifs	Capteurs acoustiques / gravimétriques			Capteurs optiques	
		Microbalance à quartz	Dispositifs à ondes de surface	Microleviers	Fluorescence	Colorimétrie
Sensibilité attendue	ppb/ppm	ppb/ppm	≤ ppb	ppb/ppm	≤ ppb	ppb/ppm

matériaux sont leur faible sélectivité et leur fonctionnement à haute température (> 200 °C), ce qui peut poser des problèmes d'autonomie en vue du développement d'un capteur portable.

Une classe de matériaux encore peu explorée pour les capteurs chimiques est celle regroupant les matériaux organiques. Cette famille est vaste, mais il est possible de dégager aujourd'hui quelques classes de matériaux performants :

Macrocycles

L'utilisation de phtalocyanines (figure 3) pour développer des capteurs chimiques est connue depuis une vingtaine d'années. Ces macrocycles peuvent présenter des propriétés de conductivité, de fluorescence et sont également exploitables sur les capteurs acoustiques et gravimétriques. Cette grande diversité d'utilisation en fait des candidats de choix pour les capteurs chimiques. Néanmoins, leur mauvais vieillissement peut être un frein à leur utilisation. Il semble en effet que l'évolution de leurs performances en terme de détection soit assez mauvaise (diminution parfois de plus de 50 % des performances en moins d'un mois). Parmi les macrocycles, les porphyrines (figure 3) sont également des candidates intéressantes mais leur champ d'application est moins large (elles présentent des niveaux de conductivité trop faibles et sont rarement fluorescentes). Néanmoins, des travaux ont montré que moins de 200 ppb de NO₂ pouvaient être détectés par variation de l'absorbance UV d'une porphyrine substituée.

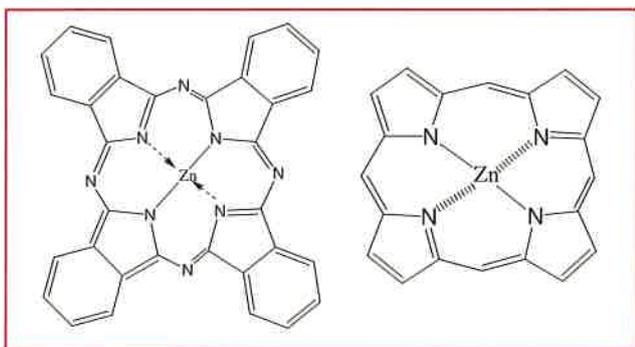


Figure 3 - Macrocycles utilisés pour les capteurs chimiques (de gauche à droite, phtalocyanine de zinc et porphyrine de zinc).

Composés utilisés en reconnaissance moléculaire

Deux familles sont particulièrement utilisées pour les capteurs chimiques. Il s'agit des calixarènes (bien connus pour la séparation des cations métalliques) et des cyclodextrines (figure 4). Ces composés jouent le rôle d'hôtes vis-à-vis des molécules de gaz. La taille de la cavité peut être modulée par le nombre de motifs constituant le cycle. L'incorporation supplémentaire de fonctionnalités sur l'hôte peut ensuite permettre d'améliorer encore les interactions hôte/invité. Le récepteur peut alors être, si nécessaire, intégré dans une autre structure moléculaire encore plus complexe permettant la détection avec le système de transduction choisi.

Ainsi, des cyclodextrines ont été utilisées sur un système de transduction SAW pour détecter différents composés

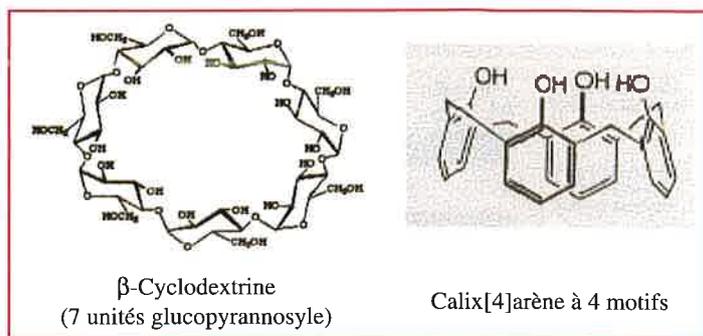


Figure 4 - Exemple de molécules utilisées en reconnaissance moléculaire.

organiques volatils tels que le toluène (55 ppm) ou le perchloroéthylène (138 ppm).

Polymères

L'utilisation des polymères pour développer des capteurs chimiques de gaz est très importante. Leur bonne stabilité est un atout, leur porosité éventuelle, leur viscosité, leur température de transition vitreuse sont autant de paramètres influant sur la détection de gaz. On ne citera ici que quelques familles de polymères tels que les polysiloxanes, les polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole...), les polyéthylènes glycols ou encore les polyméthacrylates. Un exemple de polymère fluorescent, conçu spécifiquement pour la détection de composés nitroaromatiques, sera présenté plus loin. On peut également noter qu'un certain nombre de polymères peuvent être utilisés comme matrice d'une entité sensible afin d'améliorer leur immobilisation et leur stabilité. Ainsi, des phtalocyanines ont déjà été dispersées dans des matrices de type polysiloxane.

SAM

Une classe de matériau se démarque de ceux cités jusqu'alors. Il s'agit des matériaux permettant de former des monocouches autoassemblées (SAM : « self assembled monolayer »). En effet, des molécules de la classe des thiols ou des silanols, par exemple, s'adsorbent de façon covalente sur différents substrats (l'or pour les thiols et le verre ou le quartz pour les silanols) de manière à former une couche monomoléculaire très ordonnée (figure 5). Les dépôts sont réalisés en solution et sont caractérisés par spectroscopie de photoélectrons (XPS), Raman ou infrarouge de surface (FT-IRRAS). Ce type de fonctionnalisation de surface a déjà été utilisé aux États-Unis pour détecter la pyridine ou la pyrazine, et en France pour la détection de composés nitroaromatiques et de différents solvants. L'inconvénient de ce type de surface est sa faible sensibilité (la masse déposée est très

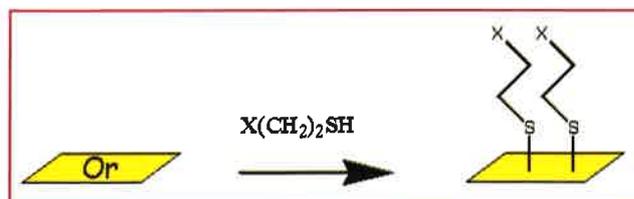


Figure 5 - Formation de SAM à base de thiols sur une surface d'or.

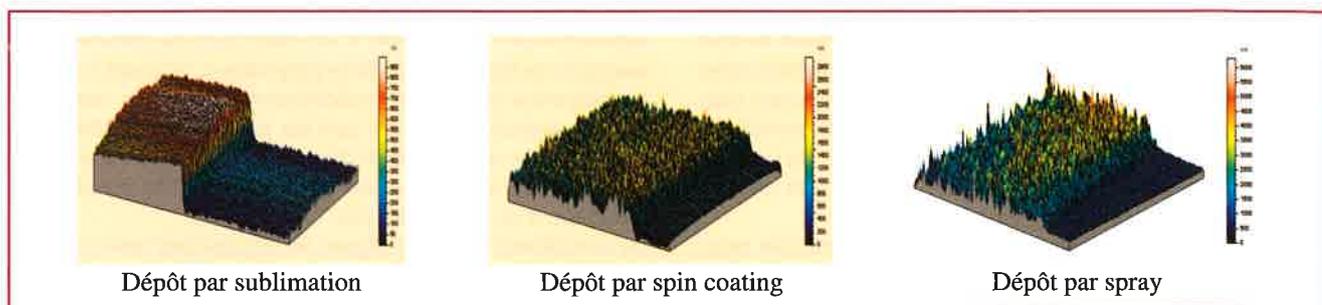


Figure 6 - Caractérisation de dépôts en films minces par profilométrie optique (CEA Le Ripault).

faible, quelques centaines de ng), mais la fonctionnalisation peut aider au choix des fonctions chimiques adaptées à la détection d'un gaz.

Mise en forme des matériaux sensibles en films minces

Il existe un très grand nombre de techniques adaptées à la mise en forme des matériaux sensibles en films minces. Il est possible de les classer en deux catégories :

- **Techniques par voie humide** : ces techniques nécessitent la mise en solution des matériaux à déposer. Dans cette catégorie, on trouve les techniques de pulvérisation (spray), de spin coating, de dip coating, de drop coating, de Langmuir-Blodgett⁽¹⁾, mais aussi la réalisation de SAM ou encore les dépôts par électrochimie.

- **Techniques par voie sèche** : elles ne nécessitent pas de mise en solution du matériau à déposer. On trouve dans cette catégorie les techniques d'évaporation (ou de sublimation), et d'autres plus lourdes à mettre en œuvre telles que la PVD, la CVD⁽²⁾...

Toutes ces techniques de dépôt permettent de réaliser différents types de dépôts en terme d'épaisseur, d'homogénéité et de surface spécifique. Il est donc important de contrôler les dépôts effectués grâce aux techniques classiquement utilisées en analyse de surface. Ainsi, les spectroscopies infrarouge, Raman et de photoélectrons (XPS) permettent de caractériser d'un point de vue chimique les surfaces ; la microscopie MEB, MET ou AFM⁽³⁾ permet d'accéder à la morphologie et à l'épaisseur, enfin la profilométrie permet de caractériser l'épaisseur, la rugosité et l'homogénéité. Cette dernière technique, facile à mettre en œuvre, permet de comparer les dépôts réalisés par différentes méthodes (figure 6). On s'aperçoit ainsi qu'un dépôt par sublimation sous vide donne un dépôt plus régulier qu'en spin coating et qu'en spray. Il est donc possible de moduler la surface spécifique de notre capteur (pour une masse déposée identique) avec la technique de mise en œuvre. La morphologie du dépôt aura une influence capitale sur les performances du capteur. Les épaisseurs typiques pour les capteurs chimiques sont assez diverses puisqu'elles peuvent s'étendre de quelques nm à plusieurs dizaines de microns selon le matériau et la technique de transduction utilisée.

Capteurs chimiques pour la détection de composés nitroaromatiques et d'explosifs

La détection des explosifs dans l'atmosphère est rendue délicate par la faible tension de vapeur de ces composés.

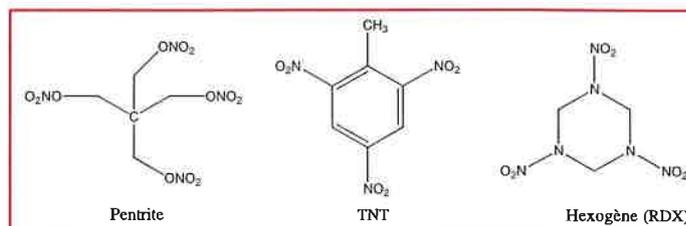


Figure 7 - Formules chimiques de quelques explosifs.

Ainsi, le TNT (trinitrotoluène) a une tension de vapeur de quelques ppb (1 à 7 ppb selon les sources) et l'hexogène (RDX) de quelques ppt (1 à 6 ppt selon les sources) (figure 7). Parmi les techniques employées, on trouve les techniques classiques de chimie analytique comme la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, les spectroscopies infrarouge et UV, la spectrométrie de masse ou la résonance magnétique nucléaire qui permettent de détecter ces faibles concentrations. Elles sont souvent assez difficiles à transporter à l'extérieur d'un laboratoire et ne peuvent donner une réponse en continu. De plus, elles sont très onéreuses. D'autres méthodes utilisées dans les aéroports notamment (détecteurs de métaux, détecteurs aux rayons X) ne sont pas spécifiques aux explosifs.

Parmi les méthodes spécifiques et facilement mobiles, on trouve en premier lieu les animaux, notamment les chiens, qui permettent d'atteindre des niveaux de sensibilité très performants, mais leur apprentissage peut se révéler long et coûteux. Des détecteurs de traces par IMS (spectrométrie à mobilité ionique) ont été miniaturisés sous le nom d'IMS IONSCAN 400 (Smiths Detection) et de Vapor Tracer (Ion Track, www.iontrack.com, détection du RDX, du TNT, de la pentrite) aux États-Unis (figure 8), ou en Allemagne par IUT. Le prix de ces appareils est de l'ordre de 15 à 20 k€.



Figure 8 - Systèmes commerciaux pour la détection d'explosifs.

Un autre système basé sur la détection des NO₂ issus de la décomposition des explosifs est commercialisé sous le nom d'EVD 3000 (Scintrex trace, www.tracedetection.com) (figure 8). Cette détection a lieu par mesure du courant issu de la réduction des NO₂ en NO. Ce dispositif permet de détecter l'EGDN (éthylène glycol dinitrate), le TNT, la pentrite ou le RDX, avec un temps de réponse inférieur à la minute. Le prix de cet appareil est de 20 k€. En résumé, les techniques utilisées à l'heure actuelle pour détecter les explosifs sont assez lourdes, assez coûteuses, ne peuvent fonctionner en continu et nécessitent très souvent le prélèvement d'un échantillon.

Il est donc souhaitable aujourd'hui de proposer des capteurs d'explosifs fonctionnant en continu, miniaturisables (taille d'un téléphone portable), avec un temps de réponse court et dont le coût de production soit faible. Les capteurs chimiques sont de bons candidats dans cette optique. Les différents types de capteurs chimiques cités plus haut sont étudiés aujourd'hui pour la détection de nitroaromatiques et d'explosifs, mais à ce jour aucun dispositif n'est commercialisé. Parmi les capteurs chimiques de type opti-

que, le dispositif le plus avancé est développé par la société Nomadics aux États-Unis. Il est basé sur une détection par variation de fluorescence d'un polymère. L'encadré 1 détaille ce polymère développé spécifiquement pour la détection de nitroaromatiques, ainsi que les performances obtenues. Cet exemple reflète bien la démarche que l'on peut adopter pour concevoir un nouveau matériau sensible adapté à la détection d'un gaz particulier.

Le polytétraphénylsilole (figure 9), déposé par spin coating, permet quant-à-lui de détecter 4 ppb de TNT dans l'air (mais aussi dans l'eau) par photoluminescence.

Parmi les capteurs résistifs, assez peu de travaux ont permis d'aboutir à la détection de nitroaromatiques ou d'explosifs. On citera néanmoins l'utilisation de phtalocyanines polymères ou de polymères associés au noir de carbone. Dans ce dernier cas, le polymère apporte de bonnes propriétés filmogènes et la sensibilité, alors que le noir de carbone apporte les propriétés de conductivité. L'association de plusieurs matériaux sensibles et le traitement de données associé à ce multicapteur permet d'optimiser la sélectivité. Les polymères utilisés sont des polysiloxanes, des polystyrènes ou des

Encadré 1

Un exemple d'ingénierie moléculaire appliquée aux capteurs chimiques de composés nitroaromatiques

On sait que les nitroaromatiques ont la faculté d'atténuer la fluorescence des matériaux grâce à un transfert d'électrons du matériau vers le composé nitré. Le challenge est donc le suivant : synthétiser un matériau possédant une forte fluorescence, dont la structure moléculaire apporterait d'excellentes sensibilité et sélectivité aux molécules gazeuses de nitroaromatiques. Il suffirait alors, grâce à un système de transduction optique, de suivre la décroissance du signal de fluorescence. Des chercheurs américains ont donc imaginé le polymère 1, qui comprend trois sous-structures ayant chacune leur rôle :

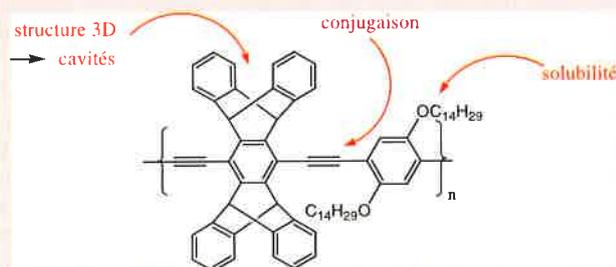


Figure A - Structure du polymère 1.

- **Enchaînement conjugué** : l'assemblage des cycles benzéniques grâce à des triples liaisons permet une conjugaison des électrons π sur toute la chaîne principale. Ceci génère la fluorescence du polymère et permet une amplification des phénomènes de détection par « transmission » sur l'ensemble de la chaîne.

- **Entité pentyptycène** : c'est cette entité qui apporte une efficacité optimale au matériau. En effet, cette structure encombrée, tridimensionnelle, génère des cavités dans le film de polymère qui peut ainsi accueillir plus facilement les analytes gazeux (voir figure B). De plus, elle permet d'éviter de trop fortes interactions interpolymère. Il en résulte une meilleure solubilité (donc une mise en œuvre plus facile), une excellente reproductibilité et une stabilité de la fluorescence, propriétés essentielles pour un développement du capteur.

- **Entité dialcoxybenzène** : les longues chaînes éther contribuent à une meilleure solubilité et enrichissent le polymère en électrons,

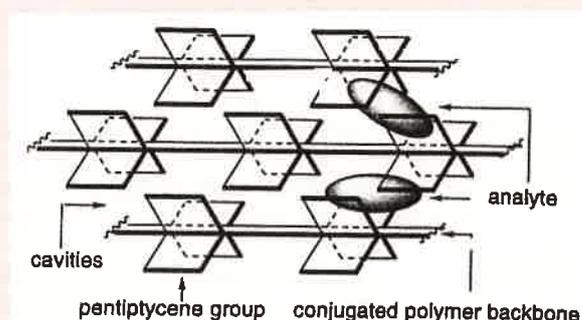


Figure B - Schéma de la structure d'un film du polymère 1.

favorisant ainsi des interactions moléculaires spécifiques avec les nitroaromatiques, pauvres en électrons.

La courbe de fluorescence (figure C) montre la remarquable efficacité d'un film de 25 Å du polytétraphénylsilole en tant que capteur chimique de TNT. Après 5 minutes d'exposition dans une atmosphère saturée en TNT, sa fluorescence a chuté de 90 % !

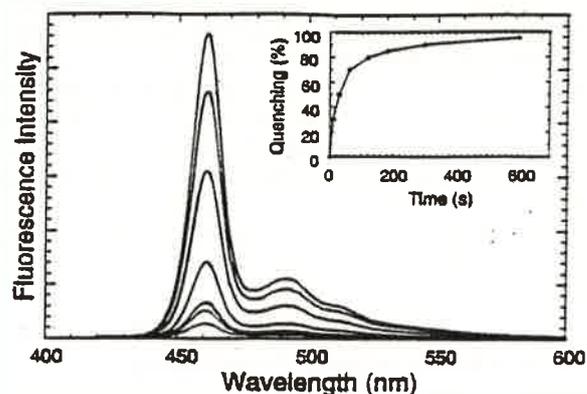


Figure C - Courbe d'atténuation de la fluorescence du polymère 1 en présence de TNT.

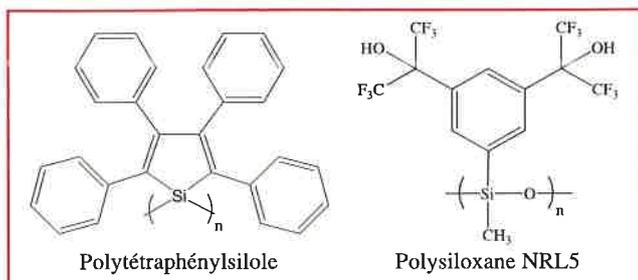


Figure 9 - Exemple de matériaux sensibles pour la détection d'explosifs à l'aide de capteurs chimiques.

polyéthylènes. 14 ppb de TNT ont ainsi pu être détectés avec une bonne sélectivité vis-à-vis de l'eau et de l'acétone. Enfin, c'est dans la classe des capteurs chimiques de type acoustique et gravimétrique que l'on trouve le plus de travaux pour la détection d'explosifs. Concernant les études basées sur la microbalance à quartz, l'utilisation de Carbowax (polyéthylène glycol) déposé par drop coating sur une microbalance à quartz (9 MHz) a été décrite pour la détection de 3 ppb de nitrotoluène. D'autre part, un prototype de capteur chimique basé sur le principe de la microbalance à quartz a été développé au CEA Le Ripault pour la détection de 3 ppm d'un composé nitroaromatique de structure proche du 2,4-dinitrotoluène (figure 10). Le matériau sensible utilisé peut être de différents types (polymère, macrocycle...). Ce dispositif permet une détection en moins d'une minute avec une sélectivité parfaite vis-à-vis du toluène et de solvants de type alcool, cétone et chloré grâce à un traitement du signal sous sa forme dérivée (figure 11). On peut également noter une approche originale consistant à détecter les gaz issus de la décomposition thermique des nitroaromatiques ou des explosifs. Cette idée a déjà été exploitée pour la détection de NO₂ issu de la décomposition du nitrotoluène avec une microbalance à quartz revêtue de phtalocyanine de cuivre.

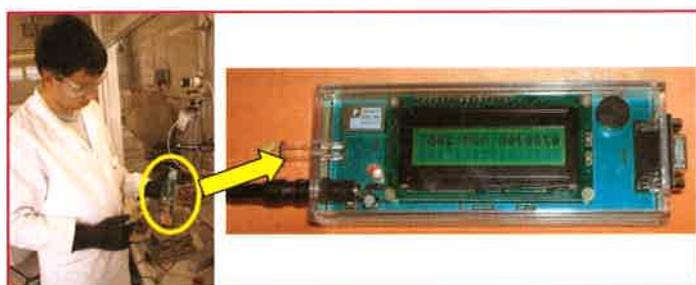


Figure 10 - Prototype de capteur chimique basé sur la microbalance à quartz pour la détection de nitroaromatiques (CEA Le Ripault).

Comme nous l'avons vu précédemment, la sensibilité d'une microbalance à quartz risque d'être un frein pour la détection d'explosifs compte tenu de leur faible tension de vapeur, ce qui explique le nombre important d'études menées sur des capteurs acoustiques SAW ou à ondes de Love. L'utilisation de polysiloxanes fait ainsi l'objet de très nombreux travaux au Naval Research Laboratory à Washington pour la détection de composés nitrés comme le 2,4-DNT ou le TNT. Sur cette famille de matériaux, une théorie a même été établie afin de quantifier les interactions polymère/analyte. Les performances obtenues sont telles que 14 ppb de DNT sont détectés avec le polymère NRL5 (figure 9), la

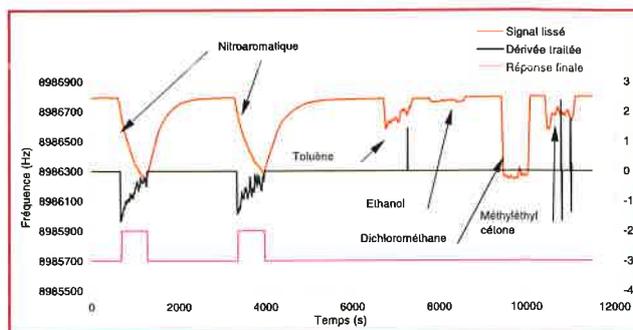


Figure 11 - Sélectivité du prototype développé au CEA Le Ripault avant et après traitement du signal.

limite de détection déterminée par extrapolation étant de 235 ppt.

Les travaux sur les capteurs chimiques pour la détection d'explosifs sont donc encore assez peu nombreux et trop récents pour déboucher aujourd'hui sur des produits finis. L'un des grands challenges sera de résoudre les problèmes de sensibilité. Une solution pourrait être d'introduire en amont du capteur un étage de préconcentration (figure 12) permettant dans un premier temps l'adsorption des vapeurs d'explosifs sur une phase stationnaire adaptée à ce type de produits et, dans un deuxième temps, la désorption thermique de l'analyte ainsi concentré et l'acheminement jusqu'au capteur. Ce dispositif permettrait de gagner un facteur 100 à 1 000 (il serait alors possible d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppt), mais augmenterait le temps de réponse global du capteur, à cause du temps nécessaire à la concentration des vapeurs.

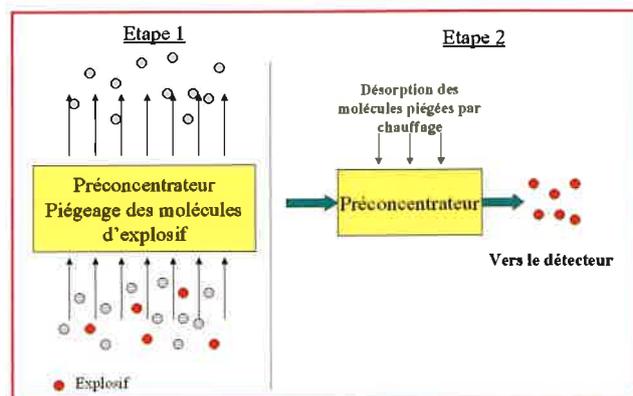


Figure 12 - Schéma de principe d'un préconcentrateur.

Enfin, un autre problème fondamental concerne la sélectivité de ces capteurs qui pourrait être solutionnée par l'emploi de plusieurs dispositifs sensibles simultanément. Ce multicapteur pourrait alors associer plusieurs matériaux sensibles et/ou plusieurs systèmes de transduction. La réponse de chaque analyte étant caractéristique sur chaque matériau (amplitude, temps de réponse...), une analyse des réponses obtenues après passage sur le multicapteur entier par un programme de type « réseau neuronal » permettrait de différencier des molécules mêmes structurellement proches. Par exemple, des auteurs ont décrit une barrette de quatre composites sensibles (noir de carbone + polymère) qui permet de discriminer nettement le dinitrobenzène, le DNT et le TNT (Matzger A. *et al*, 1999).

Les pistes pour développer un capteur chimique portable et à faible coût de revient permettant la détection d'explosifs et de dérivés nitrés sont donc nombreuses. Les performances reposent sur le matériau sensible utilisé. Même si certains capteurs étudiés actuellement permettent de détecter des composés tels que le DNT et le TNT, le travail est encore long avant de disposer d'un produit industrialisable fiable et réellement opérationnel. Les aspects liés à la sélectivité, à la sensibilité, à la durée de vie du matériau sensible sont notamment primordiaux. Mais d'ores et déjà, certaines options telles que la préconcentration pour l'aspect sensibilité ou le développement de multicapteurs pour l'aspect sélectivité sont clairement identifiées. Le CEA Le Ripault, s'appuyant sur ses compétences en ingénierie des matériaux (explosifs notamment), a développé un programme ambitieux ayant déjà abouti à la réalisation de plusieurs prototypes très sélectifs basés sur l'utilisation d'un matériau sensible développé au CEA Le Ripault, et sur un système de transduction de type microbalance à quartz.

Notes

- (1) **Technique de dépôt par voie humide :**
Spin coating : dépôt par force centrifuge.
Dip coating : dépôt par trempage (du substrat dans la solution).
Drop coating : dépôt à la goutte et évaporation du solvant à l'air ambiant ou par chauffage.
Langmuir-Blodgett : dépôt par trempage mais très finement contrôlé. L'idée est de déposer par trempages successifs, des couches très fines.
- (2) PVD : « physical vapor deposition ».
 CVD : « chemical vapor deposition ».
- (3) MEB : microscopie électronique à balayage.
 MET : microscopie électronique à transmission.
 AFM : « atomic force microscopy ».

Pour en savoir plus

- Ho C.K., Itamura M.T., Kelley M.J., Hugues R.C., Review of chemicals sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants, *Sandia report 2001-0643*, 2001.
- Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 157.

Pour la partie matériaux sensibles

- Worsfold O., Dooling C.M., Richardson T.H., Vysotsky M.O., Tregonnig R., Hunter C.A., Malins C., *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, p. 399.

- Yang X., Shi J., Johnson S., Swanson B., *Sensors and Actuators*, 1997, B 45, p. 79.
- Yang J.-S., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p. 11864.
- Yang H.C., Dermody D.L., Xu C., Ricco A.J., Crooks R.M., *Langmuir*, 1996, 12, p. 726.
- Pasquinet E., Hairault L., Bouvier C., Thery-Merland F., Besnard O., Méthivier C., Scherrer J., Pradier C.M., *Proceedings of Eurosensors XVI, Prague*, 2002, p. 934.
- Pasquinet E., Bouvier C., Thery-Merland F., Hairault L., Lebre B., Méthivier C., Pradier C.M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272(1), p. 21.

Pour la partie détection d'explosifs

- Yinon J., *Forensic and environmental detection of explosives*, Wiley, Chisester Angleterre, 1999.
- Yang J.-S., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p. 11864.
- Tomita Y., Ho M.H., Guilbault G.G., *Anal. Chem.*, 1979, 51(9), p. 1475.
- Rocha-Santos T.A.P. et al., *Talanta*, 2000, 51, p. 1149.
- Briglin S.M. et al., Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VI, *Proc. of SPIE*, 2001, 4394, p. 912.
- Mc Gill R.A. et al., Detection And Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV, *Proc. of SPIE*, 1999, 3710, p. 394.
- Matzger A. et al., Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV, *Proc. of SPIE*, 1999, 3710, p. 315.
- Thery-Merland F., Montmeat P., Hairault C., *Techniques de l'ingénieur*, 2003, IN14-1.



L. Hairault

Lionel Hairault¹ (auteur correspondant) est ingénieur et Éric Pasquinet² est post-doctorant au Laboratoire synthèse et formulation du CEA Le Ripault³ dirigé par Bruno Lebre³.



E. Pasquinet



B. Lebre

* CEA Le Ripault, Laboratoire synthèse et formulation, BP 16, 37260 Monts.
 Fax : 02 47 34 51 42.

¹ Tél. : 02 47 34 56 51.

Courriel : lionel.hairault@cea.fr

² Courriel : eric.pasquinet@cea.fr

³ Tél. : 02 47 34 44 94.

Courriel : bruno.lebre@cea.fr

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™

Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL
 Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
 Bâtiment A4, 13009 Marseille
 Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

www.polymerlabs.fr

Resines Scavenger

A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet www.polymerlabs.com/stratospheres, envoyez un message à Support@polymerlabs.fr ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Édifices lamellaires inorganiques/ polymère : une valeur ajoutée mutuelle

Le cas des hydroxydes doubles lamellaires

Fabrice Leroux et Jean-Pierre Besse

Résumé

Cet article propose une brève mise au point sur les potentialités d'une nouvelle classe de matériaux lamellaires, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), permettant l'obtention de nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques avec un spectre élargi de leurs propriétés. L'assemblage entre polymère et structure hôte ainsi que leur caractérisation sont décrits en s'appuyant sur quelques exemples : un biopolymère, l'alginate, le poly(styrène) sulfonate et l'aniline sulfonate pour la partie organique, une matrice de type $Zn_2Al(OH)_6$ pour les feuillets inorganiques. L'interaction entre ces deux parties évaluée par des techniques spectroscopiques est fonction des constituants du nanocomposite ; elle peut être soit forte, soit faible. Enfin, certains résultats récents montrent l'amélioration des propriétés mécaniques et de tenue en température pour ces systèmes nanocomposites dispersés.

Mots-clés

Hydroxyde double lamellaire, polymère, nanocomposite, renfort.

Abstract

Hybrid organic-inorganic phases composed of polymer into layered double hydroxide: a potential benefit for the two components

A state of the art concerning organic/inorganic nanocomposites is briefly provided. Layered double hydroxides present a strong potential to rise this new task. The assembly between polymer and host structure is described taking few examples such as a biopolymer, alginate, polystyrene sulfonate and aniline sulfonate for the organic moiety and the LDH material of composition $Zn_2Al(OH)_6$. The interaction between the two components, which can be strong or weak, is estimated by spectroscopic techniques. Finally, recent results provide clear evidence of the enhancement of mechanical and thermal properties for these dispersed nanocomposites.

Key-words

Layered double hydroxide, polymer, nanocomposite, reinforcement.

Depuis quelques années, nous assistons à l'émergence de nouveaux matériaux nanocomposites catalysée par le besoin de fabriquer des matériaux de plus en plus petits, possédant des propriétés multifonctionnelles, et très souvent orientés vers les biomatériaux mimant certains assemblages rencontrés dans le monde du vivant. A titre d'exemple, on peut citer les aérosols, les revêtements polymériques, les matériaux pour implant... Les deux aspects de cette recherche, tant la nanotechnologie que la biocompatibilité, s'appuient sur l'exaltation des propriétés de chacun des constituants par un effet de taille et/ou de confinement et sur les propriétés aux interfaces de ces nanocomposites. Dans ce thème de recherche, l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires comme matrice d'immobilisation joue un rôle de tout premier plan ; or, peu de travaux sont décrits jusqu'à présent dans ce domaine.

Qu'est ce qu'un nanocomposite ?

Le vocabulaire de la chimie s'est singulièrement enrichi. Actuellement, on parle communément de nanotechnologie, nano-objet, matériaux nanostructurés... Ce vocabulaire, désormais très courant dans les articles de vulgarisation où souvent le sensationnel est recherché, est en passe de devenir langage commun. Mais nous n'irons pas jusqu'à

qualifier de nano-objets des composés que nos aînés préparaient quelques décennies auparavant. L'agencement atomique au sein d'un matériau cristallin ou amorphe n'est-il pas de l'ordre de quelques nanomètres ? Non, c'est ici le concept nanocomposite qui, lui, est relativement nouveau ; il tient compte des propriétés aux interfaces et de la synergie entre composants.

Par définition, un nanocomposite n'est pas simplement un édifice constitué d'au moins deux constituants. La taille minimale d'au moins un des constituants doit être de l'ordre du nanomètre pour répondre à ce critère, différenciant ainsi le nanocomposite de simples mélanges physiques ou macrocomposites. Néanmoins, l'interface, prépondérante pour les propriétés, peut être assurée soit par des liaisons hydrogène, soit par un enchevêtrement de terminaisons hydrophile/hydrophobe. Ceci a souvent été l'un des problèmes majeurs à l'élaboration de multimatériaux, conduisant alors à une ségrégation de phases.

Intéressons-nous au problème de renfort dans des matrices polymères. La géométrie des renforts est prédominante dans ce domaine. Le seuil de percolation pour des objets sphériques est de l'ordre de 30 %, alors qu'il n'est que d'environ 1 % pour des plaquettes. Le facteur de forme (surface/épaisseur des feuillets) illustrant le caractère anisotropique est également important.

Dans ce contexte, les édifices lamellaires ont un double intérêt : tout d'abord leur forme plaquettaire, mais aussi la possibilité d'intercalation de quelques chaînes polymères dans le domaine interfoliaire rendant l'ensemble organophile et permettant ainsi des interactions plus faciles entre les composants.

De nombreux travaux sont décrits sur l'utilisation d'argiles cationiques (talc, montmorillonite) comme charge dans des matrices polymères [1]. Les propriétés mécaniques de barrière, mais aussi d'ignifugation sont également améliorées. Dans un premier temps, les lamelles inorganiques initialement hydrophiles subissent un échange avec des cations alkyl ammonium afin de les rendre compatibles (hydrophobicité) avec le milieu polymère. Elles sont ensuite dispersées dans une matrice polymère. La présence de tensio-actifs est souvent un inconvénient lors de l'utilisation de polymères thermodurcissables, ces molécules n'étant stables qu'à de faibles températures. D'autre part, la faible densité de charge des argiles cationiques, avantage certain lors de l'exfoliation, apparaît comme une donnée limitant l'interconnectivité entre entités polymères intercalées et libres, diminuant ainsi les ancrages des renforts inorganiques avec la matrice, paramètre souvent considéré comme la clé des renforts mécaniques aussi bien pour les polymères thermoplastiques [2] que ceux intervenant dans les pâtes cimentaires [3].

Pourquoi les HDL ?

Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent des feuillets de type brucitique $M(OH)_2$, formés par la mise en commun d'arêtes d'octaèdres où une partie des octaèdres $M^{II}(OH)_6$ est remplacée par $M^{III}(OH)_6$. L'excès de charge introduit par les cations M^{III} dans les plans est compensé par la présence d'anions contenus dans l'espace interfeuillets (figure 1) ; cette teneur en trivalent est souvent ajustable, laissant la capacité d'échange ionique variable [4]. Ces paramètres, liés à la très grande diversité des éléments métalliques constitutifs du feuillet, donnent lieu à une très vaste gamme de matériaux adaptables selon la compatibilité du réseau hôte organique et les propriétés recherchées. Ainsi, les HDL présentent plusieurs avantages :

- les feuillets HDL sont formés par mise en commun d'arêtes d'octaèdres $M(OH)_6$ où M peut être soit un cation divalent (Mg, Ca, Mn, Zn, Co, Ni, Cu), soit un trivalent (Al, Fe, Ga). Ceci confère à cette famille une très grande versatilité chimique mais aussi des propriétés nouvelles (protection UV, couleur, etc.) ;

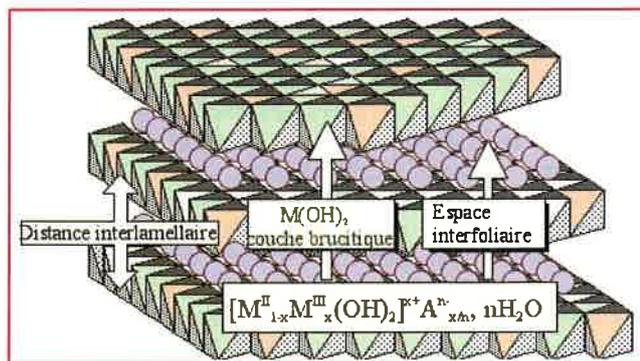


Figure 1 - Schéma des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

- au contraire des phyllosilicates 2:1, les feuillets HDL sont formés d'une monocouche d'octaèdres $M(OH)_6$. Ceci aura des conséquences certaines sur leur flexibilité ;
- la densité de charge (directement liée à la teneur en cation trivalent) est variable. Plus forte que celle des smectites, elle n'empêche cependant pas le phénomène d'exfoliation [5-7] et est également un avantage pour la polymérisation *in situ* des monomères [8] et leur ancrage postérieur à une matrice polymère ;
- la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyles est un avantage pour les propriétés de tenue au feu.

La synthèse de nanocomposites

Par la nature même de leur assemblage, la préparation des nanocomposites ne peut se réaliser par voie céramique, mais fait plutôt appel à la chimie douce : réactions d'échange, processus redox...

Les matériaux HDL ne possèdent pas de pouvoir oxydant particulier, ainsi les processus redox souvent mis en jeu pour l'intercalation-polymérisation de monomère comme pour les systèmes xérogel V_2O_5 /polymère (poly(aniline), poly(pyrrole)) [9] sont inefficaces. De plus, compte tenu de l'instabilité de cette charpente à des $pH < 5$ et de leur forte capacité d'échange, les réactions communément utilisées ne peuvent s'appliquer dans ce cas présent [10] ; l'utilisation d'oxydant extérieur tel que le peroxydisulfate conduit alors à l'incorporation du contre ion SO_4^{2-} .

D'autres alternatives sont toutefois possibles. L'assemblage d'hydroxydes doubles lamellaires avec un polymère se réalise par différents modes de préparation comme le montre la figure 2 : échange directe, polymérisation *in situ*, réempilement des plans après exfoliation ou bien encore reconstruction de la matrice d'accueil par « effet mémoire ».

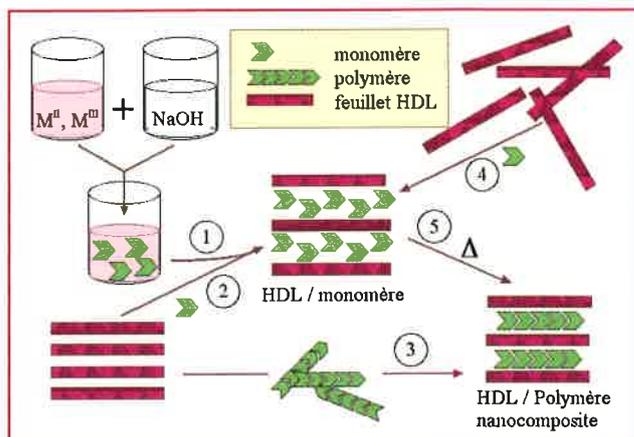


Figure 2 - Schéma synoptique pour la préparation de nanocomposites.

La figure 2 décrit en détail les différentes stratégies :

- soit directement à partir du polymère en choisissant la méthode de coprécipitation (1) [11], les réactions d'échange (3) ou bien la reconstruction (4) ;
- soit après polymérisation *in situ* du monomère. Dans ce dernier cas, on s'affranchit des problèmes de diffusion liés à la taille des polymères, rendant souvent inefficaces les voies (3) et (4) [12].

A titre d'exemple, le poly(styrène) sulfonate et l'alginate (figure 3) peuvent être insérés au cours de la coprécipitation

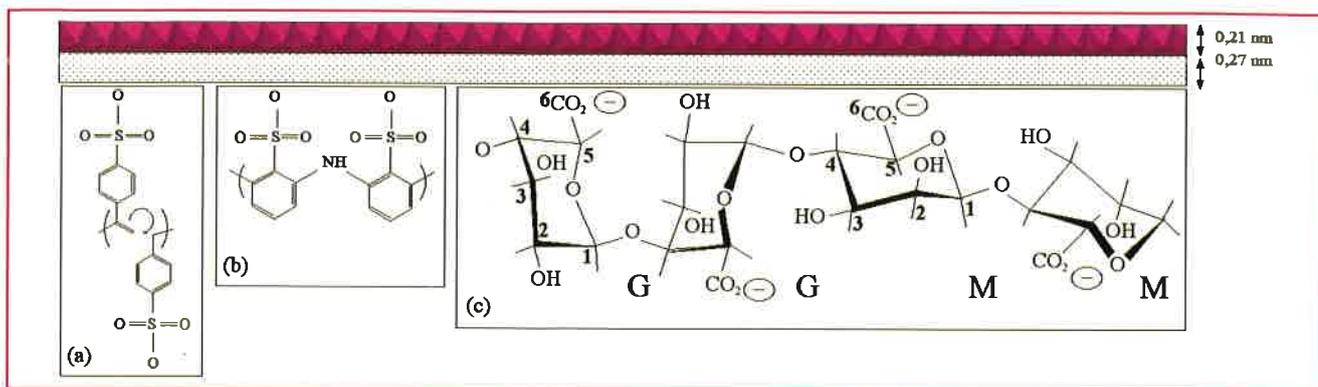


Figure 3 - Représentation des systèmes (a) poly(styrène) sulfonate, (b) poly(2-aniline) sulfonate et (c) alginate. Dans le dernier cas, G et M représentent respectivement les parties guluronate et mannuronate du copolymère linéaire.

(réaction 3) ; la croissance cristalline de la partie inorganique se réalise alors, *in situ*, sur l'entité organique anionique. Des monomères fonctionnalisés tels que le styrène sulfonate ou l'aniline sulfonate sont incorporés par les réactions 1, 2 ou 4. Le produit obtenu par la réaction 1 est généralement mieux organisé. Le matériau final peut être considéré comme un sandwich où s'alternent le long de l'axe d'empilement les parties inorganique et organique. La taille des objets et leur organisation peuvent être modifiées par variation de la température, du solvant, voire du mode de séchage. Après l'analyse chimique élémentaire des matériaux obtenus, la mise en évidence de l'assemblage se réalise en premier lieu par diffraction des rayons X. La structure lamellaire de la charpente hôte est dilatée par l'incorporation d'entités organiques, les harmoniques (001) se déplacent alors vers les bas angles (figure 4). La distance lamellaire est la somme de l'espace libre laissé à la molécule invitée et de l'épaisseur des feuilletts. Tenant compte de la taille des molécules, leur disposition entre les feuilletts est alors modélisée.

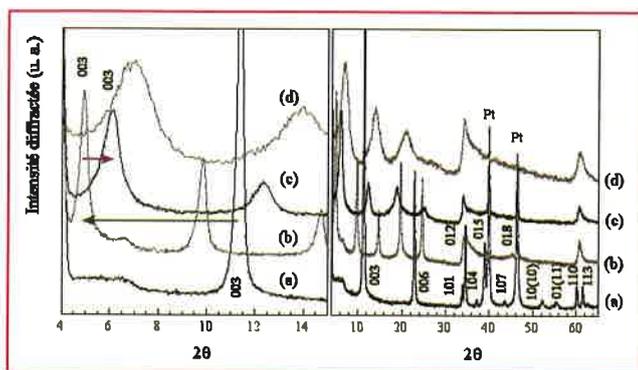


Figure 4 - Diagrammes des rayons X (a) Zn_2Al/Cl , (b) Zn_2Al /styrène sulfonate, (c) Zn_2Al /styrène sulfonate après traitement à 180 °C et (d) Zn_2Al /alginate.

Les décalages occasionnés par l'incorporation du monomère et le traitement thermique sont visibles sur la partie élargie (à droite).

Les interactions entre la partie organique et la charpente hôte sont estimées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (figure 5). Les forces électrostatiques attractives entre groupement anionique et feuillet provoquent un déplacement des pics de résonance à haut champ pour C^5 , C^3 et C^2 ; cet effet se propage à travers le cycle

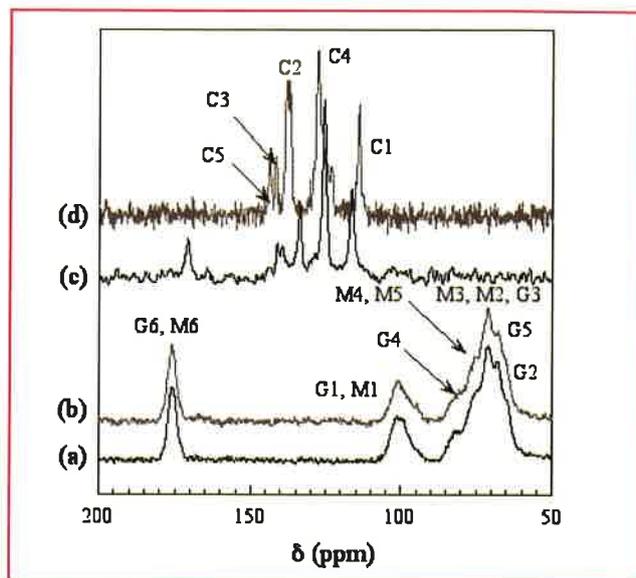


Figure 5 - Spectres ^{13}C RMN obtenus en condition de polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CP-MAS) de (a) alginate, (b) Zn_2Al /alginate, (c) Zn_2Al /styrène sulfonate et (d) styrène sulfonate. Les atomes de carbone pour le styrène sulfonate sont repérés par $C^1H_2=C^2H-C^3(C_4^4H_4)C^5-SO_3(Na)$ et par la notation utilisée dans la figure 3 pour l'alginate.

carboné sur le carbone vinylique C^1 , qui subit alors un déplacement à bas champ correspondant à un déblindage [13]. De tels déplacements ne sont pas observés pour le système HDL/alginate, montrant ainsi que les interactions entre le biopolymère et la matrice d'accueil sont plus faibles.

Lors du traitement thermique du système HDL/styrène sulfonate, la structure lamellaire est fortement contractée (figure 4c). L'enregistrement des spectres RMN permet de s'assurer de la polymérisation *in situ* des monomères par la disparition progressive du signal du carbone vinylique C^1 (figure 6). Dans d'autres cas, d'autres outils spectroscopiques tels que la résonance paramagnétique électronique sont nécessaires pour caractériser le processus de polymérisation. C'est le cas du système HDL/aniline sulfonate où la réponse (largeur pic à pic, ΔH_{pp} , et facteur de Landé, g) caractéristique de radicaux organiques est suivie en température [14].

La polymérisation *in situ* des monomères se réalise sans initiateur du fait du fort confinement du monomère entre les couches et de la bonne adéquation des distances monomère-monomère avec la densité de charge de la matrice

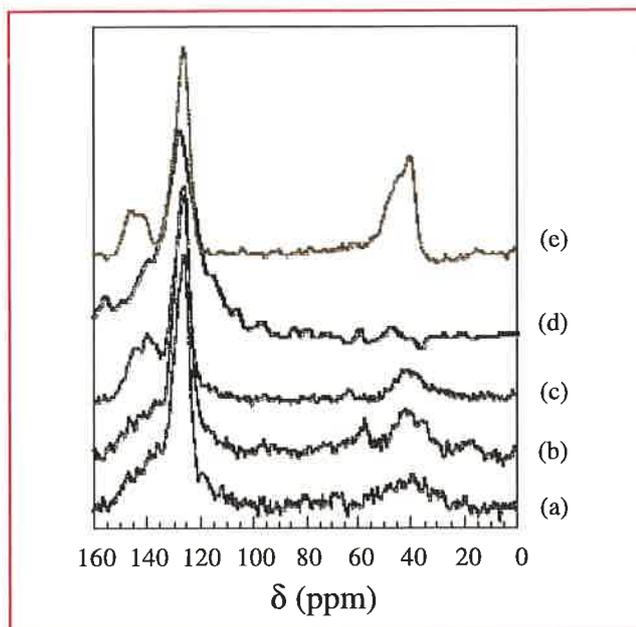


Figure 6 - Spectres ^{13}C RMN obtenus en condition de polarisation croisée en rotation à l'angle magique (CP-MAS) de Zn_2Al /styrène sulfonate après traitement thermique à (a) 140, (b) 160, (c) 180, (d) 220 °C et de (e) poly(styrène) sulfonate.

hôte. Ici, la forte densité de charge des HDL permet la réalisation d'un chemin pour la polymérisation radicalaire [15]. La morphologie initiale en rose des sables pour la forme $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Cl}$ est profondément modifiée par la présence de polymère (figure 7). Après la polymérisation *in situ* du styrène sulfonate, le matériau présente un aspect floconneux. Le traitement hydrothermal, quant-à-lui, d'un matériau obtenu après coprécipitation sur le poly(styrène) sulfonate donne lieu à de gros agglomérats (figure 7c). Des formes quasi-tubulaires sont observées pour des échantillons préparés avec l'alginate. Ceci montre que, pour une même charpente

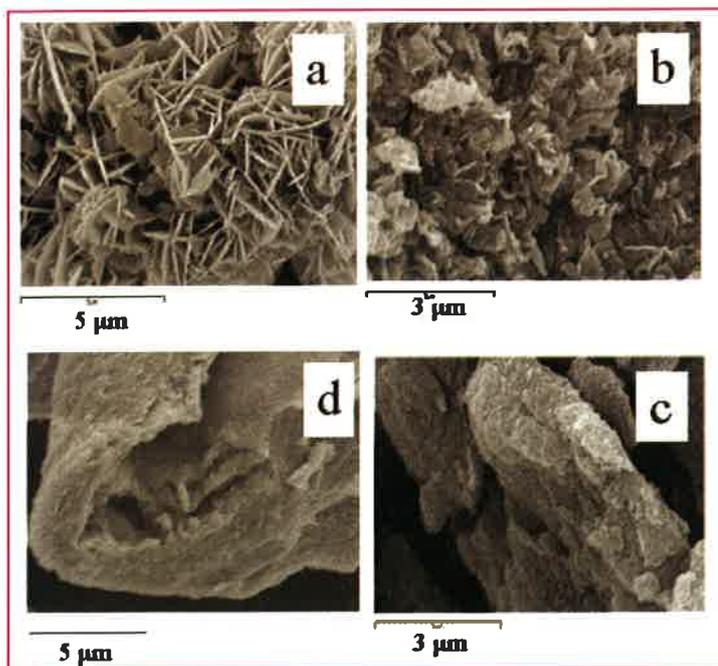


Figure 7 - Micrographes de (a) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Cl}$, (b) Zn_2Al /styrène sulfonate, (c) Zn_2Al /poly(styrène) sulfonate et (d) Zn_2Al /alginate.

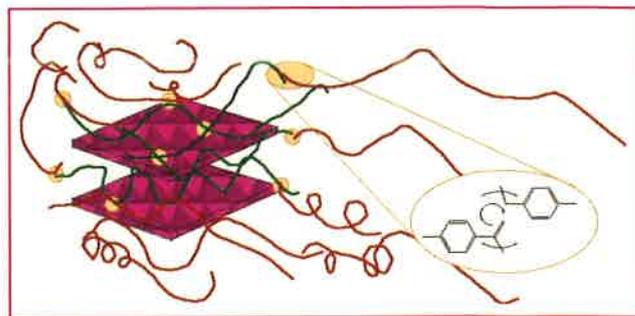


Figure 8 - Schéma montrant l'interconnectivité des monomères intercalés et présents à l'extérieur. Les accrochages par polymérisation radicalaire sont repérés.

inorganique, la présence de polymère oriente très fortement les propriétés texturales des nanocomposites.

La dispersion de ces systèmes se réalise soit initialement au cours de l'assemblage, soit par traitement postérieur (ultrason, solvant). Dans ce cas, l'étape de mûrissement n'est pas souhaitée. Le mode de séchage est également un facteur important, la lyophilisation permet bien souvent d'obtenir des particules de faible taille et présentant de grandes surfaces spécifiques.

Perspectives

Les propriétés mécaniques sont améliorées si le polymère est en forte interaction avec la charge, voire partiellement intercalé [2]. C'est le cas pour les matériaux HDL. De plus, du fait de leur forte densité de charge, une partie des monomères est également adsorbée en surface, enveloppant l'assemblage nanocomposite et multipliant ainsi les points d'accroche avec le polymère non lié aux feuillettes. Ce concept n'est pourtant pas nouveau, puisque Hawthorne *et al.* étudiaient dès 1974 la polymérisation de monomères vinyliques sur la surface de minéraux pour le renfort [16].

En plaçant le système HDL/monomère dans une matrice polymère de type résine thermoplastique comme le poly(styrène) ou bien des polymères comme le poly(acrylonitrile) (PAN) ou le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), la connection entre les monomères interlamellaires et ceux de la matrice peut alors être réalisée soit au cours de la polymérisation, ce qui a pour conséquence la forte immobilisation de la charge minérale (figure 8), soit par l'addition de molécules téléchéliques permettant d'améliorer la compatibilité et d'augmenter les chemins de polymérisation.

Récemment, le parallèle entre charpente cationique et anionique a été réalisé sur le système argile/poly(imide) [17]. Hsueh et Chen ont adapté le protocole opératoire utilisé lors de la réaction d'imidisation en présence de kenyaite sodique $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [18] pour un matériau HDL ; la molécule rendant organophile la structure d'accueil est l'amino benzoate. La température de transition vitreuse du polymère ainsi que les modules de Young sont alors augmentés avec la présence de la concentration en matériaux HDL, les coefficients de dilatation thermique étant quant à eux diminués.

Considérant l'amélioration sur un large spectre de propriétés, le procédé sera sans nul doute généralisé à la préparation de copolymères renforcés tels que le poly(styrène-butadiène) qui, une fois mélangé avec le poly(oxyde de phénylène), conduit au Noryl™ ou bien encore à des mélanges plus complexes tels que le poly(styrène-co-acrylonitrile)

(SAN) et le poly(acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) (ABS), largement utilisés dans l'industrie automobile.

Références

- [1] *Polymer-Clay Nanocomposites*, T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (eds), John Wiley & Sons, West Sussex, **2000**.
- [2] Strawhecker K.E., Manias E., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, p. 2943.
- [3] Merlin F., Lombois H., Joly S., Lequeux N., Halary J.-L., Van Damme H., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 3308.
- [4] de Roy A., Forano C., Besse J.-P., Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modifications, *Layered Double Hydroxides*, Ed. Rives, **2001**.
- [5] Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauvière S., Forano C., Besse J.-P., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 105.
- [6] O'Leary S., O'Hare D., Seeley G., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 1506.
- [7] Hibino T., Jones W., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 1321.
- [8] Leroux F., Besse J.-P., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3507.
- [9] Kanatzidis M.G., Wu C.-G., Marcy H.O., DeGroot D.C., Kannewurf C.R., *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, p. 222.
- [10] Kanatzidis M.G., Tonge L.M., Marks T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 3797.
- [11] Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M., *Clays Clay Miner.*, **1997**, *45*, p. 194.
- [12] Leroux F., Aranda P., Besse J.-P., Ruiz-Hitzky E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 1242.
- [13] Moujahid El M., Besse J.-P., Leroux F., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, p. 3324.
- [14] Moujahid El M., Dubois M., Besse J.-P., Leroux F., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 3799.

- [15] Moujahid El M., Besse J.-P., Leroux F., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 258.
- [16] Hawthorne D.G., Hodgkin J.H., Loft B.C., Solomon D.H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1974**, *8*, p. 649.
- [17] Hsueh H.-B., Chen C.-Y., *Polymer*, **2003**, *44*, p. 1151.
- [18] Leu C.-M., Wu Z.-W., Wei K.-H., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 3016.



F. Leroux



J.-P. Besse

Fabrice Leroux

est chargé de recherche dans le Laboratoire des matériaux inorganiques à l'Université Blaise Pascal*.

Jean-Pierre Besse

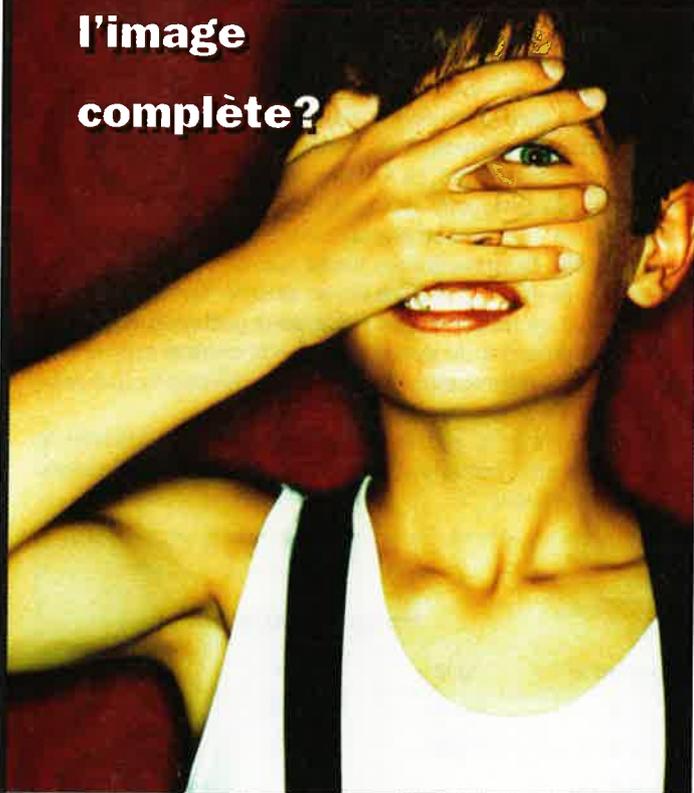
est directeur de recherche dans ce même laboratoire.

* Laboratoire des matériaux inorganiques, UMR 6002 CNRS, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

Tél. : 04 73 40 70 36. Fax : 04 73 40 77 07.

Courriels : fleroux@chimtp.univ-bpclermont.fr
jpbesse@chimtp.univ-bpclermont.fr

Voyez vous
l'image
complète?



Quels résultats obtenez vous de vos analyses par GPC/SEC?

En utilisant un seul détecteur pour l'analyse par GPC/SEC de polymères et biopolymères vous fermez peut-être les yeux devant d'autres résultats importants.

Masse moléculaire avec une confiance absolue

Mesurée directement par l'unique détecteur de diffusion de lumière à petit angle (LALS)

Analyses de structure sans compromis

Réalisées par le viscosimètre 4 capillaires, démontré comme donnant la meilleure sensibilité pour les études de branching et de structure.



 **Viscotek**

Setting the standard for GPC

www.viscotek.fr

Germany: +49 7244 55100 • UK: +44 (0)1256 473000 • France: +44 (0)1256 473000 • BeNeLux: +31 412 639963
Scandinavia: +45 7010 1088 • Italy: +39 051 732 351 • Spain: +34 91 663 0500 • Portugal: +351 22 939 7260

GlaxoSmithKline, Rhodia, Total...

Des résultats 2003 très contrastés

Gilbert Schorsch

Trois conférences de presse à point nommé

L'actualité – l'OPA de Sanofi-Synthelabo sur Aventis – et le hasard du calendrier – la publication de leurs résultats de 2003 dans la semaine du 12 au 19 février – ont donné, cette année, un intérêt tout particulier aux conférences de presse des trois sociétés ci-dessus, concernées, à des titres divers, par l'OPA qui agite beaucoup la presse française.

Au-delà de cet événement franco-français, ces rencontres ont aussi permis de dresser un premier bilan des restructurations qui, depuis 1998, ont touché trois sociétés représentatives de l'industrie européenne. Occasion unique pour glaner le maximum d'informations en un minimum de temps.

Données chiffrées et informations d'abord...

Commençons par résumer les principaux résultats financiers tels qu'ils apparaissent dans les rapports annuels. Pour tenter quelques comparaisons intéressantes, nous avons sélectionné, chaque fois que cela s'est avéré possible, les chiffres et résultats des secteurs d'activité, après soustraction des charges de restructuration, pour bien évaluer le potentiel de ces activités et mieux nous projeter vers l'avenir. La situation peut se résumer ainsi :

La pharmacie et le pétrole, naturellement...

Il nous a paru intéressant de faire figurer, côte à côte, les données brutes de GlaxoSmithKline (GSK) et de Total, deux acteurs principaux de leurs industries respectives (tableau I). La comparaison est instructive :

- Le total des ventes de Total, 4^e producteur mondial d'hydrocarbures, est le triple de celui de GSK, 2^e entreprise pharmaceutique mondiale (tableau IV). **L'industrie pétrolière est beaucoup plus concentrée que l'industrie pharmaceutique.** D'où les manœuvres actuelles dans cette dernière...

- Mais le résultat net de GSK est pratiquement du même

ordre de grandeur que celui de Total, compte tenu de l'impact de l'impôt sur les bénéfices (tableau I). **L'industrie pharmaceutique est donc plus « rentable » que l'industrie pétrolière.** Ce constat peut paraître choquant. La raison en est simple : compte tenu des frais de recherche élevés de la première, il faut attirer et lever des capitaux... qui vont vers les entreprises les plus rentables. Cette observation explique pourquoi Total soutient à fond, comme nous le verrons par la suite, et ne se dégage pas aussi vite du nouvel acteur français de la pharmacie mondiale, si celui-ci voit le jour.

- La comparaison montre aussi la similitude des stratégies. Dans un environnement économique mondial qui ne croît que faiblement, **les efforts des deux industries portent sur la gestion de leurs activités.** Le bénéfice par action des deux groupes a connu une augmentation, de 10 et 23 %, entre 2002 et 2003. Toujours pour attirer les faveurs des actionnaires.

GlaxoSmithKline : des résultats affaiblis par les génériques...

GSK résulte d'une « fusion Sanofi/Aventis à l'anglaise », menée au pas de charge depuis deux ans par un dirigeant français, Jean-Paul Garnier. Après une première tentative avortée en 1998 – pour un stupide problème de suprématie sur laquelle les dirigeants des deux groupes n'ont pu s'entendre –, Glaxo-Wellcome et SmithKline-Beecham ont remis la main à la pâte en 2000. La fusion a conduit à la mise en commun de leurs moyens de recherche, confiés au Dr Tachi Yamada, et à la mise en place d'une organisation basée sur des centres de compétence mondiaux, pour les principales pathologies que le groupe traite en priorité. Retenons que le groupe est un acteur majeur dans **deux pathologies** :

- les dérégulations du **système nerveux central** avec le traitement de la **dépression** (Seroxat/Paxil/Wellbutrin...) et celui des **migraines** (Imigran/Imitrex...);

- les affections du **système respiratoire**, en particulier le traitement de l'**asthme**, avec les *Sérétide/Advair/Fixotide/Flovent/Serevent...*

Tableau I - Comparaison GlaxoSmithKline/Total.

¹Hors éléments exceptionnels.

Données en milliards € (base 1 £ = 1,476 €)	GlaxoSmithKline			Total (y compris la chimie)		
	2002	2003	% variation	2002	2003	% variation
Vente (secteurs/activités)	30,07	31,65	+ 5	102,54	104,65	+ 2
Résultat opérationnel	9,29	10,21	+ 9	11,00	13,00	+ 18
Bénéfice imposable	9,13	9,92	+ 8			
Bénéfice net ¹	-	-	-	5,87	6,97	+ 19
Bénéfice par action (en €)	1,09	1,21	+ 10	9,40	11,56	+ 23

A elles deux, ces pathologies ont représenté près de **50 % des ventes 2003** du groupe, hors produits en vente libre.

La filiale française est la 2^e filiale du groupe, après celle des États-Unis, – avec 3 usines, un centre de recherche, 5 300 personnes et un CA de 2,7 milliards d'euros (la moitié du CA du Rhodia futur !). Nous reviendrons plus longuement sur le groupe dans un prochain article, car des trois sociétés, c'est GlaxoSmithKline qui a fait, et de loin, le plus gros effort d'information pour la presse...

Dans l'immédiat, Jean-Paul Garnier s'est montré satisfait de l'intégration. Malgré la chute brutale des ventes du Wellbutrin et du Paxil – le médicament phare de GSK dont plus de la moitié du marché a été confisqué par des génériques (Apotex, Par...) en moins de 6 mois –, **les ventes globales du groupe ont pu être maintenues et ses résultats améliorés**. GSK a au moins deux raisons d'être confiant pour l'avenir :

- Selon une étude de l'agence financière Goldman Sachs, avec un taux d'exposition aux génériques inférieur à 10 % de son CA, GSK est d'abord nettement moins menacé que ses confrères américains Merck, Pfizer, Bristol-Myers-Squibb (entre 30 et 20 % de leur CA dans l'ordre) ou européens Aventis, Roche, Sanofi-Synthelabo ou Novartis (entre 15 et 10 % respectivement).

- Il s'avère ensuite, selon une étude interne, que les bénéficiaires des grands groupes (GSK avec les Paxil IR et Wellbertine SR ou Astra-Zeneca avec le Losec) souffrent moins que ceux des plus petits (Eli Lilly avec le Prozac ou BMS avec le Gluco IR).

Avec des progressions des ventes à plus de 20 %, les autres médicaments de GSK – Seretide pour l'asthme, Avandia pour le diabète, Zofran en oncologie ou Trizivir/Valtrex pour les HIV/herpès – ont pris la relève.

La restructuration s'est attachée à étoffer la liste des matières actives dans leurs différentes phases de développement. Ne nous étendons pas trop sur des promesses. Ce « pipe-line » – dont les analystes financiers se régaler – nous offre au moins une bonne transition vers le pétrole.

Total : des performances insolentes grâce à l'exploration

Rappelons-nous : Total est née en 1999 de l'OPA hostile de Total sur Elf. Avec un débat à l'intérieur du rapprochement : que faire de la chimie des deux pétroliers après la fusion ?

Les résultats présentés par Thierry Desmarest, très professionnel, démontrent que cette fusion se traduit par un **succès éclatant pour les activités pétrolières**, mais que le sort de la chimie reste en sursis.

Tout en mettant en place le rapprochement des équipes, **Total s'est développé davantage – sa croissance de**

production est nettement supérieure (+ 5 %) à la moyenne de ses confrères (- 0,5 %) – et mieux que ses principaux concurrents – son bénéfice net par action est à 250 contre plutôt 200, sur une base 100 en 1999. Le dividende payé aux actionnaires a doublé en 4 ans. Contrat rempli ? En regardant de plus près les chiffres, on constate que **c'est l'exploration/production**, c'est-à-dire l'amont (5 259 M€) qui **génère la plus grande part du résultat opérationnel net**, contre 1 460 M€ pour le raffinage/distribution et seulement 254 M€ pour la chimie, **en recul de 32 % en 2003**. En d'autres termes, c'est dans le domaine strict du pétrolier que Total excelle.

Les principales données de production sont rassemblées dans le *tableau II*.

	2002	2003	% variation
Production d'hydrocarbures liquides et gaz (Mbp ¹ /jour)	2,42	2,54	+ 5
Volumes raffinés (Mbp/jour)	2,35	2,48	+ 6
Réserves prouvées (Gbp ¹)	11,20	11,40 ²	+ 2

¹Millions et giga barils équivalents pétrole.
²Soit 12,3 années de production au niveau actuel.

La chimie, malheureusement...

« La chimie, malheureusement » – par opposition à « la chimie, naturellement », thème d'une exposition récente au Palais de la Découverte –, telle pourrait être, en résumé, la conclusion de la situation des deux entreprises phare de la chimie française.

Commençons par relativiser ces mauvaises nouvelles. Toutes les entreprises chimiques européennes ont directement souffert de la conjoncture économique. Ce n'est pas étonnant pour une industrie qui approvisionne tous les marchés de la grande consommation, et se trouve donc tributaire des fluctuations de l'économie mondiale.

Nous avons regroupé dans un même tableau, les données principales de TotalFina, la branche chimique de Total, et de Rhodia (*tableau III*). A présent, **tous les chiffres 2003 sont en retrait par rapport à ceux de 2002**, alors qu'ils étaient tous en amélioration dans le tableau GSK/Total. L'année a bien été mauvaise pour la chimie française. Retenons également :

- Le chiffre d'affaires de la chimie de TotalFina est plus de trois fois supérieur à celui de Rhodia.

Tableau III - Brève comparaison TotalFina/Rhodia.

¹Hors éléments exceptionnels (selon TotalFina).

²Après charges de restructuration (selon Rhodia).

Chiffres clés (millions €)	TotalFina			Rhodia		
	2002	2003	% variation	2002	2003	% variation
Chiffre d'affaires	19 317	17 260	- 11	6 617	5 453	- 18
Résultat opérationnel	777 ¹	558	- 28	798 ²	364	- 54
Résultat opérationnel net	374 ¹	254	- 32	351 ²	- 159	- 145
Résultat net après amortissement des résultats d'acquisition (= perte nette)	-	-	-	- 4	- 1 351	-
Investissement	1 237	1 115	- 10	374	233	- 38

- Le résultat net de TotalFina est légèrement positif (+ 254 M€), tandis que celui de Rhodia est franchement négatif, surtout si on prend le résultat net après amortissement des écarts d'acquisition (- 1 351 M€). C'est la conséquence d'acquisitions hasardeuses (Albright Wilson et ChiRex) !

- La dette nette totale de Rhodia reste stable, mais à un niveau très élevé (plus de 3 200 M€ !).

La chimie de TotalFina, une part encore trop importante du groupe pétrolier

La chimie reste le maillon faible du groupe pétrolier. Mais sous l'aile protectrice du grand frère, et avec des investissements de l'ordre de 1 115 M€, le résultat opérationnel reste légèrement positif, avec des résultats contrastés :

- Très concurrencée, la pétrochimie – avec la chimie de base et les grands polymères – dégage une marge d'à peine 1,3 %. Davantage intégrée au raffinage, elle fait incontestablement partie du cœur du métier de Total.

- Les spécialités – en gros Hutchinson, les résines et adhésifs, ainsi que la métallisation pour l'électronique – s'en sortent mieux, avec une marge de 7,5 %.

- La marge des intermédiaires – c'est-à-dire du reste : thiochimie, dérivés fluorés et chlorés, etc... – se situe à 3,4 %. Thierry Desmarest affirme vouloir garder cet ensemble. Pour combien de temps encore ?

Rhodia : de très mauvais résultats 2003

Ne chargeons pas trop le groupe, qui vient de changer sa structure dirigeante. Rhodia représente la partie chimie de Rhône-Poulenc après sa fusion avec Hœchst pour former Aventis. Manifestement bien au courant de la situation et des

dossiers, J.-P. Clamadieu a fait, sans complaisance et avec beaucoup de modestie, un état des lieux de la situation financière, compte tenu de l'environnement – augmentation du coût des matières premières, effet de change \$/€...

Les marges brutes de toutes les divisions sont en régression. Globalement, l'excédent brut d'exploitation (EBE) a chuté presque de moitié (de 11,3 %, chiffre 2002 retraité à 6,7 % en 2003). Celui des intermédiaires pour la pharmacie et l'agrochimie a été divisé par 3. La concurrence indienne et chinoise, ainsi que le retard du lancement de deux « blockbusters », comme on dit maintenant, expliquent cette chute. C'est l'alimentaire – en cours de cession à Danisco – qui, avec les produits de consommation, a obtenu le meilleur EBE !

Deux tentatives parallèles pour s'en sortir



Thierry Le Hénaff, en charge du nouvel ensemble CIP de TotalFina.

Dans l'immédiat, TotalFina propose de mettre en place un nouvel ensemble, CIP en abrégé, dont les objectifs et l'organisation sont détaillés dans l'encadré 1. Il s'agit d'un ensemble de produits essentiels à la survie d'industries aval. Serait-ce la BA de Total ? Cet ensemble, confié à Thierry Le Hénaff, aura un CA de l'ordre de 5 M€. Doté d'un bilan financier sain, CIP sera appelé à participer à la recombinaison de l'industrie chimique européenne. L'impact social de ce regroupement devrait être limité. Même si

Encadré 1

La stratégie de Total Un nouvel ensemble : Chlorochimie, Intermédiaires et Produits de performance

Chiffre d'affaires
2003 : 5 G€



Lignes de produit

- Chlorochimie, solvants, PVC
 - Alphacan (tuyaux et profilés en PVC)
 - Compounds
-
- Intermédiaires organiques de synthèse
 - PMMA
 - Thiochimie
 - Fluorés et oxygénés
-
- Polymères techniques
 - Ceca (additifs pétroliers, tamis moléculaires)
 - Péroxydes organiques
 - Additifs plastiques
 - Cerexagri (agrochimie)
 - Résines formol

Description

- Activité cyclique
 - Chaîne de produits fortement intégrée
 - N° 3 européen
-
- Activités peu cycliques
 - Maîtrise des procédés
 - N° 1 à n° 3 mondiaux sur les principales lignes de produits
 - Développements Asie
-
- Activités non cycliques
 - Priorité donnée à la croissance et à l'innovation
 - Présence forte sur des marchés spécifiques

* La Chlorochimie faisait partie du sous-secteur Chimie de base & grands polymères ; les Intermédiaires et les Produits de performance constituaient le sous-secteur Intermédiaires & polymères de performance.



Tableau IV - Le nouveau paysage des principaux acteurs (CA 2003 approx. en milliards €).

Rang	Pétrole			Pharmacie			« Spécialités chimiques »		
	(CA 2002, source Enjeux Les Échos)						(Source TotalFina)		
1	Exxon Mobil	(EU)	210	Pfizer	(EU)	40	Du Pont	(EU)	18
2	BP Amoco Arco	(GB/EU)	198	GlaxoSmithKline	(GB)	30	Dow	(EU)	15,5
3	Royal Dutch Shell	(GB/PB)	149	Merck	(EU)	25	BASF	(Al.)	15
4	Chevron Texaco	(EU)	117	Johnsons & Johnson	(EU)	22	Degussa	(Al.)	11
5	Total	(Fr.)	105	Novartis	(Suisse)	20	Solvay	(Belg.)	} autour de 5
6				Astra Zeneca	(Suède/GB)	19	DSM	(PB)	
7				Aventis	(Fr.)	18	Total (CIP)	(Fr.)	
8				Bristol-Myers-Squibb	(EU)	15	Clariant	(Suisse)	
9				Roche	(Suisse)	14	Rhodia	(Fr.)	
10				Abbot	(EU)	12	Ciba	(Suisse)	

cela n'a pas été dit, cette orientation ressemble fort à une mise en ordre en vue d'une cession ultérieure.

De son côté et sous la pression, **Rhodia a revu sa stratégie**. Conscient du handicap d'une trop grande décentralisation dans des entreprises trop nombreuses (17 à un moment donné !), Rhodia met en place deux pôles dont l'organisation est précisée dans l'encadré 2 :

- une **chimie d'application**,

- des **matériaux et des services de spécialités**.

Le développement de la chimie d'application sera assuré par le cash généré par les matériaux.

Le sort des **intermédiaires pharmaceutiques, cosmétiques et agrochimiques** reste en suspens. Disparaître ou délocaliser, vers la Chine ou l'Inde ? Tel paraît être l'avenir de ce qui a été autrefois le cœur du métier de Rhône-Poulenc !

Commentaires ensuite...

Chimie : des difficultés pour les intermédiaires chimiques ?

Constatons que les deux acteurs français sont dans des situations parallèles et s'orientent vers des stratégies similaires.

Remarquons d'abord que, d'une réorganisation à l'autre, **on se contente de changer l'emballage ou l'étiquette** – hier spécialités, produits chimiques fins..., aujourd'hui chimie d'application ou produits de performance. **Le contenu ne change guère**. C'est pourtant la gamme des produits qu'il faudrait faire évoluer pour trouver des synergies que l'offre actuelle ne permet plus d'assurer, car elle se rétracte avec les cessions successives.

Observons ensuite que ce sont les intermédiaires chimiques qui posent problème aux deux sociétés. Les matériaux (*polymères et adhésifs pour Total, polyamides et acétates de cellulose pour Rhodia...*) ou les services (*métallisation chez TotalFina et traitement des déchets pour Rhodia...*) répondent à des besoins bien établis, qui ont fait leurs preuves dans les produits de consommation courante. Les procédés sont compétitifs, les marchés existent et les clients sont bien identifiés. Donc pas de trop grosses difficultés.

Les intermédiaires, au contraire, sont plutôt des produits qui alimentent l'innovation. Pour les intermédiaires pharmaceutiques, le risque des aléas du développement est directement à la charge du chimiste sous-traitant. Est-ce normal ? Pour les intermédiaires industriels, qui seront pénalisés par la réglementation européenne REACH, le risque sera également à la charge du fabricant. Ne faut-il pas envisager de nouvelles manières de coopérer ? Par exemple, en partageant mieux avec le client la réussite et l'augmentation de son chiffre d'affaires ? Dow s'est déjà engagé dans cette voie (voir C&E News de janvier 2004).

Il faudra donc aussi innover pour trouver des formes de coopération équitables.

Pétrole et pharmacie : une meilleure visibilité que la chimie

Pour le pétrole, en amont, et la pharmacie, en aval de la chimie, les objectifs et les compétences nécessaires pour les réaliser paraissent clairs.

Avant de trouver de nouvelles formes d'énergies renouvelables, **la recherche d'hydrocarbures, aux applications très diversifiées**, reste une activité nécessaire au développement de l'humanité. Elle demande des compétences pluridisciplinaires très spécifiques qui expliquent le coût du ticket d'entrée (*géologie, engineering, logistique...*).

Encadré 2

La stratégie de Rhodia Deux piliers pour une croissance durable

Chimie d'Application*

CA 2003 : 2,2 Md€
EBE/CA 2003 : 8,8%
EBE-Invest. corp. 2003 : 63M€

ENTREPRISES

- Produits de Performance pour Revêtements Multifonctionnels (PPMC)
- Cosmétique, Détergence et Formulations Industrielles (HPCI)
- Terres Rares, Silicones et Silice (RE3S)
- Dérivés phosphorés

FACTEURS CLÉS DE SUCCES

- Savoir-faire en formulation
- Expertise marché / Partenariats clients
- Croisement des compétences technologiques et des marchés
- Pipeline d'innovation

Matériaux & Services de Spécialités

CA 2003 : 2 Md€
EBE/CA 2003 : 16,7%
EBE-Invest. corp. 2003 : 227M€

ENTREPRISES

- Acetow
- Eco Services
- Polyamide

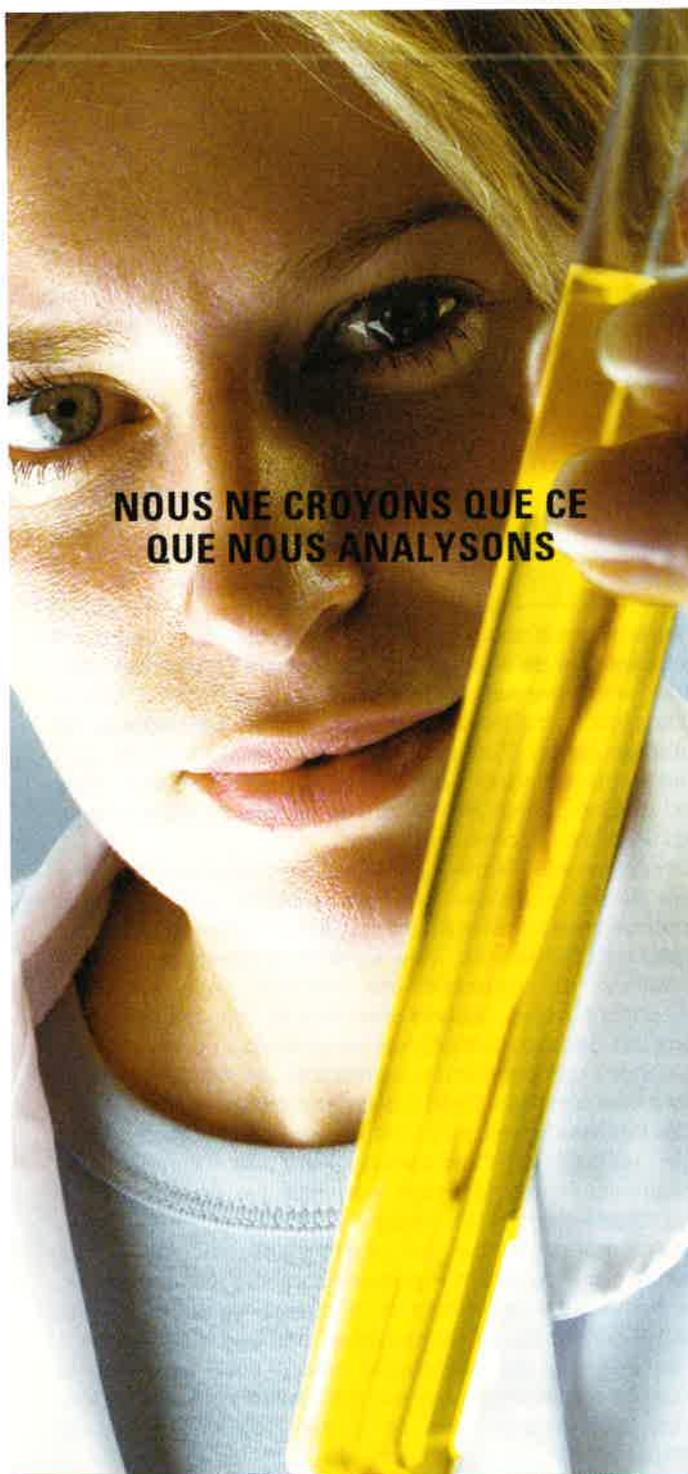
FACTEURS CLÉS DE SUCCES

- Compétitivité coûts
- Taux d'utilisation élevé
- Marchés et clients très ciblés
- Relations commerciales long terme

Objectif stratégique : Développement et croissance

Objectif stratégique : Génération durable de cash

* Proforma après cession des activités Alimentaire et Phosphates de Spécialités



**NOUS NE CROYONS QUE CE
QUE NOUS ANALYSONS**

SGS IS THE WORLD'S LEADING VERIFICATION, TESTING AND CERTIFICATION COMPANY

Les laboratoires du groupe SGS France couvrent l'ensemble des besoins en analyse, mesure et contrôle dans les domaines de la chimie, pharmacie, cosmétique, agriculture, biens de consommations, environnement... Vos résultats sont garantis par nos nombreuses reconnaissances nationales et internationales. Sous le statut d'établissement pharmaceutique fabricant : le pharmacien responsable de **SGS Laboratoires Simon France** engage sa responsabilité dans la réalisation des prestations analytiques relevant du contrôle qualité, du développement analytique, des études de stabilité... sur toutes vos matières premières ou produits finis. Reconnu BPL et accrédité Cofrac, **SGS Multilab** met à la disposition de ses clients les compétences nécessaires à la maîtrise de la qualité, de la sécurité et de la performance des produits : études BPL, analyses de matières actives, impuretés et contaminants, analyses environnementales...

SGS Laboratoires Simon France
tél. 01.41.06.95.91 // fax 01.41.06.95.98 // celine_meyer@sgs.com
SGS Multilab
tél. 02.35.07.91.40 // fax 02.35.07.91.92 // multilab@sgsgroupe.fr

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS

Encadré 3

L'affaire Sanofi/Aventis : l'« Arlésienne » des trois conférences de presse

L'OPA a été abordée rapidement lors des trois conférences de presse. Sans attendre les questions de la salle, J.-P. Garnier et T. Desmarests ont pris les devants. Par ordre chronologique, GSK, trop occupé par la réussite de sa propre restructuration et doutant de l'efficacité d'opérations de croissance externe non stratégiques, n'est pas intéressé à jouer le « chevalier blanc ». Mis en confiance par sa propre réussite, T. Desmarests souhaite que l'opération réussisse et prenne modèle sur Total, où le petit est venu à bout du gros. Quand à J.-P. Clamadieu, interrogé sur l'effet possible sur Rhodia de l'OPA sur Aventis, il a été très clair : quoi qu'il arrive, il ne pense pas que le délai accordé par la Commission européenne à Aventis pour sortir de Rhodia changera la stratégie de sa société. En d'autres termes : à suivre en spectateurs plutôt qu'en acteurs.

La recherche, parmi une multitude de molécules actives, **et le développement du produit qui soignera une pathologie donnée**, sont utiles pour le bien-être de l'humanité. Cette activité demande des compétences différentes et multidisciplinaires qui conduisent aussi à un coût d'entrée élevé (*biologie moléculaire, cellulaire, diagnostics, criblage...*). La visibilité de ces deux industries est incontestablement meilleure que celle de l'industrie chimique. Elles ne connaissent pas la crise existentielle des intermédiaires chimiques, qui se délocalisent de plus en plus facilement vers l'Est (Europe et Asie), preuve d'un coup d'entrée modique. Voilà bien, avec les problèmes de visibilité, les difficultés de l'industrie chimique...

Conclusion

Ces trois conférences de presse ont bien mis en relief la réussite des fusions intervenues il y a quelques années, avec cependant des perdants : non seulement Rhodia, mais toutes les sociétés indépendantes productrices d'intermédiaires chimiques. Clariant, Ciba, Lonza sont dans la même situation. A moins de se réformer, il nous semble qu'elles auront du mal à se relever !

La tâche des deux nouveaux responsables de ces activités sera plus difficile chez Rhodia que pour Atofina, du moins aussi longtemps que ce dernier reste dans le giron de Total. Souhaitons leur bon courage. Il y va de l'avenir de la chimie et de l'industrie française.

Faisons remarquer enfin que les succès affichés des fusions Total/Elf et Glaxo/SmithKline ne présagent pas automatiquement celui d'une fusion Sanofi/Aventis, quelle que soit la forme qu'elle prendra. D'abord une fusion dans le pétrole est certainement plus facile à réaliser que dans la pharmacie, car on reste dans le même métier. Ensuite, en Angleterre, le contexte libéral (*le prix des nouveaux médicaments n'est pas réglementé au départ*) et les compétences de formation et de recherche (l'étude publiée par une université de Shanghai classe six universités anglaises avant Paris 6, première française) ne sont-ils pas plus favorables qu'en France ? Mais attendons la fin de l'opération pour la commenter avec d'avantage de recul.



Gilbert Schorsch*

est membre du comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, en charge de la rubrique Industrie.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : CGSchorsch@aol.com

La spectroscopie d'absorption atomique

Un succès programmé ?

Christophe Genin

Résumé	Le succès de la spectroscopie d'absorption atomique auprès des chimistes et des spectroscopistes est l'aboutissement d'une stratégie de communication élaborée par Alan Walsh. Il a organisé les recherches de toute une équipe avec un seul objectif : promouvoir son invention dans les laboratoires.
Mots-clés	Spectroscopie d'absorption atomique, AAS, Walsh, invention, développement, communication.
Abstract	The atomic absorption spectroscopy: a planned success? The Alan Walsh success in interesting spectroscopists and chemists to atomic absorption spectroscopy is the result of a plan of communication. Walsh organized the research of his staff to a single aim: developing his invention.
Key-words	Atomic absorption spectroscopy, AAS, Walsh, invention, development, communication.

On parle souvent d'invention comme s'il s'agissait d'un événement ponctuel et soudain. On dit par exemple que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) fut découverte en 1955 par Alan Walsh. Or cet énoncé est assez réducteur dans la mesure où il occulte l'ampleur des tâches à accomplir autant que l'importance des motivations, de la volonté de réussir et d'aller jusqu'au bout [1]. Après avoir rappelé quelle fut la carrière de Walsh et présenté le laboratoire dans lequel il a travaillé, cet article retrace son itinéraire en insistant sur la diversité des phases que comporte le processus d'invention, en mettant particulièrement l'accent sur les efforts qu'il a déployés pour convaincre et diffuser sa technique.

Résumé de la carrière d'Alan Walsh



Sir Alan Walsh est né en 1916 en Angleterre près de Manchester [2]. Il fait ses études à l'université de Manchester où il suit les cours de cristallographie de Lawrence Bragg. Il passe son doctorat en 1938 et participe à des recherches postdoctorales en cristallographie. De 1939 à 1946, pendant la guerre, il travaille en tant que spectroscopiste à la mise au point de nouvelles méthodes d'analyse à la British Non-Ferrous Metals

Research Association. Walsh utilise l'arc et l'étincelle pour l'analyse de divers alliages et met également au point un appareillage électrique pour des analyses spectrométriques commercialisé à partir de 1950 par Hilger & Watts. En 1946, il rejoint le Commonwealth of Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) à Melbourne en Australie.

Walsh passe alors à la spectroscopie infrarouge (IR) et Raman. Au CSIRO, il devient responsable de la section spectroscopie de la division de physique appliquée à la chimie. Ses travaux concernent l'application de la spectroscopie IR à la détermination de la structure de petites molécules. A partir de 1952, il travaille sur l'absorption atomique. Il devient par la suite directeur de la recherche de sa division au CSIRO. Il prend sa retraite en 1977, tout en conservant un emploi de consultant auprès de Perkin-Elmer en Allemagne où il poursuit des recherches, entreprise avec laquelle il développe l'absorption atomique dès 1960. En 1967-68, il préside l'Institut de Physique d'Australie. Membre de plusieurs académies, il reçoit en outre de nombreuses distinctions pour ses travaux en absorption atomique en Amérique, en Australie et en Grande-Bretagne. Il est anobli en juin 1977 et décède en août 1998.

Un laboratoire

Walsh est donc un spectroscopiste lorsqu'il arrive en Australie pour diriger un laboratoire de spectroscopie d'une dizaine de chercheurs spécialisés dans les diverses disciplines de ce domaine. Il n'y a que des physiciens qui, de temps en temps, font appels à des chimistes.

Le CSIRO est un institut relativement jeune [3]. Sa création remonte à la Première Guerre mondiale, en 1916, lorsque le gouvernement australien décide de développer une science nationale. Walsh intègre un centre de recherche indépendant des universités, créé pour développer la recherche et l'industrie en Australie. Le dépôt de brevets y constitue une activité aussi valorisante que la publication d'un article.

Lorsqu'en 1986, le CSIRO décide d'amalgamer la division de chimie physique avec celle de science des matériaux pour former la division de la science des matériaux et de la

technologie, mettant fin à 42 ans d'existence de la première, le bilan présente plus de 1 700 articles publiés et de nombreux brevets déposés. C'est en effet en 1944 que la division de physico-chimie a été créée. Initialement, la division physico-chimique du CSIRO ne représente qu'une section de la division de chimie industrielle, créée dans les années 30 pour aider à la création d'industries dans le secteur secondaire. Ses objectifs sont clairement définis :

- améliorer l'efficacité des techniques utilisées par les industries déjà établies ;
- stimuler la création de nouvelles industries ;
- encourager l'utilisation des matériaux bruts d'origine australienne ;
- rechercher des substituts pour remplacer les matériaux importés ;
- trouver des applications aux dérivés non exploités ».

Au départ, les études portent sur les minéraux, les métaux, les alliages, les produits textiles et les peintures. Les sections comprennent la chimie physique, la chimie organique, la biochimie, la technologie chimique et l'utilisation des minéraux. Le directeur impose ces catégories plus en rapport avec les disciplines scientifiques qu'avec leurs applications, parce qu'il veut développer les aspects fondamentaux. L'intérêt porté aux méthodes instrumentales amène la création, en 1944, de la section de physico-chimie avec pour directeur un

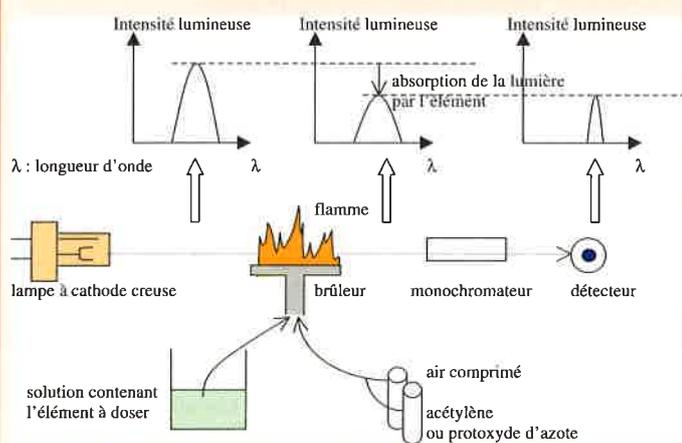
spécialiste de la diffraction et des microscopes électroniques. Le directeur de la section est Albert Lyod Rees, spécialiste en spectroscopie moléculaire et Raman. Il résume ainsi la tâche à accomplir : « résoudre des problèmes de chimie par application de méthodes expérimentales issues de la physique et par l'application des mécanismes statistiques et quantiques ». Cette première période voit la volonté affichée de ne pas obligatoirement effectuer des recherches à buts technologiques. Les directeurs se réservent la possibilité d'orienter les travaux vers la connaissance des phénomènes physiques rencontrés dans les méthodes instrumentales et non vers la résolution d'un problème d'analyse spécifique.

Lorsque Walsh intègre la section, c'est pour s'occuper de spectroscopie moléculaire et monter une équipe de spécialistes dans ce domaine. L'équipe est relativement jeune. En 1950, Walsh a 34 ans, John Bryan Willis, son proche collègue, 28 ans, et John Patten Shelton, 26 ans. Ils viennent aussi bien des centres universitaires d'Angleterre que d'Australie. Ils arrivent en même temps que des spectromètres de masse, des spectromètres ultraviolet de marque britannique Hilger et des spectromètres IR fabriqués par Perkin-Elmer. La section s'enrichit encore de personnels scientifiques et techniques recrutés pour la fabrication sur place des instruments. Les recherches se poursuivent dans les divers domaines de l'analyse chimique, avec une partie destinée au soutien des autres sections et une autre à des programmes propres d'études de nouvelles techniques analytiques.

La démarche de breveter une invention afin d'en tirer des revenus est une demande du CSIRO qui, en principe, a été initiée pour aider l'industrie chimique australienne. Walsh a lui-même déposé un brevet antérieur à celui sur l'absorption atomique, en 1950, sur une nouvelle méthode pour augmenter la résolution du spectromètre IR. Le CSIRO dépose alors le brevet correspondant dans neuf pays, puis Walsh s'associe avec Perkin-Elmer qui obtient une licence exclusive d'exploitation pour toutes ses filiales. Le CSIRO initie également des études de commercialisation et de fabrication d'instruments scientifiques en Australie dont quelques-unes débouchent.

Walsh travaille donc dans un laboratoire scientifique qui systématisait la valorisation de la recherche. Il possède une autonomie suffisante pour entreprendre les études qu'il souhaite, tant théoriques qu'appliquées. Sa liberté d'action dans le cadre de la politique de l'établissement est la clé du succès de son invention.

Principe de fonctionnement du spectromètre d'absorption atomique



Principe

Un atome isolé acquiert de l'énergie apportée par les photons d'un faisceau lumineux à condition que la longueur d'onde λ de la lumière corresponde à une des valeurs discrètes propres à chaque élément chimique. L'atome absorbe de l'énergie, l'intensité lumineuse décroît et la diminution dépend de la quantité d'atomes. En mesurant l'absorption de la lumière, c'est-à-dire le taux de diminution de l'intensité lumineuse, la concentration de l'atome peut être déterminée.

L'instrument comprend :

- une source de lumière propre à l'élément dosé, la lampe à cathode creuse ;
- un monochromateur destiné à éliminer le plus de lumière parasite possible en sélectionnant la longueur d'onde d'analyse propre à l'élément ;
- un détecteur de lumière, un photomultiplicateur qui génère une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse ; un logiciel permet de convertir cette tension en concentration ou en absorbance après étalonnage ;
- un brûleur dans lequel la solution contenant l'élément solubilisé, mais plus ou moins solvaté ou complexé, est pulvérisée dans un mélange de gaz combustibles ; la flamme atomise l'élément qui peut alors absorber la lumière.

Convaincre le monde scientifique

En 1952, Walsh invente la spectroscopie d'absorption atomique, puis la technique fait l'objet d'une campagne d'intérêt qui aboutit vers 1960 à son implantation dans les laboratoires d'analyses mondiaux. L'absorption atomique concurrence et parfois surpasse la spectroscopie d'émission atomique (AES) et les autres méthodes physiques instrumentales dans l'analyse élémentaire. Comment, en moins de dix ans, Walsh a-t-il pu convaincre les scientifiques ? Le tableau 1 présente schématiquement le rôle attribué à quelques chercheurs du CSIRO et donne une idée de la stratégie développée pour faire admettre la spectrométrie d'absorption atomique comme technique d'analyse chimique compétitive. Par souci de simplicité, lorsqu'un auteur publie plusieurs articles sur le même sujet, seul le premier publié est référencé.

Walsh signe seul le premier article montrant l'intérêt de l'AAS en analyse chimique à partir de considérations théoriques [4]. Il avertit au passage le lecteur qu'un spectrophotomètre a été construit et que les essais vont être publiés. Ce qui est fait un an après, avec au passage l'avis qu'un brevet a été déposé les années précédentes. A ce stade, la publication de Russell, Shelton et Walsh regroupe la description de l'instrument et des essais [5].

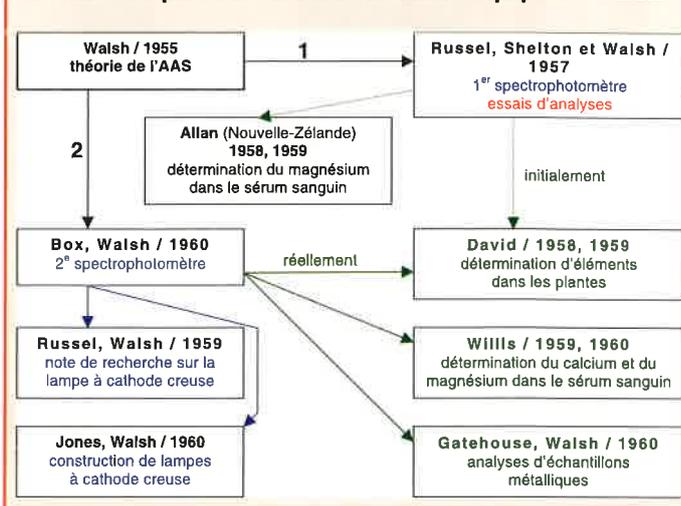
Le rôle d'Allan, du département d'agriculture de la station de recherche de Rukuhia en Nouvelle-Zélande, est plus difficile à cerner. Il est assurément en contact avec l'équipe de Walsh car ses premières publications sur l'absorption atomique datent de 1958 et 1959. Il fait référence aux deux articles de Walsh sur l'AAS de 1955 et 1957 et servira de référence aux écrits suivants provenant du CSIRO. Il fournit des données sur le dosage du magnésium qui seront connues de Willis, en insistant sur les performances de l'AAS puisqu'il détermine la sensibilité, la reproductibilité et la précision de la spectrophotométrie d'absorption atomique, qui hissent cette méthode au moins au même niveau que l'AES [6].

Dans un deuxième temps, avec le deuxième spectrophotomètre, la tactique change. En 1958, la section devenue une division est dirigée par Walsh, qui acquiert ainsi encore plus d'autonomie et d'initiative. Il peut se permettre de fixer l'absorption atomique comme priorité de recherche. Simultanément, plusieurs publications viennent étayer leurs arguments. L'article de Box ne présente que le nouvel appareil [7]. Le travail d'équipe est cependant visible. Initialement, l'article devait aussi être cosigné par Russel d'après une remarque antérieure de David [8]. En fait, Russel n'apparaît pas dans cette publication mais elle sera en premier auteur dans une autre, étudiant plus spécifiquement une partie de l'appareil [9]. Deux publications traitent de l'élément le plus original de l'instrument, à savoir la lampe à cathode creuse. Celle de Russel et Walsh apparaît très importante. Le fonctionnement des lampes à cathode creuse est étudié. L'objectif est de montrer l'efficacité de ces sources. Dans la conclusion, les auteurs remarquent leur utilité. Comme il a déjà été écrit dans la première partie, Walsh remarque que les résultats suggèrent l'utilisation de ces sources comme monochromateurs, c'est-à-dire comme moyen d'isoler la raie de résonance, et non comme sources directes de la lumière spécifique de l'élément. Le second article, celui de George Jones et Walsh, est par contre essentiel puisqu'il présente la manière de construire une lampe à cathode creuse [10].

En complément des publications techniques, trois articles de Willis montrent une utilisation particulièrement intéressante en situation réelle de l'appareil. Il teste la méthode avec du sérum sanguin [11]. Simultanément, David réalise les mêmes essais, mais avec des solutions issues de plantes [12]. Ce scientifique n'appartient pas directement à l'équipe de Walsh puisqu'il émarge à la « division of plant industry » du CSIRO. Déjà, Allan n'appartenait pas au CSIRO. Avec David, Walsh renouvelle la démonstration de la validité de la méthode sur des cas réels. Mais alors que pour les expériences sur le sang, Willis était membre de la division de Walsh, pour les plantes, l'expérimentateur est à chaque fois extérieur au groupe.

Walsh réussit à mettre à contribution un vaste ensemble de chercheurs pour promouvoir l'absorption atomique. Au sein de la section spectroscopie, il dispose de personnes chargées de la mise au point de spectromètre et de son amélioration. Walsh s'est chargé de la preuve théorique. Le travail pour arriver à développer l'absorption atomique nécessite

Tableau I - Répartition des tâches dans l'équipe de Walsh.



également des efforts spécifiques sur les parties essentielles de l'instrument. Initialement, le problème rencontré provient des lampes à cathode creuse. Le reste de l'appareil est emprunté à l'émission atomique. Pour l'ensemble, plusieurs spectroscopistes s'y attèlent.

Il faut montrer que l'utilisation de la méthode en analyse chimique est réaliste. Des membres de la section le prouvent par des essais de dosage. Pour montrer que la technique est compétitive, des expériences sur des milieux biologiques complexes sont menées en relation avec des biologistes extérieurs à la section, chargés de cautionner les résultats. Cette fois-ci, l'absorption atomique se place sur le terrain de l'émission atomique en vue d'établir une comparaison qui se révèle favorable à l'absorption en général. Mais elle se positionne aussi là où l'émission ne permet pas de dosage fiable. C'est le cas par exemple de la détermination du magnésium. La concurrence correspond alors aux méthodes chimiques traditionnelles qui ne peuvent rivaliser en rapidité et en précision, si l'absorption réussit l'essai.

Précédemment, Russell, Shelton et Walsh, de même que Allan, avaient effectué des essais sur des solutions préparées en laboratoire. Les problèmes rencontrés ne concernent plus la mise au point d'un appareil nouveau, mais la mise au point des méthodes de dosage chimique, avec des solutions qui ne sont plus des éléments dans un solvant. Les échantillons sont de constitution plus complexe avec, dans le cas des solutions sanguines de Willis, la présence de protéines qui peuvent interférer et conduire à des résultats erronés. C'est une difficulté également rencontrée par l'émission atomique, la colorimétrie ou les méthodes chimiques de cette époque.

Parallèlement, les données et la description des appareils seront systématiquement publiées dans des revues de spectroscopie et dans celles réservées aux chimistes ou biologistes pratiquant les analyses. La démonstration passe par une divulgation à tous les publics potentiellement intéressés par l'absorption atomique.

Vers 1955, Walsh veut convaincre la communauté scientifique de l'intérêt d'une nouvelle méthode d'analyse avec des arguments issus de son laboratoire. Après 1958, il se porte vers d'autres lieux et d'autres conditions expérimentales. L'absorption atomique est alors directement mise en concurrence avec les autres techniques d'analyse chimique et doit faire ses preuves avec des situations multiples et réelles. En 1960, c'est moins la méthode de dosage dont il faut montrer l'utilité, que l'appareil qu'il convient de mettre en



Sir Alan Walsh travaillant sur un spectromètre Techtron en 1965.

valeur. En 1955, le principe de la méthode et l'instrument sont validés théoriquement et expérimentalement. En 1960, un nouvel appareil est construit, plus simple, plus pratique et surtout adapté à des dosages de natures différentes. Les détails nécessaires à sa construction ne sont pas regroupés dans un seul article mais dans deux, dont l'un est spécifiquement pour la source de lumière.

Pour développer l'absorption atomique, Walsh s'est réservé les parties les plus prestigieuses et les plus propres à se voir reconnaître la paternité de la découverte. D'une part, sa publication de 1955, qu'il signe seul, fournit la preuve théorique de l'utilité de l'absorption atomique. D'autre part, c'est son seul nom qui orne la page de garde du brevet déposé [13]. Enfin, il apparaît en troisième auteur pour l'article sur le premier spectromètre et en second pour celui sur les lampes à cathode creuse. Il s'impose comme l'initiateur de la méthode, sur le principe, sur l'instrument en général et sur les sources spectrales. Ce n'est cependant pas anormal, vu qu'il dirige la section spectroscopie et qu'il a été engagé pour développer la spectroscopie atomique avec une garantie sur le nombre de chercheurs qui lui seraient rattachés. Ce n'est pas la publication de Gatehouse qui peut faire exception [14]. Il existe un domaine de la chimie analytique qu'il connaît bien pour y avoir travaillé en Angleterre, où il participe aux travaux. Connaissant les dosages des alliages et des métaux par spectroscopie d'émission, il partage avec Gatehouse un article sur leur détermination par absorption, où s'impose une innovation instrumentale importante. Walsh laisse aux autres scientifiques de son équipe la description du second appareil et les essais analytiques. Plus tard seulement, il partagera les brevets avec d'autres chercheurs ou avec des entreprises commerciales. En 1960, il achève pratiquement de développer un ensemble de communications visant :

- les spectroscopistes avec les articles publiés dans *Spectrochimica Acta* ;
- les chimistes, les biochimistes et tous ceux qui doivent effectuer des analyses élémentaires, par la nature des essais réalisés et les collaborations entretenues.

Walsh a touché tous les publics potentiellement intéressés par l'absorption atomique : les spécialistes des méthodes optiques d'analyse élémentaire et les utilisateurs de techniques d'analyse chimique. La promotion de l'absorption atomique est donc prioritaire pour lui entre 1952 et 1960. Toute la communauté scientifique intéressée est potentiellement atteinte aux travers des communications. De plus, Walsh est susceptible de rencontrer une reconnaissance internationale et d'apparaître pour ce qu'il est, l'initiateur de l'absorption atomique.

Début 1960, l'AAS est connue des laboratoires. Ce n'est pas grâce au seul article de Walsh daté de 1955, mais à un ensemble d'articles d'une équipe dirigée et orientée par Walsh depuis le début des années 1950. Walsh communique sur la méthode, sur l'instrument et sur les résultats de multiples analyses différentes. En somme, il organise une étude systématique de son invention en mettant à contribution des chercheurs d'origines diverses, afin de convaincre un public également divers de spectroscopistes et d'analystes. En ce sens, oui, Walsh est le personnage qui a décidé du sort de la spectroscopie d'absorption atomique, d'autant plus qu'il a su convaincre, en plus des scientifiques, des industriels et des fabricants de spectromètres.

Références

- [1] Genin C., *Histoire de la spectroscopie d'absorption atomique*, Thèse de doctorat (université Paris X Nanterre), **2002**.
- [2] Hannaford P., Sir Alan Walsh 19 December 1916-3 August 1998, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, **2000**, 46, p. 533.
- [3] Walsh A., The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **1955**, 7, p. 108.
- [4] Willis J.B., The CSIRO Division of chemical physics 1944-1986, *Historical Records of Australian Sciences*, **1988**, 7 (2), p. 153.
- [5] Russel B.J., Shelton J.P., Walsh A., An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions, *Spectrochim. Acta*, **1957**, 8, p. 317.
- [6] Allan J.E., Atomic-absorption spectrophotometry with special reference to the determination of magnesium, *Analyst*, **1958**, 83, p. 466.
- [7] Box G.F., Walsh A., A simple atomic absorption spectrophotometer, *Spectrochim. Acta*, **1960**, 16, p. 255.
- [8] David D.J., Determination of zinc and other elements in plants by atomic absorption spectroscopy, *Analyst*, **1958**, 83, p. 655.
- [9] Russel B.J., Walsh A., Resonance from a hollow-cathode, *Spectrochim. Acta*, **1959**, 10, p. 883.
- [10] Jones W.G., Walsh A., Hollow cathode discharges. The construction and characteristics of sealed off tubes for uses as spectroscopic light sources, *Spectrochim. Acta*, **1960**, 16, p. 249.
- [11] Willis J.B., Determination of magnesium in blood serum by atomic absorption spectroscopy, *Nature*, **1959**, 184, p. 186.
- [12] David D.J., The determination of calcium in plant material by atomic absorption spectrophotometry, *Analyst*, **1959**, 84, p. 536.
- [13] CSIRO, Procédé et appareil pour l'analyse spectrochimique, brevet FR 1 133 308, **1956**.
- [14] Gatehouse B.M., Walsh A., Analysis of metallic samples by atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **1960**, 16, p. 602.



Christophe Genin

est professeur agrégé de chimie, docteur en sciences humaines, à l'IUT du Limousin*.

* Département Génie biologique, IUT du Limousin, allée André Maurois, 87035 Limoges.

Tél. : 05 55 43 43 90.

Courriel : genin@unilim.fr

A propos de la Conférence Pasteur

Bernard Sillion

La Conférence Pasteur est officiellement née. Pour ceux qui n'ont pas suivi les discussions, rappelons que devant les difficultés rencontrées pour rassembler ou plus simplement fédérer les sociétés savantes du domaine de la chimie, la Fondation de la Maison de la Chimie a pris l'initiative de créer une structure de concertation dans laquelle on trouve la section de chimie de l'Académie des sciences, l'Académie des technologies, le Comité National de la Chimie, le Département de chimie du CNRS, la Fédération Gay-Lussac et quatre sociétés savantes : la Société Française de Chimie, la Société de Chimie Industrielle, la Société Française de Génie des Procédés et la Société Française de Métallurgie et de Matériaux. L'Union des Industries Chimiques est signataire de l'acte fondateur de la Conférence et sera représentée dans les commissions de travail. On ne peut que souhaiter que d'autres grands organismes et sociétés savantes travaillant dans les domaines de la chimie rejoignent l'actuel noyau. C'est en effet important car l'éclectisme de la composition de la Conférence Pasteur est à l'évidence un gage de sérieux et garantit que les prises de positions de cette nouvelle association seront davantage prises en considération par les pouvoirs publics et les médias.

Au plus haut niveau de l'État, on examine actuellement avec inquiétude l'avenir de notre industrie et à cet égard, l'industrie chimique n'est pas la moins préoccupante. Dans le même temps, le financement de la recherche publique et plus généralement la question de l'adéquation de son fonctionnement aux besoins de la Nation font l'objet de vives controverses. Toutes ces questions sont liées, si comme on peut l'espérer pour un pays moderne, on croit encore à la création de richesses par l'innovation et non au simple jeu des profits financiers...

Une politique de l'innovation implique une analyse et des choix à tous les niveaux de la société, et si les choix et les orientations sont politiques, l'analyse est du domaine sociétal et tous les acteurs sont concernés ; c'est la raison pour laquelle un groupe de réflexion qui rassemble les grands organismes, les académies, les sociétés savantes et l'Union des Industries Chimiques doit avoir vocation à s'exprimer sur les sujets qui touchent à la formation, à la recherche, au développement, à l'innovation et à la communication dans le domaine de la chimie.

C'est dans cette perspective qu'il a été décidé de créer cinq groupes de travail :

• **Communication et promotion de la chimie**

Il doit s'efforcer de coordonner les communications et prises de positions destinées à rappeler que la chimie, science de transfert, est au carrefour de tous les développements dans les sciences du vivant, les sciences de la communication, les sciences des matériaux, les conversions de l'énergie, etc.

• **Enseignement, formation et formation continue**

Il doit recenser et analyser les actions entreprises à tous les niveaux de l'enseignement. Ce groupe a aussi pour mission

de se concerter avec les commissions du Ministère de l'Éducation nationale en ce qui concerne les programmes.

• **Manifestations, colloques, congrès**

Il a pour mission de veiller à une bonne coordination des différentes manifestations envisagées par les partenaires de la Conférence Pasteur.

• **Recherche et actions concertées**

Avec ce groupe, nous sommes au cœur du grand problème du moment pour le développement de l'innovation dans l'industrie et il semble que les pouvoirs publics soient très sensibles à l'émergence de projets innovants mobilisant les chercheurs des deux communautés industrielle et publique.

• **Nouvelles entreprises issues de la recherche et/ou de l'innovation**

La question n'est pas nouvelle, mais sans doute la composition de la commission à l'image des partenaires de la Conférence devrait faire apparaître des schémas nouveaux.

Ces réflexions, recueillies sur une base assez large, sans intérêts corporatistes, devraient avoir une pertinence et par là même, une crédibilité bien supérieure aux avis qui peuvent être émis par chacun des constituants de la Conférence Pasteur.

On voit par là que l'échec de la fédération de quelques sociétés savantes est finalement plutôt une bonne chose, car tout porte à croire que ce qui n'avait pas fonctionné en 1979 lors de la création de la première fédération n'aurait pas réussi davantage en 2004, les mêmes causes produisant généralement les mêmes effets ! Les sociétés de chimie devront certes se regrouper en une seule société nationale, riche de diverses composantes, permettant une représentation sérieuse au niveau européen, mais la Conférence Pasteur doit avoir une plus grande ambition grâce à son plus large et prestigieux partenariat, et doit devenir l'interlocuteur incontournable de la puissance publique pour tous les aspects touchant à la chimie.

NDLR : Les commissions se sont réunies pour la première fois le 2 mars 2004 et ont été suivies d'une réunion plénière. Les résultats de ces discussions seront commentés dans un prochain numéro.



Bernard Sillion

est membre du Comité de rédaction et ancien rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : B.SILLION@sca.cnrs.fr

Par Jean-Pierre SENET
Directeur Scientifique d'ISOICHEM

Des nanotechnologies aux nanobiotechnologies

Un des tous premiers apports des nanotechnologies aura été de percevoir l'influence, sans comparaison avec le sens commun, de très petites dimensions d'une structure sur ses propriétés physiques d'abord, chimiques ensuite, et d'en avoir tiré des applications maintenant largement diffusées dans la vie quotidienne.

Plusieurs applications récentes concernent les domaines du diagnostic médical (imagerie médicale par RMN, puces à ADN pour identification des séquences génétiques) ou de l'analyse physico-chimique comme le microscope à effet tunnel, la sonde atomique tomographique ou encore l'ellipsométrie[1].

Outre les propriétés purement physiques ou chimiques, le comportement biologique des matériaux est profondément modifié lorsque la dimension de leurs constituants décroît suffisamment pour atteindre l'échelle nanométrique. Ces propriétés nouvelles, ajoutées aux modifications fonctionnelles pratiquement illimitées qu'offre la chimie, ouvrent aux nanotechnologies d'immenses perspectives dans les biotechnologies. Ainsi, les applications des nanostructures s'étendent maintenant au domaine thérapeutique avec la conception de nanomédicaments extrêmement novateurs comme des agents anti-cancéreux adressables, sélectifs et activables à volonté [2].

Déjà les nanobiotechnologies macromoléculaires

Les nanobiotechnologies macromoléculaires, alliance de trois disciplines, de la plus récente, les nanotechnologies, à la plus ancienne, la chimie, en passant par la science de la polymérisation et plus précisément de la synthèse peptidique, sont devenues une des voies de recherche parmi les plus innovantes et les plus prometteuses.

En particulier, on observe un développement considérable des études sur les nanomatériaux biodégradables et biocompatibles obtenus par les techniques de la synthèse peptidique. Ces biomatériaux sont presque toujours préparés par polymérisation ou copolymérisation des N-Carboxy Anhydrides (NCAs) lesquels relèvent de la chimie du phosgène et des compétences d'ISOICHEM qui détient un fort savoir-faire dans ce domaine [3].

Par exemple, des copolymères blocs amphiphiles poly(butadiène)-poly(glutamique acide) du type "peptosomes" obtenus sous forme de nanocapsules ont montré de très intéressantes propriétés pour de nouvelles approches thérapeutiques [4].

Pour illustrer l'intérêt de telles applications, on peut citer l'accord signé par Flamel Technologies (France) et Bristol-Myers-Squibb concernant la mise au point et la commercialisation en commun d'une insuline humaine à libération prolongée (Basulin) destinée au traitement des diabètes de type 1 et 2 [5]. Ce médicament met en oeuvre plusieurs NCAs destinés à la préparation d'un copolypeptide, le Medusa®, sorte d'agrégat à canaux internes de taille nanométrique qui renferment l'insuline et la libèrent lentement.

ISOICHEM et les nanobiotechnologies macromoléculaires

La présence actuelle d'ISOICHEM dans les nanotechnologies est une conséquence à la fois des demandes de ses clients (pharmacie, cosmétique) et des retombées de ses travaux (et brevets) dans la préparation des NCAs par phosgénation des α -amino acides [3], des diisocyanates dérivés d'amino acides (LDI ou Lysine diisocyanate ethyl ester) ou encore de leur polymérisation [6].

Pour mieux appréhender ce type de techniques et leurs applications au domaine médical, ISOICHEM a multiplié les contacts avec les spécialistes du secteur. Un accord a notamment été signé avec un laboratoire universitaire toulousain. Le sujet de cette collaboration, déjà bien entamée, avec détachement temporaire d'un chercheur de l'Université au centre de recherche d'ISOICHEM, porte sur la préparation de nouveaux oligomères ou polymères biocompatibles et biodégradables. Ce double aspect de biodégradabilité et de biocompatibilité est fondamental pour dissiper l'inquiétude soulevée par un impact possible des nanomatériaux sur la santé et l'environnement.

Les nanobiotechnologies macromoléculaires : quelles perspectives ?

Grâce aux nanobiotechnologies macromoléculaires, il est possible de vectoriser des molécules bioactives pour améliorer, dans des proportions considérables, la biodisponibilité au niveau de la cible choisie et donc l'efficacité. Il y a là un fort potentiel de développement dans un secteur complémentaire de celui de la synthèse peptidique, pourvu que l'on comprenne bien la nature des besoins et qu'on leur apporte une réponse sur mesure. Il est en effet nécessaire de recourir à une chimie fine très pointue pour fixer les molécules bio actives sur les polymères particulièrement sensibles que sont les polypeptides, tout en obtenant les propriétés structurales, chimiques et biologiques voulues.

Au niveau d'un acteur de la chimie fine comme ISOICHEM, plusieurs actions sont en cours qui dégagent dès maintenant des voies de développements très novatrices en s'appuyant sur le savoir-faire de ses équipes en matière de chimie du phosgène et des peptides.

Références :

- [1] Interface (revue des INSA de Toulouse, Rennes et Rouen). 1er trimestre 2004, 88, pp. 7-11
- [2] "Nanobiotix", dossier Biotechnologies, l'Usine Nouvelle, n° 2901 – 22 janv. 2004, p. 54
- [3] ISOICHEM, EP 1 201 659 (2001)
- [4] F. Chécot, S. Lecommandoux, H.-A. Klok et Y. Gnanou ; Eur. Phys. J., E 10, 2003, pp. 25-35
- [5] Lettre hebdomadaire Infos-Chimie n° 224, 1er sept. 2004, p. 13
- [6] L. Fontaine, L. Ménard, J.-C. Brosse, G. Sennyey, J.-P. Senet ; Reactive and Functional Polymers, 2001, 47, pp. 11-21



ISOCHEM : L'architecte des molécules de la vie

ISOICHEM vous accompagne pour améliorer la qualité de la vie en vous proposant les produits et services de chimie fine adaptés à vos marchés.



Santé



Intermédiaires
de spécialités



Protection
des plantes

Santé : jl.delbauffe@snpe.com

Protection des plantes et intermédiaires
de spécialités : l.pichon@snpe.com

Etats-Unis : d.slick@snpe.com

Japon : s.nagai@snpe.com

Angleterre : g.morgan@snpe.com

Allemagne : k.reinhard@snpe.com

Italie : g.dallocco@snpe.com

La chimie fine - notre vocation



ISOICHEM

GRUPE SNPE

Alain Devic
président de l'UIC



A l'occasion de l'Assemblée générale du 11 mars dernier, Alain Devic a pris ses fonctions de président de l'Union des Industries Chimiques (UIC), succédant ainsi à Bernard Rivière.

Diplômé de l'École Centrale de Paris, Alain Devic (56 ans) a fait toute sa carrière dans l'industrie chimique alternant, depuis 30 ans, des postes opérationnels sur site industriel et des fonctions de siège.

Après avoir débuté sa carrière chez Éthylène Plastiques à Mont (65) en 1973, il a exercé ensuite diverses fonctions d'ingénieur d'exploitation sur le site de Carling (57) et au siège de la société jusqu'au début des années 1980. Puis il s'est expatrié au Qatar en tant que responsable de l'exploitation du vapocraqueur de la société QAPCO. De 1982 à 1993, Alain Devic a occupé plusieurs postes à responsabilité en production, planification/stratégie, au sein des sociétés Copenor puis Norsolor, avant de devenir directeur d'établissement de SEIF (77). En 1993, il rejoint Elf Atochem et prend la direction du complexe pétrochimique de Gonfreville (76). Durant l'année 2000, il est nommé directeur Industrie et Relations sociales au siège d'Atofina nouvellement créée.

Depuis juin 2002, Alain Devic est directeur général délégué de la société Atofina.

L'Union des Industries Chimiques (UIC) regroupe l'ensemble des industriels de la chimie en France. Près de 1 200 entreprises (de plus de 20 salariés) dont près de 88 % de PME constituent cet ensemble. Employant 236 300 salariés et réalisant un chiffre d'affaires de 85 milliards d'euros en 2002, l'industrie

chimique française occupe le 2^e rang en Europe (après l'Allemagne) et le 5^e dans le monde. Elle apporte une contribution essentielle à tous les autres secteurs de l'économie nationale. S'appuyant sur un réseau diversifié de 19 UIC régionales et de 17 syndicats sectoriels, l'UIC identifie et apporte des solutions aux problèmes majeurs des industriels de la chimie.

L'intérêt des jeunes pour les métiers de l'industrie en question

L'enquête réalisée en 2003 par « l'Association Jeunesse et Entreprise » analyse l'intérêt des lycéens de 1^{ère} pour 29 grands domaines d'activités où ils songent exercer leurs futurs métiers.

Les carrières offertes par la communication, la publicité et le marketing ont la faveur de la majorité des jeunes. En seconde position, se trouvent les activités du tourisme et du sport, puis du commerce et de la vente, suivies par l'informatique et le multimédia.

Les domaines de l'industrie figurent pour la plupart en queue de classement. Mais certains se placent dans la bonne moyenne comme l'industrie aéronautique et spatiale (11^e rang), l'industrie automobile (13^e), l'électricité/l'électronique/télécoms (15^e).

Pour l'industrie chimique, associée dans cette enquête au pétrole, on pouvait s'attendre à pire. Non, elle se situe au 23^e rang sur 29, derrière l'agriculture, le bâtiment/TP, mais devant l'industrie agroalimentaire et la plasturgie. Signe du progrès, l'égalité des sexes dans la perception qu'ont les jeunes de cette industrie semble être une évidence : l'attrance des filles et des garçons pour la chimie est quasi identique alors que de gros écarts s'expriment dans l'aéronautique, la mécanique et l'automobile.

La conclusion majeure de l'enquête, c'est qu'il importe d'agir contre l'insuffisante réputation qu'a l'industrie chimique dans l'esprit des lycéens, engendrée par une image tronquée des

métiers et des carrières qu'elle offre. L'industrie chimique a la chance d'offrir une multitude de parcours professionnels, variés, attractifs et passionnants. Il faut le faire reconnaître. Ainsi, en 2004, la brochure « *L'essentiel des métiers et des compétences de l'industrie chimique* » sera rééditée et diffusée grâce à l'appui du Ministère de l'Éducation nationale à tous les lycéens de l'hexagone.

Les premiers États généraux de la chimie

Plus que jamais, l'industrie chimique française doit affirmer sa spécificité et son rôle économique majeur, révéler sa force de création de richesse, d'emploi et d'innovation et prouver sa contribution largement positive aux problèmes de santé et d'environnement.

C'est pour affirmer haut et clair cette volonté de progrès, de rassemblement et tracer les pistes d'action de son développement à venir que l'UIC organise **les 1^{ers} États généraux de la chimie, le lundi 6 décembre 2004, à la Cité des Sciences et de l'Industrie de la Villette.**

1 200 présidents de société et chefs d'entreprise de la chimie adhérents de l'UIC y seront conviés dans le but de réfléchir aux enjeux d'aujourd'hui et aux défis à venir qui se posent dans ce secteur.

Des personnalités connues (leaders d'opinion, grands clients, scientifiques, sociologues, pouvoirs publics, acteurs de la société civile...) viendront témoigner sur le dynamisme de la profession, fondé sur la performance d'entreprises leaders, de PME compétitives, sur l'inventivité de chercheurs et d'experts qualifiés..., mais aussi nous interpeller sur les questions environnementales et d'image. Tous les chefs d'entreprises adhérents de l'UIC ainsi que les dirigeants des principales sociétés savantes et organisations professionnelles du secteur sont invités à cet événement majeur.



<http://www.uic.fr>

Distinctions, nominations

Jean-Pierre Genet Novartis Lecturer 2003-2004



Jean-Pierre Genet (professeur et directeur du Laboratoire de synthèse sélective organique et produits naturels de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) fait

partie de la poignée de scientifiques choisis pour le Novartis Chemistry Lectureship 2003-2004. Chaque année, la firme suisse prime des chercheurs pour leur contribution à des synthèses de produits naturels ou le développement de nouvelles méthodes de synthèse ayant des perspectives d'applications pharmaceutiques.

Les sept autres lauréats sont Craig J. Forsyth (Minneapolis, États-Unis), José Barluenga (Oviedo, Espagne), Nigel S. Simpkins (Nottingham, Royaume-Uni), Manfred T. Reetz (Mülheim, Allemagne), Daniel H. Rich (Maddison, États-Unis), Margaret H. Brimble (Auckland, Nouvelle Zélande) et John F. Hartwig (New Haven, États-Unis).

Hervé This à l'honneur

En janvier dernier, Hervé This a reçu deux nouvelles distinctions. Il a tout d'abord été nommé Officier dans l'ordre des Arts et lettres par le ministre de la Culture et de la Communication, Jean-Jacques Aillagon. D'autre part, l'Académie internationale de gastronomie lui a accordé le Grand prix de la science de l'alimentation 2003.

Rappelons qu'il contribue notamment à rendre la chimie appétissante aux yeux du grand public... Il a d'ailleurs entrepris depuis de nombreuses années d'expérimenter scientifiquement les savoir-faire traditionnels de la cuisine et de suggérer des innovations. Ceci a donné lieu en 2000 à la naissance de « Science et cuisine », une aventure où il partage sa passion culinaire avec le grand chef Pierre Gagnaire. Chaque mois, ils « jouent » à introduire une nouvelle idée de technique culinaire et à l'interpréter artistiquement : une idée de science et une recette qui l'utilise. A savourer sur <http://www.pierre-gagnaire.com/francais/cdmodernite.htm> !

Recherche et développement

CNRS et Plan cancer : les réels enjeux de la transdisciplinarité

Le cancer représente un enjeu majeur de santé publique avec plus de 280 000 nouveaux cas par an en France et 800 000 malades en cours de traitement. Le Plan cancer mis en place au niveau national est censé mieux répondre aux défis que doit relever la recherche pour faire reculer cette maladie et proposer des traitements toujours plus efficaces. Au cours d'une conférence de presse tenue le 28 janvier dernier dans les locaux de la rue Michel-Ange, le CNRS a présenté son plan d'action pour les prochaines années. En soulignant d'emblée la complexité du cancer, ses nombreuses formes et ses résistances à certains traitements, Bernard Pau, directeur scientifique du département des Sciences de la vie, a mis en avant l'importance des synergies entre diverses institutions. A travers ce plan cancer souhaité au plus haut niveau, la priorité est donnée aux approches globales, de la recherche à l'insertion sociale, en passant par les soins au lit du malade. Les objectifs sont clairement centrés sur l'homme malade. Mais les masses critiques nécessaires pour obtenir des avancées majeures en recherche et traitements innovants nécessitent une structuration inter-régionale des efforts collectifs. C'est pourquoi un réel décloisonnement des champs de compétences favorisera la création de sept cancéropoles susceptibles d'obtenir des financements européens conséquents. Comme l'ont souligné Pascale Briand et Alain Collé, respectivement responsable et membre de la Mission interministérielle de lutte contre le cancer, cette stratégie relève également de l'aménagement du territoire au niveau régional.

En ce qui concerne l'engagement du CNRS dans ce Plan cancer, pas moins de 200 équipes souhaitent s'impliquer, toutes disciplines confondues. L'organisme consacra 4 à 5 % de son budget pour des recherches fondamentales et appliquées, soit environ 100 millions d'euros. Les nombreux champs de compétences mis en avant par différents responsables des départements des Sciences physiques et mathématiques, des Sciences pour l'ingénieur, de l'Institut national de physique nucléaire et de physique des

particules (IN₂P₃), des Sciences et technologie de l'information et de la communication ou des Sciences de l'Homme et de la société sont tout à fait complémentaires. Ils devraient permettre d'utiliser les effets du champ magnétique, de l'imagerie SRM (spectroscopie par résonance magnétique) ou les propriétés de l'hélium 3 pour améliorer le diagnostic au niveau tissulaire, cellulaire ou moléculaire. Par ailleurs, une meilleure compréhension des mécanismes de cancérisation nécessite de nouvelles recherches dans le domaine des sciences du vivant afin de mettre au point de nouveaux traitements radiobiologiques, notamment par l'utilisation d'ions lourds. Dans ce domaine, la hadronthérapie, qui utilise le pic de Bragg d'ions carbone autour de 270 MeV, pourrait s'avérer être une réelle voie d'avenir

Les sciences chimiques sont omniprésentes dans le dispositif du Plan cancer. Elles sont appelées à jouer un rôle essentiel notamment à travers trois axes que Bernard Badet, chargé de mission au département des Sciences chimiques du CNRS, a mis en perspective : amélioration de la détection des processus cancéreux par la synthèse de nouvelles molécules pour l'imagerie ; optimisation de la vectorisation pour masquer des drogues ou au contraire bien identifier leur cible ; conception par la synthèse de nouvelles molécules à visée thérapeutique, notamment en combinant des techniques nouvelles telles que l'électrochimiothérapie ou l'hyperthermie magnétique. La chimie développée au CNRS a toujours tenu une place essentielle dans la lutte contre le cancer et les fleurons de la pharmacopée que sont le Taxotère®, la Navelbine® ou autre Vinflunine® sont là pour nous rappeler le rôle leader de cet organisme dans l'innovation thérapeutique pour la cancérologie.

En rappelant que cette maladie touche près d'un français sur trois ou quatre, le Pr Henri Pujol, président de la Ligue nationale contre le cancer, a conclu cette conférence de presse en recentrant l'un des objectifs majeurs du plan national, celui d'améliorer la condition de l'homme malade par l'enrichissement de nos connaissances, la prévention et le dépistage. C'est dire que ce plan doit réellement mobiliser toutes les compétences, bien au-delà des clivages habituellement suscités par les grandes disciplines scientifiques.

Y.-A. Gauduel

La Fondation Bernard et Odile Tissot

La Fondation Bernard et Odile Tissot a été inaugurée en février dernier en présence de nombreuses personnalités scientifiques et de représentants des industries pétrolière, parapétrolière, gazière, nucléaire et de l'électricité. Éminent scientifique, membre de l'Académie des sciences, dont l'œuvre a été consacrée à la géologie et à la géochimie pétrolières, Bernard Tissot a souhaité la création de cette fondation, placée au sein de l'Académie des sciences, pour encourager la recherche à jouer un rôle éminent dans le domaine du développement durable en vue de satisfaire les besoins essentiels de l'Homme (énergie, eau, éducation et santé), tout en respectant les ressources naturelles.

La Fondation a créé un grand prix, sans condition d'âge ou de nationalité, visant à couronner les recherches scientifiques conduites dans ce sens. Son montant sera d'au moins 15 000 € et il sera remis tous les deux ans, la première attribution étant prévue en 2005.

Industrie

100 000 € offerts aux innovateurs dans le secteur du PVC

Pour la deuxième fois, SolVin, joint venture entre Solvay et BASF, leader sur les marchés de PVC et PVDC (polymère de spécialité utilisé dans le conditionnement alimentaire et pharmaceutique à titre de résine barrière), lance son concours de l'Innovation « Award for PVC Innovation » et offre 100 000 € aux innovateurs dans le secteur du PVC. Cette distinction sera attribuée aux lauréats lors de la K 2004, la Foire internationale des plastiques, en octobre prochain à Düsseldorf (Allemagne).

Ce prix est ouvert aux transformateurs, fournisseurs d'additifs, producteurs de machines de transformation, utilisateurs finaux, prescripteurs, fournisseurs de services, aux activités liées aux médias et aux institutions académiques. Les innovations des candidats devront répondre aux critères suivants : avoir un lien avec le PVC, contribuer à l'image positive du PVC, apporter une amélioration par rapport aux produits existants, déboucher sur une utilisation en Europe et enfin, être

en développement ou sur le marché depuis le 1^{er} janvier 2002.

Soumission de projets jusqu'au **30 avril 2004**.

• Philippe Burgaud. Tél. : 01 40 75 81 32.
Courriel : Philippe.burgaud@solvay.com
<http://www.solvainpvc.com>

Les industriels externalisent énergie et utilités

MVV Solutions Industrielles, filiale française de MVV Energie AG (Mannheim Versorgungs und VerkehrsBetriebe, Allemagne), a organisé un voyage de presse en septembre dernier pour faire mieux connaître les activités de cette société énergétique allemande récemment implantée en France et pour visiter à Reken une usine du groupe Unilever où ont été mises en application les solutions énergétiques proposées par MVV.

La société MVV Energie

MVV Energie AG, n° 5 en Allemagne dans le domaine de l'énergie et des utilités, émanation d'une collectivité locale, a été introduite en bourse en 1999. Son chiffre d'affaires 2002 a été de 1,679 milliards d'euros pour un effectif de 5 170 personnes. Elle se positionne sur le marché allemand essentiellement comme un distributeur d'énergie (électricité, gaz naturel, air comprimé) et un fournisseur de prestations de services (chauffage urbain, eau, traitement des déchets) pour les collectivités locales (60 %) et l'industrie (40 %). Elle poursuit une croissance à 2 chiffres depuis 1999 grâce notamment à la libéralisation progressive du marché (déréglementation). MVV est le 5^e fournisseur allemand d'électricité (environ 30 milliards de KWh), grâce à

un réseau de distribution garantissant un accès direct aux clients, le 5^e exploitant européen de réseau chaleur (environ 7 milliards de KWh) et le 5^e fournisseur allemand de solutions d'externalisation des fluides et de l'énergie. Il est le leader en Allemagne des centrales électriques et thermiques fonctionnant avec de la biomasse.

La stratégie de MVV est axée sur un renforcement du positionnement en tant qu'entreprise régionale de distribution (en coopérant notamment avec des sociétés régionales), sur l'intensification de son activité de négoce d'énergie et de sa prise de participation dans des entreprises européennes (en particulier en Tchéquie, en Pologne, en Espagne au Portugal et en Croatie ; la Pologne et la Tchéquie représentant déjà un tiers de son CA), sur le développement de ses activités de conseil en solutions globales pour l'énergie et l'environnement (traitement des eaux) dans le monde entier et sur des investissements ciblés dans les énergies nouvelles (biomasse, éolien, solaire) où les perspectives de croissance sont bonnes. Cette stratégie a pour but de faire passer MVV d'un simple distributeur d'énergie à un fournisseur de solutions énergétiques globales pour répondre aux demandes des clients qui souhaitent soit satisfaire aux nouvelles exigences en matière de normes énergétiques, soit externaliser l'ensemble de leurs besoins en énergie et utilités.

Les prestations proposées par MVV peuvent prendre la forme soit d'études et de propositions pour réduire les coûts énergétiques des installations : *conseil*, soit de solutions énergétiques globales (énergie et fluides) allant jusqu'à ce que MVV devienne propriétaire des installa-



Figure 1 - Les partenaires de l'externalisation.

tions : *externalisation*. Dans ce dernier cas, les industriels ont l'avantage de moderniser en permanence leurs installations (technologies de pointe, valorisation des déchets, réduction des coûts), sans immobiliser à long terme des ressources financières importantes en dehors du cœur de leur métier, de planifier leurs coûts pour les utilités grâce à des prix garantis par contrat, et d'alléger leurs tâches techniques et leur bilan financier par reprise des installations et des effectifs existants. L'objectif de MVV est de convaincre et de bâtir une relation de confiance dans le cadre d'un partenariat à long terme.

L'usine de Reken

Appartenant au groupe Unilever-Bestfoods (CA : 50 milliards d'euros, 250 000 employés, produits alimentaires, produits d'entretien et cosmétiques), l'usine de produits surgelés Iglo de Reken est située à 40 km au nord de Düsseldorf. Construite en 1962, elle a été rachetée en 1970 à Findus (groupe Nestlé). Elle emploie environ 700 personnes et produit annuellement plus de 100 000 t de produits surgelés (52 000 t de légumes, pour la plupart issus de cultures locales, 23 000 t de spécialités boulangères et 33 000 t de plats cuisinés).

Cette usine, qui occupe une surface de 225 000 m² dont 179 000 m² de surface utile, est caractérisée par son fort taux d'externalisation des services pour répondre à la politique d'Unilever de se focaliser sur les activités de son cœur de métier malgré les risques inhérents (dépendance du partenaire pour la qualité du service). La *figure 1* montre que plus de la moitié de la surface utile est occupée par des activités externalisées : entrepôts de produits finis, logis-

tique, énergie et utilités, restauration et gardiennage, pour un effectif d'environ 80 personnes.

En ce qui concerne l'énergie et les utilités, dont les caractéristiques essentielles dans cette usine sont le maintien permanent d'une chaîne de fabrication à - 41 °C et d'un entrepôt de stockage à - 28 °C, l'externalisation a été décidée il y a environ 3 ans par suite notamment du vieillissement des installations entraînant des coûts d'exploitation et de maintenance élevés et donc des investissements onéreux. MVV a remporté l'appel d'offres auquel onze sociétés avaient répondu, grâce à son expérience en matière d'externalisation de l'énergie et des utilités (travail en partenariat, rachat des installations, reprise du personnel, modernisation des installations, alternative économique positive). Le contrat obtenu est de 15 ans et a nécessité un investissement global pour MVV (rachat d'actifs et investissements) de plus de 7 millions d'euros. La *figure 2* donne un aperçu des installations réalisées par MVV.

Après 30 mois de partenariat, le bilan est positif tant pour Unilever que pour MVV. Grâce à un travail en équipe constructif fondé sur un rapport de confiance, une meilleure fiabilité et une meilleure maintenance ont été assurées, et surtout une réduction notable des coûts a été obtenue : 16 % pour l'énergie et 35 % pour l'entretien, soit une économie d'environ 800 000 euros par an. Quelques progrès doivent encore être réalisés au niveau de la facturation et de la modernisation.

Le partenariat et l'externalisation dans le domaine de l'énergie et des utilités représentent donc une solution

attractive pour permettre entre autres une modernisation des installations sans investissement de la part du client et une diminution des coûts. Les conditions en sont : une étude préliminaire très minutieuse pour établir les gains potentiels, un rapport de confiance entre partenaires, un contrat de longue durée (15 ans), une juste rétribution des prestations et des risques, et la transparence de la mesure des performances. Suite à l'ouverture du marché de l'énergie en France par la loi du 10 février 2000 qui transpose la Directive européenne du 19 décembre 1996 « concernant les règles communes pour le marché intérieur de l'électricité », MVV a ouvert en France une antenne de 6 personnes dans le quartier de la Défense, dirigée par Henri Peest (h.peest@mvv.fr). Cette antenne travaille sur des projets de partenariat pour optimiser des installations énergétiques, notamment dans le domaine de la cogénération.

Yves Dubosc

Enseignement, formation et emploi

Docteurs&Co, un nouveau journal pour les jeunes chercheurs



L'Association Bernard Gregory (ABG) a annoncé la naissance de son nouveau magazine dédié aux jeunes docteurs qui choisissent l'entreprise.

Depuis 20 ans, l'ABG éditait une lettre trimestrielle intitulée *Formation par la Recherche*, distribuée à près de 20 000 exemplaires dans l'ensemble de la communauté scientifique. Son successeur *Docteurs&Co*, également trimestriel, se propose de parler de l'entreprise aux doctorants et aux jeunes docteurs. Son ambition : leur apporter un maximum d'informations pratiques, de témoignages, de données et leur permettre d'aborder le marché de l'emploi en toute connaissance de cause.

• Renseignements et abonnement gratuit : <http://www.docteurs-and-co.net>

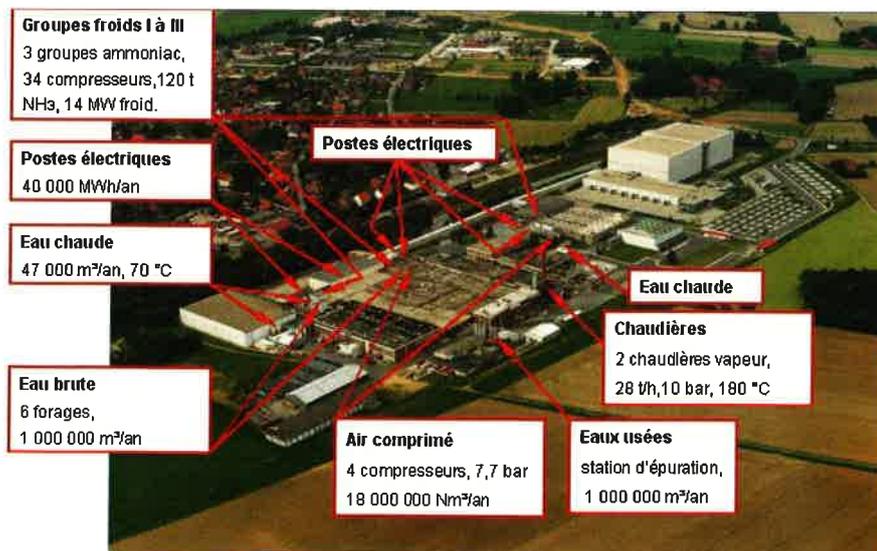


Figure 2.

Quel avenir pour les doctorants ?

L'ANDÈS (Association Nationale des Docteurs ès Sciences) organise le samedi **24 mai 2003** de 10 h à 13 h, une conférence-débat pour les futurs docteurs et tous ceux qui contribuent à leur formation ou se préoccupent de leurs débouchés professionnels, intitulée « **Les débouchés de la thèse, en dehors de l'enseignement supérieur et de la recherche publique** ». La discussion sera introduite par J.-J. Payan, ancien directeur général du CNRS et ancien directeur scientifique du groupe Renault, co-auteur avec J.-H. Lorenzi de « *L'Université maltraitée (pour sauver notre enseignement supérieur : universités, grandes écoles et recherche)* », et par O. Dannenmuller, docteur en chimie, actuellement en recherche d'emploi.

- Auditorium de la Grande Galerie de l'Évolution du Muséum National d'Histoire Naturelle, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris. Entrée libre. Inscription : andes@inapg.inra.fr

Formation continue à l'INP Toulouse

L'Institut national polytechnique de Toulouse propose aux salariés et demandeurs d'emplois de préparer à l'ENSIACET (www.ensiacet.fr) en formation continue un diplôme d'ingénieur, un DESS ou une licence professionnelle en chimie, génie chimique, procédés, production et contrôle pharmaceutiques, agro-industries et valorisation non alimentaire, sciences et techniques des matériaux. *Validation des acquis de l'expérience et possibilité de mise à niveau à distance.*

- INP Formation continue. Karine Blanchet, 6 allée Émile Monso, BP 4038, 31029 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05 62 24 21 00. Fax : 05 62 24 21 01. Courriel : karine.blanchet@inp-toulouse.fr

Les sciences à l'école

- Écouter celles et ceux qui pratiquent avec succès les rôles d'accompagnateur et d'accompagné ;
- bénéficier de leur expérience en vue d'une forte extension de cette pratique ;
- s'ouvrir, sur ces thèmes, aux préoccupations européennes ;
- écouter la recherche en sciences de l'éducation, notamment en psychologie cognitive ;
- tenter d'établir des règles souples pour l'accompagnement ;
- mettre en évidence les pièges possibles ;
- réfléchir à la formation nécessaire ;

- préparer la rédaction d'une Charte de l'accompagnement scientifique et technologique...

...tels sont les objectifs majeurs du colloque « **Les accompagnements en science et technologie à l'école primaire : un défi partagé par enseignants, scientifiques et ingénieurs** » qui se tiendra du **12 au 14 mai prochain** à Paris.

- Informations et inscription sur le site <http://www.ens.fr/astep/>

Nouvelles formations UPPA-MAT 2004

Afin d'offrir aux entreprises un large choix de stages, la cellule UPPA-MAT (Université de Pau) met en place 8 nouveaux stages en plus des 3 stages en rhéologie organisés jusqu'à présent avec succès. Ces nouveaux stages concernent la synthèse et la caractérisation physico-chimique des polymères, les analyses de surface (XPS, AFM/STM) et des stages d'initiation aux spectroscopies IRTF et Raman.

- Pour plus de détails (programme détaillé, tarifs, bulletin d'inscription...), contactez : Isabelle Alibert. Tél./Fax : 05 59 80 14 21. Courriel : isabelle.alibert@univ-pau.fr ou téléchargez le catalogue à partir du site <http://www.univ-pau.fr/UPPMAT>

La chimie au quotidien

A propos du Palais de la découverte

Par décret du Président de la République, **Jack Guichard**, professeur des universités, a été nommé directeur du Palais de la découverte en février dernier pour une durée de 5 ans. Il succède à Jean Audouze. C'est donc à un scientifique, spécialiste de muséologie et d'éducation, qu'est confiée la conduite de la rénovation du Palais de la découverte.

En effet, **le Palais de la découverte se prépare à vivre la plus grande mutation de son histoire**. Depuis sa création, les objectifs du Palais de la découverte n'ont pas changé : éveiller la curiosité scientifique et le goût du savoir des visiteurs, être un outil pédagogique incontournable, mais son aspect s'est transformé au fil des années. Il s'apprête à fermer ses portes en 2006 pendant deux ans pour une rénovation et une reconstitution totale de son aménagement dans le cadre de la rénovation du Grand Palais.

Pour mener à bien cette opération, Jack

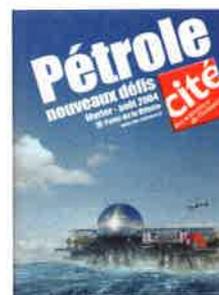
Guichard considère qu'il est indispensable de créer une synergie entre les personnels du Palais de la découverte et les communautés scientifique et éducative, afin que le Palais reste un lieu de référence pour la culture scientifique, un lieu qui donne envie de s'intéresser aux sciences et qui aide à les comprendre.

En attendant la réouverture prévue début 2008, il est prévu de faire vivre l'esprit du Palais hors de ses murs de différentes façons : expositions accueillies dans d'autres musées, camions itinérants à la rencontre des lycéens...

D'ici à sa fermeture, l'on peut encore profiter des expositions permanentes et temporaires, dont « *Prédateurs, qui sera la prochaine proie ?* » jusqu'au 14 juillet 2004 et « *Le sommeil, un art de vivre* », jusqu'au 14 août 2004. En prévision en 2004, une exposition sur l'âge d'or de la science arabe, et pour 2005, une exposition sur la science de l'aéronautique et du spatial (de l'air à l'espace)...

- Palais de la découverte, avenue Franklin Roosevelt, 75008 Paris. <http://www.palais-decouverte.fr>

Pétrole, nouveaux défis

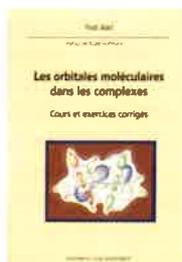


L'exposition « **Pétrole, nouveaux défis** » est présentée jusqu'au 16 août prochain dans le cadre du programme « *Gérer la planète* » à la Cité des sciences et de l'industrie, avec le soutien du groupe Total. Elle a pour vocation de montrer les défis et les enjeux contemporains de l'exploration et de la production pétrolière, et de lancer une réflexion sur l'avenir des hydrocarbures. Elle s'inscrit dans un débat public, plus large, sur le partage des ressources énergétiques mondiales et le développement durable.

En marge de cette exposition, des animations sont proposées dont « *Le parcours du parieur* », un jeu pour apprendre à faire des économies d'énergie (tous publics à partir de 8 ans).

- Cité des sciences et de l'industrie, 30 avenue Corentin Cariou, 75019 Paris. <http://www.cite-sciences.fr>

Livres



Les orbitales moléculaires dans les complexes

Cours et exercices corrigés

Y. Jean

356 p., 34 €

Éditions de l'École polytechnique, 2003

Ce livre utilise les idées de base de la théorie des orbitales moléculaires pour conduire progressivement le lecteur à comprendre et assimiler ce qui gouverne la structure électronique, la géométrie et la réactivité des complexes de métaux de transition. Disons d'emblée qu'il s'agit d'un ouvrage remarquablement bien écrit, très clair et dont le style et la pédagogie qui le sous-tendent en rendent la lecture très agréable. L'auteur a été indéniablement marqué par le « style Hoffmann », dont la force et la clarté sont bien connues. S'inspirer des meilleurs est preuve de discernement et Y. Jean y ajoute sa propre expérience d'enseignant de chimie théorique à l'Université de Paris Sud (Orsay). Comme le souligne d'ailleurs R. Hoffmann dans sa préface, ce livre propose « un exposé merveilleusement raisonné de la liaison en chimie organométallique ». Il a de plus le mérite d'être en français, ce qui est important pour que nos étudiants assimilent de manière claire et précise les concepts et les outils qu'ils auront à manipuler.

Le premier chapitre rappelle un certain

nombre de notions indispensables sur le décompte des électrons dans un complexe (modèles covalent et ionique), sur les interactions orbitales (orbitales du métal et orbitales des ligands, interactions σ et p) et la règle des 18 électrons, analogue organométallique de la règle de l'octet.

Le chapitre 2 propose de construire les orbitales moléculaires de complexes mononucléaires ML_n et d'en déduire leur structure électronique en répartissant les électrons du métal et des ligands dans ces orbitales.

Les principaux champs de ligands sont passés en revue sous l'angle des interactions σ , qui existent dans tous les complexes et sont plus fortes que les interactions p , lorsque celles-ci interviennent. Les effets p seront donc traités comme des perturbations à apporter dans un deuxième temps. Pour chacune des principales géométries de complexes métalliques examinées, de ML_6 octaédrique à ML_2 linéaire, sont illustrées les orbitales du métal et celles des ligands adaptées à la symétrie correspondante. Les orbitales moléculaires, résultant du diagramme d'interaction, conduisent à la définition du bloc d et à la notion de complexes à champ fort et à champ faible, selon l'écart d'énergie entre orbitales t_{2g} et e_g . Pour chaque géométrie (octaédrique, plan carré, pyramide à base carrée, tétraédrique, bipyramide trigonale, trigonale plan et linéaire), la symétrie des orbitales est examinée à l'aide de la table de caractères du groupe de symétrie correspondant. Dans chacun des cas examinés, le lecteur trouvera des exemples concrets de complexes métalliques typiques.

Le chapitre suivant introduit, comme annoncé, les interactions π qui viendront compléter les schémas dérivés du recouvrement axial entre une orbitale métallique et une orbitale du ligand qui conduit à la liaison σ . Sont ainsi exami-

nés les ligands donneurs π « simple face » (comme le ligand imino) et « double face » (comme les halogénures), les ligands accepteurs π , dont bien entendu l'oxyde de carbone, accepteur π « double face ». Le diagramme d'interaction est à nouveau construit pour des complexes à un ou plusieurs ligands donneurs ou accepteurs π et le modèle de Dewar-Chart-Duncanson pour les complexes éthyléniques est rappelé. Des commentaires pertinents sur interactions π et décompte électronique concluent ce chapitre.

Le chapitre 4 couvre un certain nombre d'applications importantes des concepts examinés, comme les problèmes conformationnels (orientation du ou des ligands oléfiniques dans les complexes $d^8-[ML_4(h^2-C_2H_4)]$, $d^6-[ML_5(h-C_2H_2)]$, $d^6-[ML_4(h^2-C_2H_4)_2]$ ou du ligand dihydrogène dans le complexe « historique » de Kubas $[W(CO)_3(PR_3)_2(h^2-H_2)]$). D'autres questions très importantes sont également traitées ici, comme les interactions agostiques ou les géométries en « T » ou en « Y » des complexes d^6-ML_5 , les complexes carbéniques avec les cas limites des carbènes de Fischer et de Schrock dont le carbone sp^2 est respectivement électrophile ou nucléophile, les complexes à liaisons métal-métal (dont la fameuse liaison quadruple rencontrée dans $[Re_2Cl_8]^{2-}$ et qui n'a pas son équivalent en chimie organique) et les réactions d'élimination réductrice, qui constituent une étape clé de très nombreux cycles catalytiques.

Le chapitre 5 présente l'analogie isobale, concept développé et appliqué par R. Hoffmann dans sa conférence Nobel (1982) et qui est devenu incontournable. Il permet de relier entre eux les fragments organiques ou inorganiques qui ont le même nombre d'orbitales hybrides non liantes et le même nombre d'électrons pour les occuper. Ainsi peut-on facilement relier l'éthane à $Mn_2(CO)_{10}$

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de l'AC a sélectionné pour vous quelques articles plus axés sur la chimie.

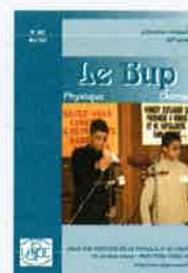
N° 862 (1) (mars 2004, 6,5)

- Prix Nobel de chimie 2003, par A. Mathis.
- La datation des vins : une application des mesures des très faibles radioactivités, par P. Hubert, F. Hubert et V. Raffestin-Tort.
- Mesure de la célérité d'une onde sonore dans différents gaz, par J.-M. Bacciochini.
- Loi de décroissance radioactive, par G. Bouyrie.
- Quand les lycéens deviennent chercheurs... et exposent leurs travaux, par M. Fischer, H. Grimaud et J. Tinnès.
- Olympiades 2004 : sujets et palmarès.

N° 862 (2) (mars 2004, 16,5)

- Corrigés des concours 2003 : agrégations et CAPES de sciences physiques (concours internes et externes).

Sommaires complets et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr/>

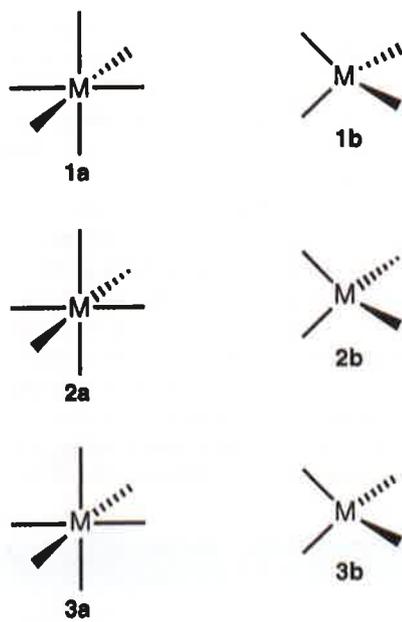


ou le cyclopropane à un cluster métallique comme $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Le dernier chapitre reprend les éléments de la théorie des groupes et ses applications et permet au lecteur qui le souhaite d'y retrouver les tables de caractères et la symétrie des orbitales dans les géométries les plus courantes des complexes ML_n .

Chacun des chapitres se termine par une série d'exercices, dont les corrigés sont donnés à la fin du livre, et qui permettront au lecteur de vérifier pas à pas l'acquisition de ses connaissances. Comme je l'ai déjà indiqué, la lecture de ce livre remarquablement bien illustré est très agréable et les étudiants de 2^e cycle en chimie, chimie-physique et sciences physiques, les élèves des grandes écoles et les étudiants de DEA y trouveront une aide indispensable et bienvenue. L'auteur et les Éditions de l'École polytechnique sont à féliciter pour le grand soin apporté à la présentation et la typographie.

Il serait bien entendu surprenant que l'on ne puisse rien trouver à redire dans un ouvrage de 350 pages. Ainsi en est-il du rendu des perspectives dans les dessins qui sont toutes de type **1** et donc fausses.



Certains ne seront pas étonnés par cette critique que j'ai régulièrement l'occasion de faire lors de soutenances de thèses, d'écoles d'été... et en tant que rédacteur de revues scientifiques. Si une représentation de type **2** est correcte du point de vue de la perspective, elle est totalement inesthétique et c'est bien entendu la version **3** qui doit être privilégiée. Je sais que la réponse à cette critique est invariablement « oui, mais ChemDraw

propose cet outil... », mais ce n'est pas une raison pour l'utiliser et il devrait être retiré de la palette.

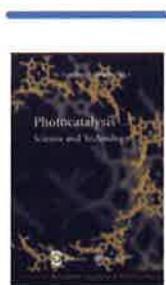
Lorsque le modèle ionique est évoqué pour dénombrer les électrons dans un complexe, mention est faite à juste titre des hydrures métalliques (p. 30) pour rappeler que l'on évoque ainsi H⁻. Mais il aurait été bon de souligner qu'un hydrure tel que $\text{HCo}(\text{CO})_4$ se comporte en fait comme un acide fort en solution, ce qui perturbe souvent les étudiants.

La communauté scientifique ne s'est pas encore mise d'accord sur la définition de bimétallique et dinucléaire. Les deux formes sont le plus souvent utilisées indifféremment. Je suggère de réserver le premier aux cas où le complexe considéré contient deux métaux chimiquement différents (comme $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$) et le second pour indiquer la nucléarité seule. Ceci conduirait à une pratique compatible avec les habitudes prises en catalyse hétérogène où bimétallique signifie bien que deux métaux différents sont présents. On comprend bien sûr ce que signifie homo- ou hétérodinucléaire, mais appeler $[\text{MoCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ un fragment monométallique est moins heureux que mononucléaire (p. 27).

Dernier détail, le ligand azoté dans M-NR_2 est de type amidure (l'azote garde sa paire libre) et non pas amino (comme dans M-NR_3) (p. 140).

Ce livre est sans équivalent à ma connaissance dans l'édition francophone. Il constitue une réalisation exceptionnelle à un prix particulièrement raisonnable et doit être très chaleureusement recommandé aux étudiants de 2^e et 3^e cycles, à leurs laboratoires et aux bibliothèques.

Pierre Braunstein



Photocatalysis, science and technology

M. Kaneko et I. Okura (éds)

350 p., 79,95 €

Springer, 2002

Cet ouvrage est l'œuvre collective de 31 spécialistes japonais de photocatalyse et de photo-électrochimie.

La première partie « Fundamental aspects of photocatalysts » est subdivisée en cinq chapitres : photoelectrochemical processes of semiconductors ; design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts ; photoelectrochemistry at semiconductor/liquid interfaces ; photoelectrochemical reactions at semiconductor microparticle. Comme on peut le constater, le titre est un peu « misleading » dans la mesure où il est majoritairement traité de photoélectrochimie plutôt que de photocatalyse. Cela permet néanmoins de consulter des paragraphes relatifs aux interactions semiconducteurs-électrolytes et d'avoir des données sur des semiconducteurs chalcogénures photosensibles autres que TiO_2 , tels que ZnO et CdS .

La seconde partie « Application to environmental cleaning » contient les chapitres suivants : self-cleaning properties of TiO_2 -coated substrates ; cleaning atmospheric environment ; water purification - degradation of aqueous pollutant and application to water treatment ; second-generation TiO_2 photocatalysts able to initiate reactions under visible light irradiation. Ils résument bien les domaines actuels des recherches sur la photocatalyse environnementale : objets autonettoyants, purification de l'air et de l'eau et tentatives de photosensibiliser TiO_2 dans le visible (solaire). Alors que la purification de l'eau par photocatalyse est désormais bien établie, celle de l'air concerne majoritairement l'élimination des NO_x , alors qu'il existe déjà bon nombre d'exemples de polluants gazeux dans la littérature. La dernière partie concernant la photosensibilisation de TiO_2 dans le visible est typique de l'activité nipponne dans ce domaine, mais les résultats préliminaires présentés devront pouvoir être généralisés à tout type de réaction avant de faire autorité.

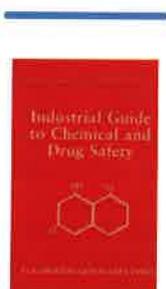
Enfin, la troisième partie « Application to photoenergy conversion » concerne : la synthèse organique par photocatalyse sur semiconducteurs ; la sonophotocatalyse ; la photolyse de l'eau en phase gazeuse sur catalyseurs imprégnés de soude ou sur TiO_2 particulaire, sur des titanates à structure tunnel ou sur solides lamellaires ou en combinant deux réactions avec couples redox ; la photosynthèse artificielle par sensibilisation par complexes de métaux ; les cellules solaires photoélectriques à base de TiO_2 . Cette partie est certainement la partie la plus originale car son contenu est constitué de travaux

typiquement japonais. En particulier, la décomposition photocatalytique de l'eau (Water photo-splitting) est détaillée dans plusieurs chapitres (13-17). Les références, toujours de source principalement japonaise, sont plus représentatives de l'activité sur le sujet, car la plupart de ces thématiques sont réalisées au Japon.

Malgré le titre annoncé, cet ouvrage contient un nombre important de chapitres relatifs à la photo-électrochimie. On pourrait déplorer l'absence de présentation de réalisations concrètes basées sur la photocatalyse (verres autonettoyants, matériaux bactéricides), d'un ou plusieurs chapitres sur les systèmes photocatalytiques industriels et commercialement disponibles, et d'un chapitre final intitulé « Collegial concluding remarks and perspectives ». Même si le Japon se montre comme un pays phare dans l'étude de la photocatalyse, il ressort que les références sont trop centrées sur l'activité japonaise.

Néanmoins, malgré ces critiques, cet ouvrage qui couvre les années 1980-2000 contient une somme importante de travaux et un large éventail de sujets qui permettent d'inventorier le domaine de la catalyse photo-assistée et de la photo-électrochimie. Il constitue pour le lecteur une borne et un jalon de référence à l'orée du XXI^e siècle pour ce qui a trait à la photocatalyse hétérogène.

Jean-Marie Herrmann



Industrial guide to chemical and drug safety

T.S.S. Dikshith et P.V. Diwan
629 p., 100 £
John Wiley & Sons, 2003

Œuvre de deux experts en toxicologie, ce livre concerne essentiellement les risques toxiques potentiels liés à l'utilisation de produits chimiques industriels, agricoles et pharmaceutiques sur l'écosystème et sur la santé de l'Homme. Cet ouvrage intéressant répond à de nombreuses questions sur la toxicologie et s'adresse non seulement au

personnel des laboratoires, mais aussi aux biologistes, médecins du travail, toxicologues et légistes.

Onze chapitres sont consacrés à différentes substances classées selon leur nature chimique et leur domaine d'application, tout en exposant d'une manière concise et précise l'usage puis la toxicité de la plupart de ces molécules (la liste est bien entendu non exhaustive). La recherche est rendue aisée grâce au glossaire reprenant les termes techniques utilisés ainsi qu'à l'index alphabétique renvoyant le lecteur à des pages précises de l'ouvrage.

Par ailleurs, trois autres chapitres sont destinés aux bonnes pratiques de laboratoire et aux risques chimiques et proposent un guide de prévention et de conduite à tenir lors des accidents de laboratoire.

Les auteurs font un rappel fort intéressant sur l'histoire parallèle de la toxicologie et de la chimie, de leur impact sur les différentes civilisations, ainsi que de leur évolution en commençant par l'ésotérisme des initiés et des alchimistes philosophes de jadis jusqu'à l'industrie actuelle qui a révolutionné (aux sens propre et figuré) le développement socio-économique, agricole et médical. L'essor de cette industrie a été ponctué de quelques événements dramatiques de pollution et d'intoxication à grande échelle, faisant prendre conscience à la société que désormais toute la biosphère devenait un véritable laboratoire d'expérimentation toxicologique. D'où la nécessité d'un système de contrôle et d'une politique éclairée de prévention des risques chimiques qui ne doit pas s'abriter, pour des raisons d'ignorance, derrière le fameux principe de précaution.

Fort heureusement, ce livre donne à des non spécialistes des éléments de base indispensables à la compréhension de la toxicologie, et notamment la toxicovigilance. A cet effet, les auteurs décrivent les méthodes des tests toxicologiques chez l'animal et chez l'Homme, avec un regard critique, à partir de données récentes concernant la recherche et le développement de nouvelles molécules, tout en illustrant parfois leurs propos par des images microscopiques histologiques et cytologiques. Toutefois, ces images auraient mérité d'être plus explicites pour les non spécialistes.

Cependant, ce traité de toxicologie appelle quelques remarques importantes. D'une part, il aurait été souhaitable pour la clarté du plan de l'exposé de regrouper les onze

chapitres en seulement six sections tenant compte uniquement du domaine d'application de ces molécules : métaux lourds, pesticides, solvants industriels, gaz et fumigènes, médicaments et drogues, et les additifs et contaminants alimentaires. D'autre part, les auteurs n'abordent ni les solutions thérapeutiques lors de l'intoxication, ni l'existence d'un antidote éventuel.

Du point de vue strictement chimique, notons que les molécules n'ont pas été référencées suivant leur numéro CAS qui est fort utile pour s'affranchir des différentes nomenclatures chimiques lors de la recherche dans des bases de données informatiques toxicologiques. Pour conclure, cet ouvrage toxicologique pluridisciplinaire, très riche et didactique, est à recommander dans toute bibliothèque scientifique.

Hafid Belhadj-Tahar



MALDI-TOF Mass spectrometry of synthetic polymers

H. Pasch et W. Schrepp
298 p., 79,95 €
Springer, 2003

L'analyse d'un polymère est une étape importante qui permet de prédire et de comprendre ses propriétés ainsi que sa morphologie. Aux côtés d'autres méthodes telles la RMN ou la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie de masse est utilisée depuis 50 ans, mais elle est devenue aujourd'hui une technique primordiale depuis l'avènement des nouvelles méthodes d'ionisation capables d'échantillonner des substances non vaporisables sans les dégrader. Les ouvrages sur ce sujet sont aujourd'hui nombreux, par exemple *Mass spectrometry of polymers* (CRC Press, 2002), récemment cité dans ces colonnes (voir n° 272, p. 54) qui couvrait l'ensemble des méthodes d'ionisation applicables à la spectrométrie de masse.

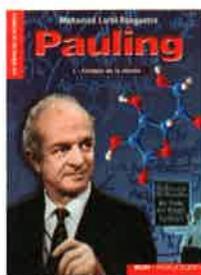
L'ouvrage de Pasch et Schrepp s'en distingue car cette monographie relativement courte mais dense et

remarquablement illustrée de nombreuses figures et tableaux ne traite que d'une seule méthode d'ionisation : l'ionisation par laser assisté d'une matrice, suivie par une spectrométrie à temps de vol (matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight, MALDI-TOF). Cette méthode, initialement développée pour l'analyse des biomolécules, saluée en 2002 par le prix Nobel de chimie partagé par Tanaka, s'est progressivement imposée comme l'une des techniques les plus puissantes pour caractériser les polymères de synthèse. Les auteurs ont par ailleurs été à l'école des équipes de recherche en Allemagne à l'origine de la découverte et du développement du MALDI-TOF par Hillenkamp et Karas, et ils maîtrisent parfaitement le sujet.

Les huit chapitres de l'ouvrage décrivent les aspects fondamentaux, les protocoles expérimentaux, ainsi que les applications de l'analyse MALDI-TOF. Parmi ces dernières, on trouve la détermination des masses moléculaires, l'analyse des groupes fonctionnels, des homo- et des copolymères, des additifs. Un chapitre important est consacré aux couplages indirects ou directs, de la chromatographie en phase liquide à l'analyse MALDI-TOF.

De par sa concision et la qualité de l'exposé, cet ouvrage sera d'une très grande utilité pour tous ceux impliqués dans la chimie des polymères de synthèse, et l'on peut en recommander sans réserve sa lecture.

Patrick Arpino



Pauling, « L'Einstein de la chimie »

M. Larbi Bouguerra

175 p., 14,95 €

Belin, Pour la science, 2002

Dans un style alerte et agréable, l'auteur brosse en sept chapitres un portrait bien documenté de Linus Pauling (1901-1994), « architecte principal de la chimie structurale moderne » et l'un « des pères fondateurs de la biologie moléculaire ». Il a l'ambition, en effet, de couvrir toutes les facettes de son héros,

prix Nobel de chimie en 1954 et prix Nobel de la paix en 1962. Il y réussit en situant les travaux de Pauling dans les idées émergentes de l'époque, faisant voir les influences reçues et dégageant son génie propre pour les utiliser.

Petit-fils d'émigrés allemands, orphelin à 9 ans d'un père pharmacien autodidacte, Pauling gardera de son enfance désargentée un esprit pionnier indépendant, la passion des livres et une ténacité à toute épreuve. En 1917, il réussit à se faire admettre à l'Oregon Agricultural College pour devenir ingénieur, espérant de ses études de chimie la gloire et la fortune, et gagnant sa vie à une multitude de petits travaux manuels. En 1919, il obtient la charge d'un cours de chimie analytique, il « y gagna le sobriquet de Professeur-Enfant » et la découverte des travaux de Langmuir et Lewis. En 1920, on le charge d'un cours de chimie en « économie domestique » pour 25 étudiantes parmi lesquelles il rencontre sa future femme, Ava Helen Miller. Ingénieur chimiste en 1922, il se marie en 1923. C'est Ava Helen qui fera son éducation socio-politique. Il entre enfin au Throop Polytechnic à Pasadena en Californie, ancêtre du California Institute of Technology (CIT puis Caltech) codirigé par George Hale, Robert Millikan et Arthur Noyes. Ce dernier l'engage dans une thèse de radiocristallographie sous la direction de Roscoe Dickinson, qu'il soutient en 1925. Le post-doctorat le conduit en Europe, à Munich chez Sommerfeld pour étudier l'atome et la liaison chimique. Il passe aussi quelque temps à Copenhague chez Bohr et suit à Zurich les cours de Schrödinger et Debye. Dans le troisième chapitre, M. L. Bouguerra nous introduit dans le débat d'idées qui agite alors les physiciens et que Pauling s'assimile en évitant de faire appel aux mathématiques avancées auxquelles il préfère l'intuition. Le 1^{er} septembre 1927, Pauling et sa femme reprennent le bateau pour New York avec la perspective d'un poste au Caltech. Il y sera finalement « maître de conférences de chimie théorique ». L'auteur nous décrit les dures réalités des grandes universités américaines auxquelles Pauling dut se soumettre. Il installe le premier appareil de diffraction des électrons grâce auquel, avec ses élèves, il résoudra des centaines de structures.

Le 21 mars 1931, il publie sa brillante idée sur l'hybridation des orbitales du carbone, dans le *JACS* dont il devient le rédacteur en chef adjoint ; ce fut d'après

lui « sa contribution scientifique la plus importante ». La décennie 30-40 voit aussi ses premiers travaux de biochimie sur l'hémoglobine, les anticorps et la structure secondaire des protéines. Vinrent ensuite la notion de résonance, sa théorie de la valence dirigée, le concept d'électronégativité et le développement de la liaison hydrogène introduite par Paul Huggins. En 1948, Pauling est le premier orateur à Paris du colloque « Échanges isotopiques et structure moléculaire » présidé par Irène Joliot-Curie.

L'auteur décrit, en témoin, le formidable succès des livres d'enseignement de Pauling. La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux paraît en français en 1939.

Pauling participe à l'effort de guerre des États-Unis par des recherches sur les explosifs et les carburants, et il met au point un plasma synthétique, avant de devenir un « féroce opposant à la guerre, aux armes et aux essais nucléaires ».

Le chapitre 5 est tout entier consacré aux contributions de Pauling à la biologie et à la médecine, et aux incitations qui l'ont poussé à s'intéresser aux sciences de la vie. Le chapitre 6 expose son engagement en faveur de la paix, les difficultés qu'il a dû affronter et les succès qu'il a remportés. Dans le dernier chapitre, M. L. Bouguerra nous raconte la « croisade » de Pauling pour l'usage immodéré de la vitamine C.

Ajoutons que l'ouvrage est illustré de nombreuses photographies et schémas, que des encadrés complètent le texte et que la typographie est particulièrement soignée. Une chronologie à la fin du volume et des références choisies avec pertinence permettent au lecteur de se repérer.

Ce petit livre est donc plein d'intérêt, et nous recommandons sa lecture à tous les chimistes soucieux de comprendre l'évolution de leur science au cours du siècle écoulé.

Josette Fournier

A signaler

• Clarke's analysis of drugs and poisons

A.C. Moffat, D. Osselton, B. Widdop (éds)

2 vol., 1 935 p., 350 £

CD-Rom 411,25 £

Pharmaceutical Press, 2003

1737 produits et leurs caractéristiques sont répertoriés dans cet ouvrage de référence dans lequel on trouve également les

procédés analytiques et leurs principales applications. Cette nouvelle édition, révisée et complétée, est destinée particulièrement aux scientifiques confrontés à l'identification et à la quantification de substances toxiques aussi bien dans le corps humain que dans des produits pharmaceutiques ou industriels, là où la toxicologie est présente : médecine légale, centre anti-poisons, pharmacie hospitalière, chimie analytique etc.

• **La documentation professionnelle Excipients, formulants, additifs...**

Réf. D-1161, 268 p., 329 €
Euroforum Paris, 2001

Cet ouvrage est une compilation des interventions effectuées au séminaire Euroforum de mars 2001 sur les excipients : il précise leur rôle dans les formulations et la réglementation à laquelle ils sont soumis dans les domaines pharmaceutique et cosmétique, ainsi que la façon dont celle-ci est mise en application. De nouveaux développements sont décrits, aussi bien dans l'industrie pharmaceutique que dans l'industrie cosmétique et agro-alimentaire.

• **Chemometrics : data analysis for the laboratory and chemical plant**

R.G. Brereton
100 £
Wiley, 2002

• **Commande des procédés (2^e éd.) (Génie des procédés de l'École de Nancy)**

J.-P. Corriou
714 p., 69 €
Lavoisier, 2003

• **Dictionnaire chimique et technologique des sciences biologiques Anglais/Français (3^e éd.)**

J. Dupayrat
268 p., 40 €
Lavoisier, 2003

• **Electronic structure and magnetism of complex materials Springer series in materials science**

D.J. Singh, D.A. Papaconstantopoulos
326 p., 85,55 €
Springer, 2003

• **Les chiffres clés de la science et de la technologie**

P. Mustar
112 p., 8 €
Coll. Économie-Poche,

Économica, 2003

• **Optoélectronique**

R. Maciejko
546 p., 59,46 €
Presses Internationales
Polytechnique, 2002

• **Physical and thermodynamic properties of pure chemicals DIPPR® 801 Evaluated process design data**

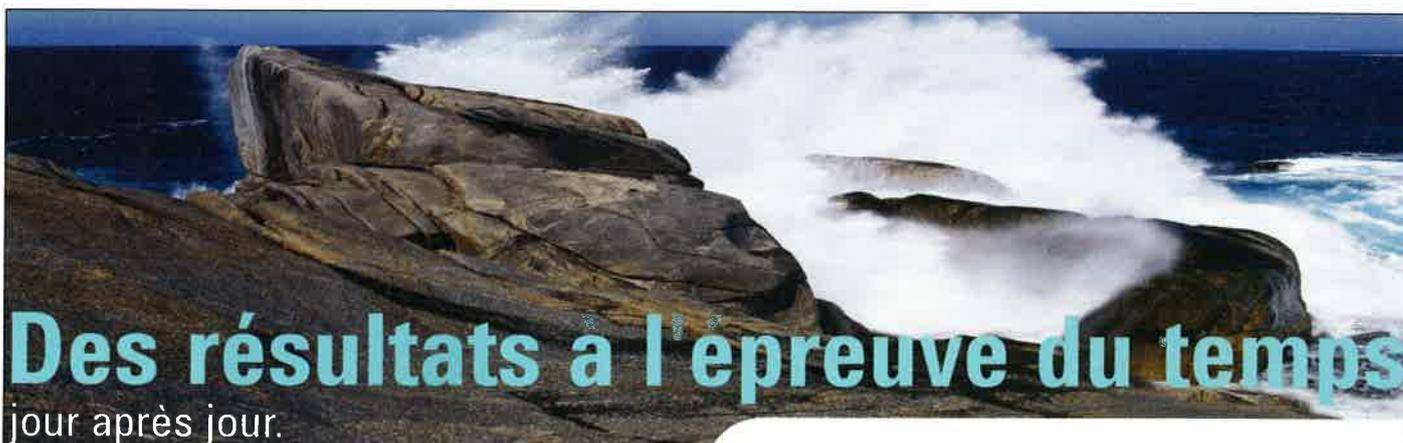
R.L. Rowley, W.V. Wilding,
J.L. Oscarson, Y. Yang, R.J. Rowley,
T.E. Daubert, R.P. Danner (éds)
6 900 p., 655 £
Taylor & Francis, 2003

• **Traité de chimie thérapeutique Vol. 6 : Médicaments des cancers AFECT**

876 p., 210 €
EMinter, 2003

• **Voyage through time Walks of life to the Nobel Prize**

A. Zewail
304 p., 25,46 €
Lavoisier, 2003



N'attendez pas ! Pour en savoir plus sur le nouveau MSD Agilent 5973 inerte, visitez notre site www.agilent.com/chem/inert.
Que vous possédiez déjà l'un de nos systèmes ou que vous soyez un nouveau client Agilent, nous saurons toujours trouver la solution adaptée à vos besoins.

Agilent Technologies France
1 rue Galvani · F-91745 Massy Cedex
Tél Azur 0810 446446 · Fax Azur 0825 010708
E-mail csc-france_analyse-chimique@agilent.com
www.agilent.com/chem

Le détecteur de masse Agilent 5973 inerte est notre dernière innovation destinée à vous fournir des performances, une fiabilité et une sensibilité inégalées.

Avec ce nouveau MSD, le leader mondial de la CPG et de la CPG/SM offre aux laboratoires du monde entier une avancée qui fera date.

Une source d'ions entièrement usinée dans un matériau inerte est au cœur de ce robuste système. Il n'y a donc pas de traitement de surface qui pourrait se détériorer et interférer avec les analyses, ce qui en fait l'instrument idéal pour l'analyse des composés actifs.

Le MSD Agilent 5973 inerte, associé au nouveau logiciel ChemStation, encore plus puissant, augmentera la productivité de votre laboratoire. En outre, grâce à la préparation améliorée des listes d'échantillons et d'autres fonctions d'utilisation intuitive, il est opérationnel en un minimum de temps.

Profitez des offres spéciales d'Agilent qui vous permettent de passer en douceur au nouveau MSD Agilent 5973 inerte. Une décision que vous ne regretterez pas.



Agilent Technologies

dreams made real

L'Union des professeurs de physique et de chimie - UdPPC -

Une association active

de professeurs
de l'enseignement secondaire,
de l'université, de chercheurs...



Des échanges au niveau régional des journées nationales :

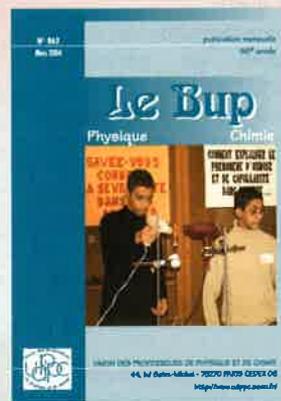
conférences, visites, formations...

Des partenariats :

olympiades nationales de la chimie,
olympiades de physique,
écoles d'été...

Un bulletin scientifique

Le Bup physique chimie...

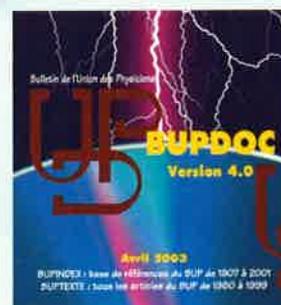


Publication mensuelle

- ♦ articles scientifiques
- ♦ applications pratiques
- ♦ vie de l'association
- ♦ réflexion sur l'évolution de l'enseignement.

...et sa base documentaire et de textes

BUPDOC



Toutes les références
de tous les articles (1907-2001)
et 20 ans d'articles plein texte (1980-1999)

Contacts

Siège social et courrier :

44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :

☎ 01 43 25 61 53 ☎ 01 43 25 07 48

Adhésion et abonnement par Internet : udp.bup@udp-bup.org

Secrétariat général de l'association : udppc@club-internet.fr

Vous êtes enseignant ? chercheur ?

Envoyez-nous des articles scientifiques, historiques, pédagogiques...

Secrétariat de la rédaction du bulletin : bup.secretaire@club-internet.fr

Venez découvrir notre association, nos activités, le bulletin...

<http://www.udppc.asso.fr/>

Rejoignez-nous

- ♦ en vous abonnant au bulletin
- ♦ en adhérant à l'association

III^e Forum international de la gestion de la recherche, de l'innovation et des nouvelles technologies

Paris, 15-16 octobre 2003



Organisé par *Les Échos*, ce III^e Forum international intitulé « **Vers un nouveau paysage de la recherche et développement en Europe** », a rassemblé plus de 50 intervenants, tant du secteur public que du privé, et environ 350 participants autour de sept conférences plénières, quatre conférences thématiques et deux déjeuners-débats. Il s'est distingué par le fait que les conférences n'ont pas comporté, à une ou deux exceptions près, d'exposés préparés, mais ont consisté en un jeu de questions-réponses entre les animateurs (Alain Perez et Franck Niederkorn, journalistes aux *Échos*), les intervenants et les participants, ce qui les a rendues très vivantes. Les intervenants représentaient (très souvent au plus haut niveau : directeur, directeur de recherche) les grands organismes publics (ANRT, ANVAR, CEA, CNES, CNRS, INPI, INRA, INSERM), les grandes sociétés industrielles (EADS, Air Liquide, IBM, France Telecom, Lafarge, Motorola, Renault, Saint-Gobain, Sanofi-Synthelabo, Suez, Thales) et des personnalités du monde politique (C. Allègre, A. Etchegoyen, C. Haigneré, E. Morin). Certaines conférences, de moindre intérêt pour les lecteurs de *L'Actualité Chimique*, sont ici brièvement résumées ou seulement mentionnées.

Le Forum a été ouvert par Claudie Haigneré, Ministre déléguée à la recherche et aux nouvelles technologies. Elle a confirmé que pour atteindre l'objectif ambitieux de l'Europe et de la France de consacrer à l'effort de recherche 3 % du PIB à l'horizon 2010 (dont 2 % issus de la recherche privée), un plan en faveur de l'innovation a été élaboré par le gouvernement avec une stratégie reposant sur quatre exigences principales :

- **créer un environnement économique et fiscal favorable** pour financer les investissements : mesures en faveur des « business angels », exonérations prévues dans le statut de la jeune entreprise innovante, crédit d'impôt recherche pérennisé et

bénéficiant d'une dotation doublée de 960 M€ par an ;

- **créer un environnement scientifique de valeur** ouvert sur les entreprises : pôles de compétences reconnus internationalement comme les cancéropoles et les pôles en biotechnologies et en nanotechnologies, refinancement des incubateurs publics, développement de l'emploi scientifique notamment par revalorisation des allocations de recherche et amélioration de l'attractivité de la recherche pour les jeunes ;

- **identifier les technologies clés de l'avenir**, dont quatre grands axes sont déjà connus : recherche médicale (cancer, handicaps, vieillissement, maladies infectieuses), développement durable et problèmes liés à l'énergie et à l'environnement, gestion des ressources alimentaires et en eau, diffusion du savoir scientifique ;

- **coordonner cette politique au niveau européen**.

En réponse à des questions de l'assistance, C. Haigneré a indiqué son intérêt pour les rémunérations au mérite ou à des actions permettant d'améliorer l'ouverture et la réactivité dans la recherche publique (primes aux brevets, primes aux partenariats...). En ce qui concerne les pôles de compétence, elle a confirmé la nécessité de les soutenir ou de les organiser, malgré les difficultés liées au passé « égalitariste » de la France.

L'Espace européen de la recherche : quels seront les premiers effets de la mise en place du 6^e Programme cadre de recherche & développement (PCRD) et du nouveau plan d'action 3 % ?

- **J.-E. Paquet (Commission européenne)** a indiqué que compte tenu de la compétitivité européenne inférieure à celle de ses concurrents (Japon et États-Unis en particulier) due à une recherche trop fragmentée et au manque de moyens consacrés à l'innovation, le 6^e PCRD a pour objectif de mettre l'excellence scientifique au centre des préoccupations : mise en

place de projets intégrés, développement des réseaux d'excellence, coordination au niveau européen (Eranet), contribution communautaire au fonctionnement des grands programmes, efforts financiers en faveur des chercheurs (notamment, doublement des bourses Marie Curie).

- **A. Jurgensen (ANVAR)** a déploré la fragmentation de nos programmes de recherche et l'insuffisance de notre goût du risque. Il a souligné la nécessité d'aider davantage les PME (ce que prévoit le 6^e PCRD) et a exprimé le souhait que le budget communautaire de R & D « fasse plus », au détriment de la PAC et de la politique régionale qui absorbent à elles deux la plus grande partie du budget européen.

- **P. Beuzit (Renault)**, tout en saluant l'excellente opportunité que représente le 6^e PCRD pour l'industrie automobile, a mis en doute la possibilité d'adhésion des PME aux grands programmes de recherche et précisé que les constructeurs n'ont pas l'intention d'investir davantage en R & D : leur effort portera essentiellement sur le transfert de la recherche fondamentale vers l'application industrielle. Il a déploré que l'épargne en France soit actuellement stérile en matière d'innovation et a prôné la mise en place de grands programmes fédérateurs.

- **N. Demassieux (Motorola)** a indiqué que le 6^e PCRD allait favoriser l'amplification de la R & D de sa firme (qui va déjà au-delà de l'objectif de 3 %) en France et en Europe. Il préfère néanmoins parler de vision européenne partagée plutôt que de grands programmes européens. A une question sur les délocalisations éventuelles en Asie, il a répondu que malgré une montée en compétence grandissante, les pays asiatiques n'ont pas encore le niveau des Européens, notamment en matière de formation.

- **J.-F. Clerc (CEA-LETI)** a précisé, en fonction des résultats obtenus à Grenoble dans le domaine des nanotechnologies (pôle d'innovation MINATEC), que les ingrédients nécessaires pour un programme performant sont

la propriété intellectuelle pour l'innovation, les clients qui attendent les solutions innovantes et une stratégie d'investissement, ce que peut favoriser un espace européen.

- **A. Quevreur (ANRT)** a souligné que le 6^e PCRD marque une rupture avec le précédent, car il favorise le partenariat technologique et non plus le transfert de technologie, qui est un archaïsme. Cette nouvelle orientation favorise les grosses multinationales (EADS, Motorola, Siemens...) qui investissent partout, les grands organismes publics et les grandes universités, qui investissent nationalement, et les anciens champions nationaux qui deviennent européens ou mondiaux et qui créent des pôles (comme Grenoble).

En conclusion, le 6^e PCRD aboutira à une recherche compétitive accrue en Europe, accompagnée de restructurations nationales et internationales. Des choix douloureux seront à faire au niveau des programmes et des pôles d'excellence. Il faut noter la réticence de l'industrie pour augmenter son effort de recherche qu'elle estime déjà suffisant pour répondre aux critères du 6^e PCRD. Bien qu'aucune compétence législative ou réglementaire ne soit actuellement envisagée au niveau européen dans le domaine de la recherche, l'effort entamé par ce 6^e programme devra être poursuivi et le prochain budget européen être encore plus ambitieux pour la recherche.

Comment constituer des pôles d'excellence de taille critique au niveau régional ?

Faisant suite à l'exposé de **E. Morin (Conseil régional Poitou-Charentes)** qui a décliné sa vision des pôles de compétence : ambition (nécessitant un partenariat interrégional), respect (nécessitant un rééquilibrage national : hyperconcentration en Ile-de-France et Rhône-Alpes), responsabilité (nécessitant de laisser les choix scientifiques aux chercheurs), les autres intervenants, **M. Guilbaud (ANVAR)**, **B. Barbier (CEA-LETI)**, **C. Bréchet (INSERM)**, **J.-J. Duby (Supélec)** et **B. Larroutourou (CNRS)** ont souligné la nécessité de constituer des pôles d'excellence régionaux en renforçant le dialogue avec les collectivités locales, en s'appuyant si nécessaire sur une coopération européenne et en réformant la politique de saupoudrage (salaires, moyens) de certains organismes de recherche pour attirer et retenir les meilleurs chercheurs.

Déjeuner-débat avec E. Benhamou (chairman 3Com Corp, Palm Inc. & PalmSource)

E. Benhamou a répondu aux questions de l'assistance :

- *A quand la reprise des hautes technologies ?* Déjà entamée pour les semi-conducteurs, d'ici 12 à 15 mois pour les infrastructures des réseaux de télécoms.

- *Quels sont les moteurs de croissance actuels ?* Consommateurs particuliers (téléphones mobiles, « entertainment », TV et caméras numériques...), applications nouvelles (services web, interconnexions...), nouveaux besoins (cybersécurité, stockage des archives).

- *Quels changements dans les investissements ?* En positif : qualité des entrepreneurs, meilleure évaluation des risques, taux d'utilisation de cash plus faible. En négatif : baisse en recherche fondamentale dans certains domaines (info-com), baisse de la qualité des analyses financières, surinvestissement dans les nouveaux besoins, moins de capital-risqueurs.

Il a précisé que le succès de la Silicon Valley est dû au pouvoir de connecter l'innovation au business, au modèle financier et au marché, dans un cycle complet. Il a confirmé que l'Asie est le futur partenaire incontournable en matière d'innovation, de fabrication et de marché.

Technologies pour la société de l'information : développer l'usage ou la technologie ?

Intervenants : **A. Bravo (ANRT)**, **G. Carrère** et **M. Peyrade (France Telecom)**, **D. Griot (Motorola)**, **A. Iribarne (CNRS)** et **J. Seyvet (Digitip)**.

La R & D au service du développement durable : une chance pour les entreprises françaises ?

Tandis que les intervenants des sociétés industrielles, **J.-J. Doyen (Suez)** et **J. Lukasic (Lafarge)**, ont mentionné les efforts de leurs sociétés en matière d'environnement et que ceux des organismes publics, **M. Guillou (INRA)** et **O. Godard (CNRS)** ont insisté sur la prise en compte de l'aspect politique du développement durable par leurs chercheurs, **F. Guinot (Académie des technologies)** a fait un vibrant plaidoyer pour le développement durable en le plaçant dans un contexte humaniste. Il a manifesté son optimisme pour l'avenir, compte tenu des efforts déjà accomplis tels que la diminution de 35 % dans les dix dernières années

des rejets de gaz à effet de serre et de 75 % entre 1980 et 1987 des rejets polluants dans l'eau par l'industrie chimique française, l'arrêt mondial de production des produits fluorocarbonés après la découverte du trou d'ozone.

En réponse à des questions sur l'importance donnée au développement durable par les pays « non riches », les intervenants ont constaté que ces pays commençaient à s'en préoccuper, par exemple en Chine et en Inde en ce qui concerne l'impact sur l'agriculture (érosion des sols), ou en Amérique du Sud en ce qui concerne l'impact sur la santé publique (pollution des eaux). Les principaux problèmes pour nourrir 9 milliards d'êtres humains en respectant les ressources naturelles sont la désorganisation sociale due aux guerres et à des carences logistiques et l'alimentation en eau potable, mais pas le manque de nourriture lui-même.

En conclusion, la R & D de l'industrie chimique permettra d'apporter des solutions pour un développement durable tant dans sa propre industrie que dans les autres activités industrielles qu'elle irrigue : agriculture raisonnée, transports, énergie, matériaux, santé... La chimie française y apportera sa contribution en se dirigeant vers une chimie à plus haute valeur ajoutée.

Biosciences/biotechnologies : comment devenir compétitif à l'échelon international ?

- **F. Meyer (Gencell)** a dressé un panorama des sociétés de biotechnologie mondiales (4 000 sociétés dont 400 cotées en Bourse, environ 250 000 emplois), a souligné son importance dans la recherche pharmaceutique (sur les 40 médicaments mis sur le marché en 2003 dans le monde, 12 proviennent des biotechnologies) et la prépondérance des États-Unis dans ce domaine. Il a jeté un cri d'alarme sur la situation européenne et notamment française (droit du travail non adapté, pas de capital-risqueurs, désaffection des jeunes).

- **A. Kahn (Institut Cochin)** a souligné les carences des sociétés de biotechnologie en France, dues au fait que les trois niveaux qui doivent être solidaires et organisés (recherche en développement, recherche finalisée et recherche non finalisée source d'idées pour le futur) ne l'ont jamais été en Europe ou en France. Il a donc manifesté son pessimisme.

- **A.-M. Derouault (IBM Lifesciences)** a manifesté sa croyance à la convergence entre sciences de la vie et

informatique et son optimisme pour la situation en Europe, qui commence à favoriser les partenariats proactifs et à augmenter significativement le financement en capital-risque des biotechnologies.

- **P. Tambourin (Génopole Evry)** a décrit la situation de son génopole et insisté sur le fait que ses chercheurs commencent à prendre conscience de l'aspect économique et social de leurs travaux, et donc de l'importance de travailler avec l'industrie.

- **L. Segard (Inserm Transfert)** a précisé que sa société (filiale privée depuis 2001) s'est engagée sur sept programmes dans le cadre du 6^e PCRD et a investi 400 000 € dans huit jeunes entreprises innovantes. Il a cependant manifesté son inquiétude sur la situation en France, l'un des risques majeurs résidant dans le fait que les entreprises effectuent souvent leur 3^e tour de financement aux États-Unis et deviennent ainsi américaines.

- **B. Dauger (Auriga Partners)** a décrit comme catastrophique l'écart entre les niveaux de recherches dans les pays anglo-saxons et le reste du monde (depuis 4 ans, l'accroissement de la recherche américaine est égal à la totalité de la recherche européenne). Par manque de projets validés, les investisseurs sont contraints de prendre d'énormes risques, en tablant sur la qualité scientifique et la propriété intellectuelle. Cette situation ne peut perdurer.

En conclusion, les intervenants ont déploré que **les sciences du vivant soient un laissé-pour-compte de la recherche publique en France** (où le choix s'est porté sur le nucléaire, le spatial et les télécoms), et même en Europe. Cela entraîne notamment la désaffection des chercheurs de talent

par manque de moyens et un manque de compétitivité globale.

Aéronautique, espace, défense : comment pérenniser la compétitivité européenne ?

Intervenants : **J. Bongrand (SREA), D. Deviller (EADS), S. Janichewski (CNES), F. Jouillec (CNRT)** et **D. Vernay (Thales)**.

La seconde journée du Forum a été ouverte par **Claude Allègre**, ancien Ministre. Il a donné ses raisons de la faiblesse française en recherche publique :

- **présence d'organismes de recherche distincts des universités** (sur le modèle soviétique), même si ces organismes remplissent parfaitement leur rôle dans certains cas (INRA). La grande force des États-Unis réside dans ses universités, lieux de création, de diffusion du savoir et de création d'entreprises innovantes. Il déplore de n'avoir pas pu développer en France une recherche universitaire efficace avec un financement autonome fort ;

- **création de trop de chercheurs**, ce qui a pour effet qu'ils n'ont pas de moyens suffisants. Le CEA a su remédier à cette situation en diminuant sa charge salariale pour augmenter les moyens, ce que n'a pas su faire le CNRS ;

- **manque d'esprit de recherche**, tant dans le public que dans l'industrie : celui-ci nécessite l'acceptation de projets innovants même s'ils sont risqués, l'embauche de chercheurs « hors normes » et le rejet des dogmes.

Il a stigmatisé la vision française de la culture par rapport à celle des Américains. Ceux-ci pensent que la fortune de leur pays proviendra de son

innovation et tous les efforts humains et financiers sont faits pour atteindre ce but. Ce n'est pas le cas en France où la science est souvent mal considérée (nucléaire, génétique).

Enfin, il a déploré l'esprit centralisateur de la France en matière de recherche : « *l'égalité n'est pas l'uniformité mais la diversité* », ainsi que l'idée stupide du risque zéro qui empêche de travailler et d'innover : « *pendant ce temps, la R & D continue à se faire ailleurs* ».

Quels sont les nouveaux critères de sélection des projets à financer ?

Les intervenants publics, **J.-C. Porée (ANVAR), P. Lagarde (CDC PME)** et **D. Marty (CEA-LETI)** ont mentionné la baisse de financement des projets depuis l'année 2000. **J.-C. Lehmann (Saint-Gobain)** a insisté sur l'importance du changement de la donne mondiale avec l'émergence de la Chine qui devient l'atelier du monde et de l'Inde dans le domaine des services (informatique et télécoms), mais considère que la France garde des atouts importants : la qualité de la formation et de la recherche publique.

En conclusion, les nouveaux critères de sélection des projets à financer n'ont pas été fondamentalement modifiés par la conjoncture, même si une baisse de financement par les capital-risqueurs a entraîné une révision de certains modèles économiques.

Quelles stratégies de protection et de valorisation des résultats de la recherche publique et privée ?

D. Hagard (INPI) a dressé un bref panorama des dépôts de demandes PCT, dont 39 % proviennent des États-Unis, 12 % du Japon et 36 % de l'Europe (à l'OEB, 52 % des dépôts

ANRT	Association Nationale de la Recherche Technique
ANVAR	Agence Nationale de la Valorisation de la Recherche (dite « Agence française de l'innovation »)
CDC-PME	Caisse des Dépôts et Consignation - Petites et Moyennes Entreprises
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CEA-LETI	Commissariat à l'Énergie Atomique - Laboratoire d'Électronique et de Technologies de l'Information
CNAM	Conservatoire National des Arts et Métiers
CNES	Centre National d'Études Spatiales
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CNRT	Centre National de la Recherche Technologique
EADS	European Aeronautic Defense and Space Company
INPI	Institut National de la Propriété Industrielle
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
INRIA	Institut National de la Recherche en Informatique et en Automatique
INSERM	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
OEB	Office Européen des Brevets
PAC	Politique Agricole Commune
PCT	Patent Cooperation Treaty
SREA	Service de la Recherche et des Études Amont

proviennent de l'Europe). La France et l'Europe sont déficitaires pour les demandes concernant les nouvelles technologies (nanotechnologies, biotechnologies, information et communication). A noter une baisse de 5 à 10 % des dépôts à mi-2002 (ce qui a bien soulagé les Offices de brevets !).

Les débats actuels en matière de propriété industrielle portent sur l'adaptation du système des brevets aux nouvelles technologies (biotechnologies, logiciels), la contestation du rôle de la propriété industrielle et l'harmonisation du droit des brevets. L'INPI a entrepris une politique de réduction des coûts, de sensibilisation et de formation auprès des PME pour favoriser la propriété industrielle, car la contrefaçon est un fléau en pleine expansion (200 000 objets saisis en douane il y a 10 ans, 5 millions aujourd'hui). Malheureusement, un brevet communautaire n'existe pas encore en Europe (problèmes de traduction, de répartition des fonds et d'organisation judiciaire). Tous les autres intervenants, **L. Santarelli (Cabinet Santarelli)**, **T. Sueur (Air Liquide)**, **L. Kott (INRIA)**, **F. Jamet (France Télécom)** et **P. Maruani (Id Vector)** ont souligné l'importance de la propriété industrielle pour valoriser la recherche. Malgré l'effort de certaines écoles, l'enseignement reste insuffisant et les compétences sont rares.

Déjeuner-débat avec **A. Etchegoyen**, Commissaire général au Plan

A. Etchegoyen a précisé le rôle désormais dévolu au **Commissariat général au Plan** : faire de la prospective sur le rôle de l'État stratège, notamment en matière de recherche, au lieu du rôle d'évaluation des politiques publiques joué jusqu'à présent. Trois groupes de projets concernent directement la recherche dans le Plan : « Saraswati », s'attachant à l'attractivité de la recherche en France (bilan positif pour les thésards, mais négatif en termes d'investissements), « Pericles », concernant les effets de l'application des accords de Lisbonne sur le développement durable, et « Jonas », portant sur le rôle de l'État en regard du principe de précaution qui inhibe trop aujourd'hui la recherche (cf. OGM).

Il a souligné la nécessité de modifier les comportements qui s'opposent à la valorisation de la recherche aboutissant à l'innovation (problèmes de culture, de défiance envers les contrats de la recherche publique avec le privé et de crainte dans la prise de risques).

En réponse aux questions des partici-

pants, il a souhaité que soit favorisée la création de petites entreprises innovantes (incubateurs dans les universités ou les grandes écoles, conventions CIFRE), la recherche « marginale » et la recherche prospective bien ciblée.

Comment la recherche peut-elle concilier éthique, rentabilité et risque ?

- **P. Kourilsky (Institut Pasteur)** a dénoncé le principe de précaution compris comme principe d'abstention. L'éthique est une composante du principe de précaution (protection des hommes et des institutions), mais elle n'est pas universelle (époque, pays industrialisés versus pays en voie de développement, individu versus collectivité), contrairement aux droits de l'homme qui doivent être universels. L'éthique doit avoir un contre-pouvoir qui est en fait la tolérance aux idées des autres. Il a reconnu à la société civile le droit de juger la dimension morale d'une innovation, mais a combattu le blocage de l'acquisition du savoir au motif qu'il pourrait être mal utilisé.

- **E.-E. Baulieu (Collège de France, Académie des sciences)** a soutenu les propos de P. Kourilsky en les illustrant par des exemples (autopsie, cellules souches, clonage, OGM) et a fustigé les bateleurs d'estrade. Il a stigmatisé les trois maux actuels qui nuisent à la recherche : la peur, l'ignorance et l'idéologie, qui sont relayés par les médias, et a souligné que la France est un des pays les plus touchés par ces maux.

- **E. Jolivet (INRA)** pense que l'irruption de l'éthique dans la R & D est due à une crise de l'acceptation sociale des nouvelles technologies. Il a illustré ses propos avec la question très controversée des OGM, en mentionnant le programme génoplatte et le programme science et gouvernance, dont la conception et les résultats ont été discutés avec des représentants de sensibilités différentes, ce qui est une attitude éthique.

- **F. Ewald (CNAM)** a fait remarquer que les problèmes d'éthique, en particulier celui de l'éthique de précaution, risquent de donner naissance à une civilisation basée sur l'imaginaire et non plus sur la science. Étant donnée l'incertitude de l'information, il faut donner aux décideurs la possibilité de se tromper, sinon tout s'arrêtera... !

En conclusion, dans ce débat où les OGM ont eu la vedette, tous les intervenants ont reconnu que l'éthique est une valeur que les chercheurs doivent prendre en compte, mais qu'elle ne doit

pas avoir la primauté sur les autres facteurs de décision : **les débats et la controverse sont légitimes, mais ne doivent pas conduire à l'immobilisme.**

L'innovation et la R & D au cœur de la stratégie des entreprises : comment l'intégrer sur le long terme ?

Cette conférence a été marquée par l'intervention de **J.-F. Dehecq (Sanofi Synthelabo, ANRT)** qui, avec son franc-parler habituel, a décrit la spécificité de la recherche pharmaceutique où, contrairement à d'autres secteurs scientifiques, **la recherche et les découvertes ne se programment pas.** Il a déploré que cette recherche migre depuis des années de l'Europe vers les États-Unis, notamment à cause du blocage du prix des médicaments. Il a précisé qu'à son avis, la recherche nécessite avant tout un grand patron de recherche qui sache utiliser à bon escient les moyens dont il dispose et sache s'entourer d'une équipe performante et organisée.

Il a également indiqué les trois axes prioritaires de réflexion de l'ANRT, seul lieu où tous les acteurs de la recherche se parlent : réconcilier l'opinion publique avec la recherche, endiguer le désintérêt des jeunes pour la recherche et la fuite des élites formées en France vers l'étranger, fixer des priorités et déterminer les pôles d'excellence à construire en Europe.

En conclusion, selon **J.-F. Dehecq** et les deux autres intervenants, **P. Colombani (AT Kearney)** et **D. Ranque (Thales)**, **la R & D est bien au cœur de la stratégie des entreprises, quelle que soit la branche concernée. Sa qualité est plus essentielle encore que sa quantité, ce qui laisse des atouts à la France.**

Ce III^e Forum organisé par *Les Échos* a été une réussite tant par la qualité des exposés des intervenants que par l'intérêt manifesté par les participants. Ces deux journées ont été très instructives, mais certains constats sur la recherche en France, et même en Europe, ont été inquiétants, notamment dans le domaine des biotechnologies. Il y a une urgente nécessité à réformer certaines structures et certains comportements et à effectuer des choix drastiques.

Rendez-vous pour le IV^e Forum en 2005.

Yves Dubosc

Forum 2003

Une expérience innovante à l'École de chimie de Mulhouse

Mulhouse, 10-11 octobre 2003

A la demande d'étudiants de l'École de chimie de Mulhouse (ENSCMu), les permanents du laboratoire de Synthèse et pharmacochimie organique (SPO) du professeur Jacques Streith (CNRS UMR-7015) ont organisé le Forum 2003 au profit des élèves de 2^e année (7^e semestre d'études), de 3^e année (9^e semestre) et des étudiants de l'École doctorale de l'Université de Haute-Alsace, en faisant appel aux anciens thésards du laboratoire SPO. La Direction de l'ENSCMu avait intégré le Forum 2003 dans le cursus normal des études et à cette fin, elle avait supprimé les enseignements usuels du plan d'études durant la journée du vendredi 10 octobre et du samedi matin 11 octobre.

L'objectif principal de la manifestation était de créer une ambiance favorisant une communication directe entre les étudiants et les anciens thésards du laboratoire SPO, de manière à rendre plus palpables les diverses fonctions que remplissent ces derniers dans le monde économique moderne. Plus de trente anciens collaborateurs du labo-

ratoire SPO, âgés entre 30 et 63 ans, sont venus participer au Forum 2003. Parmi ces *alumni*, 25 ont accepté de faire un exposé sur leur trajectoire et leur mission professionnelles depuis la thèse, les plus jeunes d'entre eux présentant leur conférence au début des séances. Les exposés avaient été remarquablement préparés par les divers intervenants au moyen de logiciels didactiques et ont été suivis avec enthousiasme par l'auditoire. Des pauses café et un déjeuner self-service, organisés par la direction de l'ENSCMu, ont permis des contacts plus personnels entre étudiants et intervenants.

Le second objectif du Forum 2003, que les intervenants ont su faire passer aux jeunes générations sans l'exprimer de façon explicite, consistait à démontrer par des exemples variés qu'un jeune diplômé peut faire une belle carrière industrielle ou universitaire au départ d'une thèse de doctorat. « **Soyez un expert dans votre métier** », « **soyez vous-même** » sont, parmi d'autres, des conseils lapidaires formulés par plusieurs intervenants, en particulier

par les responsables d'unités de production et d'unités pilote. Le travail en équipe, la capacité à communiquer aisément et à formuler clairement les messages, dans une ambiance si possible conviviale, constituent une seconde exigence pour réussir son intégration au sein d'une entreprise. Viennent ensuite l'ouverture à l'international anglophone et, par conséquent, la **maîtrise obligatoire de la langue anglaise**. Presque tous les intervenants ont souligné la nécessité pour l'ingénieur chimiste de s'exprimer et de savoir rédiger les rapports en anglais.

L'ensemble des exposés présentés par les conférenciers en mode Powerpoint, ainsi que leurs notices biographiques et leurs adresses électroniques viennent d'être mis à la disposition des étudiants sous forme de CD-Rom. Ces documents peuvent également être consultés sur le site Internet de l'ENSCMu : <http://www.enscmu.uha.fr>

**Christiane Strehler,
Stéphane Bourg,
Jacques Streith et
Théophile Tschamber**

L'Actualité Chimique et la SFC seront présents sur les salons suivants

Chemrawn XV - La chimie pour l'eau

21-23 juin 2004
Maison de la Chimie, Paris
<http://www.chemrawn xv.org>

DCE9

**9^e Conférence FECS et
2^e Journées Chimie et environnement**
29 août-1^{er} septembre 2004
Bordeaux
<http://www.lptc.u-bordeaux.fr/DCE9>

ISC 04

25th International symposium on chromatography
4-8 octobre 2004
Palais des Congrès, Paris
<http://www.isc04.com>

13th International congress on catalysis

11-16 juillet 2004
Palais des Congrès, Paris
Palais des Congrès, Paris

JCO 2004 - Journées de chimie organique

7-9 septembre 2004
École polytechnique, Palaiseau
<http://www.evicesvents.com/chimie/index.html>

Venez nous y rejoindre !

Le symposium Sigma-Aldrich jeunes chimistes 2003

Gujan-Mestras, 13-15 octobre 2003

Le SAJEC (symposium Sigma-Aldrich jeunes chimistes) vient de fêter son 4^e anniversaire en octobre dernier à Gujan-Mestras, près d'Arcachon. Cette manifestation, née en 2000 du **partenariat entre la division Chimie organique de la SFC et la société Sigma-Aldrich**, avait été organisée en 2003 par le Club des jeunes de la SFC de Bordeaux.

L'objectif premier de ce congrès est de donner la parole aux jeunes chimistes (doctorants, post-doctorants, jeunes chercheurs...) et de les rassembler dans un lieu convivial afin de favoriser des échanges scientifiques directs autour de la chimie organique. Ce concept, partagé avec la SECO (Semaine d'étude en chimie organique), qui consiste à faire organiser un congrès **par des jeunes chimistes pour des jeunes chimistes**, est en général très apprécié puisqu'il crée une identification forte. S'évadant de leurs préoccupations journalières, les jeunes participants ont profité de ces journées pour présenter leur recherche, élargir leur culture scientifique, instaurer des échanges scientifiques et des relations d'amitié.

Le symposium ayant une notoriété grandissante, 90 personnes avaient répondu favorablement à l'appel du comité d'organisation avant même la date de clôture des inscriptions. La volonté d'internationaliser ce congrès s'est manifestée cette année par la présence de chimistes espagnols (2 conférenciers, 3 étudiants) et d'un étudiant venant de Durham (Angleterre). D'une manière générale, il faut noter la provenance géographique variée puisque 29 universités étaient représentées.

La cérémonie d'ouverture a permis de rendre un hommage appuyé à Michel Pereyre, ancien président de la division Chimie organique et l'un des tous premiers initiateurs du SAJEC, qui était ravi que la manifestation ait lieu dans sa région.

L'édition 2003 a débuté par une conférence-débat sur le thème de la chimie du vin. Étant dans la région bordelaise, sous l'égide de 5 000 châteaux, quoi de plus naturel que d'aborder ce sujet ! Les trois intervenants invités (Stéphanie Marchand, Isabelle Pianet et Nicolas Vivas) ont traité du vin et des avancées de la chimie dans ce domaine avant de conclure par une dégustation.

Le programme s'est ensuite poursuivi par des conférences plénières, données par des spécialistes des thèmes choisis :

- *Nouvelles méthodologies de synthèse basées sur la réactivité d'anions stabilisés*, par Jean Rodriguez (Marseille).
- *Umpolung de nitrones induit par Sml₂ : applications en synthèse*, par Sandrine Py (Grenoble).
- *Design and synthesis of ag-peptide nanotubes*, par Juan R. Granja (Santiago de Compostela, Espagne).
- *Les hétéroéléments ou comment stabiliser des intermédiaires réactionnels, des états de transition et mimer des surfaces de potentiel*, par Didier Bourissou (Toulouse).
- *Dendrimers: structure, synthesis and applications*, par Julián Rodriguez Lopez (Castilla-La Mancha, Espagne).
- *Vers de nouveaux composés anti-alzheimer en série galanthamine : conception et synthèse*, par Catherine Guillou (Gif-sur-Yvette).
- *Réactions d'ouverture de cyclopropanes et réarrangements sigmatropiques : applications synthétiques*, par

Christophe Meyer (ESPCI, Paris).

Ces conférences plénières ont été complétées par seize communications orales de 20 minutes ainsi que deux séances d'étude où 68 posters ont été exposés.

Cette manifestation a également été l'occasion de préparer les doctorants à leur recherche d'emploi. Un « stand emploi », organisé par la SFC et l'ABG (Association Bernard Gregory), a été ainsi mis en place afin, notamment, de les conseiller dans la rédaction de leur CV.

Le comité d'organisation tient à remercier toutes les personnes qui sont intervenues pour la qualité de leurs présentations. Sans leur apport, le congrès n'aurait pu avoir lieu et c'est grâce à chacun que ce SAJEC 2003 s'est bien déroulé. La grande réussite du congrès est aussi due à l'important soutien financier et logistique de la société Sigma-Aldrich qui fait un pari gagnant en misant sur les jeunes chimistes. Le Conseil régional d'Aquitaine, l'Université Bordeaux 1 et le Conseil interprofessionnel du vin de Bordeaux (CIVB) ont aussi, par leurs subventions, participé à la bonne marche du congrès.

Le SAJEC 2003 a donc été un succès. Nous espérons que d'autres doctorants prendront en charge l'organisation des prochaines éditions pour pérenniser cette manifestation.

Longue vie au SAJEC !

**Le comité d'organisation
du SAJEC 2003**

- *Le prochain SAJEC aura lieu à Dijon, du 18 au 22 octobre 2004. SAJEC2004@u-bourgogne.fr <http://www.SAJEC2004.fr>*



6-11 juin 2004

Gecom-Concoord 2004

Bayonne-Anglet-Biarritz

Cette manifestation, lieu d'échanges et de nouvelles collaborations entre étudiants et seniors, rassemblera les chimistes dont l'activité est liée à l'utilisation des métaux dans les domaines aussi larges que la biochimie, la conception et les propriétés de nouveaux matériaux, la synthèse organique, la catalyse, la chimie « verte », les nanotechnologies, etc.

- gecom2004@lcc-toulouse.fr
http://www.lcc-toulouse.fr/congres/
gecom-concoord-2004/

29-30 avril 2004

sfc

2^e Journées de chimie France-Canada

Nice

(L'Act. Chim., février 2004, p. 62)

- gingras@unice.fr ; valo.animation@unice.fr
http://www.unice.fr/congres_france-canada

4-6 mai 2004

sfc

4^e Colloque Science et technologie des poudres

Compiègne

(L'Act. Chim., juin 2003, p. 62)

- pierre.guigon@utc.fr ; www.utc.fr/stpoudres4

11-14 mai 2004

sfc

20^e JIREC

Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie : « Que doit-on enseigner en chimie inorganique ? »

Murol

Division Enseignement-Formation

(L'Act. Chim., février 2004, p. 61)

- jirec2004@chimie.univ-bpclermont.fr
http://www.univ-bpclermont.fr/JIREC04/

12-14 mai 2004

sfc

International symposium on molecular materials and organometallics

Rennes

(L'Act. Chim., mars 2004, p. 68)

- molmat@univ-rennes1.fr
http://molmat.univ-rennes1.fr

20-22 mai 2004

Congrès d'histoire des sciences et techniques

Poitiers

- Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques (SFHST), Anne Bonnefoy.
Tél. : 05 49 88 86 48. congres@sfhst.org

23-28 mai 2004

JFECO XIII

Journées franco-espagnoles de chimie organique

Carry-le-Rouet

- http://www.jfeco13.u-3mrs.fr

28-29 mai 2004

sfc

6^e Rencontres Franco-Belges de chimie organique

Metz

Section Lorraine

(L'Act. Chim., avril 2004, p. 62)

- Stéphanie Hesse. Tél. : 03 87 54 71 97.
hesse@sciences.univ-metz.fr

30 mai-4 juin 2004

EUPOC 2004

Organized, polymer-based structures in water and their applications

Gargnano (Italie)

- http://biomat.pharmacy.man.ac.uk/EUPOC2004

17-18 juin 2004

International food conference

Dublin (Irlande)

- http://www.foodchain2004.com

22 juin 2004

Assises nationales des risques industriels

Douai

- Péroline Millet, DRIRE. Tél. : 03 27 93 75 65.

23-24 juin 2004

ChemSource 2004

Symposia and masterclasses: lab to plant scale-up

Amsterdam (Pays-Bas)

- ruthlane@fish.co.uk
http://www.chemsourcesymposia.org.uk

27 juin-1^{er} juillet 2004**ISBOC-7****7th International symposium on biomolecular chemistry**

Sheffield (Royaume-Uni)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

27 juin-2 juillet 2004

XIth International conference on the coordination and organometallic chemistry of germanium, tin and lead

Santa Fe (NM, États-Unis)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

4-9 juillet 2004

sfc

Macro 2004

40th International symposium on macromolecules IUPAC World polymer congress

Paris

(L'Act. Chim., février 2004, p. 62)

- macro04@ccr.jussieu.fr
http://www.upmc.fr/macro2004

7-11 juillet 2004

ISCC-7

7th International symposium on carbanion chemistry

Alicante (Espagne)

- http://www.iscc7.ua.es

8-10 juillet 2004

KAC 2004

8th International symposium on kinetics in analytical chemistry

Rome (Italie)

- KAC2004@scienze.uniroma2.it
http://www.uniroma2.it/dipartim/BEAT/KAC2004

11-13 juillet 2004

5th International conference on polymer-solvent complexes and intercalates

Lorient

- Yves.Groshens@univ-ubs.fr
http://www.univ-ubs.fr/12p/Congres_L2P/
Index_ICPSCI5.html

11-16 juillet 2004

IVNC 2004

17th International vacuum nanoelectronics conference

Cambridge (MA, États-Unis)

- ivnc04@mit.edu
http://www.mtl.mit.edu/research/ivnc

11-16 juillet 2004

sfc

**13th International congress
on catalysis**

Paris

Division Catalyse

(L'Act. Chim., mai-juin 2002, p. 127)

- 13ICC@colloquium.fr
http://www.13ICC.jussieu.fr

11-16 juillet 2004

**14th European symposium
on fluorine chemistry**

Poznan (Pologne)

- http://www.fluor2k4.amu.edu.pl

14-17 juillet 2004

ISBOMC'04**2nd International symposium on
bioorganometallic chemistry**

Zurich (Suisse)

- http://www.isbomc.unizh.ch

17-22 juillet 2004

**20th IUPAC Symposium
on photochemistry**

Grenade (Espagne)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

18-20 juillet 2004

CarboCat 2004**International symposium on carbon
for catalysis**

Lausanne (Suisse)

- carbocat@epfl.ch ; http://isp.epfl.ch/Carbocat

18-21 juillet 2004

ICOSECS-4**4th International conference of
the Chemical Societies of the South-
Eastern European countries on
chemical sciences in changing times**

Belgrade (Serbie-Montenegro)

- http://www.shd.org.yu/icosecs4/

18-23 juillet 2004

**36th International conference
on coordination chemistry**

Merida (Mexique)

- http://www.iccc36.unam.mx

19-25 juillet 2004

EIM 2004**Environnement identité Méditerranée**

Corte

Date limite de soumission :**30 avril 2004**

- Antoine Mondoloni. Tél. : 04 95 45 01 14.
ie@univ-corse.fr

23-27 juillet 2004

ICS 22**22nd International carbohydrate
symposium**

Glasgow (Royaume-Uni)

- conferences@rsc.org
http://www.rsc.org/lap/confs/ICS22.htm

25-29 juillet 2004

11th ISSP**International symposium
on solubility phenomena, including
related equilibrium processes**

Aveiro (Portugal)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

25-30 juillet 2004

ICOMC**21st International conference on
organometallic chemistry**

Vancouver (Canada)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

15-20 août 2004

ICPOC 17**17th IUPAC conference on physical
organic chemistry**

Shanghai (Chine)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

17-21 août 2004

**18th IUPAC conference
on chemicals thermodynamics**

Pékin (Chine)

- http://www.iupac.org/symposia/index.html

25-28 août 2004

Euroscience open forum 2004

Stockholm (Suède)

- http://www.esof2004.org

29 août-2 septembre 2004

Eurobic 7**7th European biological inorganic
chemistry conference**

Garmisch-Partenkirchen (Allemagne)

- http://www.uni-dortmund.de/eurobic7

7-9 septembre 2004

sfc

JCO 2004**Journées de chimie organique**

Palaiseau

Division Chimie organique

*(L'Act. Chim., avril 2004, p. 61)***Inscription jusqu'au 1^{er} juin 2004****Proposition de posters jusqu'au
15 mai 2004**

- janine.cossy@espci.fr
http://www.evicevents.com/chimie/index.html

29 août-3 septembre 2004

GECO 45**Groupe d'études de chimie organique**

Boussens

Depuis sa création par Guy Ourisson en 1959, le Groupe d'études de chimie organique (GECO) a toujours été un lieu d'échange irremplaçable pour les chimistes organiciens français. La prochaine édition, organisée près de Toulouse, réunira quelques 70 à 80 chimistes des secteurs public et privé.

Le programme comportera onze conférences plénières : F.P. Cossio, L. Gade, V. Gouverneur, K.R. Seddon, J.M. Beau, J.M. Campagne, M. Ciufolini, O. Guerret, I. Huc, J. Martinez, F. Odobel.

En accord avec la tradition du GECO, des sensibilités très variées de la chimie organique y seront représentées : matériaux, assemblages, catalyse, chimie bioorganique, chimie théorique, glycochimie, méthodologie, synthèse totale...

Par ailleurs, des séances d'impromptu permettront à une trentaine de jeunes chercheurs de présenter leurs travaux, et une soirée de réflexion sur le thème « Chimie et société : quels enjeux pour quel avenir ? » sera organisée avec la participation de Pierre Potier (Académie des sciences) et Bertrand Castro (Sanofi-Synthelabo).

Date limite d'inscription : 30 avril 2004

- dbouriss@chimie.ups-tlse.fr
http://geco45.ups-tlse.fr

De nombreuses autres manifestations sont en ligne sur <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.



P A R I S

25th International Symposium on Chromatography
October 4-8, 2004 - Palais des Congrès - Paris - France

This symposium is the largest and most prestigious meeting providing the most comprehensive coverage of Chromatography and associated techniques.

The series was launched in London, UK in 1956 and is held every two years in Europe.

The meeting is run by :



For the first time, the ISC series is also held under the auspices of the European Society for Separation Sciences EuSSS



A session for Young Scientists will be organized and 2 awards will be given

The  Best Poster Awards with 3 Prizes will close this Symposium

The programme of ISC will include keynote and plenary lectures, podium and poster sessions. More than 400 proposals have to be reviewed by the Scientific Committee.

The Exhibition organized in the heart of  will bring together 60 companies and it will be a real opportunity for the suppliers of products, methods and services to meet more than 700 international delegates during 3 days.

Separation Science is an exciting and fast changing area,  will be the ideal place to introduce and evaluate new, innovative and imaginative research, technologies and products.

In 2004, come to .

ORGANISATION

 **Manifestations et Communications Internationales**
Groupe COMEXPO

55 Quai Alphonse Le Gallo - BP 317 - 92107 BOULOGNE CEDEX - France
TÉL. : 33 (0) 1 49.09.68.68 - FAX : 33 (0) 1 49.09.68.69
e-mail : congres@isc04.com - web : www.isc04.com

FURTHER INFORMATION : Information : www.isc04.com

CONTACT : Maryse DELERIS - maryse.deleris@isc04.com

Depuis 1988
Les Editions **D'**lle de **F**rance



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Expérience, la différence

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Régisseur exclusif
de la Revue
L'ACTUALITE CHIMIQUE

Editions D'Île de France

102, avenue Georges Clemenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

www.edif.fr

Prix des divisions 2003

Chimie de coordination

• Azzedine Bousseksou

Chargé de recherche au Laboratoire de chimie de coordination (LCC) de Toulouse, Azzedine Bousseksou est un passionné de la recherche et de la découverte scientifique. Major du DEA Sciences des matériaux de l'Université de Nantes (J. Rouxel, G. Ferey, F. Varret), il rejoint le département de recherches physiques (actuellement jumelé au GPS) de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6) pour y créer avec François Varret un laboratoire de spectrométrie Mossbauer, tout en effectuant sa thèse sur le phénomène de transition de spin.

Après une année d'ATER à Paris 6 et à Versailles, il devient en 1993 chargé de recherche CNRS au LCC. Dans ce laboratoire toulousain de renom, avec des moyens d'étude physico-chimique de haut niveau, il continue l'étude du phénomène de la transition de spin et de la bistabilité moléculaire qui n'ont cessé de le passionner. Il poursuit ses recherches en développant les expériences de détection optique (80-300 K), Mossbauer (4.2-400 K), sous pression (1-2 000 bar) et sous éclairage électromagnétique, la susceptibilité magnétique (2,4 K) et sous pression (1-12 kbar), les spectrométries infrarouge et Raman (4.2-300 K) et sous pression (1 bar-50 kbar), la DRX (100, 300 K) et sous éclairage électromagnétique, les mesures diélectriques (80-300 K) et sous éclairage électromagnétique et les microscopies MEB, AFM et Raman et les techniques de dépôt en couches minces et la nanostructuration. Il est devenu ainsi l'un des spécialistes mondiaux du mécanisme de la transition de spin et de la bistabilité moléculaire.

Ses dernières études sous champs intenses et pulsés ont constitué une véritable percée scientifique. Son aboutissement à la mémoire moléculaire a été, non seulement une avancée scientifique majeure, mais aussi une réponse à un défi qui a été le rêve de beaucoup de personnalités scientifiques hors pair comme le regretté Olivier Kahn, son ami, spécialiste de longue date du magnétisme moléculaire ou Philippe Gülich (Mainz, Allemagne) qui a drainé le sujet à l'échelle internationale depuis plus de 32 ans.

Ses derniers travaux de recherche sur le stockage de l'information (brevet CNRS international) ont ouvert le

chemin vers « le disque dur » moléculaire et plus généralement vers des dispositifs pour l'électronique moléculaire.

Lors de ses recherches, Azzedine Bousseksou a su établir d'importantes collaborations en France, en Europe, mais aussi au Japon (Pr Tanaka, Kyoto). Auteur de plus de 70 publications à comité de lecture international, de 3 brevets, de 3 chapitres de livre, d'une centaine de contributions orales ou par affiches dans des congrès nationaux et internationaux, il a participé à de successifs réseaux européens sur la transition de spin (TOSS : thermal and optical spin switching) et a organisé plusieurs congrès. Son article paru en 2003 (*J. Mat. Chem.*) sur l'hystérésis de la constante diélectrique des matériaux moléculaires à transition de spin a été classé par le journal comme « hot paper ».

Depuis janvier 2003, Azzedine Bousseksou est directeur de l'équipe Propriétés physiques moléculaires du LCC de Toulouse.

Chimie du solide

• Alain Demourgues

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCP), Alain Demourgues a passé une thèse en chimie du solide à l'Université de Bordeaux 1 en 1992. Il a intégré l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) en 1993 en tant que chargé de recherche CNRS. Il a obtenu la même année le prix IBM dans la catégorie jeunes chercheurs Matériaux.

Il travaille actuellement au sein de l'équipe Matériaux fluorés de l'ICMCB et développe des thématiques autour de la synthèse et de la caractérisation de composés à anions mixtes tels que le fluor, l'oxygène ou encore le soufre. Ainsi dans le cas des oxyhydroxyfluorures, la structure cristalline de ces composés a été corrélée à la réactivité de surface en s'intéressant notamment aux propriétés acido-basiques, d'hydrophobie ou encore au pouvoir redox dans le cas d'oxydes ternaires à base de cérium. Concernant les oxyhydroxyfluorures de titane et oxyfluoro-sulfures de terres rares, de nouvelles gammes de pigments inorganiques ont été découvertes en jouant sur la modulation des compositions chimiques et des propriétés structurales. La structure cristalline de ces composés a été corrélée aux propriétés d'absorption UV-visible. Autour de ces différents thèmes, il a dirigé et co-dirigé six sujets de thèses. A travers les proprié-

tés de réactivité du solide et d'absorption dans la gamme UV-visible-NIR, il s'agit de valoriser les composés contenant plusieurs anions, dont le fluor, en modulant des paramètres physico-chimiques tels que l'acidité et l'hydrophobie souvent liées au rapport F/OH et la nature de ces groupements anioniques, ou encore l'indice de réfraction et l'absorbance associés au gap optique.

Il participe à différents enseignements, en mastère à l'Université de Bordeaux 1, à l'École des Mines de Nancy avec un cours sur la couleur des minéraux comme à des Écoles de printemps au Musée des Ogres de Roussillon. Depuis 1998, il intervient en raison d'une semaine par mois au Centre de Recherche d'Aubervilliers (CRA) de Rhodia en développant des sujets qui touchent la chimie du solide. Parmi ses domaines d'intérêt, on trouve dans le cadre de la réactivité chimique, des problématiques telles que la catalyse de dépollution automobile, ou concernant les phénomènes d'absorption, le développement de nouveaux pigments colorés ou anti-UV. Enfin la chimie du solide, impliquant voie de synthèse et corrélation structure-propriétés du solide, demeure un outil essentiel qui occasionne de profonds dialogues et échanges dans cette collaboration.

Divisions

Chimie organique

7-9 septembre 2004

JCO 2004

Journées de chimie organique

Palaiseau

Les Journées de chimie organique, manifestation principale de la division, se dérouleront à l'École polytechnique. Seize chimistes de renom ont accepté de présenter des conférences couvrant tous les aspects modernes de la chimie organique, tant au cœur de la chimie elle-même qu'aux interfaces :

F. Agbossou (Lille), R. Chauvin (Toulouse), J. Fahy (Pierre Fabre), J.-P. Genêt (Paris), S. Gibson Thomas (Londres, Royaume-Uni), B. Impériali (MIT, États-Unis), L. Lebeau (Strasbourg), J.-P. Majoral (Toulouse), J.-L. Mascarenas (Santiago, Espagne), D. Mc Millan (Caltech, États-Unis), P. Metz (Dresdes, Allemagne), E. Nakamura (Tokyo, Japon), P. Righi (Bologne, Italie), P. Tordo (Marseille) et P. Wipf (Pittsburgh, États-Unis).

Comme c'est la tradition lors de ces

jours, le programme sera complété par des sessions de communications par affiche et des présentations orales par de jeunes chercheurs.

Inscription jusqu'au 1^{er} juin 2004
Proposition de posters jusqu'au 15 mai 2004

- Contacts scientifiques : Janine Cossy et Michel Vaultier
 janine.cossy@espci.fr
 Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr
 Inscription et informations : evic@evicvents.com
<http://www.evicvents.com/chimie/index.html>

Enseignement-Formation

Nouveau bureau

Lors du dernier Conseil de la division, **Françoise Rouquérol** a été élue **présidente** en remplacement de Gilberte Chambaud qui, par suite de ses autres engagements, avait souhaité être relevée de cette responsabilité qu'elle assurait depuis quatre ans. Edouard Pénigault a été élu secrétaire.

La division, dont les objectifs concernent à la fois la formation des chimistes et la promotion de la chimie dans l'enseignement, souhaite la collaboration de tous les chimistes, quelle que soit leur spécialisation. Elle vous invite à venir nombreux aux 20^e JIREC (Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie), organisées à Clermont-Ferrand du 12 au 14 mai 2004 sur le thème « Que doit-on enseigner en chimie inorganique ? » (voir *L'Act. Chim.* 272, p. 61). Cette année, le prix de la division récompensera des opérations innovantes dans le domaine de l'enseignement de la chimie inorganique.

- Françoise Rouquérol, MADIREL, UMR CNRS-Université de Provence, Centre de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20.
 Tél : 04 91 63 71 21. Fax : 04 91 88 25 11.
francoise.rouquerol@up.univ-mrs.fr

Sections

Lorraine

28-29 mai 2004

6^e Rencontres Franco-Belges de chimie organique

Metz

Comme les précédentes rencontres, celles-ci comporteront des conférences plénières, des présentations invitées et une séance posters. Au programme des conférences plénières :

- *Les dérivés 7-azaindoliques, composés à grande potentialité*, par J.-Y. Merour (Orléans).
- *Synthèse asymétrique de composés naturels à l'aide d'enzymes*, par D. Uguen (Strasbourg).

- *Synthèse de composés hétérocycliques à l'aide de réactions multicomposants*, par G. Balme (Lyon).

- *Homochiralité, chiralité et RMN*, par K. Bartik (Bruxelles).

Conférences invitées :

- *Nouvelles approches vers la synthèse de manzamines*, par L. Turet (Louvain la Neuve).

- *Synthèse et étude de complexes de métaux de transition pour de nouveaux matériaux à application photovoltaïque*, par J. Husson (Metz).

- *Synthèse de polyarylamines pour le développement de nouveaux matériaux moléculaires conducteurs*, par C. Desmarests (Nancy).

- *Stratégie de synthèse de complexes polyazaaromatiques du Ru(II) : du monomère aux entités polynucléaires et dendritiques*, par B. Elias (Bruxelles).

Soumission des posters et inscription avant le 30 avril 2004

- Stéphanie Hesse.
 Tél. : 03 87 54 71 97. Fax : 03 87 31 58 01.
hesse@sciences.univ-metz.fr

Rhône-Alpes

10 juin 2004

Journée de printemps

Saint-Martin d'Hères

Appel à communications

Cette journée comprendra une conférence plénière :

- *Le carbone sous toutes ses formes*, par P. Touzain (IUT de chimie de Saint-Martin d'Hères) ;

et deux conférences invitées :

- *La matière organique des aérosols atmosphériques : enjeux et problématique de l'analyse*, par J.-L. Besombes (Université de Savoie ESIGEC).

- *Acides ribonucléiques et acides aminés : une combinaison réussie*, par P. Strazewski (Université Claude Bernard Lyon 1)

Des communications orales et par affiches compléteront ce programme. Les **résumés** des communications (orales ou par affiche) sont à adresser à Alain Pierre **avant le 3 mai 2004**.

Par ailleurs, un jury composé des membres du bureau de la section régionale et des trois conférenciers invités décernera des prix, réservés aux doctorants et post-doctorants (âge maximum 30 ans), membres de la SFC. Ces prix individuels comprendront un prix de la meilleure affiche (200 euros) et trois prix consistant chacun en une participation individuelle de 150 euros aux frais d'une conférence, dont prioritairement deux prix à la conférence sur la catalyse (13th ICC) à Paris en juillet 2004.

- Alain Pierre. Tél. : 04 72 44 53 38.
apierre@catalyse.cnrs.fr

Groupes

Club Histoire de la chimie

29 avril 2004

Réunion du club

Paris

La prochaine réunion se tiendra à 14 h à la SFC (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e) sur le thème de **la gélatine**, avec les communications suivantes :

- *Histoire des procédés d'extraction de la gélatine*, par C. Viel.
- *Le « dossier de la gélatine » à l'Académie des sciences*, par M. Blondel-Mégrelis.
- Un exposé de C. Lieffroy (titre non communiqué à ce jour).

3-4 juin 2004

Journées interdisciplinaires

Lyon

La chimie occupera une demi-journée lors de ces journées organisées à l'ENS Lyon sur le thème : **symétrie, dissymétrie, asymétrie**.

- marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

Groupe Français d'Étude des Carbones

10-13 octobre 2004

Nanotec 2004

6th International conference on nanotechnology in carbon: from synthesis to applications of nanostructured carbon and related materials

Batz sur Mer

Le Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC), le Groupe Britannique du Carbone, le GDR Européen « Nano-E » et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes organisent cette année cette conférence internationale dont le but est de promouvoir la science du carbone à l'échelle nanométrique. Elle concernera donc plus particulièrement les carbonés nanostructurés, les nanotubes de carbone et leurs dérivés.

Les thématiques de la conférence sont : contrôle et synthèse des nanomatériaux, chimie des nanomatériaux carbonés, caractérisation structurale, théorie et modélisation, relations entre la structure et les propriétés, impact sur l'environnement.

Date limite de soumission des résumés : 30 mai 2004

Date limite d'inscription : 16 juillet 2004

- bonnamy@cnrs-orleans.fr
<http://www.cnrs-imn.fr/Nanotec04/>

Jacqueline et Antoine Potier, une vie de passion au service de la chimie

Monsieur et Madame Potier nous ont quittés respectivement le 16 septembre et le 21 novembre 2003.

Antoine (né en 1922) et Jacqueline Potier (née en 1923) ont fait leurs études à l'Université de Toulouse, sous la direction du professeur Cathala et avec les professeurs Capdecorme et Gallais. Diplômés en 1954, ils ont ensuite exercé à Alger comme enseignants et chercheurs dans le laboratoire du professeur Rollet. Revenus en métropole en 1962, ils ont fondé le Laboratoire des acides minéraux (LA CNRS 79), devenu depuis Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI, UMR CNRS 5072) à la Faculté des sciences de Montpellier (Université de Montpellier 2), laboratoire qu'ils ont dirigé jusqu'en 1990, avant leur départ à la retraite.

Thermodynamiciens de formation, ils se sont intéressés aux acides de Brønsted forts absolus, en particulier : HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HSO_3F , leurs hydrates, leurs anhydrides, les oxydes parents et leurs sels. Par la suite, leurs études se sont étendues aux milieux super-acides, aux acides de Lewis (halogénures d'Al, Ga, Sb) et aux sels fondus qui dérivent de ces derniers. D'abord concentrées sur les préparations et l'étude des propriétés physiques, leurs recherches se sont poursuivies par des caractérisations structurales au moyen de la spectroscopie de vibration, des rayons X sur poudre et monocristaux, de la RMN, et plus tard de l'EXAFS et de la diffusion neutronique. Des acides de Brønsted sont nées les études des ions oxonium, H_3O^+ , H_5O_2^+ ..., de la liaison hydrogène et de la conduction protonique. Monsieur et Madame Potier ont été des pionniers dans ce domaine.

Les études sur l'acide perchlorique et son anhydride ont conduit à de nombreuses recherches sur les oxydes d'halogènes et les complexes perchlorato.

A l'opposé, l'étude des milieux hyperbasiques, des phases de Zintl et des phases intermétalliques ont connu un bel essor grâce à leur impulsion, tout comme celle des composés d'insertion, des matériaux d'anodes pour batteries, des membranes pour piles à combustible, fleurons actuels des recherches du LAMMI. Ceci constitue leur legs au laboratoire, de par leurs recherches antérieures et la dynamique qu'ils lui ont insufflée.

Antoine et Jacqueline Potier ont toujours éprouvé la nécessité de défendre les acteurs de l'enseignement et de la recherche, ainsi que les laboratoires et les universités qui les accueillent. Ils se sont donc fortement impliqués, tant dans les commissions d'évaluation locale que nationale, mais aussi à l'Université et au CNRS.

Antoine Potier fut à l'origine de la création de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier.

Ensemble, ils ont marqué de leur empreinte la chimie minérale, mais aussi le cœur et l'esprit de tous ceux qu'ils ont formés et côtoyés : enseignants, chercheurs, techniciens, administratifs, collaborateurs et amis, tant de France que de diverses parties du monde.

Nous sommes tous profondément attristés par leurs disparitions brutales, et beaucoup se sentent orphelins.

Jean-Louis Pascal

jlpascal@univ-montp2.fr



De gauche à droite : M. Lagarigue, président de l'université de Montpellier 2), Antoine et Jacqueline Potier (photo prise à l'occasion de leur départ en retraite).

La rédaction est toujours heureuse de publier le courrier des lecteurs. La vie du journal s'en trouve renforcée. L'article de C. Droniou « Quand les sciences se cultivent... » suscite quelques réactions autour de faits scientifiques abordés dans la pièce de J.N. Fenwick « Les palmes de M. Schutz ». Le théâtre n'étant pas, fort heureusement, une science exacte, le libre arbitre d'un auteur ou d'un metteur en scène peut laisser une petite part à la fiction. L'article de J.-F. Maréchal « Étudiants chimistes après la réforme » a été apprécié au-delà de l'hexagone. Merci, chers lecteurs, pour votre fidélité à L'Actualité Chimique.

A la rédaction de L'Actualité Chimique :

Je ne suis abonné à L'Actualité Chimique que depuis une année. Mais j'ai déjà pu me convaincre de l'excellente qualité des articles qui y paraissent.

J'aimerais en particulier vous féliciter pour la qualité d'un texte paru dans le numéro de février 2004 (p. 34), sous la plume de Jean-François Le Maréchal, intitulé « Étudiants chimistes après la réforme ».

Non seulement cet article était très clair. Mais il a surtout eu le mérite de me mettre au courant de ces nouveautés, ce qui m'est très utile. En effet, je participe à un forum de chimie sur le site webmaths que vous connaissez peut-être. Les élèves posent des questions et les membres du forum y répondent. Or depuis quelque temps, je suis bombardé de problèmes concernant le degré d'avancement et la conductimétrie, au sujet desquels je me posais beaucoup de questions. J'ai trouvé la réponse dans l'article sus-mentionné. Merci encore !

Ceci dit, j'habite la Suisse, où les programmes d'enseignement sont très différents de chez vous. Je suis aussi le président de la Société Suisse des Professeurs de Sciences Naturelles. Avec mes félicitations réitérées pour la qualité de votre journal.

Maurice Cosandey

Le théâtre n'est pas ouvert à la science

Un journaliste scientifique, Colin Droniou, présente dans la rubrique La chimie au quotidien (voir [1]) une rencontre avec un metteur en scène,

Patrick Blandin, intitulée « Le théâtre pour s'ouvrir à la science ». Monsieur Blandin fut chargé par le Funambule (Paris 18^e) d'adapter « Les palmes académiques de M. Schutz », la « célèbre » œuvre de Jean-Noël Fenwick, récompensée d'ailleurs du Molière. Je n'ai pas vu ce spectacle, mais je connais la pièce et je l'ai regardée, en juillet 1990, au Théâtre des Mathurins à Paris, et onze ans plus tard, au cinéma.

A la question de Colin Droniou, « *quelle est la fiabilité scientifique de la pièce ?* », Patrick Blandin répond que le propos scientifique est fiable à 100 %. « *Quant à l'histoire, elle comporte 90 % de vrai et 10 % seulement de fiction* ».

J'ose avoir une opinion complètement différente. La pièce de Fenwick est une comédie de boulevard, assez amusante, mais du point de vue scientifique, tout y est faux. Par conséquent, le spectateur est induit en erreur. Je me limite à relever les contre-vérités scientifiques les plus importantes :

1. La radioactivité n'a pas été découverte par Pierre et Marie Curie mais par Henri Becquerel. L'appellation « hyperphosphorescence » a été introduite par le physicien anglais Silvanus Phillips Thomson [2] et ne figure dans aucune publication scientifique française de l'époque.

2. Le vrai Paul Schützenberger, bien que avec un nom raccourci et un prénom changé, est facilement identifiable. C'était un grand chimiste et un honnête homme tandis que Fenwick le représente comme un arriviste bête et méchant. Par ailleurs, toutes les recherches des Curie sur la radioactivité ont été effectuées... après la mort de Schützenberger, décédé en 1897.

3. Ce n'est pas Marie Curie qui fut imposée à Pierre Curie comme collaboratrice dans les recherches sur

la radioactivité mais, au contraire, c'est Pierre Curie qui rejoignit sa femme après qu'elle eut obtenu des résultats intéressants.

4. Ce n'est pas le radium que les Curie ont obtenu à l'époque de l'action de la pièce mais, d'abord (en 1898) le chlorure de baryum radifère, et ensuite (en 1902), le chlorure de radium pur. Le radium métallique a été obtenu, quelques années après la mort de Pierre Curie, par Marie Curie et André Debierne.

5. La confirmation spectroscopique de la découverte du radium n'a pas été faite par les Curie mais, à leur demande, par Eugène Demarçay.

6. La personnalité du chimiste Gustave Bémont dans la pièce n'a rien de commun avec le véritable Bémont.

7. Les propos anti-anglais sont injustes. Ce sont quand même les Britanniques Ernest Rutherford et Frederick Soddy qui, en 1902, ont expliqué et démontré expérimentalement le mécanisme de la radioactivité [3].

Je passe sous silence une multitude d'autres inexactitudes scientifiques et sur le comportement de Madame Curie. Les faits cités sont éloignés de la réalité historique et scientifique beaucoup plus que la convention de la fiction ne le permet. Je ne pense donc pas que la pièce de Fenwick mérite d'être recommandée dans L'Actualité Chimique.

Józef Hurwic

Université de Provence, Marseille

[1] Droniou C., Quand les sciences se cultivent..., L'Act. Chim., 2004, 212, p. 47.

[2] Thomson S.P., On hyperphosphorescence, Phil. Mag., 1896, 42, p. 103.

[3] Rutherford E., Soddy F., The cause and nature of radio-activity, Phil. Mag., 1902, 4, p. 370-396 et 569-585.



Abonnement 2004

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

- | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------|-------|--------------|-----------------|--------------------------|-------|--------------|
| France | <input type="checkbox"/> | 85 € | Particuliers | Étranger | <input type="checkbox"/> | 90 € | Particuliers |
| | <input type="checkbox"/> | 100 € | Lycées | | <input type="checkbox"/> | 120 € | Lycées |
| | <input type="checkbox"/> | 183 € | Institutions | | <input type="checkbox"/> | 195 € | Institutions |

Pour les membres de la SFC, l'abonnement est inclus dans la cotisation.

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Numéros à 15 €

- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999)
- La chimie combinatoire (septembre 2000)
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000)
- La femtochimie (février 2001)
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001)
- L'hydrogène, carburant propre ?
Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001)
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002)
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002)
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002)
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002)



Numéros à 18 €

- Quoi de neuf en chimie organique (avril-mai 2003)
- Les isotopes stables (août-sept. 2003)
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003)



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € à partir de 2003

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.sfc.fr>, rubrique L'Actualité Chimique

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse

Code Postal Ville Pays

Montant total de la commande :

..... €

Mode de règlement

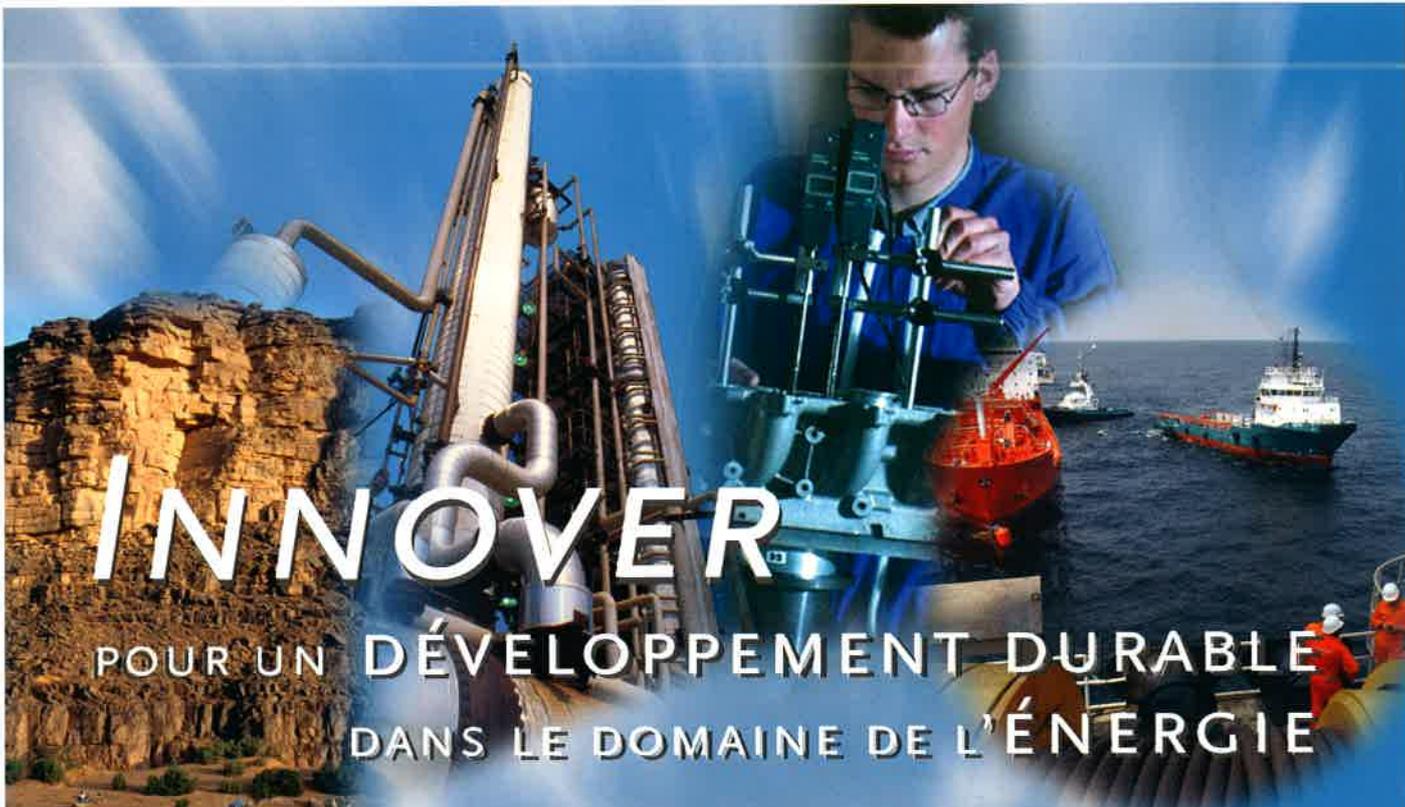
- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC
- par virement bancaire ou postal
 - France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87
CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
 - Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Serveur : <http://www.sfc.fr>



INNOVER

POUR UN DÉVELOPPEMENT DURABLE DANS LE DOMAINE DE L'ÉNERGIE

L'Institut français du pétrole (IFP) est un centre indépendant, de **recherche et développement industriel**, de **formation** et d'**information** dans le domaine de l'énergie, dont les activités couvrent l'ensemble de la **chaîne des hydrocarbures** et de ses **substituts** : exploration, production, raffinage, pétrochimie, moteurs et utilisation des produits pétroliers.

Dans un contexte où les hydrocarbures, notamment pétrole et gaz, resteront très largement incontournables pour les usages transports pendant de nombreuses décennies encore, la vocation de l'IFP est d'**innover**, de développer et de transférer les technologies qui permettront à la collectivité et à l'industrie des hydrocarbures et de l'automobile une **croissance durable** et **respectueuse de l'environnement**.

Organisée autour des quatre domaines fondamentaux de la chaîne pétrolière (exploration-gisements, forage-production, raffinage-pétrochimie, moteurs-énergie), la R&D de l'IFP vise, avec une finalité industrielle affirmée, à élargir et diversifier l'accès aux ressources d'hydrocarbures, à maîtriser les consommations et à réduire de façon drastique les émissions de polluants, y compris les gaz à effet de serre.

Son action s'appuie sur une recherche de base et exploratoire, menée au plus haut niveau, en propre

ou en partenariat, avec les milieux scientifiques et industriels, tant français qu'internationaux. Un flux continu d'innovations issu de ces travaux vient ainsi enrichir un patrimoine scientifique et technologique fort d'un portefeuille de **13 000 brevets** « vivants ».

Cette action de R&D s'accompagne d'un important effort de formation et d'information afin, d'une part, de maintenir et de transférer aux jeunes générations les compétences scientifiques et techniques et, d'autre part, de mettre à la disposition du plus grand nombre – industriels, décideurs politiques et opinion publique – des données fiables et objectives.

Via ses filiales directes et ses participations dans des entreprises parapétrolières, l'IFP est à la tête d'un **groupe de dimension internationale** dont les activités couvrent l'ensemble de la chaîne parapétrolière, du conseil à l'ingénierie en passant par la fourniture de produits, d'équipements et de services. Ce groupe constitue un relais important pour l'industrialisation des innovations technologiques de l'IFP.

Enfin, l'IFP mène une politique active de **coopération avec les PME-PMI** contribuant ainsi au renforcement technologique de ces entreprises, et donc au développement de l'emploi, en les faisant bénéficier de ses compétences et de son savoir-faire.



naturellement innovant

1 et 4 avenue de Bois-Préau – 92852 Rueil-Malmaison Cedex – France
Tél. : +33 1 47 52 60 00 – Fax : +33 1 47 52 70 00 – www.ifp.fr