

l'actualité chimique

Mensuel - Juillet 2005 - N° 288



La chimie célèbre
l'Année mondiale de la physique



*Les mousses laitières
Regard sur les nanomatériaux
Témoignages et success story*



Inserm

Institut national
de la santé et de la recherche médicale



Édité par la Société Française de Chimie



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Activités de la SFC et Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, P. Secherresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguier, F. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique : Laure Joumel

Journaliste scientifique en formation :

Émérance Marcoux

Partenariat : Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, 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

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

<http://www.magdesign.info>

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

edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2005 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juillet 2005

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite 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 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 90 € - Étranger 95 €

Institutions : France 190 € - Étranger 200 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Collot

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	2
Olympiades de la chimie : une école de compétitivité, par Y.-A. Gauduel	2
A propos de	3
La chimie et l'Europe : une longue histoire !, par B. Meunier	3
Année mondiale de la physique	5
L'Année mondiale de la physique en Ile-de-France, par R. Mosseri	5
Chimie et neutrinos, par A. de Bellefon, M. Cribier et J.-C. Mialocq	7
Recherche et développement	15
Sur quelques aspects des nanomatériaux, par A. Rousset	15
Sciences chimiques et déchets radioactifs	26
La corrosion des analogues archéologiques ferreux, par D. David	26
La corrosion à long terme des colis : identification des mécanismes et modélisation, par E. Sutter	31
L'enseignement de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs, par G. Cote	36
Comment ça marche ?	40
Les mousses laitières : de la cuisine à l'usine, par C. Schorsch	40
Industrie	50
<i>Success story</i>	
Flamel Technologies : pour réussir, il faut être unique, par L. Joumel	50
<i>Témoignages</i>	
Traitement des eaux... du bout du monde, par E. Marcoux	53
En direct de l'UIC	56
Informations générales	57
Livres et médias	59
Manifestations	61
<i>Calendrier</i>	61
Activités de la SFC	62
Hommage	64
Pierre Barret (1923-2004), par J.-C. Colson	64

Index des annonceurs

Bayer Cropscience	IV ^e de couv.	Publival	p. 30
EDIF	p. 48	UdPPC	p. 49
Glindemann	p. 4	WR Grace	p. 55



Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Olympiades de la chimie : une école de compétitivité

Tout le monde s'accorde généralement à dire que la formation est l'un des moteurs susceptible de faire avancer tout individu vers le monde du travail. Les « voies royales », les classements aux concours ne sont-ils pas conçus pour ouvrir les portes de grandes destinées aux heureux élus ? Avec un nombre incommensurable de filières et la massification des études supérieures, chacun, à son niveau, doit trouver une voie, doit trouver « sa voie ». Les enseignants scolaires et universitaires en sont bien conscients. Sur eux reposent toutes les attentes, inquiétudes, récriminations et parfois félicitations en cas de réussite. A l'image de nombreuses autres formations, celles en chimie peuvent intégrer l'apprentissage *via* des passages dans l'entreprise, en alternance avec des phases d'enseignement. Ce partenariat entre l'entreprise, l'école ou l'université ne se résume pas uniquement aux formations alternées. Il peut s'avérer très fructueux pour promouvoir de futurs talents, notamment dans le cadre des Olympiades nationales de la chimie. *L'Actualité Chimique* s'en fait régulièrement l'écho.

A l'aube de cet été, notre attention ne devrait pas uniquement être captée par la révélation de la ville organisatrice des jeux Olympiques de 2012. En effet, après une phase de sélection acharnée, toujours éprouvante pour les concurrents, quatre jeunes élèves issus de première année de classe préparatoire aux grandes écoles vont représenter la France lors des épreuves finales de la

37^e édition des Olympiades internationales de la chimie. Celles-ci se déroulent pendant la seconde moitié de juillet. Entouré par un personnel enseignant motivé, la délégation française se retrouve plongée dans le bouillonnement d'une compétition de haut niveau à Taipei, dans le nord de l'île de Taiwan. Pour tout participant confronté à deux cent soixante-dix-neuf autres concurrents prêts à en découdre, les enjeux sont naturellement de viser une place d'honneur, voire d'accrocher l'excellence. Au-delà de cette compétition, du poids et de la couleur des médailles distribuées, l'essentiel pour ces jeunes scientifiques n'est-il pas d'être les acteurs d'une exceptionnelle aventure où culture scientifique se conjugue avec compétitivité internationale ?

Mais on ne le répètera jamais assez, la culture scientifique ne peut se cantonner au seul cercle des initiés ou personnes ayant la possibilité de mener des études. Elle doit être accessible à tous. En région Ile-de-France, mais probablement aussi sur l'ensemble de l'hexagone, les organisateurs de manifestations dédiées à l'Année mondiale de la physique affichent le réel souci de sensibiliser de larges publics à toutes les disciplines scientifiques, des publics curieux et férus de découvertes. Quand aux lecteurs de *L'Actualité Chimique*, je ne doute pas que leur curiosité sera aiguisée en découvrant l'apport de la chimie dans la détection de particules invisibles et omniprésentes, les neutrinos. En cette période estivale, les neutrinos solaires sont une réalité de tous les instants.

La chimie et l'Europe : une longue histoire !

Le 23 mai dernier, 250 industriels et universitaires étaient rassemblés dans les locaux de la maison de la RATP à Paris pour participer au colloque « Les industries chimiques : enjeux et perspectives » et écouter les conclusions du groupe de réflexion stratégique sur l'avenir de l'industrie chimique en France à l'horizon 2015 animé par le député Daniel Garrigue à la demande du Ministère de l'Industrie (voir également p. 56). L'allocution prononcée en ouverture de cette réunion par Bernard Meunier, président du CNRS, est reproduite ci-dessous.

En préparant cette intervention, j'ai relu le texte d'une lettre ouverte adressée au Premier Ministre en février 2004 par les membres de la section chimie de l'Académie des sciences et le président de la Société Française de Chimie. Cette lettre a eu peu d'échos dans la presse. Il est vrai que la chimie n'intéresse les médias que lors des accidents graves et des catastrophes. Après plus de deux siècles de confiance dans les progrès de la science, une grande partie de l'opinion publique est inquiète devant l'avenir : les marchands de peur font recette. Nous avons peur de la physique et des centrales nucléaires, de la chimie et de ses produits, de la biologie et de ses OGM. Nous rêvons d'un monde ayant le charme des tableaux champêtres des peintres du XVIII^e siècle et nous sommes angoissés dès que nous entrons dans une zone où notre téléphone portable n'est plus opérationnel !

Le texte de cette lettre ouverte n'a pas vieilli. Ayant été à l'initiative de sa rédaction, je me permets de vous en présenter aujourd'hui l'essentiel de son contenu.

Depuis une dizaine d'années, de nombreux sites chimiques sont fermés en France et en Europe. Les nouveaux centres de recherche et de nombreuses unités de production partent vers les États-Unis, l'Asie du Sud-Est et la Chine. Les emplois directs de la chimie européenne sont estimés à près de deux millions, constituant ainsi, avec les emplois induits, un des plus importants secteurs d'emplois industriels. Seuls les travailleurs de la chimie s'inquiètent, mais leurs revendications sont souvent considérées comme des remous corporatistes au mieux, ou parfois même comme une gêne dans la « marche vers le progrès ». Depuis plus de 20 ans, l'opinion publique a été bercée avec l'idée d'une « société post-industrielle », sans nuisance ni risque, orientée vers le « temps libre et les loisirs ». Pour assurer cette évolution, il semble devenir urgent de fermer les usines chimiques, comme cela a été fait pour les mines et la sidérurgie. Dans toute l'Europe de l'Ouest, sous la pression d'une partie de l'opinion publique, le développement des emplois en chimie est stoppé (il est en effet plus facile de fermer les usines que d'aider à la création des nouvelles chimies qui prennent en compte le développement durable).

Historiquement, l'Europe a été le berceau de la chimie, son essor a précédé le formidable développement industriel des XIX^e et XX^e siècles. Claude Louis Berthollet a publié en 1789 la première préparation de l'eau de Javel, utilisé à son début pour rendre aisé le blanchiment des toiles et des tissus

avant leur teinture. Il a créé la première unité de production de cette « eau de Javel » à Javelle, petit village de lavandières à l'ouest de Paris (c'est maintenant le quai de Javel !). La France a toujours du mal à se souvenir que Lavoisier est l'un des pères incontestsés de la chimie moderne. Son dernier élève, Dupont de Nemours, quitta la France pour créer aux États-Unis une entreprise qui deviendra l'un des groupes les plus puissants de l'industrie chimique mondiale. N'oublions pas Pasteur, l'un des pionniers de l'interface chimie-biologie tant appréciée aujourd'hui, et Marie Curie.



©CNRS Photothèque/Christophe Lebedinsky.

La chimie est souvent au service des autres industries, c'est « l'industrie des industries » ! Pas de voitures modernes sans chimie, pas d'industrie électronique sans chimie, pas de téléphones portables sans chimie, pas d'avions de dernière génération sans matériaux composites et colles efficaces, pas de nouvelles prothèses sans matériaux biocompatibles, etc. Aucun aspect de la vie moderne telle que nous la concevons n'existerait sans la chimie. Et pourtant, la visibilité de la chimie disparaît aux yeux de l'opinion publique et des jeunes en particulier. Pourquoi garder une industrie dont on ne perçoit pas directement l'utilité ?

Sans chimie, pas de médicaments. Quels que soient les progrès de la biologie et de la génétique, 80 à 90 % des futurs médicaments resteront des petites molécules, faites par les chimistes et agissant de manière sélective sur des cibles identifiées par les biologistes. Le chimiste est un *Homo faber* capable de créer de nouveaux objets à partir de matières premières. Un des plus puissants groupes de l'industrie pharmaceutique américaine vient de modifier sa politique d'embauche en 2002 pour passer d'un chimiste pour trois biologistes à un chimiste pour un biologiste. Au fur et à mesure de leur croissance, les sociétés de biotechnologies embauchent des chimistes et deviennent des groupes pharmaceutiques classiques en gardant le nom « biotechnologie » qui plaît tant aux analystes financiers.

Gardons-nous de créer un monde des biotechnologies sans chimistes, ce serait se priver d'une formidable synergie. Après l'identification des gènes, la période post-génomique sera celle de la chimie et des médicaments. **Le progrès scientifique dans les sciences du vivant ne dépend pas d'une seule discipline développée au détriment des autres, mais au contraire d'une action synergique de toutes les disciplines animées par les meilleurs talents de chaque génération.** Pour cela, il faut un enseignement scientifique généraliste de haut niveau avant la période de spécialisation nécessaire.

Les États-Unis ont eu leur crise de « société post-industrielle » dans les années 1970-80, mais depuis ils se sont largement rattrapés ! Dans l'industrie des ordinateurs et des logiciels, l'essentiel est conçu aux États-Unis et les tâches exécutives sont sous-traitées en Asie. La justice américaine s'est bien gardée de démanteler le seul groupe industriel ayant plus de 90 % du marché mondial des logiciels équipant les micro-ordinateurs. L'Europe n'est plus, dans ce domaine, qu'une zone de consommation.

Les laboratoires scientifiques français achètent 80 % de leur matériel à l'étranger : là aussi, **nous sommes passés du statut de créateurs à celui de consommateurs par nécessité.** Au début de l'année 2003, le premier fabricant français de matériel de laboratoire était en 72^e position sur le plan international : il vient d'être racheté par un groupe américain à la fin de 2003 ! Les dix premières places sont occupées par neuf entreprises américaines avec un groupe japonais en 8^e position.

La plupart des nouveaux centres de recherche de la chimie de haute valeur ajoutée s'établissent et vont s'établir

de plus en plus aux États-Unis. L'implantation du nouveau centre de recherche de Novartis, situé près d'une grande université de Boston, est beaucoup plus qu'un signe, c'est le début d'une vague. La mondialisation est une formidable redistribution des rôles de chaque pays dans le développement économique international. **Certains pays seront les créateurs des hautes technologies, d'autres de simples fabricants et, enfin, certaines zones ne produiront presque rien et consommeront peu. C'est déjà le cas de l'Afrique centrale. Cette partie du continent africain est sans chimie et sans industries.** Faute de moyens humains et économiques pour contrôler les importations de médicaments, la plupart des médicaments de contrefaçon circulant dans cette partie de l'Afrique ne contiennent pas de principe actif et sont donc totalement dépourvus d'effet curatif.

La France ne doit pas accepter le déclin de son industrie chimique. Au contraire, elle doit, avec le reste de l'Union européenne, mettre en place les conditions de l'innovation dans le domaine de la chimie pour créer durablement le maximum d'emplois de qualité et satisfaire ainsi les besoins de la société en toute lucidité. Il faut garder un équilibre entre les trois secteurs de l'économie, agricole, industriel et tertiaire. Seul un équilibre dans la répartition des emplois permettra d'assurer un mode de vie agréable pour tous dans une société ayant pris en compte tous les aspects du développement durable.

Bernard Meunier

Chimiste et Président du CNRS

La verrerie hermétiquement étanche sans graisse et ultra propre

Bagues d'étanchéité PTFE Glindemann®

Informations techniques : www.glindemann.net, Echantillons libres : dglinde@aol.com.

Une alternative économique et étonnamment efficace aux manchons et bouchons en PTFE pour joints coniques en verre. Les fuites sont extraordinairement faibles : Taux de fuite d'air 10^{-8}...10^{-6} mBar * Litre / sec. Taux de fuite de solvant <math>< 0.1...0.03</math> mg/jour. Température -200...+300 °C. Utiles pour le stockage hermétique de produits chimiques et d'échantillons dans des pots en verre ou bien des appareils. S'adaptent aux pinces en plastique pour joints. La verrerie chimique pharmaceutique et organo-métallique et l'échantillonnage de chimie environnementale sont quelques-unes des nombreuses applications.



50 bagues en PTFE sur un tube pour un joint de 29 mm.
L'anneau ne se déforme pas et est réutilisable.
Prix : environ 25 Euros par paquet de 50 bagues PTFE.

Distributeurs et numéros de catalogue : (Aldrich, Carl Roth (Roth-Sochiel), Fisher Scientific, Quadrolab (Sodipro), VWR)
www.glindemann.net
GLINDEMANN cherche un distributeur français en France.



L'Année mondiale de la physique en Ile-de-France

Rémy Mosseri

Il n'est probablement pas utile d'insister ici sur le contexte général de cette Année mondiale, tant *L'Actualité Chimique* lui a déjà fait écho dans ses précédents numéros. Je me contenterai de rappeler que, au-delà de l'aspect commémoratif de « l'année miraculeuse » d'Einstein, c'est une communauté scientifique bien mobilisée qui entend faire de cette année un événement largement tourné vers l'avenir afin de relever un triple défi.

Défi intellectuel et culturel, pour faire savoir que des territoires entiers restent à découvrir, au cœur de la physique comme dans ses rapports avec d'autres disciplines, telles que la chimie ou les sciences du vivant. Défi économique, car nos espoirs majeurs de développement étant à rechercher du côté de l'innovation, il faut former en nombre suffisant des jeunes tournés vers les carrières scientifiques. Défi citoyen enfin, au vu des choix importants que nous sommes amenés à faire, directement ou par l'intermédiaire de nos élus ; une condition de l'exercice démocratique est alors qu'aux arguments et débats d'experts fasse écho, dans la société, une culture scientifique plus développée.

A côté des initiatives prévisibles de la part des structures pérennes s'occupant de diffusion de la culture scientifique et technique, nous avons pris le pari de demander aux chercheurs eux-mêmes d'imaginer des projets à destination du grand public, quitte à construire ensuite les partenariats pour les mettre en œuvre. Le résultat a largement dépassé notre attente, avec plusieurs opérations ambitieuses, dont la qualité et l'enthousiasme de leurs porteurs ont vite convaincu les soutiens institutionnels, parmi lesquels il faut

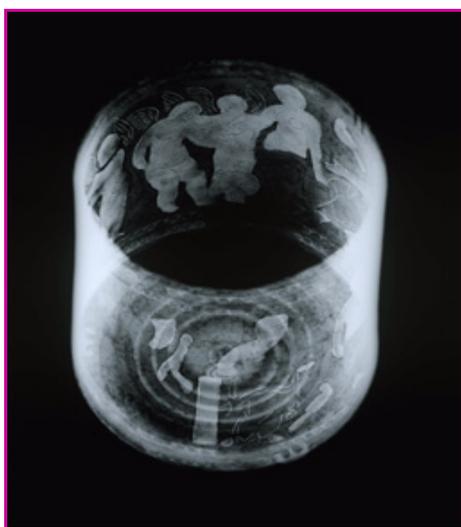


Figure 2 - Détails d'un encenser romain, révélés par rayons X, exposition « Lumière, couleur : dialogues art et science » 15 juin-13 juillet 2005 au Cloître des Cordeliers. © C2RMF.



Figure 1 - Une des photos de l'exposition sur les halos atmosphériques de mars dernier, intitulée « 1001 cristaux de glace, les halos atmosphériques ». © D. Morisseau.

citer le ministère de la Recherche, le CNRS, la région Ile-de-France et la ville de Paris.

Plusieurs de ces projets se sont regroupés dans l'opération « Paris Ville-Lumières », clin d'œil à l'image emblématique de la capitale, synonyme pour les uns du siècle du même nom, pour d'autres des nuits agitées de la Belle Époque. Mais pour les historiens, ce nom rappelle également 1881, lorsque la capitale accueillait l'Exposition Internationale d'Électricité. Thomas Edison, qui venait d'inventer une lampe à incandescence révolutionnaire, illuminait la ville de mille ampoules et faisait rêver les Parisiens. Illuminer Paris, faire encore rêver les Parisiens mais en les informant, telle était donc l'ambition affichée !

Durant toute l'année 2005, les Franciliens ont donc l'embarras du choix. Déjà en mars a eu lieu une belle exposition sur les halos atmosphériques au Cloître des Cordeliers (voir figure 1), ainsi qu'une autre sur Marie Curie à la mairie du 5^e arrondissement. En avril, les festivités du 50^e anniversaire de l'université d'Orsay s'étaient associées à l'Année mondiale, et une exposition « Art et Sciences » s'est tenue à l'Atelier Z dans le 17^e arrondissement. Plus récemment, en mai, l'attention s'est portée sur l'École polytechnique avec une mobilisation, toute une semaine, au synchrotron Soleil pour l'exposition « Lumière sur le patrimoine », ou bien encore sur le Val de Marne pour le « festival de l'Oh ! ». En juin, des mesures de pollution, par Lidar, ont été effectuées devant l'École militaire, et de nouveau les arts et les sciences, avec le GdR-CNRS « Couleur et matériaux à effets visuels », qui s'est allié au Centre de recherche et de restauration des musées de France et à l'Institut des nanosciences de Paris, pour une belle exposition « Lumière, couleur : dialogues art et science » au Cloître des Cordeliers (voir figure 2). En juillet, avant le repos estival, Soleil en Seine

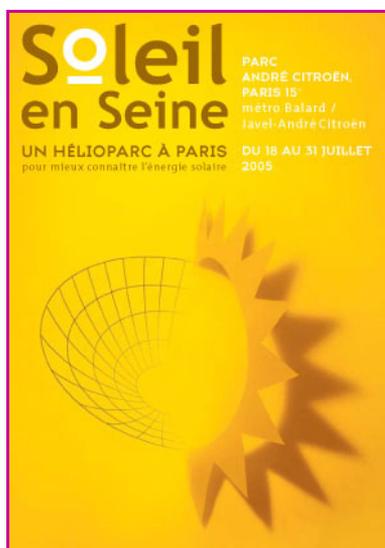


Figure 3 - Affiche de l'exposition « Soleil en Seine », 18-31 juillet 2005.
© UPMC-DASCVE.

présente au parc André Citroën tout ce que l'on peut faire avec l'énergie solaire (voir figure 3).

A peine le temps de se reposer qu'une actualité diverse et chargée nous attendra à l'automne. Deux événements spectaculaires retiendront en particulier l'attention : un arc-en-ciel artificiel sera présenté, pendant la « Nuit Blanche », au jardin des Tuileries et ensuite au parc André Citroën. Traversant la capitale, en octobre et novembre, on ne manquera pas de remarquer un rayon vert reliant l'Observatoire de Paris et Montmartre : ce faisceau laser participera à une mesure de la vitesse de

la lumière, version modernisée de la roue dentée de Fizeau, accompagnée d'une exposition (voir figure 4).

Dès septembre, un film, nom de code « chaud devant », sera diffusé largement dans les lycées d'Ile-de-France. Ce court métrage de fiction, entièrement filmé avec l'une des caméras infrarouge les plus performantes du moment, prêtée par Thalès, sera accompagné d'une présentation pédagogique du rayonnement thermique. Plusieurs expositions seront également proposées : les sciences arabes à l'Institut de Monde Arabe, la lumière sous toutes formes au Palais de la Découverte, la vie et l'œuvre de Paul Langevin à l'ESPCI. Un bus des Sciences, initiative qui doit beaucoup au synchrotron Soleil, parcourra les établissements scolaires franciliens.



Figure 4 - Photo du tir laser tiré en juillet 2000 à partir de l'Observatoire (jusqu'au Sénat) dans le cadre des célébrations de l'an 2000. L'opération de mesure de la vitesse de la lumière de l'automne prochain (méthode de Fizeau « roue dentée »), entre l'Observatoire et Montmartre, devrait ressembler localement à cela.
© Observatoire de Paris/G. Servajean.

Toutes ces manifestations, le comité Ile-de-France AMP (Année mondiale de la physique) a cherché à en faire une large publicité, avec un guide gratuit de l'AMP en Ile-de-France, fait avec le *Guide du Routard* (voir figure 5), et un journal bimestriel gratuit, « *Attraction Physique* », qui permet également de faire connaître les dizaines de petites manifestations, conférences, bar des sciences, chercheurs au contact des jeunes. A Paris, celles-ci prennent en particulier la forme de l'opération « 36 candela », délocalisée au niveau de chaque arrondissement. Les rectorats se sont également mobilisés en organisant par exemple des concours du meilleur TPE traitant de physique, en relayant largement notre documentation et en facilitant les contacts entre chercheurs et classes.

Cette Année mondiale est largement ouverte aux interfaces avec les autres disciplines, dont les sciences chimiques. Il est encore temps de proposer de nouveaux projets, les comités régionaux de l'AMP sont à l'écoute pour aider à les réaliser.

NDLR

Douze lycées d'Ile-de-France, dont les professeurs et élèves participent à des actions d'animation ou de diffusion de savoir organisées dans le cadre de l'Année mondiale de la physique, ont été parrainés par *L'Actualité Chimique* qui leur offre un abonnement annuel. Ces lycées ont été sélectionnés par des responsables au niveau des trois académies.

Pour en savoir plus

www.physique2005.org (site national)
www.physique2005-idf.com (site Ile-de-France)



Rémy Mosseri*

est responsable de l'AMP pour Paris. Il est directeur de recherche au CNRS et enseignant à l'École polytechnique.

* Courriel : mosseri@ccr.jussieu.fr



Figure 5 - Le Guide du Routard de l'Année mondiale de la physique, édité et publié par Hachette Livre, est en libre service sur toutes les manifestations organisées dans le cadre de l'Année mondiale de la physique en Ile-de-France.

Chimie et neutrinos

Alain de Bellefon, Michel Cribier et Jean-Claude Mialocq

Résumé Cet article illustre la synergie qui existe entre la chimie et la détection des neutrinos, ces particules élémentaires dont l'existence fut confirmée grâce à l'invention des détecteurs à liquide scintillant par des chimistes. Les progrès de ces détecteurs sont issus des recherches des chimistes. La résolution de l'énigme des neutrinos solaires fut rendue possible entre autres par l'obtention d'une extrême pureté radiochimique des différentes cibles utilisées.

Mots-clés Liquides scintillants, détecteurs, physique des particules, neutrinos solaires, basse radioactivité.

Abstract **Chemistry and neutrinos**
Symbiosis between chemistry and particle detection is illustrated in this article. We mostly emphasize on the neutrino case – neutrino is a neutral elementary particle which has been detected thanks to the invention, by chemists, of detectors using liquid scintillators. The solar neutrino problem has been solved by the solar neutrino detection experiments successful thanks to the extremely low radioactive contents of their targets.

Keywords Scintillating liquids, detectors, particle physics, solar neutrinos, low radioactivity.

Depuis une cinquantaine d'années, par tous les moyens techniquement accessibles, les physiciens nucléaires et ceux des particules s'efforcent de mettre en évidence les effets dus au passage d'une particule – chargée ou non – dans la matière, que celle-ci soit sous forme solide, liquide ou gazeuse. Ces effets, visibles directement ou indirectement, permettent la détection du passage de particules qui, sinon, resteraient inconnues.

Parmi les détecteurs possibles, on remarque les liquides organiques qui scintillent lors du passage d'une particule. Dans cet article, nous montrons à quel point des moyens qui relèvent de la chimie ont joué un rôle important dans la détection des particules en physique. Nous développons le cas de la détection des neutrinos de basse énergie, inférieure à une dizaine de MeV (méga electron-volt). Ce domaine d'énergie concerne les neutrinos solaires, ceux qui sont issus de la radioactivité naturelle (comme ceux qui sont émis par la Terre), produits par l'Homme (dans les centrales nucléaires) et même ceux qui sont émis lors des explosions de supernovae.

La détection de particules ou pourquoi détecter une particule ?

Comme les chimistes, les physiciens se représentent la matière comme étant formée de molécules, et les molécules comme étant formées d'atomes. En outre, les physiciens se représentent les atomes comme étant formés de noyaux et d'électrons ; les noyaux sont formés de protons et de neutrons. Les protons et les neutrons sont formés de quarks. En l'état actuel des connaissances, les électrons et les quarks sont des « particules élémentaires ». Pour voir les constituants de la matière à des échelles de plus en plus petites, des instruments ont été élaborés pour suppléer à l'insuffisance de la vue : le microscope optique, le microscope électronique, le microscope à force atomique. Pour des objets plus petits que l'atome, aucun instrument ne permet de les voir au sens habituel du terme. Faute de les « voir », on s'efforce de les détecter et de visualiser leurs trajectoires.

Pour que le passage d'une particule dans un matériau soit détecté, il faut que ce matériau puisse transmettre des informations qui seront recueillies. Concrètement, on détecte les particules chargées électriquement au moyen des traces qu'elles laissent sur leur passage. Ces traces consistent en une piste d'ions (représentés sur la *figure 1* par des points rouges) et d'électrons (représentés par des flèches) ; ces ions et ces électrons peuvent être collectés.

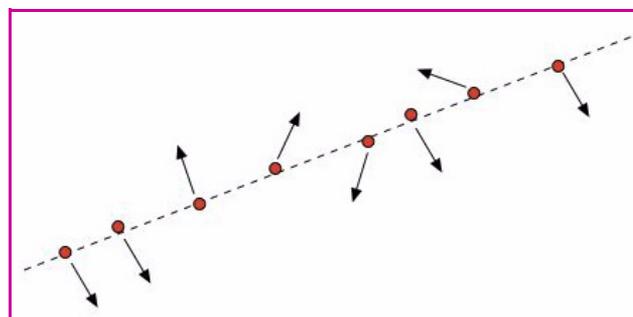


Figure 1 - Trace et ionisation.
Les flèches symbolisent les électrons éjectés, les points rouges correspondent aux ions formés sur la trace.

En laissant une trace, une particule dépose de l'énergie dans le matériau. Si la particule est chargée, nous aurons directement des informations sur sa dynamique décrite par la quantité de mouvement p et l'énergie E grâce à la courbure de sa trace dans un champ magnétique. Si cette particule est neutre, comme un photon, la détection est indirecte ; les électrons ou les ions produits lors de son passage donnent des informations.

Que détecte-t-on ?

Plusieurs effets physiques sont ainsi susceptibles de révéler le passage d'une particule dans la matière. Les détecteurs sont reliés à des ordinateurs qui mettent en forme

les signaux reçus caractérisant les particules. Comme exemple, nous avons choisi la chambre à bulles, très utilisée dans les années 1960 et 1970 (figure 2). L'ionisation produit une trace dont l'image pourra être formée sur une pellicule photographique. Les chambres à bulles ont été remplacées par des détecteurs plus rapides comme les chambres à étincelles ou les chambres à fils ; mais avec ces derniers, la visualisation de l'image passe par un traitement mathématique des données.

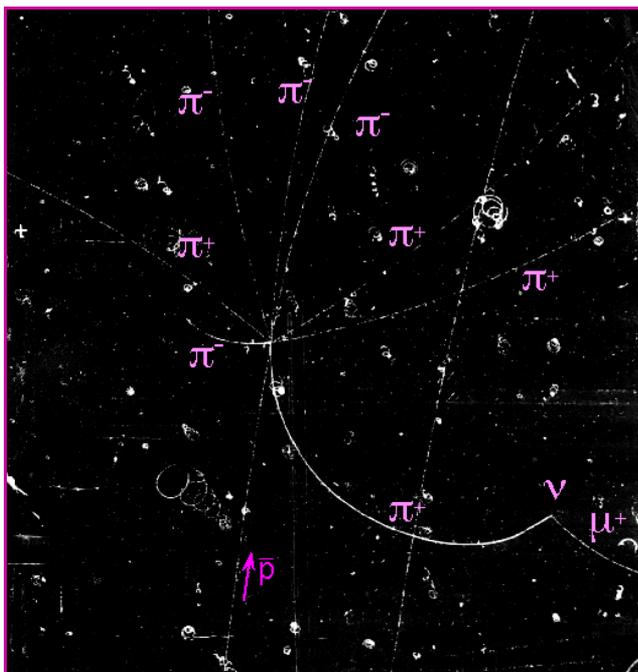


Figure 2 - Principe d'une chambre à bulles (détecteur mis au point en 1953 par le physicien américain Glaser, prix Nobel de physique en 1960).

Un liquide (souvent de l'hydrogène) placé dans une chambre est comprimé par un piston (phase 1, figure ci-contre) ; sa température est supérieure à sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique, mais inférieure à sa température d'ébullition sous la pression à laquelle il se trouve placé. Juste après le passage de la particule à détecter, on détend le piston (pendant 1 ms environ, phase 2), et le liquide revient à la pression atmosphérique. L'ébullition débute autour des ions créés par la particule. Si l'on éclaire et que l'on photographie, la trajectoire est matérialisée par un chapelet de petites bulles.

D'autres effets existent et peuvent être utilisés. Lorsque leur vitesse est supérieure à celle de la lumière dans le milieu qu'elles traversent, les particules chargées produisent de la lumière. Cet effet porte le nom de Tcherenkov, son découvreur ; dans les réacteurs nucléaires où l'eau est utilisée pour ralentir les neutrons, il se manifeste par une lumière bleue caractéristique.

Le passage d'une particule chargée dans la matière s'accompagne d'un dépôt d'énergie au cours de collisions inélastiques avec les électrons constitutifs de cette matière. Il en résulte des ionisations et des excitations moléculaires. Le parcours de la particule chargée est fonction de son énergie initiale, de sa perte d'énergie par unité de longueur, de sa masse, de sa charge électrique et des propriétés du milieu.

La loi de Bethe-Bloch décrit la perte d'énergie par unité de longueur pour diverses particules (voir encadré). La détection des particules repose sur les effets d'ionisation et d'excitation induits dans un scintillateur par la perte d'éner-

gie des particules. Dans les scintillateurs organiques ou minéraux, la désexcitation se fait par émission de lumière dans l'ultraviolet ou le visible [1-2] : c'est le principe de la scintillation. Au bout du compte, quel que soit le mécanisme, la technique consiste à collecter les photons et à produire une impulsion électrique, ce qui permet le comptage des particules incidentes. Cette opération s'effectue avec des tubes photomultiplicateurs couplés à des discriminateurs, des convertisseurs temps-amplitude, des analyseurs multicanaux et des systèmes d'acquisition de données par ordinateur.

Scintillateurs liquides organiques

Nous avons survolé le principe de la détection de particules chargées. Détaillons maintenant la création et le devenir des espèces excitées dans les traces d'ionisation, puis les processus photophysiques et photochimiques mis en jeu dans les scintillateurs liquides organiques.

En chimie sous rayonnement, la perte d'énergie par unité de longueur est aussi appelée transfert d'énergie linéique (TEL) [3-5]. Les effets de radiolyse induits par le rayonnement γ , les électrons, les protons, les particules α ou les ions hélium d'un accélérateur, d'une façon plus générale les ions accélérés, les ions lourds... sont différents à cause de l'effet de TEL [3-5]. Dans les liquides, l'énergie déposée provoque l'excitation des molécules ; si l'énergie d'excitation est suffisante, elles sont ionisées, libérant des électrons secondaires qui à leur tour peuvent ioniser d'autres molécules. Le même processus se reproduit jusqu'à thermalisation des électrons. L'électron thermalisé se recombine avec son cation parent ou est piégé dans le solvant. Dans un solvant polaire de constante diélectrique statique élevée comme l'eau ($\epsilon = 80,3$), la réorganisation des molécules de solvant autour de l'électron conduit à la formation de l'électron hydraté tandis que le cation parent H_2O^+ réagit avec une autre molécule d'eau pour donner le radical HO^\bullet . Dans un solvant non polaire de faible constante diélectrique comme le benzène ($\epsilon = 2,28$) ou le toluène ($\epsilon = 2,38$), la recombinaison des ions parents donne une molécule dans un état électronique excité, singulet ou triplet. Ces ionisations et ces excitations sont très locales dans les traces d'ionisation, et la plupart des molécules du liquide ne sont pas affectées, du moins avant leur diffusion dans la masse de la solution.

On sait décrire les processus élémentaires qui accompagnent la désexcitation électronique et vibrationnelle des molécules organiques [6]. Les molécules de solvant portées dans un état électronique excité peuvent se désexciter de façon radiative en émettant une lumière de fluorescence ou par des processus non radiatifs qui conduisent le plus

La loi de Bethe-Bloch

$$-\frac{dE}{dx} = z^2 2\pi r_e^2 m_e c^2 \frac{Z}{A} \frac{1}{\beta^2} \left[\text{Log} \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2 T_{max}}{(1-\beta^2)I^2} \right) - 2\beta^2 - K \right]$$

La formule de Bethe-Bloch (formule valable pour des particules autres que l'électron) donne la perte d'énergie unitaire d'une particule de charge z qui traverse un milieu de charge Z et de numéro atomique A avec une vitesse $\beta = v/c$; I est l'énergie d'ionisation, K est un facteur correctif lié aux effets de densité et T_{max} est l'énergie maximale pouvant être transférée.

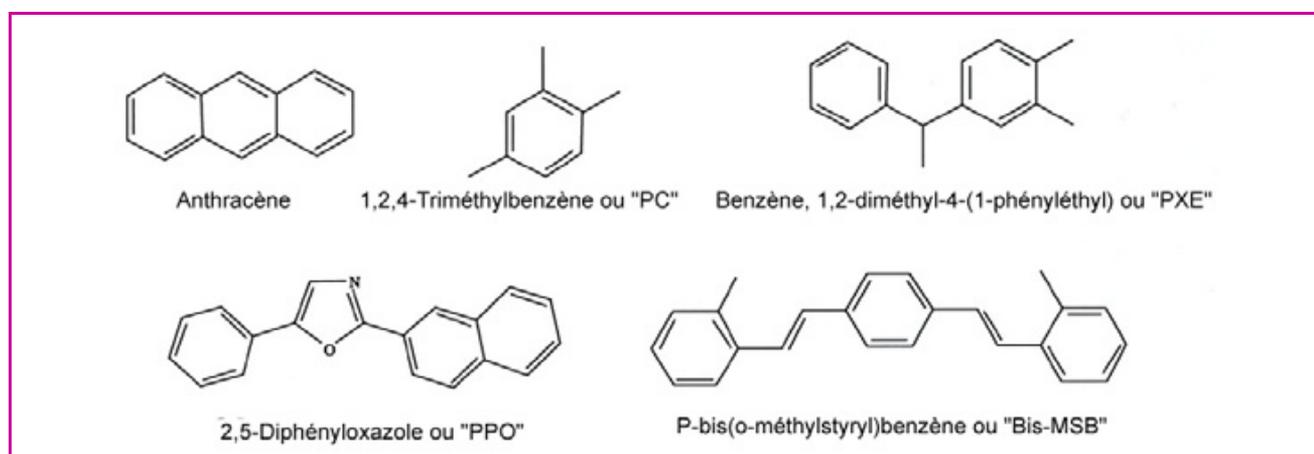


Figure 3 - Les molécules chimiques rencontrées fréquemment dans les liquides scintillants contemporains se divisent en scintillants primaires : 1,2,4-triméthylbenzène ou pseudocumène (PC), 1,2-diméthyl-4-(1-phényléthyl)-benzène (PXE) et en composés fluorescents : 2,5-diphényloxazole (PPO), p-bis(o-méthylstyril)benzène (bis-MSB) qui permettent une émission lumineuse vers le bleu, plus aisée à détecter.

souvent à la transformation de l'énergie électronique en énergie vibrationnelle [6]. Parmi ces processus non radiatifs, le transfert d'énergie des molécules excitées de solvant aux molécules de solutés est parfois efficace sous certaines conditions [6]. L'une des nombreuses applications des transferts d'énergie est celle des scintillateurs liquides [1-2]. Le solvant et un ou plusieurs solutés sont choisis, le solvant parce qu'il est un bon donneur d'énergie et les solutés parce qu'ils sont de bons accepteurs d'énergie et possèdent un rendement quantique de fluorescence élevé dans un domaine spectral, le proche ultraviolet et le visible, où les détecteurs sont plus sensibles.

Dès 1947, H.P. Kallmann en Allemagne découvrit que les scintillations produites par des rayonnements bêta et gamma dans de gros cristaux de naphthalène pouvaient être détectées avec un photomultiplicateur [1]. Le besoin de détecteurs de volumes toujours plus grands pour compenser la rareté des événements amena Kallmann vers des solvants aromatiques dont il démontra le grand pouvoir de scintillation sous l'effet des radiations de haute énergie [1]. Sans entrer dans le détail, les solvants comme le benzène, le toluène, le xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène (pseudocumène) furent utilisés dès le départ pour dissoudre de nombreux scintillateurs solides (anthracène, carbazole, naphthalène...). Très rapidement, l'utilité d'ajouter des composés accepteurs d'énergie et capables d'émettre des photons de plus grande longueur d'onde dans le proche ultraviolet et le visible, donc plus faciles à détecter, fut reconnue : dans le jargon des physiciens, on donne à ces composés le nom générique de « fluors » (figure 3).

Tout composé organique fluorescent est un scintillateur potentiel. Les solvants organiques et les scintillateurs liquides d'intérêt contiennent des noyaux aromatiques caractérisés par la délocalisation de leurs électrons π , très favorable aux transitions électroniques en absorption et en fluorescence. Par ailleurs, le caractère aromatique commun à ces solvants et ces solutés permet d'introduire les fortes concentrations de solutés nécessaires à un transfert d'énergie efficace du solvant au soluté. On peut distinguer deux classes parmi les solutés :

- les « fluors » primaires : 2-phényl-5-(4-biphényl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 2-(4-biphényl)-5-(4-tert-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole (butyl-PBD), 2,5-diphényloxazole (PPO) et

1-phényl-3-mésityl-2-pyrazoline (PMP), qui sont accepteurs de l'énergie transférée par le solvant ;

- les « fluors » secondaires : p-bis(o-méthylstyril)benzène (bis-MSB), 2,5-bis[5-tert-butyl-benzoxazolyl(2)]thiophène (BBOT), 4,4''-bis(2-butyl-octyloxy)-p-quaterphényl (BiBuQ), qui sont accepteurs de l'énergie transférée par les fluors primaires et permettent de décaler encore plus la fluorescence vers de plus grandes longueurs d'onde, dans le bleu et le vert, où les photomultiplicateurs sont plus sensibles et les solutions plus transparentes sur une grande distance [7].

Les durées de vie de fluorescence de tous ces « fluors » doivent être courtes (si possible inférieures à 2 ns), les rendements de fluorescence élevés et les déplacements de Stokes (écart entre les longueurs d'onde des maximums des spectres de fluorescence et d'absorption) les plus grands possibles pour éviter la réabsorption de la fluorescence. Le bon recouvrement des spectres de fluorescence du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur est la condition nécessaire à des transferts d'énergie efficaces solvant-fluor primaire et fluor primaire-fluor secondaire (figure 4). Les transferts d'énergie non radiatifs prédominent à concentration élevée de l'accepteur, mais dans le cas du transfert fluor

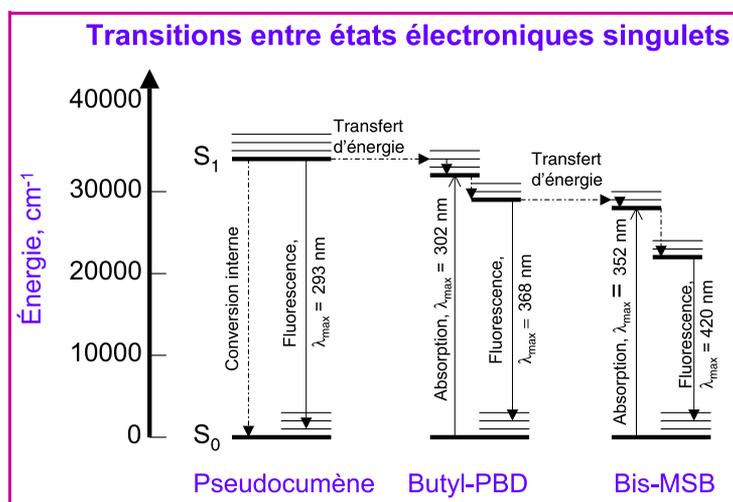


Figure 4 - Schéma des transferts d'énergie dans le mélange scintillant pseudocumène, butyl-PBD, bis-MSB.

primaire-fluor secondaire où le fluor secondaire est utilisé à plus faible concentration, le transfert d'énergie est principalement radiatif.

Lors du choix du solvant, on tient compte de ses propriétés photophysiques, mais d'autres caractéristiques sont exigées : sa transparence dans le domaine spectral de la fluorescence, un point éclair élevé, une faible toxicité, d'excellentes stabilités thermique et photochimique, la facilité de purification, une bonne disponibilité en quantité et un faible coût. Par ailleurs, comme l'oxygène forme des complexes de contact avec des solvants aromatiques qui donnent lieu à de faibles absorptions du côté rouge du spectre d'absorption, il est nécessaire d'éliminer l'air en faisant barboter de l'azote très pur. L'atténuation de la lumière est ainsi nettement diminuée au-dessous de 380 nm [7].

Dans tous les cas, le nombre total de photons émis dépend du nombre de molécules excitées, et *in fine* de l'énergie déposée par la particule. L'énergie émise sous forme lumineuse ne représente qu'une faible partie de l'énergie déposée par la particule dans le milieu, environ 5 % pour les meilleurs scintillateurs liquides (mais jusqu'à 10-15 % pour les cristaux scintillants). Pour rendre maximale l'intensité du signal recueilli, il faut aussi optimiser la transmission des parois du détecteur (acrylique, nylon, quartz) et enfin l'efficacité quantique de la photocathode du photomultiplicateur.

Pour les besoins de la physique, il est souvent souhaitable de combiner au sein du même liquide des cibles sensibles aux neutrinos ou aux neutrons [8]. Il faut donc adjoindre à ce mélange de plusieurs composés chimiques capables de détecter les radiations ionisantes (électrons, protons, rayons γ), d'autres composés qui comportent l'élément, souvent un métal, sensible aux neutrinos ou aux neutrons. Cette dernière étape, difficile à maîtriser, fait actuellement l'objet de recherches [9-10].

La saga du neutrino

Conçu par Pauli en 1930 pour expliquer la radioactivité bêta, baptisé par Fermi, le neutrino ne fut mis en évidence qu'en 1956 par Reines (lauréat du prix Nobel en 1995) et

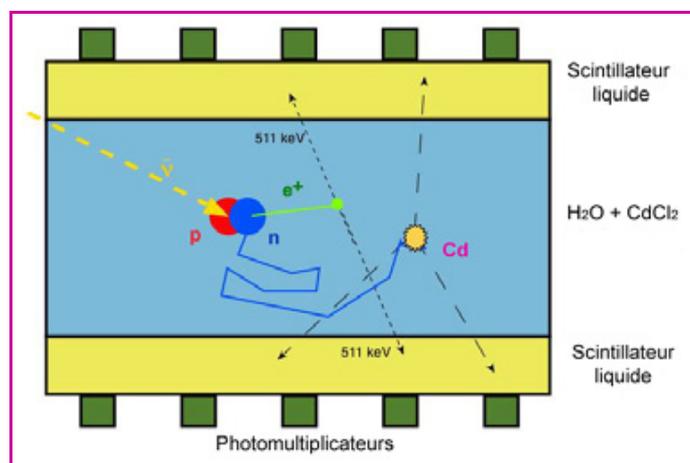
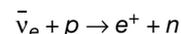


Figure 5 - Schéma du détecteur de Reines auprès du réacteur de Savannah River.

Sur la coupe d'un module, on a représenté l'interaction d'un neutrino avec un proton de la cible (eau cadmiée) qui produit un neutron absorbé par le cadmium pour donner trois photons gamma recueillis par les photomultiplicateurs quelques ns après les deux premiers gamma d'annihilation.

Cowan auprès des premiers réacteurs nucléaires (Hanford [11], puis Savannah River [12]). Leur détecteur de radiation était constitué de trois cuves de 1 400 litres de scintillateurs liquides, chacune entourée par 110 photomultiplicateurs (figure 5), et utilisait la réaction inverse de la désintégration bêta :



où $\bar{\nu}_e$ est l'antineutrino, p le proton, e^+ le positron et n le neutron.

La solution aqueuse de chlorure de cadmium située entre les cuves du détecteur contenait les noyaux d'hydrogène (protons) sensibles aux antineutrinos. Après avoir été ralenti dans l'eau, le positron interagit avec un électron. La réaction d'annihilation de l'électron et du positron produit deux rayons γ de 511 keV qui sont détectés dans les liquides scintillants. Le neutron, par des chocs successifs, perd lui aussi son énergie dans l'eau ; puis, après quelques centaines de microsecondes d'errance, son énergie est devenue suffisamment basse (il est « thermalisé ») pour autoriser sa capture par un noyau de cadmium, suivie de l'émission de plusieurs photons γ , eux aussi détectés dans le scintillateur liquide.

Il est donc à noter, dans ces premières expériences, une séparation totale d'une part, de la solution aqueuse cible avec laquelle l'interaction des antineutrinos conduit à l'émission de photons γ , et d'autre part, des liquides scintillants qui ne servent qu'à détecter ces rayonnements γ .

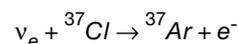
Dans les détecteurs les plus récents, tels que KamLAND [13] ou Double-Chooz [14], cette même réaction est utilisée pour détecter les antineutrinos. Les progrès accomplis dans la réalisation des photocathodes, qui convertissent les photons en électrons dans les tubes multiplicateurs, et l'amélioration de la géométrie de l'ensemble constitué par la cible et les détecteurs, ont permis d'améliorer le rendement de la détection des neutrinos. Un autre progrès d'importance réside dans le mariage des deux fonctions : cible et détection.

Les premières expériences de détection des neutrinos solaires illustrent parfaitement le rôle décisif de la chimie dans la détection des neutrinos. Bruno Pontecorvo eut l'idée d'utiliser la propriété du neutrino de transmuter un élément de la classification de Mendeleïev en un autre ; la réaction nucléaire qui a sa préférence aboutit à la transmutation d'un atome de chlore en un atome d'argon. L'extraction de ce gaz noble et son analyse quantitative par comptage des désintégrations semblaient faire appel à des techniques de chimie assez simples, bien que poussées à leurs limites.

L'expérience chlore

La concrétisation de cette idée fut délicate. Dès 1955, un chimiste américain, Raymond Davis Jr., installa un réservoir de tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) auprès d'un réacteur nucléaire ; contrairement à celui de Reines et Cowan, son détecteur ne compte rien. A l'époque, la distinction entre neutrinos (la pierre philosophale) et antineutrinos (émis en abondance par la fission dans les réacteurs) n'était pas bien établie.

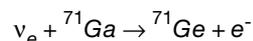
Toutefois, persévérant et améliorant sans cesse sa technique, Davis construisit dans le milieu des années 60 la première expérience pour détecter les neutrinos solaires, en utilisant la réaction β inverse proposée par Pontecorvo (dès 1946) :



Cinq ou six fois par an, l'argon 37 est extrait par entraînement avec un flux d'hélium. Cet isotope radioactif de l'argon se désintègre avec une demi-vie de 35 jours en émettant un rayonnement caractéristique. La section efficace de la réaction de transmutation est très faible ; en outre, elle ne peut se produire que si le neutrino a une énergie supérieure à 814 keV. Davis avait disposé 615 tonnes de tétrachloréthylène au fond d'une mine d'or dans le Dakota du Sud, aux États-Unis. La théorie du Soleil prédit le nombre de neutrinos émis par unité de temps ; compte tenu de la masse du détecteur et de la section efficace de la réaction, un atome d'argon 37 aurait dû être produit chaque jour, or l'expérience ne produisit qu'un atome tous les trois jours [15]. Cette différence importante constitua la base de l'énigme des neutrinos solaires, résolue seulement en 2002. Pendant longtemps, de nombreux physiciens ont été sceptiques sur ce résultat, en partie à cause de ces techniques radiochimiques qui leur étaient étrangères. L'histoire montra qu'ils avaient tort : les expériences GALLEX (décrite ci-après) et SNO (mentionnée plus loin) ont confirmé les résultats obtenus par Davis et résolu l'énigme.

Les expériences utilisant du gallium

L'idée d'utiliser une cible de gallium pour détecter les neutrinos solaires revient à Kuz'min [16] qui, dès 1964, proposa d'utiliser la réaction de transmutation d'un isotope du gallium (^{71}Ga) en un isotope radioactif du germanium (^{71}Ge) :



L'avantage sur l'expérience précédente utilisant le ^{37}Cl est que le ^{71}Ga , grâce au seuil plus bas (233 keV) permet la détection des neutrinos dit primordiaux émis par le Soleil. Comme l'expérience utilisant le chlore, celles utilisant le gallium impliquaient de combiner des techniques chimiques maîtrisées et le comptage d'événements très rares exigeant une parfaite maîtrise du bruit de fond.

Le détecteur GALLEX (rebaptisé GNO⁽¹⁾ et aujourd'hui démonté) a été installé dans le laboratoire souterrain du Gran Sasso, dans les Abruzzes (Italie). Il est constitué de 30 tonnes de gallium [17].

Le ^{71}Ge se désintègre avec une demi-vie de 11,4 jours. Après avoir exposé le gallium pendant plusieurs semaines aux neutrinos solaires, il faut récupérer les atomes de germanium qui ont été produits, puis observer leur désintégration. De la masse de gallium et de la prédiction théorique, on s'attend à ce que les neutrinos solaires produisent un peu plus d'un atome de germanium par jour.

Le gallium est sous la forme d'un composé liquide, le trichlorure de gallium en solution dans l'acide chlorhydrique dans un grand réservoir cylindrique de 8 m de haut et 4 m de diamètre. Le germanium produit est sous la forme de tétrachlorure de germanium, extrêmement volatil en présence d'acide chlorhydrique. Toutes les trois ou quatre semaines, on fait circuler dans ce grand réservoir plusieurs milliers de m^3 d'azote pour entraîner le chlorure de germanium. Un piège, constitué par une colonne de verre contenant des petits torons de verre (*figure 6a*), est placé à la sortie du réservoir pour capturer le tétrachlorure de germanium ; de l'eau pure y circule de haut en bas alors que le courant gazeux y circule de bas en haut. L'eau pure met en solution le tétrachlorure de germanium et laisse l'azote s'échapper.

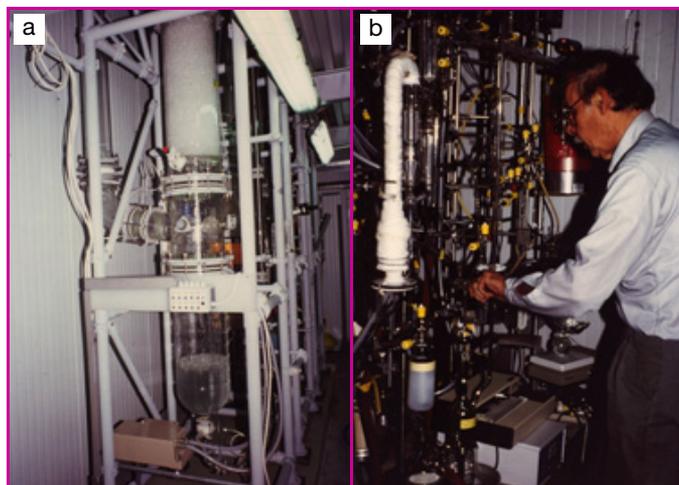


Figure 6 - Le dispositif d'extraction dans Gallex avec sa colonne de verre munie de torons où le chlorure de germanium est piégé.

Sur le banc de synthèse, on transforme ce chlorure en germane (GeH_4) et l'on remplit le compteur proportionnel où l'on détectera la désintégration des ^{71}Ge radioactifs.

L'étape suivante consiste à faire passer le germanium à l'état d'hydrure : GeH_4 . Ce gaz, très semblable au méthane, est placé dans un petit compteur proportionnel (*figure 6b*). Pour ne pas masquer le signal ténu du ^{71}Ge sous un signal dû aux désintégrations du tritium, cette réaction chimique s'effectue avec de l'eau prélevée à 3 000 m de profondeur dans le désert du Neguev, dans laquelle les atomes de tritium sont inexistant. Dans le compteur, on observe la désintégration par capture électronique du germanium qui donne un signal électrique bien caractéristique. Chaque compteur est laissé plusieurs mois dans son blindage de plomb (datant des Romains), lui-même placé dans une cage de Faraday où les rayonnements parasites sont réduits au minimum... Ces compteurs sont des quartz minutieusement taillés et travaillés à la main ; seuls les plus performants, ceux qui induiront le moins de bruit parasite, sont conservés.

Comme dans l'expérience de Davis, malgré un principe simple, il s'agit d'une véritable prouesse expérimentale : extraire quelques atomes d'un réservoir contenant plusieurs dizaines de tonnes de liquide (10^{30} atomes). Il est permis d'être sceptique devant ce résultat... Pour que le doute qui avait porté sur les résultats de l'expérience chlore n'affecte pas ceux de l'expérience GALLEX, il fut décidé de calibrer celle-ci. Au cours de l'été 1994, le détecteur fut exposé à une source artificielle de neutrinos dont le flux est exactement connu. Cette source était constituée de chrome 51, qui est un isotope radioactif.

L'enrichissement isotopique pour les expériences sur les neutrinos

Pour les besoins de la physique des neutrinos en particulier, il a été nécessaire de se procurer des quantités toujours plus grandes d'isotopes stables. Cela a conduit des physiciens et chimistes spécialistes de l'enrichissement isotopique à collaborer car les exigences, quelques kilogrammes avec une grande pureté chimique, étaient assez différentes des exigences pour les combustibles nucléaires. Deux exemples sont illustratifs.

Revenons sur la source de neutrinos de Gallex. Pour obtenir du chrome 51, on doit irradier dans un réacteur

nucléaire du chrome 50 stable, mais peu abondant naturellement (4,3 %). Les données nucléaires montraient qu'avant irradiation, il fallait augmenter la part du chrome 50 afin d'éviter les effets nuisibles des autres isotopes. Le chrome métal a été transformé en fluorure de chromyle gazeux de formule CrO_2F_2 [18] ; 40 kg de chrome ont ainsi été enrichis en chrome 50 par centrifugation gazeuse jusqu'à 38 %.

Par ailleurs, les physiciens des neutrinos cherchent à observer une désintégration extrêmement rare appelée « double désintégration β sans neutrino » qui renseignerait sur la nature intime de cette particule. Ils espèrent l'observer avec les noyaux suivants : molybdène 100, sélénium 82, cadmium 116, tellure 130, néodyme 150, zirconium 96, calcium 48. Pour leurs expériences, ils ont besoin que l'isotope impliqué dans la désintégration recherchée soit séparé des autres isotopes du même élément.

Les quantités d'isotopes séparés nécessaires vont de quelques centaines de grammes à quelques dizaines de kilogrammes et une grande pureté chimique. Dans le cas où il existe un composé gazeux de l'élément dont on veut séparer les isotopes, le procédé de séparation isotopique le mieux adapté est l'ultracentrifugation.

Le détecteur NEMO⁽²⁾ [19], installé au laboratoire souterrain de Modane, contient près de 7 kg de molybdène 100, plus de 900 g de sélénium 82 et quelques centaines de grammes d'autres isotopes (⁴⁸Ca, ⁹⁶Zr, ¹¹⁶Cd, ¹³⁰Te, ¹⁵⁰Nd) qui ont tous en commun d'offrir la possibilité de cette désintégration fort rare : la double désintégration bêta sans neutrino (figure 7).



Figure 7 - Le détecteur NEMO dans le laboratoire souterrain de Modane.

Il est constitué de secteurs de chambres à fils dans lesquels se trouvent des feuilles de molybdène – noyau susceptible de se désintégrer en mode double bêta avec (et peut-être sans) neutrinos – émettrices d'électrons de désintégration.

Retour aux liquides organiques

Reprenant la tradition des premières expériences auprès de réacteurs nucléaires qui ont permis la découverte du neutrino, les physiciens, pour détecter les neutrinos issus du Soleil, ont cherché à utiliser au mieux les performances de détecteurs à base de liquide organique scintillant. Le problème majeur de ce type d'expérience est le nombre très réduit d'événements compte tenu de la très faible probabilité

d'interaction du neutrino dans cette gamme d'énergie. La solution consiste à augmenter considérablement la taille du détecteur et à l'abriter sous terre pour éviter les événements parasites qui se confondent avec ceux que l'on cherche à voir.

Enfin, une difficulté doit être surmontée : abaisser le plus possible la radioactivité du liquide en éliminant ses impuretés chimiques radioactives, notamment l'uranium, afin d'éviter les signaux parasites. En effet, ce sont les électrons diffusés par les neutrinos selon la réaction $\nu_e + e^- \rightarrow \nu_e + e^-$ qui forment le signal ; or ces électrons sont identiques à ceux produits par une désintégration radioactive.

Les sources de radioactivité dans le liquide sont :
- ⁴⁰K, ²³⁸U, ²³²Th et leurs produits de désintégration ²²⁶Ra et ²¹⁰Pb,

- les isotopes radioactifs des gaz nobles ²²²Rn et ⁸⁵Kr,
- les noyaux créés par l'interaction du rayonnement cosmique avec le liquide, dits cosmogéniques ¹⁴C, ⁷Be, ⁸He et ⁹Li.

En ce qui concerne le carbone, il est important d'utiliser des hydrocarbures pétrochimiques dont la résidence souterraine date de plusieurs millions d'années, ce qui a le mérite de ne pas laisser de traces de carbone 14 dont la durée de vie est d'environ 5 000 ans. Les autres impuretés sont chimiquement séparables et peuvent être rangées en deux groupes : les métaux (U, Th, K, Ra, Pb) et les gaz nobles (Rn et Kr). Les impuretés métalliques sont essentiellement ôtées par passage à travers des colonnes de silicagel ; un détecteur de taille réduite a été construit essentiellement pour contrôler et poursuivre la radio-purification du liquide scintillant. Ainsi, un gramme d'uranium produit un milliard de désintégrations par jour à comparer aux quelques événements exprimés en nombre de neutrinos par tonne de détecteur et par jour ; on comprend l'exigence de rendre infinitésimale la teneur en uranium de notre détecteur. Le défi est alors lancé de préparer des tonnes de liquide organique et de mesurer à des niveaux jamais atteints de 10^{-16} g d'uranium ou d'autres éléments radioactifs par gramme de liquide. Pour obtenir de telles performances, il faut de nouveau faire appel à la chimie.

L'expérience BOREXINO [20], installée au laboratoire souterrain du Gran Sasso, est composée d'un ballon de nylon contenant 300 t de scintillateur liquide organique (figure 8). Elle est destinée à détecter les neutrinos solaires ayant une énergie inférieure au MeV. Les électrons produits par la radioactivité des impuretés du liquide scintillant peuvent avoir des énergies du même ordre. Aussi les exigences de pureté sont-elles celles décrites ci-dessus.

L'expérience KamLAND [13], installée dans une mine de fer au Japon, a été conçue initialement pour détecter les antineutrinos produits par les réacteurs nucléaires dont l'énergie est supérieure à 2 MeV. L'énergie permet de discriminer les électrons produits par les neutrinos et les électrons de radioactivité. Aussi, la pureté requise du liquide scintillant est-elle moins sévère que pour l'expérience BOREXINO. Son résultat a néanmoins permis de préciser nos connaissances sur les oscillations des neutrinos.

Aujourd'hui et demain

La piste ouverte par l'expérience pionnière de Reines et Cowan a été suivie quand il s'est agi d'étudier une autre propriété surprenante des neutrinos, leur transformation d'une espèce de neutrino en une autre.

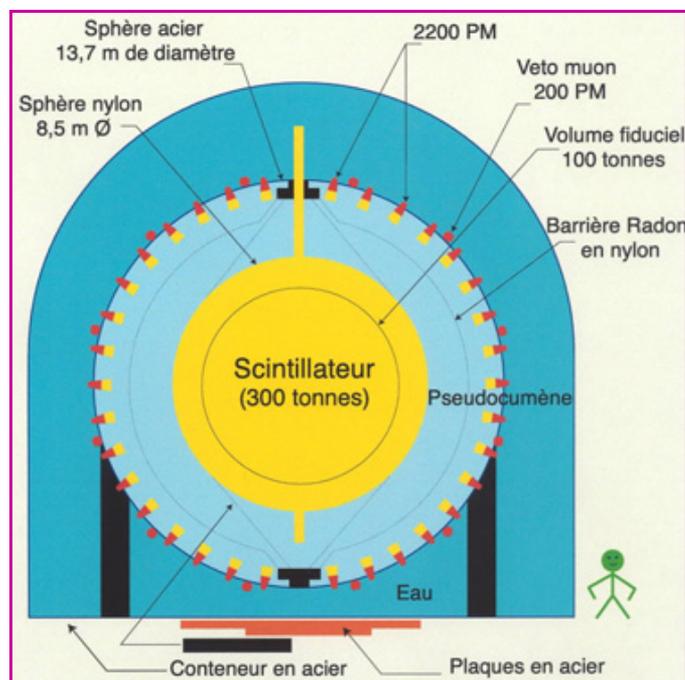


Figure 8 - La sphère du détecteur BOREXINO (schématisée).

Ses 2 200 photomultiplicateurs regardent vers l'intérieur où l'on peut voir les deux enceintes en nylon gonflées et prêtes à recevoir respectivement, pour la plus intérieure, le liquide scintillant constituant la cible et pour l'extérieure, le pseudocumène qui sert de bouclier contre les rayonnements ionisants résiduels. Le volume fiduciel est le volume intérieur de la cible dans lequel on reconstruit par programme le point d'interaction (X,Y,Z).

C'est ainsi que des expériences furent conduites auprès du réacteur à haut flux à Grenoble (Institut Laue-Langevin), des centrales EDF du Bugey et de Chooz, à Gösgen (Suisse), et au Japon (expérience KamLAND [13]). Plusieurs de ces expériences optèrent pour un liquide scintillant homogène assurant aussi la fonction de capture des neutrons. Cela imposa des développements pour trouver les bonnes conditions chimiques permettant que des atomes de bore, cadmium, lithium et gadolinium (éléments neutrophages) soient présents à des concentrations de quelques ‰ en masse tout en préservant les qualités optiques des cocktails scintillants. Ces recherches furent laborieuses et parsemées d'échecs ; au moins pour les physiciens, il ne paraît pas certain que l'on sache réaliser des liquides scintillants présentant les caractéristiques optimales.

Récemment, dans le projet LENS⁽³⁾, plusieurs idées reposaient sur des cibles sensibles aux neutrinos solaires (Yb, Gd, In) [8] ; le noyau résultant de l'interaction du neutrino est produit dans un état nucléaire instable qui se désexcite avec des temps inférieurs à 100 ns, soit un temps comparable à la fluorescence. Pour cette application, les physiciens auraient souhaité dissoudre dans un liquide scintillant des concentrations d'environ 8 à 10 % (g/g) de ces métaux lourds. La quantité totale de ces métaux devait approcher 5 à 10 tonnes au moins pour obtenir un taux d'interaction d'un par jour. De grands progrès ont été faits aboutissant au choix de ligands prometteurs comme des carboxylates ou des β -dicétones qui autorisent la mise en solution de ces métaux sous forme de complexes métalliques dans les liquides aromatiques scintillants (pseudocumène). En dépit de ces progrès, les performances globales sont insuffisantes pour faire une mesure significative des neutrinos solaires.

L'expérience SNO⁽⁴⁾ (au Canada) a grandement contribué à résoudre l'énigme des neutrinos solaires, en démontrant que tous les neutrinos en provenance du Soleil qui semblaient manquer, s'étaient transformés pendant leur voyage en neutrinos d'une autre espèce [21]. Le détecteur est constitué d'une sphère en acrylique de 12 m de diamètre contenant 1 000 t d'eau lourde ultra pure, elle-même immergée dans un réservoir (22 m de diamètre, 34 m de haut) d'eau légère très pure, le tout scruté par 9 600 photomultiplicateurs. Cette expérience est installée dans une mine de nickel en activité à environ 2 000 m sous terre et comme pour l'expérience BOREXINO, les exigences de pureté radioactives sont drastiques ; selon leur espèce, les neutrinos induisent avec le deutérium de l'eau lourde des réactions nucléaires différentes dont certaines créent des neutrons. La détection de ces neutrons a nécessité de dissoudre deux tonnes de chlorure de sodium hautement purifié. La prouesse est de conserver la pureté évoquée ci-dessus pendant l'opération de ce détecteur à eau lourde salée. Il faut aussi être capable de retirer en quelques jours tout le sel dissous pour restaurer la pureté initiale de l'eau lourde de façon à pouvoir entreprendre une autre méthode de détection des neutrons à l'aide de compteurs proportionnels à hélium 3 plongés dans l'eau.

La stabilité chimique des liquides organiques scintillants sur une longue période est une exigence de nombreuses expériences de détection de neutrinos. Les expériences actuelles et futures sont de grandes tailles et durent plusieurs années afin d'enregistrer des données en nombre suffisant pour qu'elles soient statistiquement significatives et contribuent à l'exploration des subtilités de cette physique. Pendant la durée de l'expérience, les caractéristiques physiques et chimiques du détecteur scintillateur liquide doivent être stables, ou au minimum, varier lentement. L'expérience passée montre que les liquides scintillants, cocktails de plusieurs composés, sont soumis à un vieillissement dont la cinétique est difficile à contrôler. Des tests de stabilité réalisés en augmentant la température dans une étuve à 40-50 °C permettent une accélération de ce vieillissement pour mieux l'étudier. De plus, cette stabilité doit être maintenue au contact des parois des réservoirs contenant le liquide organique. Des réactions chimiques de dégradation sont en effet possibles à l'interface solide-liquide. Le choix d'un couple liquide-paroi est donc également l'objet de tests nombreux où il faut non seulement que les propriétés optiques du liquide scintillant (fluorescence, transmission) ne changent pas dans le temps, mais aussi que l'enveloppe (nylon, acrylique) garde sa transparence et ses qualités mécaniques.

Conclusion

En cette année 2005, consacrée à la physique pour commémorer les papiers essentiels d'Einstein écrits en 1905, il est amusant de constater l'apport des techniques chimiques aux recherches les plus pointues sur les neutrinos. Ces recherches communes s'inscrivent dans un contexte plus vaste où la chimie a permis l'isolation et l'identification de nombreux éléments radioactifs pendant une grande partie du XX^e siècle.

La découverte expérimentale des neutrinos se fit à l'aide de liquides scintillants, subtils mélanges d'aromatiques. La saga des neutrinos solaires, initiée par un chimiste, contribua au développement de techniques fort simples, mais aux prouesses incroyables. Les expériences actuelles (SuperKamioKande, KamLAND [13], BOREXINO [20]) ont dû pousser

les techniques de purification en éléments radioactifs à des niveaux jamais atteints auparavant, et, corrélativement, mesurer ces éléments traces avec une sensibilité inégalée.

La chimie aura donc joué un rôle absolument essentiel dans la découverte et l'étude des neutrinos, et c'est fort justement que Raymond Davis Jr., ce grand chimiste, reçut le prix Nobel de physique en 2002.

Notes et références

- (1) GNO : Gallium Neutrino Observatory.
 (2) NEMO : Neutrino Ettore Majorana Observatory.
 (3) LENS : Low Energy Neutrino Spectroscopy.
 (4) SNO: Sudbury Neutrino Observatory.
 [1] Birks J.B., *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford, **1964**.
 [2] Horrocks D.H., *Applications of Liquid Scintillation Counting*, Academic Press, **1974**.
 [3] Tabata Y., Ito Y., Tagawa S., *Handbook of Radiation Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, États-Unis, **1991**.
 [4] Baldacchino G., Vigneron G., Renault J.-P., Pin S., Rémita S., Abedinzadeh Z., Deycard S., Balanzat E., Bouffard S., Gardès-Albert M., Hickel B., Mialocq J.-C., A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy carbon ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **2003**, B209, p. 219.
 [5] Baldacchino G., Vigneron G., Renault J.-P., Pin S., Abedinzadeh Z., Deycard S., Balanzat E., Bouffard S., Gardès-Albert M., Hickel B., Mialocq J.-C., A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy ions with a narrow velocity distribution, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 385, p. 66.
 [6] Mialocq J.-C., Fundamentals of interaction between light and matter, *Homogeneous Photocatalysis*, M. Chanon (ed), John Wiley & Sons, **1997**, chap. 2.
 [7] Masetti F., Elisei F., Mazzucato U., Optical study of a large-scale liquid-scintillator detector, *Journal of Luminescence*, **1996**, 68, p. 15.
 [8] Raghavan R., New prospects for real-time spectroscopy of low energy electron neutrinos from the Sun, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, p. 3618.
 [9] Buck C. *et al.*, Development of an optical pure Indium beta-diketonate for the scintillator of an ¹¹⁵In-loaded solar neutrino detector, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 258(2), p. 255.
 [10] Buck C. *et al.*, Development of In-loaded liquid scintillators for solar neutrino detectors, *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*, **2005**, 143, p. 487.
 [11] Cowan C.L. Jr., Reines F., Harrison F.B., Anderson E.C., Hayes F.N., Large liquid scintillation detectors, *Phys. Rev.*, **1953**, 90, p. 493.
 [12] Cowan C.L. Jr., Reines F., Harrison F.B., Kruse H.W., McGuire A.D., Detection of the free neutrino: a confirmation, *Science*, **1956**, 124, p. 103.
 [13] Eguchi K. *et al.* (KamLAND Collaboration), First results from KamLAND: evidence for reactor antineutrino disappearance, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, p. 90021802.
 [14] Ardellier-Desages F. *et al.*, *Letter of Intent Double-Chooz*, **2004**, hep-ph/0405032.
 [15] Cleveland B.T. *et al.*, Measurement of the solar electron neutrino flux with the homestake chlorine detector, *Astrophysical Journal*, **1998**, 496, p. 505.
 [16] Kuz'min V.A., Detection of solar neutrino by means of the ⁷¹Ga(ν_e, e^-) ⁷¹Ge reaction, *Sov. Phys. JEPT*, **1966**, 22, p. 1051.
 [17] Heinrich E., Ebert K.H., The chemistry of Gallex - Measurement of solar neutrinos with a radiochemical gallium detector, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, p. 1283.

- [18] Tikhomirov A., Modern tendencies in the enrichment of stable isotopes and their applications in the USSR and elsewhere, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **1992**, B70, p. 1.
 [19] Arnold R. *et al.*, Testing the Pauli exclusion principle with the NEMO2 detector, *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)*, **2000**, 87, p. 510.
 [20] Borexino Collaboration, Measurements of extremely low radioactivity levels in BOREXINO, *Astroparticle Physics*, **2002**, 18, p. 1.
 [21] Ahmad Q.R. *et al.*, Measurement of the rate of $\nu_e + d \rightarrow p + p + e^-$ interactions produced by ⁸B solar neutrinos at the Sudbury Neutrino Observatory, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 071301.

Article soumis le 12/12/2004, accepté le 19/04/2005.

Pour en savoir plus

- Cribier M., Spiro M., Vignaud D., *La lumière des neutrinos*, Éditions du Seuil, février **1995**.
- McDonald A., Klein J., Wark D., L'énigme des neutrinos solaires résolue, *Pour la Science*, octobre **2003**, 312, p. 50.
- Lasserre T., Vignaud D., La mystérieuse identité des neutrinos, *Pour la Science*, octobre **2003**, 312, p. 58.



A. de Bellefon

Alain de Bellefon¹

est physicien des particules au Laboratoire d'astroparticule et cosmologie (APC) de l'IN2P3-CNRS*.



M. Cribier

Michel Cribier²

est chercheur au Commissariat à l'Énergie Atomique et est aussi membre de l'APC*.



J.-C. Mialocq

Jean-Claude Mialocq

est physico-chimiste au Commissariat à l'Énergie Atomique**.

* Astroparticule et Cosmologie, UMR 7164, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05.

¹ Tél. : 01 44 27 14 58. Fax : 01 43 54 69 89.

Courriel : bellefon@cdf.in2p3.fr

² Tél. : 01 69 08 35 48. Fax : 01 69 08 64 26.

Courriel : mcriber@cea.fr

** CEA Saclay, DSM/DRECAM/SCM/URA 331 CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Tél. : 01 69 08 55 21. Fax : 01 69 08 34 66.

Courriel : mialocq@drecam.cea.fr

Nouvelle collection d'entretien avec les scientifiques

A l'occasion de l'Année mondiale de la physique, deux nouveaux livres à écouter viennent de paraître aux éditions De Vive Voix, en collaboration éditoriale avec le magazine *La Recherche* :

- *Les objets de mémoire*, avec Pierre-Gilles de Gennes (prix Nobel de physique 1991) : de la matière molle aux objets de mémoire, l'itinéraire d'un des plus grands scientifiques français (75 min, 14,90 €).

- *Atomes et lumières*, avec Claude Cohen-Tannoudji (prix Nobel de physique 1997) : un demi-siècle d'évolution de la physique quantique au travers d'un témoignage unique (77 min, 14,90 €).



• Disponibles en librairie et à la Fnac.

Extraits sonores à écouter sur www.devivevoix.fr

Sur quelques aspects des nanomatériaux

Abel Rousset

Résumé

Naturels ou synthétiques, anciens ou récents, les nanomatériaux font l'objet depuis quelques années d'innombrables travaux qu'il est impossible de résumer de façon exhaustive. Dans cet article, nous présentons quelques aspects des nanomatériaux en vue de montrer, pour les non-spécialistes, leur diversité, leur intérêt académique mais aussi finalisé, les évolutions et les potentialités qu'ils font apparaître dans de nombreux domaines car ils sont et seront, la plupart du temps, au cœur des nanotechnologies. Des résultats relevant des matériaux naturels (biologiques, minéralogiques) et des matériaux synthétiques sont abordés en considérant successivement les nanoparticules, les nanocomposites, les matériaux nanostructurés et les matériaux nanoporeux. Un certain nombre d'exemples sont issus de travaux que nous avons menés en particulier au CIRIMAT. Pour ne pas surcharger cet article, les couches minces et les nanotubes de carbone qui font aussi partie de la famille des nanomatériaux seront présentés dans de prochains numéros.

Mots-clés

Nanomatériaux naturels et synthétiques, nanoparticules, nanocomposites, matériaux nanostructurés, matériaux nanoporeux.

Abstract

Some aspects of nanomaterials

Natural or synthetic, old or recent, nanomaterials have been the subject of so numerous studies since several years, that it is impossible to summarize in an exhaustive way. In this paper, we present some aspects of nanomaterials in order to show, for non specialists, the variety, the academic interest but also the possible applications, the evolution and the potentiality that they could exhibit in different domains, because nanomaterials are and they will be, in most cases, in the center of nanotechnologies. Results concerning natural materials (biological, minerals) and synthetic materials are discussed considering successively nanoparticles, nanocomposites, nanostructured materials, nanoporous materials. Some examples are given, coming mostly from the research performed at the CIRIMAT. Nanotubes and thin films which are nanomaterials too will be presented in next issues.

Keywords

Natural and synthetic nanomaterials, nanoparticles, nanocomposites, nanostructured materials, nanoporous materials.

Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que les nanomatériaux font l'objet d'une recherche intensive, notamment de la part des physiciens et des chimistes de l'état solide. En effet, il a fallu attendre que les moyens de caractérisation et que les méthodes de synthèse permettent de maîtriser des quantités de matière extrêmement faibles, représentant des dimensions de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m), pour que se développent des études systématiques sur ce type de solides.

Un nanomatériau sera défini comme un solide dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm (nanoparticules, nanofils, nanotubes, films minces) ou comme un solide tridimensionnel constitué de particules inférieures à 100 nm, souvent appelé « matériau nanostructuré » ou « nanophasé ».

A l'état naturel, les nanomatériaux ont toujours existé, mais ce n'est essentiellement que vers le milieu du XX^e siècle qu'ils ont été formellement identifiés et qu'ils ont commencé à révéler des propriétés singulières. A titre d'exemple, nous rappellerons les propriétés de superparamagnétisme découvertes sur les roches constituées de titanomagnétites nanostructurées [1].

Les chimistes savent depuis plusieurs siècles synthétiser des nanoparticules en solution (Vauquelin, Faraday, Gra-

ham...), ce qui a permis l'essor de la chimie des colloïdes (peintures, encres, vernis...). Toutefois, sans l'apport de la microscopie électronique et d'autres techniques de caractérisation fines, il leur était difficile de comprendre le rôle de la taille des particules sur les propriétés physico-chimiques et également de contrôler cette taille à l'échelle du nanomètre ou de quelques nanomètres.

En fait, bien qu'ayant vécu au contact de nanomatériaux naturels ou synthétiques depuis très longtemps, les chercheurs n'ont pris conscience que très récemment des enjeux majeurs qu'ils représentaient, et l'étude des nanomatériaux constitue aujourd'hui l'un des domaines les plus actifs et les plus prometteurs de la physique et de la chimie des solides.

La somme des travaux consacrés aux « nanomatériaux » ces dernières années est considérable, aussi toute présentation générale comme celle proposée ici ne peut être que superficielle et incomplète. Malgré tout, elle permettra d'avoir essentiellement pour les non-spécialistes une vue assez large du domaine, de sa diversité, de son intérêt actuel et potentiel et pour certains aspects, elle s'appuiera sur les études de chercheurs du CIRIMAT-UMR CNRS 5085 qui s'intéressent depuis longtemps aux nanomatériaux [2-5].

Après avoir considéré dans une première partie quelques caractéristiques relatives aux nanomatériaux naturels, nous nous intéresserons par la suite à des matériaux synthétiques tels que des nanoparticules, des nanocomposites, des solides nanostructurés et des solides nanoporeux.

Pour ne pas surcharger cet article, nous n'avons pas pris en compte les nanotubes et les couches minces qui font aussi partie de la famille des nanomatériaux. Ils seront présentés ultérieurement.

Matériaux naturels

Nanomatériaux biologiques

Les systèmes biologiques renferment beaucoup de matériaux nanophasés. C'est le cas par exemple de certaines protéines appelées « ferritines » trouvées dans de nombreux organismes vivants, des bactéries jusqu'à l'Homme, et dont le rôle est de stocker, transférer et réguler la teneur en fer dans ces organismes. La molécule de ferritine est constituée d'une coque sphérique de 12 nm de diamètre extérieur pour 8 nm intérieur, dont l'assemblage permet l'apparition de canaux où les ions fer peuvent circuler. A l'intérieur de ces cavités sphériques, il existe des particules minuscules de ferrihydrites $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dont la taille est de 6 nm. Par des traitements chimiques appropriés, ces cristaux peuvent être éliminés pour obtenir des cavités vides (apoferritines) ou remplacées par des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 (magnétoferritines) dont l'aimantation est beaucoup plus importante. Ainsi, ces « coques » de ferritines peuvent devenir de véritables « réacteurs » chimiques permettant la synthèse de nanomatériaux avec ou sans présence de fer. On conçoit l'intérêt de ces systèmes pour les études sur le métabolisme du fer dans l'organisme, mais aussi au plan des applications pour la mise au point de ferrofluides biocompatibles ou des études de biominéralisation [6].

Un autre exemple peut être trouvé dans les bactéries magnétotactiques qui utilisent le champ magnétique terrestre pour s'orienter et se déplacer. Ces bactéries produisent et renferment des particules de magnétite, Fe_3O_4 , de tailles comprises entre 40 et 100 nm arrangées sous forme de chaînes (figure 1). Ces particules sont des monodomains magnétiques, qui, ainsi alignées, constituent l'équivalent d'un aimant permanent avec un moment magnétique suffi-

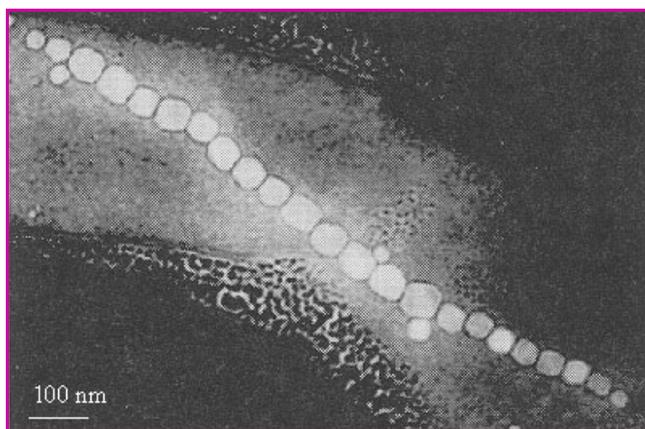


Figure 1 - Micrographie à transmission des nanoparticules de magnétite, Fe_3O_4 , dans une bactérie *Magneto spirillum* [7].

samment important à la température ambiante pour orienter la bactérie dans le champ géomagnétique lorsqu'elle se déplace dans l'eau à température ambiante [7].

Il est intéressant de remarquer que la taille des particules a particulièrement été bien adaptée à la fonction de « boussole biomagnétique », évitant le superparamagnétisme du côté des trop faibles tailles et l'état polydomaine pour les tailles plus élevées.

Outre ces exemples relativement simples de nanoparticules, il existe des systèmes biologiques beaucoup plus complexes comme les tissus durs (os, dents, coquillages...) qui peuvent être considérés pour certains comme des nanocomposites hybrides (organiques/inorganiques). Il s'agit de combinaisons fortement hiérarchisées à différentes échelles entre des constituants organiques (collagène...) et des nanoparticules minérales (hydroxyapatite $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{OH})_{0,3}$; $x + y = 1,7$) dont les propriétés multifonctionnelles (mécaniques, autocicatrisantes...) sont remarquables [7]. Ces matériaux résultent d'un processus de biominéralisation effectué à température ambiante, dans un milieu majoritairement aqueux et avec l'utilisation d'une matrice organique (« template ») capable d'orienter et de gouverner l'organisation des nanoparticules minérales tant au plan structural qu'au plan morphologique. Par exemple, dans l'émail dentaire, la forme colonnaire des nanoparticules d'hydroxyapatite (ϕ 20-30 nm pour un rapport aciculaire de 20) est très différente de celle de la dentine (plaquettes de 3 nm d'épaisseur et largeur de 30 à 50 nm), chacune de ces formes étant optimisée vis-à-vis de sa fonction. Bien d'autres exemples pourraient montrer l'intérêt et la richesse de la biominéralisation pour synthétiser des nanomatériaux hybrides particulièrement performants. Cette recherche sur les matériaux « bio-inspirés » devient aujourd'hui une thématique de la chimie du solide particulièrement intéressante et innovante.

Nanomatériaux géologiques

Les spinelles à base de magnétite Fe_3O_4 et de titanomagnétites $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ sont les minéraux magnétiques les plus répandus de l'écorce terrestre. Leur comportement magnétique singulier a été interprété par L. Neel [1] dans le cadre de sa théorie du superparamagnétisme (voir encadré 1) qui s'applique aux « grains fins » monodomains, c'est-à-dire en fait à des solides constitués de nanoparticules (de la dizaine à quelques dizaines de nanomètres).

Le refroidissement de ces nanoparticules depuis des températures élevées jusqu'à des températures inférieures à la température de blocage T_B , respectivement en l'absence de champ et en présence de champ appliqué, fait apparaître une différence d'aimantation appelée aimantation thermorémanente (ATR) (figure 2). Celle-ci est particulièrement stable dans le temps même après suppression du champ appliqué et ce comportement a pu être rapproché de celui de certaines roches telluriques, laves basaltiques ou terres cuites [10-11] qui se sont refroidies dans le champ magnétique terrestre qui existait à l'époque de ce refroidissement. L'analyse de cette ATR a permis à Neel et aux paléomagnéticiens de mettre en évidence les inversions du champ magnétique terrestre au cours du temps, de contribuer à valider la théorie de la tectonique des plaques ou de dater des terres cuites. L'exploitation de ces propriétés spécifiques aux nanoparticules magnétiques naturelles se poursuit à l'heure actuelle, par exemple dans le cadre de l'étude de la planète Mars où il apparaît que la croûte aimantée de façon stable est nettement plus épaisse que celle observée sur la Terre, impliquant

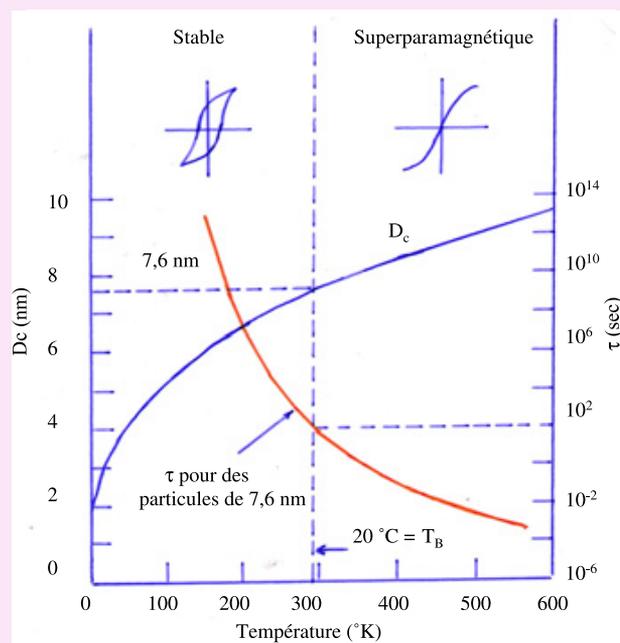
Encadré 1

Comportement superparamagnétique

Pour des particules ferro ou ferrimagnétiques* uniaxes, présentant des tailles de plus en plus petites, il apparaît lorsqu'on atteint l'échelle nanométrique, que l'énergie d'anisotropie magnétique d'une particule $E_a = KV$ (K : constante d'anisotropie ; V : volume de la particule) devient du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique kT (analogie avec le mouvement brownien). En conséquence, le moment magnétique de la particule est susceptible de fluctuer spontanément sur l'axe de facile aimantation d'une orientation parallèle à l'orientation antiparallèle avec une durée moyenne de séjour suivant une orientation donnée, τ , (temps de relaxation) telle que $\tau = \frac{1}{\nu} \exp \frac{KV}{kT}$, où ν est une fréquence de l'ordre de $\frac{E_a}{h}$, soit 10^{11} s^{-1} . Comme le temps de relaxation diminue au fur et à mesure que la température s'élève et tend vers 0 à la température de Curie T_C (ordre magnétique), il existe donc une température T_B « température de blocage » nécessairement inférieure à T_C , à laquelle le temps de relaxation devient de l'ordre de grandeur de la durée d'une expérience de mesure magnétique. Au-dessous de T_B , l'aimantation est toujours bloquée sur l'une ou l'autre des orientations, comme pour le matériau massif (état ferro ou ferri) alors qu'au-dessus de T_B , en l'absence de champ magnétique, l'aimantation moyenne du grain dans le temps est nulle, ce qui conduit à un comportement de type paramagnétique appelé « superparamagnétisme ». Compte tenu des valeurs de $\nu \simeq 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et de τ (de l'ordre de 100 secondes pour marquer la transition vers le comportement stable), il apparaît que $E_a = KV$ est de l'ordre de 20 à 30 fois kT_B .

Ainsi, le superparamagnétisme disparaît quand les particules d'une taille donnée sont refroidies au-dessous de la température de blocage T_B ou quand, pour une température donnée, la taille augmente au-delà d'une certaine taille critique D_c . C'est ce que montre la figure où l'on peut suivre l'évolution de la taille critique D_c et du temps de relaxation τ avec la température pour des nanoparticules de cobalt [8].

* Des phénomènes analogues existent avec les particules antiferromagnétiques qui présentent un comportement « superantiferromagnétique » pour des tailles nanométriques.



Dépendance en température du diamètre critique D_c de nanoparticules de cobalt et du temps de relaxation τ pour des particules de cobalt de 7,6 nm de diamètre [8].

un refroidissement de cette planète beaucoup plus rapide que celui observé sur la Terre !

Les connaissances développées à propos du superparamagnétisme par Neel et ses collaborateurs entre 1949 et 1962 ont été largement exploitées depuis cette époque dans des domaines comme l'enregistrement magnétique, les aimants frittés... et sont en outre aujourd'hui à la base du « nanomagnétisme et de l'électronique de spin » [12].

Matériaux synthétiques

Comme nous venons de le voir à propos du superparamagnétisme, ce sont essentiellement les matériaux nanométriques naturels qui, initialement, ont révélé des propriétés originales car chimistes et physiciens de l'état solide se sont surtout intéressés en premier lieu aux matériaux massifs plus faciles à élaborer, à manipuler et à caractériser. Dans ce contexte, le développement des méthodes dites de « chimie douce » [17] a joué un rôle important pour élaborer des matériaux nanométriques et pour faire prendre conscience de leur intérêt. Nous aborderons successivement les différents types de nanomatériaux suivants : nanoparticules, nanocomposites, matériaux nanostructurés et matériaux nanoporeux.

Nanoparticules

Dans cet article, nous nous intéressons aux particules dont le diamètre moyen est égal ou supérieur à 1 nm, c'est-

à-dire à des particules renfermant au moins quelques centaines d'atomes, en laissant de côté les « agrégats » qui, avec moins de cent atomes, sont des « objets » ayant d'autres spécificités [13].

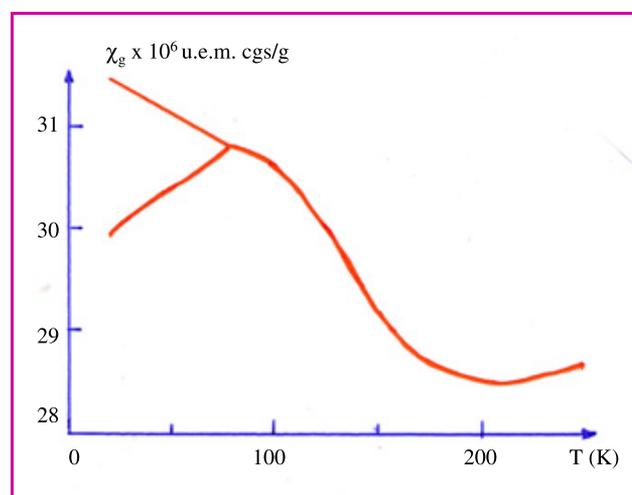


Figure 2 - Exemple d'aimantation thermorémanente (ATR) sur des nanoparticules de $\alpha(\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{O}_3$.

La courbe supérieure donne la variation thermique de la susceptibilité magnétique après refroidissement sous champ magnétique alors que la courbe inférieure donne cette variation après refroidissement en champ nul. L'ATR correspond à la différence des deux courbes [9].

La plupart des matériaux métalliques, céramiques, polymères, composites, peuvent être synthétisés et étudiés sous forme de nanoparticules. Lorsque de telles particules sont bien individualisées et séparées les unes des autres, il s'agit d'une forme de matière extrêmement intéressante permettant une étude intrinsèque des propriétés, celles-ci n'étant alors pas perturbées ou contrôlées par des interactions avec l'environnement ou des particules voisines. Pour certains solides comme les métaux et alliages généralement très réactifs, l'état nanométrique est souvent un état idéal vers lequel on tend à l'aide de certaines méthodes de préparation ou en faisant en sorte de minimiser les interactions entre particules et/ou avec le milieu. Dans ce contexte, l'élaboration en phase gazeuse par évaporation-condensation d'un solide effectuée sous ultravide ou en atmosphère inerte permet de préparer des nanoparticules métalliques mais aussi d'oxydes, de nitrures, de carbures... généralement sphériques, bien dispersées et à état de surface contrôlé. Leur récupération *in situ* conduit à des nanoparticules susceptibles d'être étudiées pour déterminer les propriétés physico-chimiques véritablement dues à la réduction de taille. Dans le cas d'une élaboration par voie liquide (co-précipitation, sol-gel, hydrolyse, réduction, synthèse hydrothermale...) ou par voie solide (mécano-synthèse...), les problèmes de pureté, d'agglomération et d'état de surface sont plus importants et plus gênants et ils devront être pris en compte (surfactants, dispersants...) pour réduire les interactions susceptibles de modifier les propriétés dues à la taille nanométrique. Une solution intéressante permettant d'isoler les particules consiste à les synthétiser sur un substrat, comme par exemple une membrane organique ou dans un « nanoréacteur » (micelles inverses, pores, zéolites...), avec toutefois le risque de créer des interactions fortes entre la particule et le substrat. Une telle approche présente un intérêt pour la manipulation des nanoparticules et permet également la mise en évidence du phénomène d'auto-assemblage ainsi que la réalisation de réseaux ordonnés de nanoparticules. Nous serons amenés à discuter de ces problèmes ultérieurement en présentant les matériaux nanoporeux.

Deux effets importants vont intervenir sur les propriétés d'un solide sous forme de particules nanométriques de composition donnée.

- Le premier est lié au petit volume de matière considéré, c'est-à-dire à la taille finie de l'objet. Le confinement des électrons dans des géométries de faibles dimensions (particules dans une boîte quantique) fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie des solides massifs au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques, magnétiques, optiques... différentes de celles connues sur les matériaux massifs de même composition. Ainsi, pour le semi-conducteur CdS, il apparaît une bande d'absorption étroite vers 360 nm pour des particules de 1 nm de diamètre, alors que cette bande est plus large et déplacée vers le rouge pour des tailles supérieures [14]. De même, en deçà d'une certaine taille, métaux et alliages perdent leur comportement métallique et donc leur conductivité électrique (« SIMIT effect », size induced metal-insulator transition). Enfin, comme nous l'avons vu plus haut, les matériaux ferro- ou ferrimagnétiques deviennent superparamagnétiques au-dessus d'une certaine température, dite température de blocage, qui est étroitement liée à la taille des particules.
- Le deuxième effet est lié à la forte proportion des atomes de surface. Alors que dans un matériau massif (100 nm et

plus) cette proportion est négligeable, elle peut atteindre 50 % par exemple pour des particules de 3 nm de diamètre. Il en résulte une réactivité extrêmement élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable, capable de stabiliser des phases métastables originales ou des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression. C'est le cas par exemple de ZrO₂ quadratique, de Y₂O₃ monoclinique, de TiO₂ anatase ou de certains métaux comme le cobalt ϵ (cubique), le chrome (A15 ou Cr₃Si) lorsqu'ils sont sous forme de particules inférieures à une dizaine de nanomètres. La réactivité exceptionnelle des nanoparticules permet également d'obtenir des gains sur la température de frittage de l'ordre de plusieurs centaines de degrés (TiO₂, ZrO₂...) [6], d'augmenter la cinétique des réactions catalytiques et de réaliser des matériaux hybrides organique/inorganique par des réactions de greffage de composés organiques par exemple. Ainsi, la fonctionnalisation de ces particules facilite leur manipulation et permet de maîtriser les interactions électrostatiques et lyophiles/hydrophiles. Il apparaît également que les températures de fusion des nanoparticules sont nettement abaissées par rapport à celles des matériaux massifs, par exemple de plusieurs centaines de degrés pour l'or lorsque la taille des particules devient inférieure à 10 nm. En outre, les limites de solubilité sont fortement augmentées (10 à 100 fois) comme pour l'hydrogène dans le palladium ou le bismuth dans le cuivre ; de même, les paramètres cristallins peuvent subir une contraction conformément à la loi de Laplace du fait de la forte tension superficielle et du très faible diamètre. C'est par exemple le cas de l'or et de l'argent qui sous forme de particules de 5 nm présentent des paramètres cristallins diminués respectivement de 2 et 4 % [15].

De nombreuses applications résultent de l'utilisation des nanoparticules : par exemple dans le domaine de la chimie des colloïdes où les particules se trouvent en suspension dans un liquide (peintures, encres, ferrofluides...), dans le domaine de la catalyse hétérogène où elles seront la plupart du temps supportées, en optoélectronique (écrans plats, plots quantiques...), pour le stockage de l'information, les aimants permanents, la vectorisation de médicaments, en métallurgie des poudres, dans la fabrication des « nanocéramiques »... Des oxydes comme SiO₂, TiO₂ et CeO₂ à l'état nanométrique sont actuellement commercialisés à grande échelle et trouvent des débouchés dans les charges des élastomères, les cosmétiques (anti-UV) et la combustion automobile (additifs pour moteurs diesels) [16].

Depuis de nombreuses années, nous avons élaboré par chimie douce des nanoparticules d'oxydes simples et mixtes (ferrites, manganites, chromites...) grâce à la décomposition thermique de sels organiques de métaux de transition (formiates, citrates, oxalates...) préparés par voie liquide (aqueuse, alcoolique, hydro-alcoolique...). La maîtrise des paramètres de synthèse (nature du solvant, concentration, pH, vitesse d'addition des réactifs...) permet d'obtenir ces précurseurs sous forme de grains élémentaires, généralement de taille micronique (0,5-10 μ m) et de forme contrôlée (sphères, aiguilles, octaèdres...) [17]. La thermolyse à l'air, à basse température (200-300 °C), de ces précurseurs présente l'avantage d'une part de conserver la forme des grains (réaction pseudomorphe) et d'autre part d'assurer la germination *in situ* de cristallites d'oxyde dont la taille nanométrique peut être réglée en jouant essentiellement sur la vitesse de montée en température, sur le temps et la température de

palier. A l'issue de la décomposition de la partie organique du précurseur, éliminée sous forme gazeuse (CO , CO_2 ...), nous disposons donc d'assemblages géométriquement définis de nanoparticules d'oxydes faciles à manipuler et sans interactions fortes (texture poreuse), tout au moins pour les tailles les plus faibles, inférieures à 10 nm. En effet, par différents traitements chimiques et/ou sonochimiques..., ces assemblages peuvent être brisés pour aboutir à des nanoparticules sphériques très petites, entre 1 et 10 nm, assez bien isolées les unes des autres (figure 3).

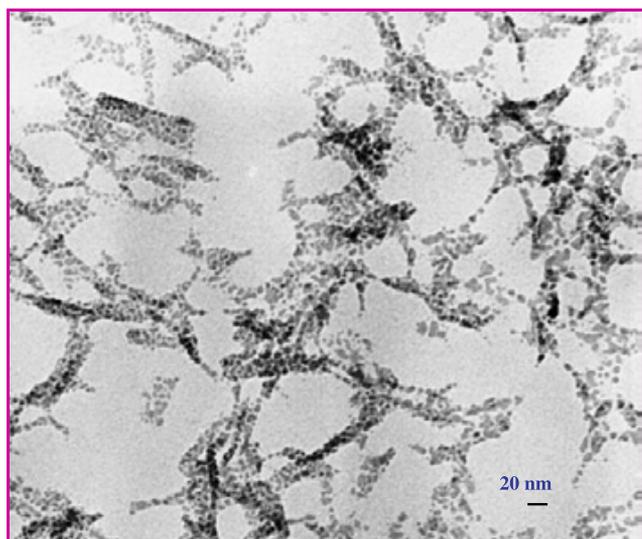


Figure 3 - Nanoparticules d'oxyde de nickel issues de la décomposition d'un précurseur oxalique $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

La réactivité exceptionnelle de ces nanoparticules peut être mise à profit pour réaliser, toujours à basse température, des réactions gaz-solide d'oxydoréduction, de réduction, de carburation, nitruration... pour aboutir respectivement à des nanoparticules d'oxydes à valence mixte, de métaux et d'alliages, de carbures, nitrures... Il s'agit là d'une méthode très générale et relativement simple en prenant, bien entendu, comme pour d'autres procédés, les dispositions qui s'imposent pour éviter selon le cas l'oxydation, l'hydratation, la carbonatation... l'agglomération de ces solides nanométriques.

Nous présentons des exemples relatifs aux ferrites lacunaires métastables dérivant de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopé au bore et substitué ou non par Co et Zn issus de la décomposition à 250 °C d'oxalates mixtes à valence mixte de formule générale $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ à grains élémentaires aciculaires ($L = 0,35 \mu\text{m}$; $\phi \sim 0,08 \mu\text{m}$). L'analyse du comportement magnétique de ces solides met en évidence des propriétés superparamagnétiques caractéristiques des nanoparticules, sans forte interaction entre elles, avec par exemple pour $x = 0$ et $y = 0$ des températures de blocage de 85 K et 210 K pour des tailles moyennes de cristallites respectivement de 6 et 10 nm [18]. Par des recuits à l'air entre 300 et 400 °C, il est possible de procéder à la croissance et à un frittage intra-granulaire des nanoparticules, dont le nombre diminue au fur et à mesure que leur taille augmente pour aboutir à une texture non poreuse constituée d'une ou deux particules remplissant l'enveloppe aciculaire initiale. Au cours de cette évolution texturale, le comportement magnétique va changer progressivement de l'état superparamagnétique à l'état fer-

rimagnétique, caractérisé notamment par l'apparition à l'ambiante d'un cycle d'hystérésis. Ainsi, les propriétés magnétiques cessent d'être gouvernées par les nanoparticules individuelles pour devenir dépendantes de l'ensemble du grain micronique aciculaire. L'augmentation continue des aimantations rémanentes et à saturation, comme celle du champ coercitif, traduisent bien l'apparition et l'accroissement des interactions magnétiques entre nanocristallites, l'obtention de grains monodomaines à anisotropie uniaxiale pour une taille moyenne de 50 nm et le basculement vers l'état polydomaine (figure 4). Ces oxydes ont été développés en vue d'améliorer les performances des matériaux destinés à l'enregistrement magnétique [19].

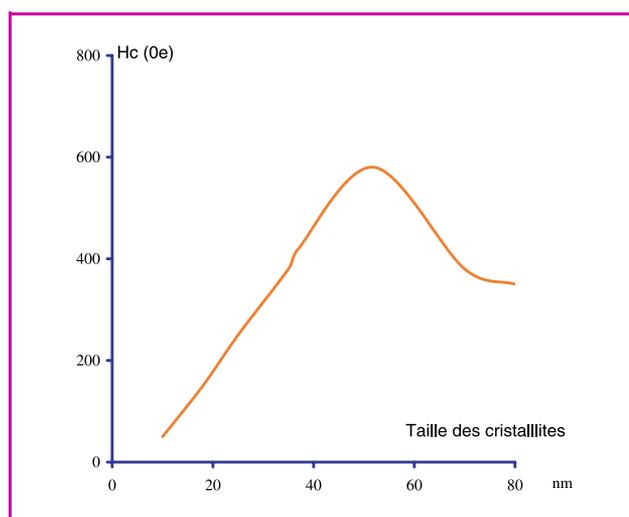


Figure 4 - Évolution du champ coercitif en fonction de la taille des cristallites pour des phases $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Zn}_y\text{Co}_x)_2\text{O}_3$; $x = 0,10$, $y = 0,10$ [18].

Nanocomposites

Comme nous l'avons déjà indiqué, en particulier pour les métaux, la manipulation des nanoparticules est dans certains cas très difficile. Il est alors possible de les inclure dans des matrices stables vis-à-vis de l'oxydation, par exemple dans des céramiques, des polymères ou des verres. Les matériaux obtenus sont alors appelés des « nanocomposites ». Ainsi, dans le cadre de nos travaux [20-21], des particules de Fe, Co, Ni, Cr ou de leurs alliages ont pu être dispersées dans des oxydes comme MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 ... (figure 5). Pour obtenir une très bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice, celles-ci peuvent être préparées *in situ* à partir de la réduction de solutions solides d'oxydes où les ions métalliques réductibles (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ...) et non réductibles (Al^{3+} , Mg^{2+} ...) sont combinés à l'échelle atomique. Suivant la nature de la matrice, celle des nanoparticules, leur proportion, leur taille et leur état de dispersion, il sera possible de faire varier très largement les interactions particules-matrice, particules-particules et ainsi de contrôler les propriétés optiques, magnétiques, électroniques de ces matériaux originaux. A titre d'exemple, dans le cas du système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'épitaxie $(111)_{[\text{Fe}]} // (0001)_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}$ entre le réseau du fer et de l'alumine pour des particules de fer d'environ 10 nm de diamètre, ainsi que dans certaines conditions d'élaboration, l'existence d'un couplage d'échange

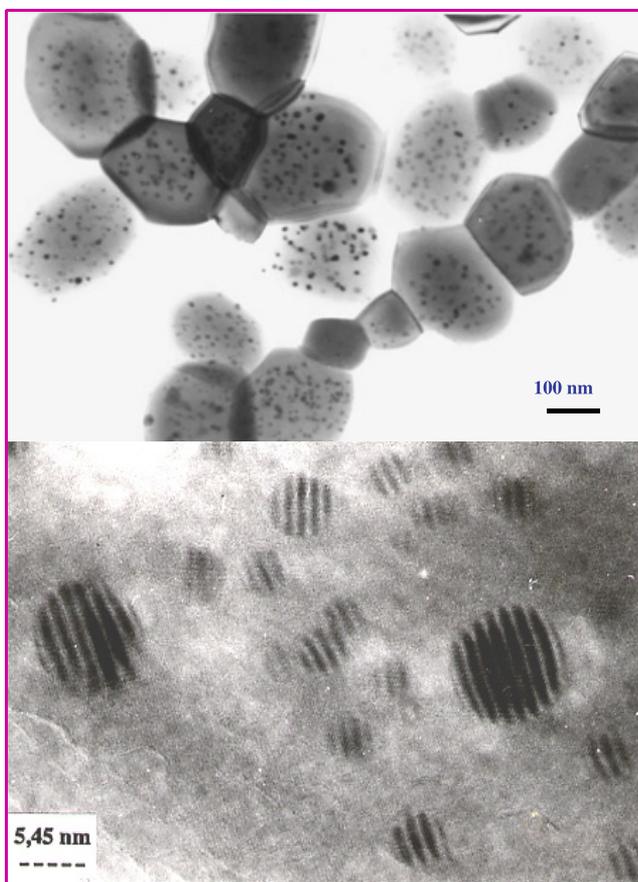


Figure 5 - Nanoparticules de chrome dans une matrice d'alumine α sous forme de poudre.

ferro/antiferromagnétique, la phase antiferromagnétique à l'interface étant du type aluminat de fer $\text{Fe}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ ($x < 0,2$) de structure spinelle. L'épaisseur de la couche antiferro entourant les nanoparticules métalliques est inférieure à 5 nm et son comportement au-dessus de la température de blocage (50 K) est celui d'un superantiferromagnétique [22].

Les nanocomposites peuvent exister à l'état de poudre comme on vient de le voir, mais aussi sous forme de couches minces ou de céramiques massives. Pour reprendre l'exemple du système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, les poudres correspondantes peuvent être frittées sous charge et sous vide vers 1 450 °C pour conduire à des nanocomposites massifs dont la densification est supérieure à 97 %. Au cours du frittage, les particules métalliques essentiellement intragranulaires ne subissent qu'un faible phénomène de coalescence faisant passer leur taille de 5-10 à 20-30 nm alors que les grains d'alumine constituant la matrice conservent leur taille initiale voisine de 2 μm . Les particules métalliques vont jouer un rôle plus ou moins important selon leur teneur sur les propriétés électriques (isolant \rightarrow conducteur), magnétiques (dia \rightarrow ferro), thermiques, mécaniques du matériau massif. Ainsi, la charge à la rupture σ_f , de même que la ténacité K_{IC} , sont doublées par rapport à celles de l'alumine, mettant en évidence un effet de renforcement notable dû aux nanoparticules de métal (figure 6). Par ailleurs, de tels nanocomposites présentent de très bonnes tenues aux chocs thermiques du fait de la conductivité amenée par les particules métalliques, ainsi que des propriétés réfractaires intéressantes puisque l'oxydation des nanoparticules métalliques est pratiquement inexistante jusqu'à 1 000-1 200 °C à l'air.

Selon la classification de Niihara [23], outre les nanocomposites intragranulaires dont nous venons de présenter un exemple, il existe trois autres classes qui sont rassemblées dans la figure 7 : les nanocomposites intergranulaires, inter/intragranulaires et nano/nano. Une telle diversité permet d'envisager des combinaisons pratiquement illimitées entre métaux, céramiques et polymères ; la difficulté étant bien entendu de contrôler la taille, la dispersion et la localisation des particules nanométriques. Un travail fondamental consiste donc à sélectionner parmi de nombreuses méthodes d'élaboration possibles (réactions solide-solide, mécanosynthèse, sol-gel, pulvérisation cathodique, combustion, pyrolyse laser...), celle qui permettra d'obtenir le type de nanocomposite recherché. De tels matériaux peuvent permettre de moduler des propriétés physiques et chimiques, mais aussi de combiner au sein d'un même solide des propriétés complémentaires, mécaniques et thermiques, mécaniques et magnétiques... Beaucoup de travaux ont été effectués sur les nanocomposites à matrice céramique. En effet, la recherche du renforcement mécanique des céramiques ou de l'augmentation de leur ductilité demeure un problème crucial dont la résolution débouche sur des applications nombreuses et importantes (moteurs thermiques par exemple). Dans ce domaine, l'un des résultats les plus spectaculaires a été la mise en évidence du phénomène de superplasticité à chaud obtenu en 1990 par Wakai sur des composites nano/nano du système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ [24]. A partir de nanopoudres frittées par pressage à chaud à 1 650 °C, le composite nano/nano préparé (40-50 nm) présente une déformation de 150 % à 1 600 °C. D'une façon générale, l'amélioration des propriétés mécaniques observées repose sur la présence des nanoparticules SiC qui retardent ou empêchent la croissance des grains de la matrice, bloquent la propagation des microfissures et changent le mode de rupture d'intergranulaire en transgranulaire.

Dans le domaine des nanocomposites à matrices polymères, des travaux très importants, initiés par Toyota, ont été menés sur les composites lamellaires du type « argiles-polymères » [25]. Certaines argiles de la famille des smectites par exemple (montmorillonite ou bentonite), rendues organophiles, peuvent être dispersées dans des polymères (polystyrène, polypropylène, PMMA, résines époxyde...) à l'état de plaquettes déformables, de quelques nanomètres d'épaisseur, ce qui conduit à une aire interfaciale considérable pour des teneurs très faibles en argile (2 % en volume). Il en résulte un gain de poids conséquent par rapport aux composites traditionnels, une amélioration importante du module d'Young, de la résistance en traction, de la tenue en température, et même la possibilité d'obtenir des matériaux transparents. Des applications dans le domaine de l'automobile, du conditionnement alimentaire... sont envisagées à court terme pour ce type de matériaux qui suscite un grand effort de recherche et développement.

Matériaux nanocristallins (ou nanostructurés)

Il s'agit de matériaux massifs (métaux et alliages, céramiques, polymères) dont la microstructure est constituée de grains de l'ordre de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres. Ils peuvent être considérés comme dérivant des composites nano/nano avec dans ce cas des grains de même nature et de même composition théorique. Dans cet état polycristallin, les nanograins ne sont plus indépendants les uns des autres, mais sont en forte interaction par l'intermédiaire

de joints de grains. De nombreuses caractéristiques déjà décrites précédemment vont donc se retrouver dans ce type de matériaux. Il s'agit avant tout de l'importance des joints de grains et interfaces par rapport aux grains. Par exemple, dans un métal nanocristallin, le nombre d'interfaces est de l'ordre de $6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ pour des grains de 10 nm. Plus généralement, la fraction C_f des atomes associés aux joints de grains ou aux joints triples pour des grains cubiques ou sphériques est donnée par la formule $C_f = \frac{3\Delta}{d}$, où Δ est l'épaisseur moyenne des joints de grains et d la taille moyenne des grains. Cette fraction volumique d'interfaces passe ainsi pour des joints d'environ 1 nm d'épaisseur de 3 à 60 % lorsque la taille des grains diminue de 100 à 5 nm, ce qui est considérable et va modifier fortement la plupart des propriétés de ces matériaux si on les compare aux mêmes matériaux avec des microstructures microniques. Dans ces joints, l'ordre et la densité atomiques sont plus faibles que dans les grains, ce qui va donner lieu à une forte augmentation de la diffusion. Ainsi, le coefficient de diffusion du cuivre subit un accroissement de vingt ordres de grandeur en passant du cuivre massif au cuivre nanocristallin. En outre, l'augmentation de la diffusion a pour effet d'accroître les limites de solubilité dans le cas des alliages ou des phases intermétalliques, de faire apparaître des phases métastables, de modifier les propriétés mécaniques telles que le fluage ou la superplasticité [26]. En effet, la diffusion et le glissement intergranulaires jouent un rôle important sur les mécanismes de déformation des matériaux nanocristallins. D'une façon générale, les métaux nanocristallins et les nanocéramiques présentent une dureté et une ductilité d'autant plus grandes que les grains sont plus petits et, dans certains cas, il a été possible de faire apparaître sur des céramiques le phénomène de superplasticité à chaud, par exemple pour ZrO_2 ou Si_3N_4 nanostructurés [27].

Les propriétés mécaniques ne sont pas, bien entendu, les seules à être modifiées ; c'est aussi le cas des propriétés optiques – certaines céramiques devenant transparentes à l'état nanostructuré –, des propriétés électriques et diélectriques avec l'augmentation de la résistivité et l'évolution de la permittivité avec la taille des grains. Les propriétés magnétiques, la coercivité par exemple, seront elles aussi très sensibles à la taille des grains comme nous l'avons vu précédemment.

L'obtention de ces microstructures à grains nanométriques pose des problèmes souvent difficiles à résoudre, notamment dans le cas des céramiques. Le frittage classique ne peut être mis en œuvre, car il conduit à un grossissement exagéré des grains. Il faut donc faire appel à des techniques comme le pressage isostatique à chaud ou la compaction par électrodécharge sous hautes pressions (SPS : « spark plasma sintering ») de poudres nanométriques dont la réactivité exceptionnelle permet de favoriser la densification. Beaucoup de progrès restent à faire pour mettre en place des

méthodes innovantes de consolidation des poudres nanométriques et pour mieux maîtriser couramment l'élaboration de céramiques nanostructurées. C'est là un enjeu important des prochaines années.

Les applications de ces matériaux massifs nanostructurés sont encore limitées et souvent à l'état de pré-développement... Elles concernent surtout les domaines de l'outillage (outils de coupe plus durs, plus résistants à l'abrasion), des composants aéronautiques et automobiles à plus longue durée de vie, des aimants permanents à base de terres rares, des batteries Ni-MH (nickel-hydrure métallique, Ni nanocristallin), des biomatériaux (zircone nanocristallisée pour applications orthopédiques, valves cardiaques à base de SiC...).

Les matériaux nanoporeux

Bien que souvent moins mis en évidence que d'autres types de matériaux, les matériaux poreux jouent cependant un rôle fondamental dans beaucoup de processus physiques, chimiques, biologiques... et dans de nombreuses applications. Il suffit de considérer des matériaux poreux naturels comme l'os, les diatomées, le bois, le liège, les zéolites... ou synthétiques comme les mousses polymères, métalliques, céramiques... utilisées en isolation, absorption d'énergie, catalyse, filtres, membranes... pour comprendre toute l'importance de ces solides. Parmi ces matériaux,

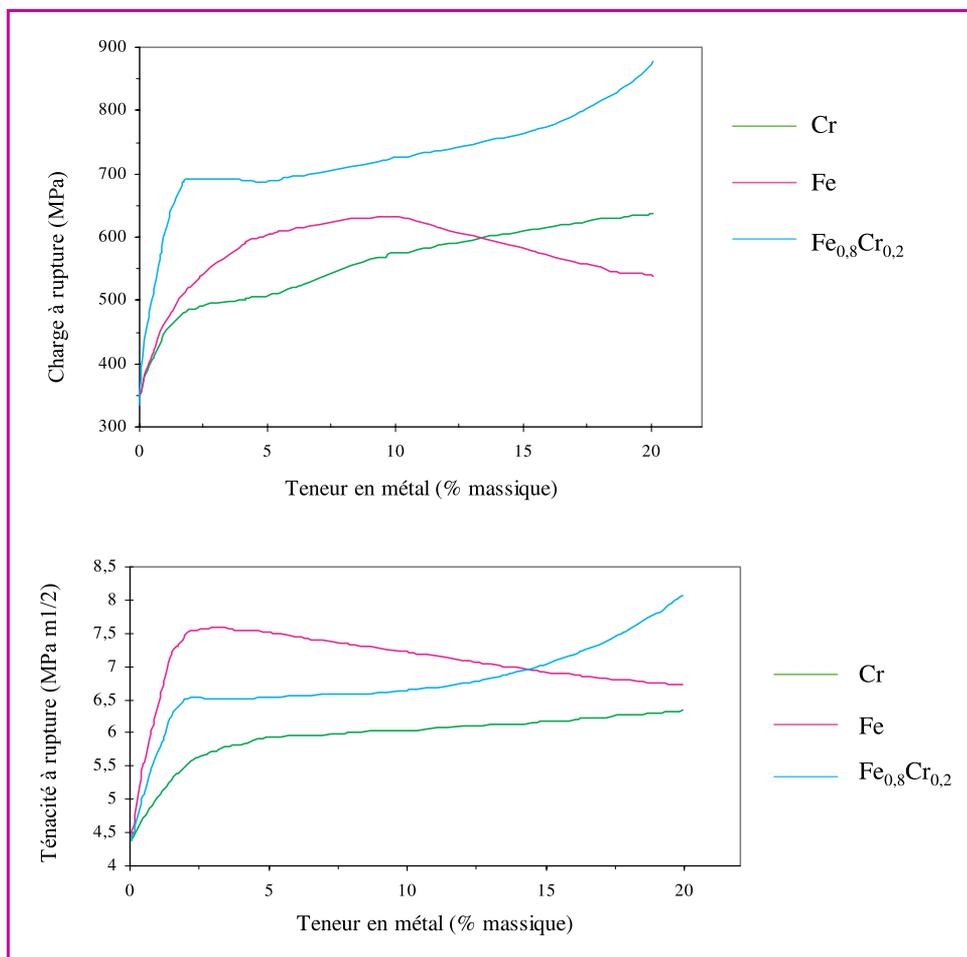


Figure 6 - Charge et ténacité à rupture en fonction de la teneur en métal pour des nanocomposites M/Al₂O₃ (M : Fe, Cr, Fe_{1-x}Cr_x).

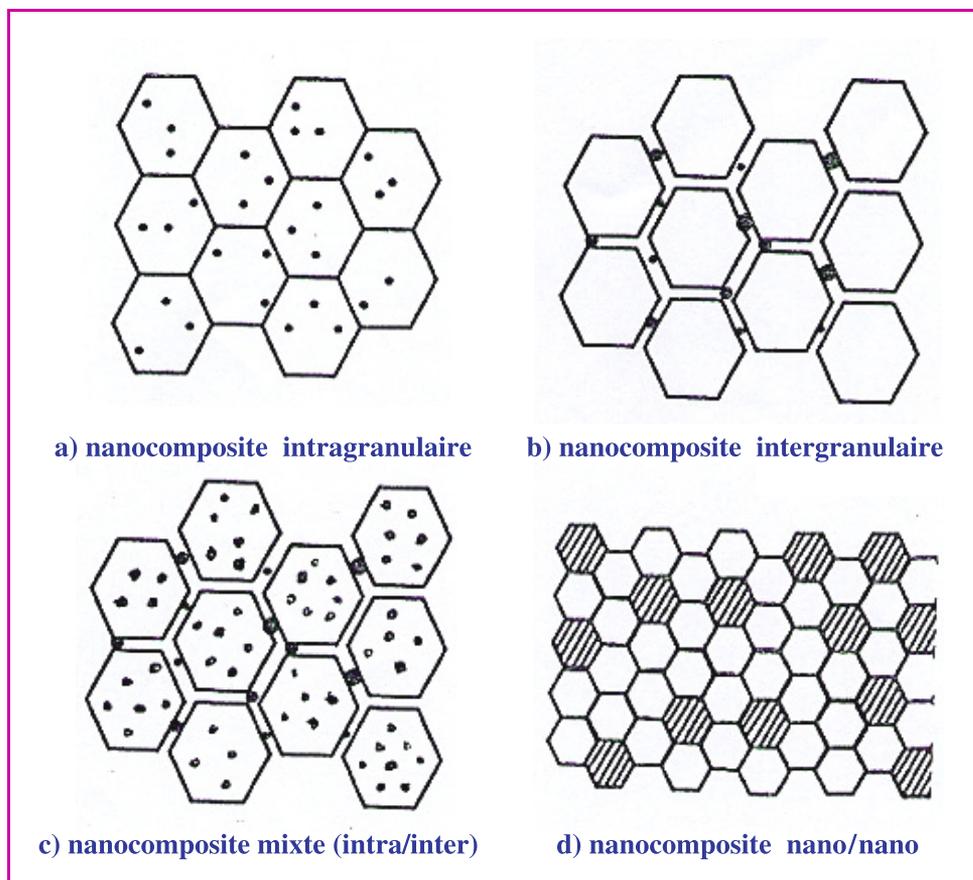


Figure 7 - Les différents types de nanocomposites, d'après Niihara [23].

certaines ont des tailles de pores inférieures à 50 nm et ils doivent être considérés comme des « nanoporeux », bien que souvent désignés comme « microporeux » si leur diamètre de pores est inférieur à 2 nm ou comme « mésoporeux » pour des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm.

Parmi de nombreux exemples possibles, nous retiendrons uniquement trois familles : d'abord celle des aérogels, ensuite celle des zéolites et enfin celle des silices microporeuses type MCM (« mobil composite of matter »).

Les aérogels

Ils sont obtenus par séchage en conditions supercritiques de gels préparés par la voie sol-gel. Ces conditions permettent d'éliminer le solvant des gels sans altérer leur texture et sans phénomène de retrait et de fissuration comme c'est le cas à l'aide d'un séchage thermique classique. Dans les pores du gel, le solvant est remplacé par de l'air. Il en résulte des matériaux « hyperporeux » avec une porosité pouvant dépasser 90 %, une surface spécifique supérieure à 500 m²/g, une très grande légèreté (3 kg/m³) et une distribution importante des diamètres de pores entre 2 et 50 nm. Ces aérogels peuvent se présenter à l'état de poudres, de films minces ou de monolithes. De nombreux oxydes tels SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂... ont été obtenus à l'état d'aérogels avec des applications extrêmement nombreuses et diverses, allant de la catalyse hétérogène à l'isolation thermique et phonique, en passant par la purification de l'eau (aérogels de carbone) ou la capture de poussières cosmiques... [7]. L'inconvénient majeur de ces matériaux, outre leur large distribution de tailles

des pores, réside dans leur faible résistance mécanique liée évidemment à leur énorme porosité.

Les zéolites

A l'origine, ce sont des composés naturels, essentiellement à base d'aluminosilicates cristallisés, comme par exemple la faujasite Na₂Ca(Al₂Si₅O₁₄)₂·20 H₂O qui présentent une porosité nanométrique avec des tailles de pores extrêmement faibles, comprises généralement entre 0,3 et 1 nm (microporeux selon le classement donné précédemment). En outre, ces pores sont ordonnés et leur distribution de tailles est très étroite car ils font partie intégrante de la structure cristalline des zéolites contrairement au cas précédent des aérogels (encadré 2).

Les microporeux « MCM »

Synthétisés pour la première fois en 1992 par les chercheurs de la société Mobil en vue d'obtenir des matériaux à porosité ordonnée mais ayant des tailles de pores supérieures à ceux des zéolites, les MCM ont des propriétés et des applications voisines et complémentaires de celles des zéolites. Leur procédé de préparation, appliqué initialement à la silice, mais étendu depuis à beaucoup d'autres oxydes (TiO₂, V₂O₅, Al₂O₃), à des carbures... est particulièrement original. Il fait appel aux

matériaux hybrides organiques/inorganiques obtenus en système moléculaire organisé (SMO). Dans ce cas, un agent structurant organique constitué de molécules amphiphiles (surfactants) va permettre de contrôler la taille et l'organisation des pores en jouant le rôle d'un gabarit. Par le choix judicieux des molécules « template », le diamètre des pores peut être ajusté sur un domaine allant de 2 à 10 nm. Par exemple, le choix de cations hexadecyltriméthylammonium réagissant dans l'eau avec le tétraéthoxysilane permet d'obtenir, après élimination du « template », des silices nanoporeuses à distribution étroite de pores dont le diamètre est centré sur 3 nm. Suivant les conditions de synthèse, l'arrangement des pores sera hexagonal (MCM 41), cubique (MCM 48) ou lamellaire (MCM 50) (figure 8) [7]. Contrairement au cas des zéolites, les parois des pores sont amorphes, et les surfaces spécifiques peuvent atteindre des valeurs nettement supérieures à 1 000 m²/g. Ils ont de ce fait des volumes poreux et des capacités d'adsorption très importants et peuvent servir comme les zéolites de matériaux « hôtes » et de réacteurs à l'échelle moléculaire. Leurs propriétés d'adsorption, de stockage ou de dissipation d'énergie par mouillage forcé, de catalyseurs sélectifs s'apparentent et complètent celles des zéolites. Ils sont également des agents de « nanostructuration » extrêmement intéressants, soit directement par la formation de réseaux ordonnés de nanoparticules synthétisés dans les pores par exemple, soit indirectement par duplication à partir d'empreintes du réseau initial de pores. Des potentialités extrêmement importantes sont encore à explorer avec ce type de matériaux.

Encadré 2

Les zéolites

La structure cristalline des zéolites peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ et Al , mais aussi par extension $B, Ga, Ge, Zn, P...$) où chaque oxygène est commun à deux tétraèdres (figure A). Cette charpente de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets fait apparaître des canaux et des cavités dont les dimensions, généralement inférieures au nanomètre, sont propres à chaque type d'arrangement. La substitution de Si (IV) par Al (III) dans les silicoaluminates par exemple induit des charges négatives qui sont neutralisées par des cations échangeables. Ces derniers se placent dans les canaux ou les cavités qui peuvent aussi accueillir des molécules d'eau, des molécules organiques, des sels... La formule générale des zéolites peut se mettre sous la forme $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, où la charpente est représentée entre crochets, M étant un cation de compensation de charge n et $y \geq 1$. L'élaboration par voie chimique, basée essentiellement sur la synthèse hydrothermale de gels formés par copolymérisation des ions silicates et aluminates, a permis non seulement de reproduire la quarantaine de formes naturelles connues, mais également d'obtenir environ 150 autres espèces présentant un éventail très large de tailles de canaux et de cavités intéressantes pour les applications. Des diamètres de canaux et de cavités allant jusqu'à 0,8 et 1,18 nm respectivement ont pu être obtenus dans des phases synthétiques à cages sodalites constituées d'un assemblage de 24 tétraèdres TO_4 formant un cuboctaèdre (figures B et C). En fait, les zéolites les plus intéressantes pour les applications sont constituées d'empilements de ces cuboctaèdres (figure D) conduisant aux zéolites type A et X ou Y. Toutefois, l'accès à ces « porosités » est limité par des ouvertures (fenêtres) de diamètres inférieurs et qui jouent un véritable rôle de « tamis moléculaire ». Des ouvertures comportant 4, 6, 8, 10, 12 tétraèdres fournissent des diamètres d'ouverture de pores calibrés allant de 0,26 à 0,74 nm. La forme et la dimension de ces ouvertures associées à la grandeur des surfaces spécifiques (plusieurs centaines de m^2/g) ainsi qu'à leur stabilité chimique et thermique confèrent à ces matériaux des propriétés largement exploitées, ce qui explique leur production industrielle par centaines de milliers de tonnes/an. Parmi les applications les plus importantes, il faut citer celles basées sur l'échange des cations M avec par exemple le remplacement de Na^+ par $Ca^{2+}, Mg^{2+}...$ qui permet d'adoucir l'eau et d'utiliser les zéolites dans la formulation des poudres à laver en remplacement des polyphosphates néfastes pour l'environnement. De même, elles sont utilisées comme « agent de déshydratation » lorsqu'elles ont été préalablement déshydratées. Ce sont également des absorbants sélectifs employés pour la séparation et la purification de gaz (chromatographie), les zéolites assurant la rétention de molécules comme celles du méthanol, l'acide formique, $SO_2, CH_4...$ ou de liquides (eaux, effluents radioactifs...). Une application très importante concerne la catalyse hétérogène (catalyseur ou support) mise en œuvre par exemple dans le craquage catalytique du pétrole brut, la conversion du méthanol en essence, l'isomérisation des n-alcanes lorsque des particules de Pt ou de Pd de l'ordre du nanomètre sont situées dans les canaux.

Une autre application très intéressante relative aux nanomatériaux concerne l'élaboration de « nanoparticules », en utilisant les cavités des zéolites comme réacteurs moléculaires de synthèse pour réaliser des réactions d'intercalation, de décomposition, réduction, sulfuration... La forme cylindrique de certains pores permet aussi de générer des nanocylindres de différents matériaux, semi-conducteurs, métalliques, carbonés... Compte tenu de la régularité et de la périodicité de la porosité, il est également possible d'organiser des réseaux de nanoparticules monodispersées et d'obtenir ainsi des assemblages de plots quantiques intéressants pour des applications électroniques et optiques. Lorsque le remplis-

sage des pores devient important grâce à l'interconnexion des canaux et des cavités, des interactions plus ou moins fortes entre ces clusters peuvent apparaître avec des propriétés intermédiaires entre celles des particules discrètes et des matériaux massifs. C'est par exemple le cas du semi-conducteur CdS , obtenu à partir de zéolites renfermant des ions Cd^{2+} dans les canaux traités *in situ* avec H_2S pour donner des clusters cubiques $(CdS)_4$ dans des cages sodalites (figure D) [6]. D'autres exemples de nanoparticules obtenues dans les pores de zéolites concernent les métaux alcalins, l'argent, le sélénium sous sa forme en anneaux Se_8 ou sous sa forme unidimensionnelle en chaînes isolées les unes des autres (fils quantiques), des sels d'argent, des polymères conducteurs... conférant à ces assemblages des propriétés de conducteurs ioniques, de semi-conducteurs, de luminescence...

Cette ingénierie d'élaboration de nanomatériaux utilisant des matrices « zéolites » (« template ») pour obtenir des nanoparticules, nanofils, nanochaînes, constitue à l'évidence une avancée très intéressante par rapport à des méthodes plus traditionnelles et devrait se développer à l'avenir pour résoudre des problèmes de matériaux pour l'électronique quantique, la photonique, l'électrocatalyse sélective ou le stockage optique à haute densité.

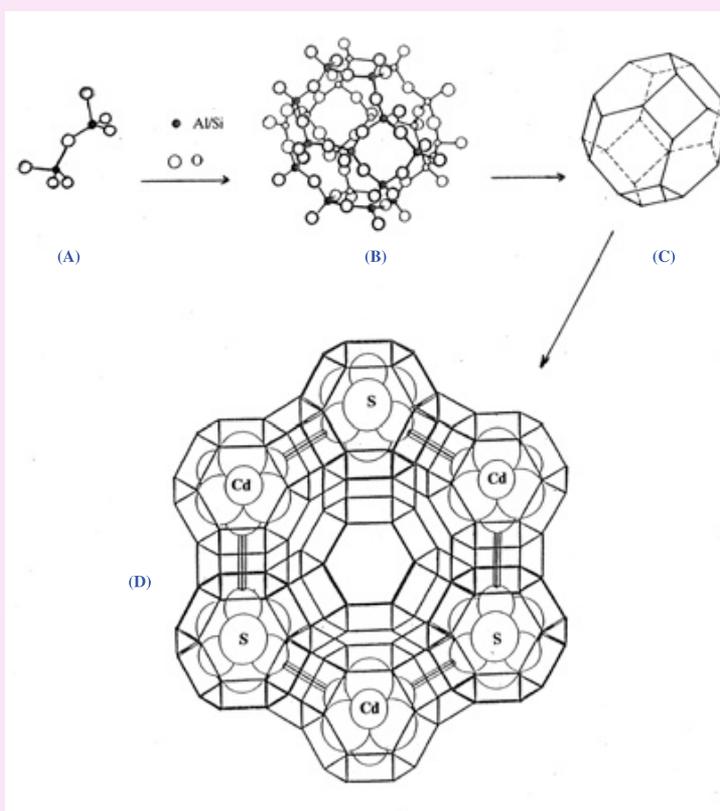


Schéma de principe montrant la formation de la zéolite Y (faujasite) ainsi que le réseau de clusters $(CdS)_4$ [6].

(A) Unités structurales primaires à la base de la construction des zéolites (deux tétraèdres liés par un sommet) $[Al/SiO_4]$; (B) Assemblage de tétraèdres constituant une unité structurale secondaire appelée sodalite (octaèdre tronqué); (C) Représentation simplifiée de la sodalite; (D) Réseau de clusters $(CdS)_4$ dans les cages sodalites constituant une zéolite Y (faujasite). Les cages sodalites ont un diamètre d'environ 0,5 nm et la supercage centrale un diamètre d'environ 1,3 nm. L'orientation relative des clusters cubiques déformés $(CdS)_4$ est telle que dans deux cages sodalites adjacentes, deux atomes de Cd se font face avec une distance $Cd-Cd$ de 0,6 nm.

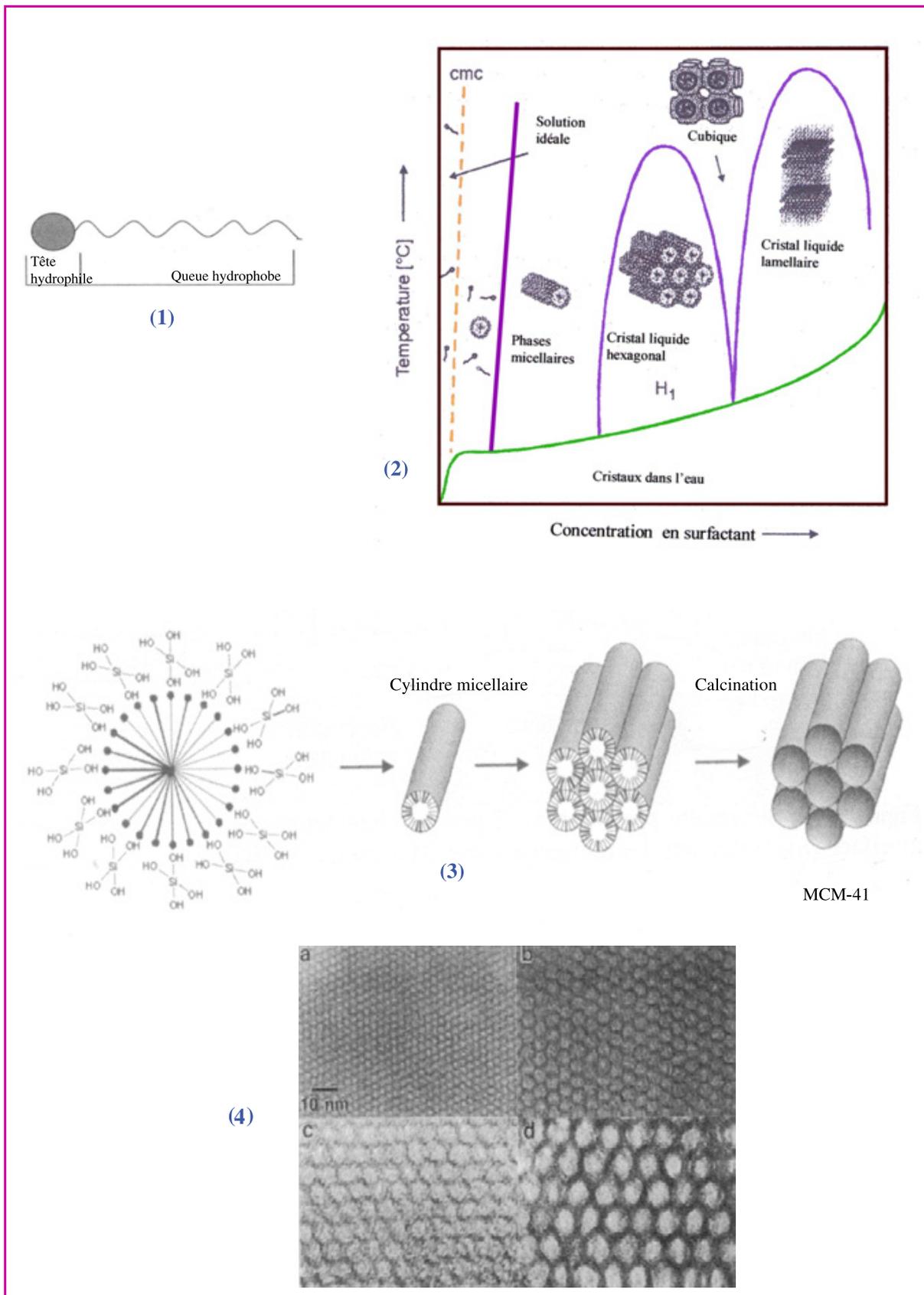


Figure 8 - Schéma de principe expliquant la formation des matériaux poreux MCM et en particulier du MCM 41 [7].
 (1) Molécule de surfactant amphiphile ; (2) Évolution de la structuration des micelles en fonction de la concentration en surfactant et en fonction de la température ; (3) Mécanisme possible de formation du réseau siliceux cylindrique et élimination de la partie organique par calcination (MCM 41) ; (4) Micrographies électroniques à transmission d'un MCM 41 présentant des diamètres de pores de : a) 2 nm, b) 4 nm, c) 6 nm et d) 10 nm [7].

Pour terminer avec ce domaine des nanoporeux, il faut notamment signaler les très nombreux travaux actuellement en cours sur les phosphates et les fluorophosphates métalliques à structure ouverte [28-29], de même que sur les hybrides [30] et les matériaux nanoporeux organiques [31].

Conclusion

Même si cette présentation de « quelques aspects » des nanomatériaux reste forcément très réductrice, elle met malgré tout en évidence la diversité, l'importance et les potentialités d'un domaine particulièrement attractif de la science des matériaux. En effet, la compréhension et la maîtrise des propriétés des solides à une échelle toujours plus petite constituent un objectif de recherche universel et fondamental, le but ultime étant la construction d'un matériau atome par atome pour lui conférer les propriétés désirées. Sur cette voie, le passage par l'étape nanométrique s'avère décisif, d'une part par les connaissances originales mises à jour, d'autre part par les retombées des applications actuelles ou potentielles rencontrées.

Par ailleurs, en ce qui concerne les matériaux, l'échelle « nano » s'avère particulièrement bien adaptée pour que le « croisement » avec les biotechnologies, l'optique, l'électronique, la mécanique... soit beaucoup plus favorable, et à ce titre, les nanomatériaux ont bien entendu un rôle essentiel à jouer dans le domaine des nanotechnologies où ils amèneront, outre leurs propriétés spécifiques, des économies de matière et d'énergie.

Enfin, certains matériaux naturels présentent, comme nous l'avons vu, des propriétés encore inaccessibles aux solides synthétiques. Ils constituent des « objets » de référence pour comprendre et maîtriser les processus de biominéralisation, mais aussi pour « inspirer » et améliorer nos méthodes d'élaboration et les propriétés qui en découlent. Il y a là un « challenge » important pour les prochaines années.

Remerciements

De nombreux résultats présentés ci-dessus ont été obtenus grâce à la collaboration de plusieurs chercheurs parmi lesquels je voudrais citer Philippe Tailhades, Christophe Laurent et leurs équipes (CIRIMAT), ainsi que Xavier Devaux (LPM/Nancy).

Références

- [1] Neel L., Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Ann. Geophys.*, **1949**, 5, p. 99.
- [2] Rousset A., Germi P., Paris J., Préparation des ferrichromites de fer (II) en grains fins, *Ann. Chim.*, **1972**, 7(2), p. 57.
- [3] Chassaing I., Presmanes L., Tailhades P., Rousset A., Submicron $Mn_xCoFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites cationic distribution and reactivity, *Sol. St. Ionics*, **1992**, 58, p. 261.
- [4] Peigney A., Laurent C., Dobigeon F., Rousset A., Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method, *J. Mater. Res.*, **1997**, 12(3), p. 613.
- [5] Doat A., Janjul M., Pelle F., Hollande E., Lebugle A., Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe internalizable by human cells, *Biomaterials*, **2003**, 24, p. 3365.

- [6] Dickson D.P.E., *Nanomaterials*, A.S. Edelstein, R.C. Camarrata (eds), **1996**.
- [7] Schubert U., Husing N., *Synthesis of inorganic material*, Wiley-VCH, **2000**.
- [8] Cullity B.D., *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Comp., **1972**.
- [9] Mollard P., Rousset A., Paris J., Appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux solides, J.P. Suchet (ed), Masson, **1971**, p. 145.
- [10] Neel L., L'inversion de l'aimantation permanente des roches, *Ann. Geophys.*, **1951**, 7, p. 90.
- [11] Neel L., Confirmation expérimentale d'un mécanisme d'inversion de l'aimantation thermorémanente, *C.R. Acad. Sc.*, **1952**, 234, p. 1991.
- [12] Barbara B., *Images de la physique, 2001-2002*, Édit. CNRS, **2002**.
- [13] Martin T.P., Bergmann T., Ghlich H. et al., Shell structure of clusters, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 6421.
- [14] Siegel R.W., Nanophase materials assembled from atomic clusters, *M.R.S. Bull.*, **1990**, 15(10), p. 60.
- [15] Wasserman H., Vermaak J., On the determination of a lattice contraction in very small silver particles, *Surf. Sci.*, **1970**, 22, p. 164.
- [16] Maestro P., *Les nanoparticules minérales : une réalité de notre vie quotidienne*, Conf. Eurochem, SFC Toulouse, **2002**.
- [17] Rousset A., Chimie douce et science des matériaux, *L'Act. Chim.*, **2000**, 4, p. 27.
- [18] Bendaoud R., Fert A.R., Tholence J.L., Souletie J., Rousset A., Dynamic behaviour of small $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystallites; comparison with spin glasses, *Journ. de Physique*, **1988**, 49(68), p. 1037.
- [19] Tailhades P., Brieu M., Mollard P., Rousset A., Chassaing Y., High performances boron doped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles prepared from oxalic precursors, *IEEE Trans. Magn.*, **1990**, 26(1), p. 63.
- [20] Rousset A., Devaux X., Brieu M., Marchand A., Ceramic metal nanocomposites, Proc. 10th Tsukuba general Symposium on advanced composite materials, Tsukuba (Japon), 2/3, **1990**, p.134.
- [21] Devaux X., Laurent C., Rousset A., Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina, *Nanostruct. Mater.*, **1993**, 2, p. 339.
- [22] Marchand A., Barbara B., Mollard P., Fillon G., Devaux X., Rousset A., On a serie of nanoparticles of iron epitaxied on Al_2O_3 : a new field, temperature and concentration (of Fe) scaling plot of the magnetization curves (I), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, 116, p. 64.
- [23] Niihara K., Nakahira A., *Structural ceramic nanocomposites by sintering method. Roles of nano size particles*, Proc. 100th Japan Ceram. Soc. Birthday, **1991**, p. 404.
- [24] Wakai F., Kodoma Y., Sakaguchi S. et al., A superplastic covalent crystal composite, *Nature*, **1990**, 6265, p. 421.
- [25] Vandamme H., Nanocomposites, *Nanomatériaux*, ARAGO 27, OFTA Paris, **2001**.
- [26] Champion Y., Langlois C., Guerin-Mailly S., Langlois P., Bonnetien J.L., Hytch M.J., Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper, *Science*, **2003**, 300(5617), p. 310.
- [27] Wakai F., Superplasticity of ceramics, *Ceram. Intern.*, **1991**, 17, p. 153.
- [28] Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T., Open framework inorganic materials, *Angew. Chem. Intl.* (ed. Engl.), **1999**, 38, p. 4000.
- [29] Ferey G., Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n: chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, 72, p. 187.
- [30] Moulton B., Zaworotko M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, p. 1629.
- [31] Tai K.K., Goldstein S.A.N., The conduction pore of a cardiac potassium channel, *Nature*, **1998**, 391, p. 605.

Article soumis le 27/07/2004, accepté le 24/03/2005.



Abel Rousset

est professeur à l'université Paul Sabatier*. Il a reçu le Prix Sûe de la SCF en 2002.

* Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4.
Tél. : 05 61 55 62 81. Fax : 05 61 55 61 63.

Courriel : rousset@chimie.ups-tlse.fr



SFC Eurochem Nancy 2005
28 août-1^{er} septembre 2005

<http://www.sfceurochem.com>

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com

Les trois articles suivants complètent le numéro spécial « Sciences chimiques et déchets radioactifs » (285-286, avril-mai 2005), les contraintes éditoriales nous ayant obligé à les reporter à ce numéro.

Les articles de Daniel David et d'Éliane Sutter montrent deux approches complémentaires de la corrosion : l'étude des analogues archéologiques, « expérimentation » à l'échelle millénaire dans des milieux naturels ; un retour sur les mécanismes pour déterminer les facteurs dominants de

la corrosion à long terme. Dans son article, Gérard Cote montre l'effort accompli pour que l'enseignement supérieur réponde aux besoins de formation dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs.

Les lecteurs ne manqueront pas de joindre ces trois articles à ceux parus en avril-mai. A eux tous, ils offrent un aperçu de la diversité et de la richesse des interventions de la chimie dans cette question sociale de la gestion des déchets.

Paul Rigny et Pierre Vermeulin, coordinateurs

La corrosion des analogues archéologiques ferreux

Daniel David

Résumé

L'étude de la corrosion des objets métalliques enfouis dans le sol est l'une des approches permettant de prévoir la durée de vie des conteneurs de déchets radioactifs. C'est la seule voie donnant accès au paramètre temps sur de très longues durées. Ces objets sont appelés analogues archéologiques. Ils doivent être exhumés avec leur environnement, de façon à privilégier la notion de couple matériau-milieu dont la zone de contact est porteuse de la plupart des informations sur les processus de dégradation. Les techniques expérimentales de caractérisation font largement appel aux méthodes spectroscopiques. Elles peuvent être utilement complétées par des mesures électrochimiques afin d'évaluer le comportement dynamique des échantillons. Les vitesses de corrosion ainsi mesurées sont compatibles avec les valeurs moyennes observées sur de très longues périodes.

Mots-clés

Fer, corrosion, sols, analogues.

Abstract

The corrosion of ferrous archaeological artefacts

The study of iron archeological objects buried in the soil is one of approaches allowing to predict the behaviour of nuclear wastes canisters. It is the only way for reaching the parameter time over very long periods. These objects are called archaeological analogues. They must be collected with their environment, so as to privilege the notion of couple material-soil. This one is the determining factor about corrosion processes. The experimental techniques of characterization are mostly various spectroscopies. They can be usefully completed by electrochemical measurements, to estimate the dynamic behaviour of corroded layers. The measured corrosion rates are in accordance with mean values observed over very long periods.

Keywords

Iron, corrosion, soil, archaeological analogues.

Le développement de l'énergie nucléaire, comme nombre d'activités de l'ère industrielle, entraîne la production de déchets. L'ensemble des déchets radioactifs produits en France représente environ 28 000 m³/an. Les neuf dixièmes d'entre eux sont de faible activité, et de période inférieure à 30 ans. Les 10 % restants sont des déchets à vie longue, jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Pour ceux-ci, une des solutions envisagées est un stockage souterrain, ce qui permettrait de minimiser les contraintes de surveillance pour les générations futures.

L'une des missions de l'Andra est de démontrer la sûreté de cette technique sur une très longue période de temps. Les études en cours incluent un programme sur la corrosion des métaux, comprenant lui-même l'analyse du comportement d'objets métalliques d'origine archéologique enfouis dans le sol depuis des siècles, ou depuis quelques dizaines d'années

dans le cas d'enfouissements volontaires à des fins expérimentales. Citons à ce propos le National Bureau of Standards (NBS) aux États-Unis et le Laboratoire Central des Ponts-et-Chaussées (LCPC) en France [1].

L'analyse des processus de corrosion, aux fins d'extrapolation à des matériaux modernes, est ainsi une voie de recherche nouvelle. Les objets étudiés sont appelés analogues archéologiques [2] (voir figure 1).

Les premiers objets métalliques

Les objets métalliques relevant de la paléoméallurgie peuvent être rangés en trois catégories :

- La première englobe les objets enfouis volontairement dans le sol. La date initiale du processus de vieillissement-corrosion est alors relativement bien connue, et parfois aussi l'évolution

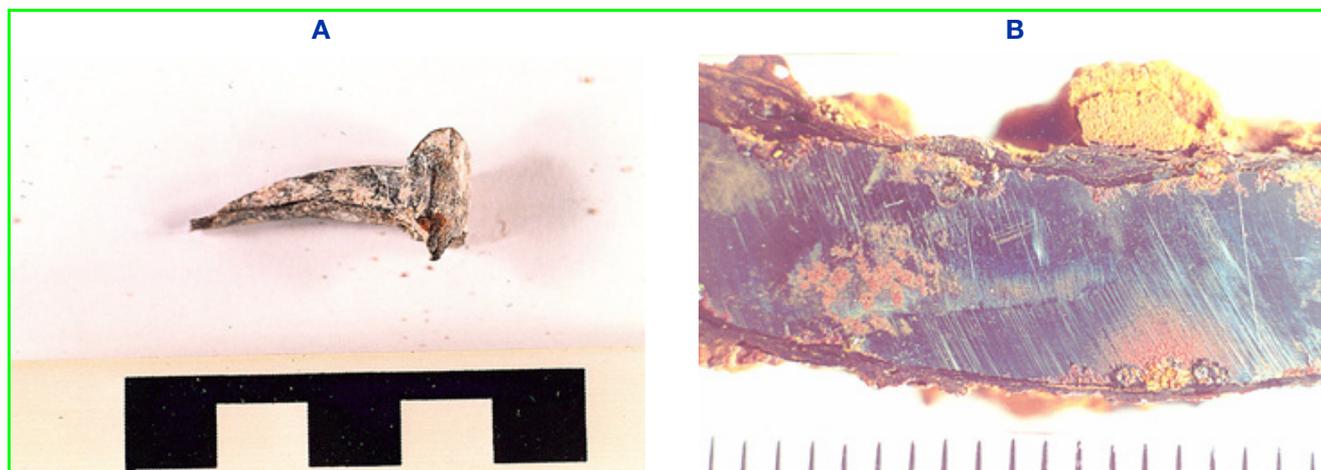


Figure 1 - A) **Clou antique**, remarquable par l'absence apparente de corrosion. Mosaïque du site de Séviac (Gers). Le manque d'informations sur le milieu rend difficile la recherche d'une explication, probablement liée à la cinétique réactionnelle.
 B) Coupe d'un **anneau antique** en fer, avec fragments d'environnement adhérents, montrant la couche feuilletée des produits de corrosion et une reprise localisée de celle-ci après le tronçonnage, due à la présence de chlorures.

du milieu ambiant. Outre les données historiques, des contrôles et des recoupements peuvent être effectués par l'étude de témoins recueillis dans les couches du sol. On applique alors les techniques classiques de l'archéologie, souvent complétées maintenant par des analyses physico-chimiques [3].

- La deuxième catégorie regroupe les objets enfouis involontairement. La cause initiale en est souvent inconnue. La datation ne peut être obtenue que par des méthodes archéologiques, avec l'appui des techniques de caractérisation. On admet généralement, faute de mieux, que l'environnement est représenté par celui observé lors de l'exhumation.

- Enfin, la troisième catégorie concerne les objets enfouis indépendamment de toute action humaine. Ce sont les métaux à l'état natif et les météorites.

Les données archéologiques sont donc nombreuses, ce qui leur confère une valeur statistique et compense dans une certaine mesure leur imprécision.

La corrosion des métaux par les sols

La corrosion par les sols revêt différentes formes, dont certaines peuvent coexister dans des proportions variables :

- la corrosion uniforme entraîne une perte de matière à peu près régulière sur toute la surface du matériau ;
- la corrosion galvanique, ou corrosion bimétallique, résulte de la formation d'une pile entre deux métaux différents ;
- la corrosion cavernueuse traduit la formation d'une pile d'aération. Elle se manifeste par l'attaque préférentielle des zones confinées, comme l'intérieur des assemblages mécaniques ;
- la corrosion par piqûres, forme de corrosion localisée, est produite par l'action d'anions agressifs (chlorures) sur les métaux protégés par un film mince d'oxyde ; c'est une forme particulièrement redoutable, car elle peut engendrer des perforations.

Le sol est l'objet de multiples interactions entre des composants minéraux naturels et un environnement climatique en constante évolution. Les minéraux se présentent généralement sous la forme de particules cristallisées, incluses dans une matrice colloïdale intrinsèquement inorganique, mais comportant des composants organiques. L'ensemble est hétérogène, avec en général une instabilité des paramètres

physiques et chimiques qui augmente quand la profondeur diminue. Cette extrême diversité des paramètres fait qu'il n'existe pas deux sols rigoureusement identiques, ce qui complique notablement l'interprétation des données archéologiques du point de vue de la corrosion.

Dans ce milieu complexe, les minéraux insolubles sont des substances inertes qui en constituent l'ossature. Les sels minéraux en solution dans l'eau, les composés organiques et les organismes vivants (bactéries) sont les agents actifs de la dégradation des matériaux enfouis.

Les processus de corrosion qui surviennent dans un tel milieu sont d'autant plus difficiles à interpréter qu'ils résultent de paramètres très nombreux, non indépendants et fonctions du temps.

Les mécanismes mis en jeu sont essentiellement de nature électrochimique, ce qui revient à dire qu'il s'agit d'une forme de corrosion aqueuse où le milieu de conservation agit comme un électrolyte. Cette phase aqueuse contient en solution des gaz et une partie des sels minéraux solubles du sol, tels que les chlorures, sulfates, carbonates ou nitrates. Ces sels dissous et ionisés lui confèrent sa conductivité électrique et, par suite, son caractère électrolytique. Un sol parfaitement desséché serait isolant et ne produirait pas de corrosion électrochimique.

Un autre paramètre important est le pH, mais l'acidité d'un sol est plus facile à conceptualiser qu'à mesurer avec précision, en raison de son caractère hétérogène. Il convient également de considérer le potentiel redox Eh du sol, qui est étroitement lié à la prolifération bactérienne.

Ces différents paramètres peuvent être traduits globalement, mais avec une large part d'approximation, par des mesures de la résistivité électrique des sols [4].

La corrosion du fer et de ses alliages

La thermodynamique des processus de corrosion

Nous nous limitons ici au cas des métaux ferreux, bien représentatifs des mécanismes mis en jeu et correspondant de surcroît aux choix techniques probables pour les enfouissements.

Le circuit électrique qui s'établit entre l'anode et la cathode s'accompagne d'un processus de transport électronique dans la phase solide et d'un processus de transport ionique dans la phase aqueuse. Les produits solides résultant de la corrosion proviennent de réactions ultérieures. Celles-ci impliquent d'une part les ions ferreux d'origine anodique, d'autre part les constituants de la solution formant l'électrolyte dans lequel baigne le métal. Les composés thermodynamiquement stables durant la période d'enfouissement dans le sol sont vraisemblablement présents lors de l'exhumation des objets anciens. Quant aux autres composés, initialement instables, les très longues durées mises en jeu ne peuvent qu'entraîner leur transformation en composés stables.

La représentation classique des conditions de stabilité de ces composés est la construction de diagrammes potentiel-pH [5]. La figure 2 présente celui du système fer-eau.

Ce diagramme traduit l'existence de deux composés solides stables, la magnétite Fe_3O_4 et la goéthite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, qui sont en effet couramment observés sur les objets archéologiques. L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est thermodynamiquement plus stable que la goéthite, mais l'énergie de transformation de la goéthite en hématite est faible et l'on peut trouver, suivant les conditions, l'hydroxyde ou l'oxyde. L'akaganéite $\beta\text{-FeO(OH)}$ est plus rarement observée, généralement en présence de chlorures. Cette liste est loin d'être limitative et il convient de mentionner aussi la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$, ainsi que la sidérite FeCO_3 .

Le diagramme du système fer/eau ne traduit pas, en toute rigueur, les conditions réelles pendant l'enfouissement. Les eaux naturelles contiennent en effet des espèces (chlorures, carbonates, phosphates...) qui peuvent se combiner avec le fer et donner des composés solides plus stables que les espèces précédemment citées.

La figure 3 représente le diagramme du système fer-eau- CO_2 , pour une pression partielle de gaz carbonique de 10^{-2} atm. Cette valeur est un ordre de grandeur acceptable de la pression du gaz dans les eaux souterraines. Il apparaît que le carbonate de fer est le composé stable en conditions réductrices, dans des milieux neutres ou légèrement acides.

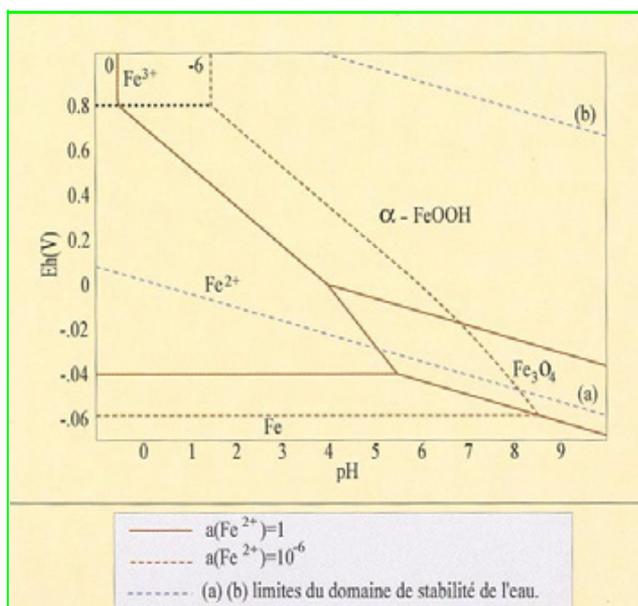


Figure 2 - Diagramme du système fer-eau (d'après [5]).

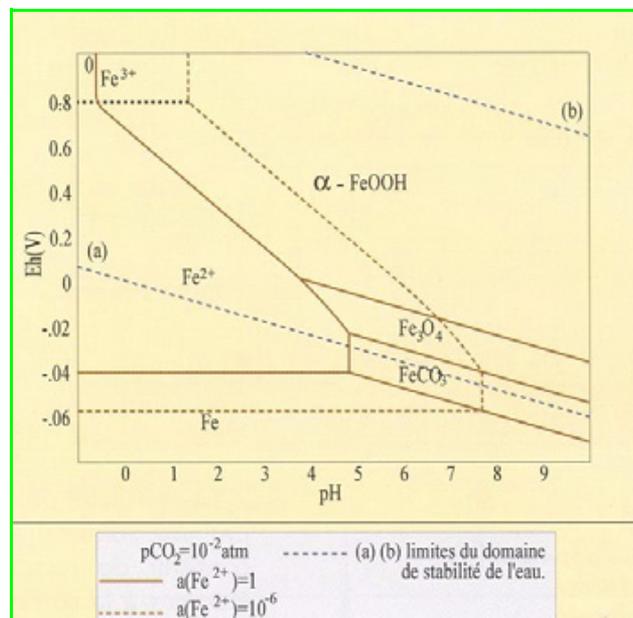


Figure 3 - Diagramme du système fer-eau- CO_2 (d'après [5]).

Ces conditions sont susceptibles d'exister durant l'enfouissement.

La présence de chlore dans le sol est un paramètre notable des processus de corrosion. La porosité des oxydes et hydroxydes de fer entraîne leur imprégnation par une solution aqueuse provenant de l'environnement. Cet électrolyte peut contenir de fortes concentrations d'ions chlorure. La teneur élevée de cet élément à la surface du métal résulterait du courant de corrosion ionique qui s'établirait entre des anodes et des cathodes distinctes. On peut remarquer que le chlorure de fer n'est stable à l'état solide que pour les valeurs de pH inférieures à 2. Cette acidité est très supérieure à celle que peuvent rencontrer des objets enfouis dans le sol. De même, la facilité avec laquelle le chlorure ferreux se dissout dans l'eau pourrait empêcher son existence sous forme de phase métastable solide. Le chlore intervient dans le processus de transformation des rouilles vertes, qui sont une étape à la fois complexe et importante des processus de corrosion [6]. Cet élément joue un rôle essentiel dans les reprises de corrosion consécutives à l'exhumation des objets : il y a rupture brutale de l'équilibre lentement établi au cours des siècles, et il en résulte une reprise accélérée et destructrice des processus de corrosion [7].

La cinétique des processus de corrosion

Les cinétiques de corrosion ne sont pas, en général, linéaires en fonction du temps. Un état d'équilibre matériau-milieu tend à s'établir assez rapidement, du moins à l'échelle considérée. La progression de la corrosion devient alors presque nulle, et cette stabilisation peut durer indéfiniment si l'environnement est stable.

Une estimation globale de la vitesse de corrosion a été effectuée par Johnson et Francis pour des échantillons archéologiques (figure 4) [8]. Ces auteurs ont répertorié 44 échantillons à base de fer, mais dont les conditions d'enfouissement sont diverses et souvent mal connues. On remarque que, malgré la diversité de l'origine des objets et des conditions d'environnement, la plupart de ceux-ci se sont

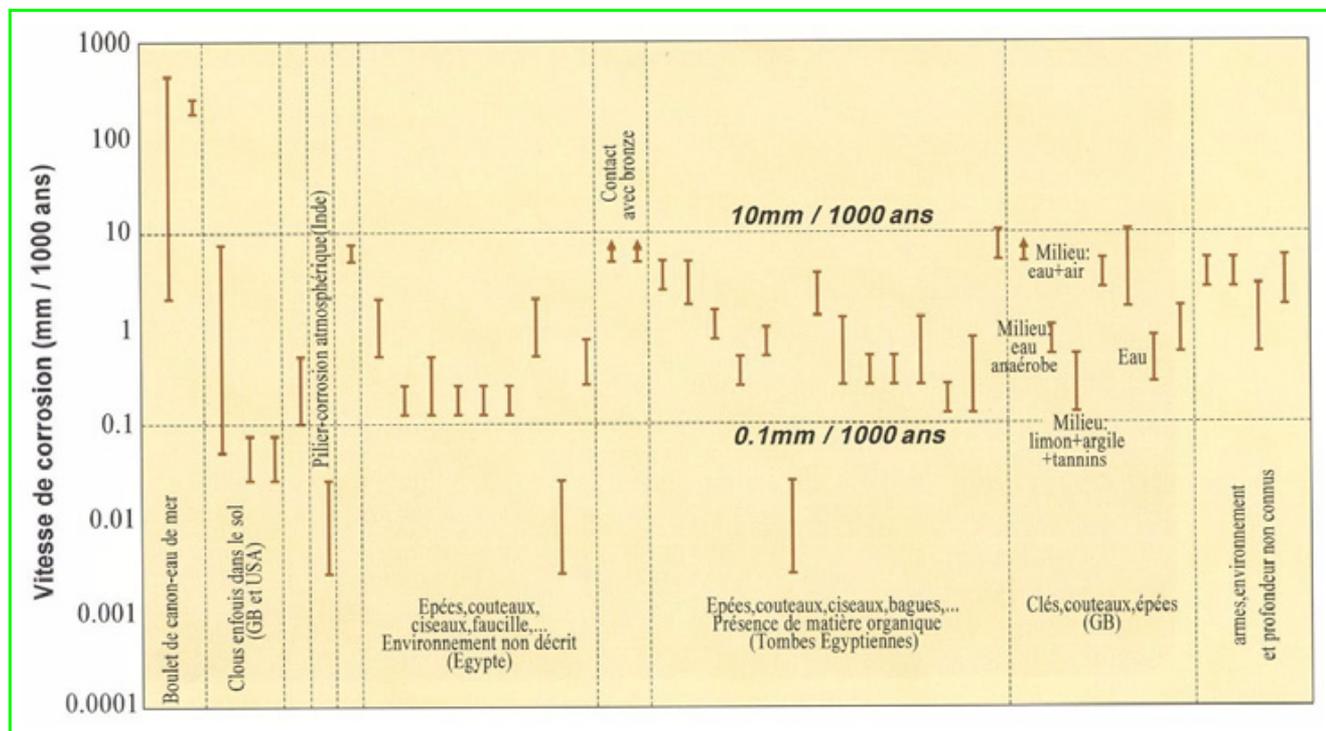


Figure 4 - Vitesse de corrosion moyenne d'objets archéologiques en fer (d'après [8]).

corrodés avec une vitesse comprise entre 0,1 et 10 mm par millénaire. Les vitesses de corrosion les plus élevées correspondent à des environnements oxydants (présence d'air ou d'oxygène dans l'eau ou le sol), parfois aggravés par la présence de chlorures.

Les milieux secs, mais également les milieux réducteurs (eau ou sol exempt d'air ou d'oxygène), ainsi que la présence de produits de corrosion formant une gangue protectrice, correspondent aux vitesses de corrosion les plus faibles.

Il faut toutefois noter que les vitesses de corrosion indiquées ici sont des valeurs moyennes, ne prenant pas en compte la corrosion localisée (profondeur des piqûres).

Les mesures et simulations en laboratoire

Ces mesures sur des échantillons archéologiques sont complétées par des tests en laboratoire. Il s'agit non seulement de caractériser le métal et les produits de corrosion par les techniques physico-chimiques classiques, mais parfois aussi de soumettre les prélèvements à des tests électrochimiques afin de mesurer leur réponse en phase et en amplitude, ce qui permet de définir le circuit électrique équivalent des couches corrodées [9].

Les caractérisations métallographiques, souvent complétées par la spectroscopie Raman ou la microdiffraction X, s'accordent à montrer que les zones corrodées peuvent être subdivisées en deux couches superposées. Leur limite correspond approximativement à la surface originelle de l'objet enfoui.

A titre d'exemple, une récente étude a ainsi été consacrée à des vestiges en acier provenant des champs de bataille de la Grande Guerre [10]. Les mesures ont porté sur la couche interne, étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique et par chronoampérométrie (figure 5). Elles ont conduit à une estimation de la vitesse de corrosion durant une phase initiale d'enfouissement inférieure à un siècle. La stabilisation progressive qui intervient ensuite est vraisemblablement imputable au milieu plutôt qu'à l'objet.

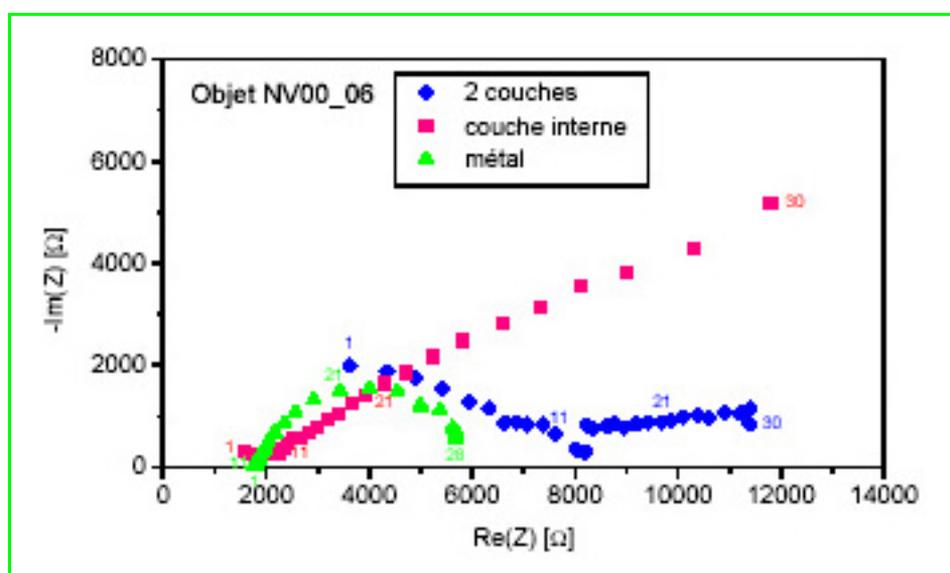


Figure 5 - Allure d'un diagramme d'impédance en représentation de Nyquist en fonction du nombre de couches de produits de corrosion, pour un échantillon d'acier de la Grande Guerre. L'impédance électrochimique est caractéristique de l'éventuelle existence de produits de corrosion, ainsi que de leur étagement (d'après [10]).

Nota : Les points 1, 11, 21 et 30 correspondent aux fréquences respectives : 10^4 , 10^2 , 1 et $1,58 \cdot 10^{-2}$ Hz (5 points/décade).

D'autres études récentes portant sur un ensemble d'objets du Moyen Age ont abouti à des conclusions comparables [11].

Conclusion

Les considérations thermodynamiques ne donnent qu'une première approche des processus de corrosion. Il convient de les compléter par la prise en compte des lois cinétiques, dont l'effet est déterminant pour la tenue à très long terme des matériaux.

Ces lois, dans la mesure où de très nombreux objets subsistent après des enfouissements de longue durée, sont favorables à leur conservation. Un état d'équilibre tend à s'établir, où le métal résiduel est isolé de l'environnement par une couche de produits de corrosion. Cette stabilisation peut être quasi indéfinie. Cette condition sera vraisemblablement satisfaite pour les enfouissements à grande profondeur.

Quel que soit l'intérêt des études prenant en compte séparément les matériaux et les sols, c'est l'association de ces deux éléments qui est déterminante. Il convient donc d'étudier le comportement d'un couple métal-milieu déterminé. Ces mesures ne doivent pas se limiter à une caractérisation seulement analytique, mais peuvent être utilement complétées par une approche électrochimique du comportement de l'interphase corrodée.

Les données provenant de la paléométtallurgie, dans ces conditions, comportent une part d'indétermination non négligeable quand on les analyse cas par cas. En revanche, la diversité des sites et des époques permet de dégager des lois générales de comportement et d'évaluer quantitativement les effets de la corrosion.

Références

- [1] Romanoff M., *Underground Corrosion*, National Bureau of Standard, Circular 579, **1957**.
- [2] David D., Lemaitre C., Crusset D., *EFC Series*, **2003**, 36, p. 241.
- [3] Bertholon R., Relier C., Les métaux archéologiques, *La conservation en archéologie*, M.-C. Berducou (ed), Masson, Paris, **1990**.
- [4] David D., *Analogues archéologiques et corrosion*, Andra, Coll. Sciences et Techniques, Ed. BIO Intelligence Service, Paris, **2001**.
- [5] Turgoose S., The nature of surviving iron objects, *Conservation of iron*, R.W. Clarke, S.M. Blackshaw (eds), National Maritime Museum, Greenwich/Londres, Maritime monographs and reports n° 53, **1982**.
- [6] Refait P., Abdelmoula M., Génin J.-M.R., *Corr. Sci.*, **1998**, 40(9), p. 1547.
- [7] Beaudoin A., Clérice M.-C., Françoise J., Labbé J.-P., Loeper-Attia M.-A., Robbiola L., Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin. Caractérisation physico-chimique et retraitement électrochimique, *Metal 95*, I.D. McLeod, S.L. Pennec, L. Robbiola (eds), James & James, London, **1997**, p. 170.
- [8] Johnson Jr A.B., Francis B., *Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals*, U.S. Department of Energy, **1980**.
- [9] Pons E., Uran L., Joiret S., Hugot Le Goff A., C. Lemaitre, David D., *EFC Series*, **2003**, 36, p. 335.
- [10] Pons E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse. Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*, Thèse, Université de Technologie, Compiègne, **2002**.
- [11] Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P., Bertholon R., Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *J. of Raman Spectroscopy*, **2004**, 35(8-9), p. 739.



D. David

Daniel David

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Roberval*.

* Laboratoire Roberval, CNRS Université de Technologie, BP 20529, 60205 Compiègne. Tél. : 03 44 23 45 35. Fax 03 44 23 49 84. Courriel : daniel.david@utc.fr

Laboratoire pharmaceutique de tout premier plan, nous développons une forte croissance à l'international et consacrons 25% de notre CA à la R&D. Basé en Seine-Maritime, notre site (700 personnes) regroupe les activités de production, de recherche et de développement industriel en chimie fine.

Ingénieur Affaires Réglementaires Chimie H/F

En liaison avec les affaires réglementaires pharmaceutiques du groupe et en collaboration avec le directeur Contrôle Conformité, vous serez chargé de définir et de mettre en œuvre la stratégie réglementaire Chimie du site.

Vous aurez ainsi pour principales missions : ► la préparation des dossiers chimie pour les dossiers d'enregistrement ► l'établissement et la réalisation du planning de remise à niveau scientifique des dossiers réglementaires des produits ► la gestion documentaire des éléments constitutifs des dossiers réglementaires.

De formation supérieure, ingénieur ou pharmacien, spécialisé dans le domaine des affaires réglementaires, vous justifiez d'un très bon niveau en chimie et d'une expérience de 5 à 10 ans dans un poste similaire.

Rigoureux, organisé et ayant des qualités d'animation et d'écoute, vous serez moteur dans votre activité.

Merci d'adresser votre dossier de candidature à PUBLIVAL/6044 - 27 Route des Gardes, 92190 MEUDON ou par e-mail : adv@publival.com (préciser la Réf. 6044), qui transmettra

La corrosion à long terme des colis

Identification des mécanismes et modélisation

Éliane Sutter

Résumé Le choix du matériau métallique des conteneurs de déchets radioactifs nécessite des études préalables de tenue à la corrosion dans deux types de milieux : géologique et atmosphérique. Actuellement, les estimations des vitesses de corrosion à long terme font souvent appel à des relations empiriques qui s'avèrent pertinentes sur des périodes courtes, mais sont loin d'être satisfaisantes à l'échelle des millénaires. Quelques exemples sont présentés montrant les erreurs que l'on peut commettre en extrapolant des mesures instantanées à des comportements à long terme. Dans le but de minimiser les risques de détérioration et de pouvoir proposer un modèle fiable, les mesures de vitesse de corrosion doivent être affinées et des tests doivent être effectués dans des conditions expérimentales identiques aux conditions de stockage (90 °C, milieu confiné, milieu argileux).

Mots-clés Corrosion, déchets radioactifs, fiabilité.

Abstract **Long term corrosion of canisters: mechanisms and modelling**
The reliable prediction of the degradation rate of metallic containers in nuclear waste storage systems needs further investigations, in mainly two types of environments: geological and atmospheric. Nowadays, the rates of long-term corrosion are often estimated using empirical relations, which may be valid over short exposure times, but hazardous over a period of 1.000 years and more. A few examples are given showing that the prediction of long-term corrosion damage, from short exposure tests, may be erroneous. For reliable prediction and modelling of degradation of containers, corrosion studies have to be performed in experimental conditions close to the storage conditions (90°C, confined areas, clay environment).

Keywords Corrosion, nuclear wastes, reliability.

Dans le concept du stockage de déchets radioactifs en couches géologiques profondes, tel qu'il est prévu par l'Andra, plusieurs types de barrières successives entourant le colis radioactif sont destinées à limiter le transfert des radionucléides* vers la biosphère. Une de ces barrières est le conteneur métallique⁽¹⁾. Celui-ci doit à la fois assurer le confinement des radionucléides et protéger la matrice vitreuse (déchets vitrifiés) ou les assemblages de combustibles usés contre les agressions extérieures, et ceci pendant une durée de l'ordre d'un à quelques milliers d'années. Le choix du matériau doit impérativement tenir compte de ces deux critères. Cependant, alors que les risques d'irradiation sont maîtrisés par le choix d'une épaisseur suffisante de métal pour le conteneur, le risque de corrosion par le milieu extérieur représente sans doute l'un des facteurs limitatifs les plus importants.

Les matériaux envisagés pour le stockage (ou déjà utilisés dans certains pays) peuvent être regroupés en trois grandes familles :

- les aciers non ou faiblement alliés,
- les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de nickel ou de titane),
- le cuivre.

La comparaison entre les propriétés de ces trois types de matériaux (voir encadré 1) a conduit l'Andra à privilégier les aciers non ou faiblement alliés comme matériaux de référence des conteneurs et à encourager les programmes

d'étude des phénomènes de corrosion concernant ces matériaux dans un environnement correspondant aux conditions du stockage.

Encadré 1

Comparaison des matériaux métalliques envisagés

* Les **aciers non ou faiblement alliés** sont mis en œuvre assez facilement et à un coût modique. La corrosion sur ces aciers est le plus souvent de type « généralisée », ce qui permet *a priori* d'estimer la vitesse d'amincissement des parois du conteneur.

* Les **alliages passivables** sont caractérisés par des vitesses de corrosion généralisée beaucoup plus faibles que celles des aciers non alliés. Cependant, ils sont susceptibles aux phénomènes de corrosion localisée tels que la corrosion par piqûres ou par crevasses. Un autre inconvénient des aciers passivables par rapport aux aciers au carbone est l'absence d'analogues archéologiques susceptibles d'illustrer l'évolution de tels alliages sur une période de 1 000 ans.

* Quant au **cuivre**, il présente une bonne résistance à la corrosion dans les milieux exempts d'oxygène, une vitesse de corrosion faible dans les milieux oxygénés, mais présente des risques de corrosion localisée en présence de chlorures ou de sulfures. En outre, ses caractéristiques mécaniques médiocres comparées à celles de l'acier sont un autre inconvénient de ce matériau qui devrait pour cette raison être utilisé en association avec une structure interne en acier.

Selon qu'il s'agisse d'un entreposage provisoire dans une alvéole ou d'un stockage dans un milieu géologique, les milieux extérieurs au contact du conteneur seront soit un milieu atmosphérique, soit un milieu poreux (barrière ouvragée ou milieu géologique). De nombreuses données sont disponibles dans la littérature concernant les mécanismes de la corrosion atmosphérique des aciers non alliés ou leur comportement en milieu géologique à température ambiante [1-2]. Cependant, dans les conditions spécifiques liées au stockage des déchets radioactifs et dans le souci de garantir les performances à long terme du conditionnement des déchets radioactifs, les connaissances actuelles nécessitent d'être affinées et complétées.

La nécessité de compléter les connaissances actuelles

La nécessité de compléter les connaissances actuelles est liée aux conditions particulières du stockage des déchets radioactifs, à savoir leur durée de vie et leur température, dans un environnement minéral ou atmosphérique.

Durée de vie des conteneurs

Pour un métal ou un alliage dans un environnement donné, les vitesses de corrosion sont en général calculées à partir de mesures électrochimiques (méthode de Tafel, mesure de la résistance de polarisation, impédancemétrie). Dans le cas de corrosion généralisée, elles peuvent être confirmées par des mesures de perte de masse pendant une durée déterminée. Ainsi, dans le cas de la corrosion atmosphérique d'un acier non allié, on constate en général que la vitesse de corrosion n'est pas constante dans le temps, mais qu'elle décroît au fur et à mesure que les produits de corrosion se forment à la surface du métal. De nombreux modèles empiriques sont proposés dans la littérature, permettant de calculer une vitesse de corrosion dans un environnement donné au bout d'un temps d'exposition déterminé (voir encadré 2).

Encadré 2

Exemple de relation proposée

Une relation de type :

$$\log v = A + (B - 1) \log t$$

a été proposée par Pourbaix [3], dans laquelle v désigne la vitesse moyenne de corrosion sur une période de temps t , A la vitesse de corrosion initiale calculée sur une période courte, et B un terme tenant compte de la décroissance de la vitesse de corrosion au cours du temps.

La plupart de ces relations permettent de calculer la vitesse d'endommagement d'un métal à long terme à partir d'expériences réalisées sur une période courte et se sont avérées pertinentes pour des périodes de service d'une trentaine d'années dans des atmosphères industrielles ou marines. Il serait néanmoins déraisonnable de vouloir les extrapoler sur des durées de 1 000 ans. Il faut souligner aussi que ces relations ne tiennent compte, de manière exhaustive, que du phénomène de corrosion généralisée, et que le principe de précaution interdit d'écarter *a priori* les autres formes de corrosion, en particulier la corrosion par piqûres qui pourrait apparaître avec la modification des caractéristiques environnementales.

L'extrapolation du comportement du matériau utilisé est d'autant plus difficile que les conteneurs seront soumis à des environnements variables avec le temps. Par exemple, dans le milieu atmosphérique, les teneurs en oxygène, en polluants gazeux tels que SO_2 , H_2S , CO , CO_2 , NO_x , en chlorure, en sulfate et en humidité relative peuvent varier de manière significative durant l'entreposage. De même, dans le milieu géologique, si l'on considère le milieu argileux de la barrière ouvragée, l'acier sera soumis durant les premières années du stockage à un environnement oxydant en milieu argile* insaturé en eau. A plus long terme, l'oxygène finissant par être consommé par la réaction de corrosion, le milieu pourra devenir réducteur et se saturer en eau. L'absence d'oxygène permet alors de diminuer les risques de corrosion localisée. Dans les deux cas cités, les mécanismes de corrosion de l'acier sont différents, ce qui rend la modélisation plus complexe.

La température du colis

Si l'on considère que la température du conteneur augmente pendant les 50 premières années d'entreposage pour atteindre 90 à 100 °C, puis qu'elle diminue très lentement pour atteindre 30 °C au bout de 1 000 ans, il apparaît clairement que les essais de corrosion doivent être effectués dans un domaine de température compris entre 30 et 100 °C. Or la plupart des vitesses de corrosion décrites dans la littérature ont été mesurées aux alentours de 20 °C.

L'influence de la température sur la vitesse globale de corrosion est la résultante des influences qui s'exercent sur les nombreux processus élémentaires et qui sont souvent opposées. Par exemple, si l'on ne considère que la vitesse des réactions électrochimiques et celle des processus de diffusion, on en déduira qu'une élévation de température accélère le phénomène de corrosion. Au contraire, en situation de corrosion atmosphérique, si l'on ne considère que la variation de l'humidité relative (qui diminue, à teneur en vapeur d'eau constante, quand la température augmente) et la variation du taux de condensation à la surface du métal qui en résulte, on est tenté de conclure qu'une élévation de température entraîne une diminution du processus global de corrosion. Le tableau 1 donne quelques exemples de processus réactionnels élémentaires qui dépendent de la température et qui influencent la vitesse globale de la corrosion.

Pour illustrer la complexité du phénomène, considérons l'influence de la température sur les courbes de polarisation anodique de deux aciers : un acier non allié (C38) et un acier faiblement allié au silicium (Fe-3,2 Si), dans un électrolyte de pH proche de la neutralité (8,5) et en présence de chlorure (figure 1) [4-5]. Aux deux températures, les deux aciers ont un comportement de matériau passivable caractérisé par la présence d'un pic d'activité en courant, ce qui traduit l'élaboration d'une couche plus ou moins protectrice à la surface du métal. Une hauteur de pic élevée caractérise une faible aptitude du matériau à la passivation. Pour les deux aciers, l'aptitude à la passivation décroît lorsque la température s'élève, mais la décroissance est plus sévère dans le cas de l'acier faiblement allié. Des mesures de pertes de masse effectuées au cours du temps à 90 °C ont confirmé que la vitesse de corrosion de l'acier faiblement allié était effectivement plus élevée que celle de l'acier non allié pendant les 15 premiers jours d'immersion. Au-delà de cette durée, la tendance s'inverse entre les deux matériaux, la rouille formée sur l'acier au silicium devenant plus protectrice que celle de l'acier non allié. Il faut souligner que l'analyse de surface et l'analyse des

Tableau I - Exemples de processus réactionnels élémentaires dépendant de la température. Ces mécanismes sont décrits dans les références [14-16].

Processus	Loi	Relation	Influence sur la corrosion atmosphérique
Humidité relative (HR)	Clausius Clapeyron	$HR = C_1 \exp(-C_2/T)$	Formation d'un électrolyte par condensation de la vapeur d'eau
Adsorption physique	Brunauer, Emmet, Teller	$m_{ads} = C_1 + C_3 \exp(-C_2/T)$	Formation d'un électrolyte par adsorption de vapeur
Vitesse d'adsorption	Elovich	$V_{ads} = C_1 \exp(-C_2/T)$	Adsorption des polluants dans l'électrolyte
Adsorption et condensation sur les particules solides	Freundlich	$ \Delta m _r = C_1 \exp(C_2/rT)$ $r = \text{diamètre du grain}$	Formation d'un électrolyte sur les grains de surface
Solubilité	Henry (Raoult)	$m_{sat} = C_1 \exp(-C_2/T)$	Capacité d'un électrolyte à dissoudre les produits de corrosion et les polluants
Évaporation	Raoult-Gibbs	$ \Delta m _{ev} = C_1 \exp(-C_2/T)$ $C_1 = f(\text{conc. soluté})$	Capacité d'évaporation d'un électrolyte
Diffusion à travers les produits de corrosion	Wagner, Cabrera, Mott	$ \Delta m _{diff} = C_1 \exp(-C_2/T)$	Corrosion lors des alternances de périodes sèches et humides
Vitesse de réaction chimique	Eyring	$V = C_1 \exp(-C_2/T)$	Vitesse de transformation des produits de corrosion
Transfert de charge	Bockris, Heusler, Volmer	$i_{corr} = C_1 \exp(-C_2/T)$	Vitesse de la corrosion gouvernée par le transfert de charge à l'interface métal/solution

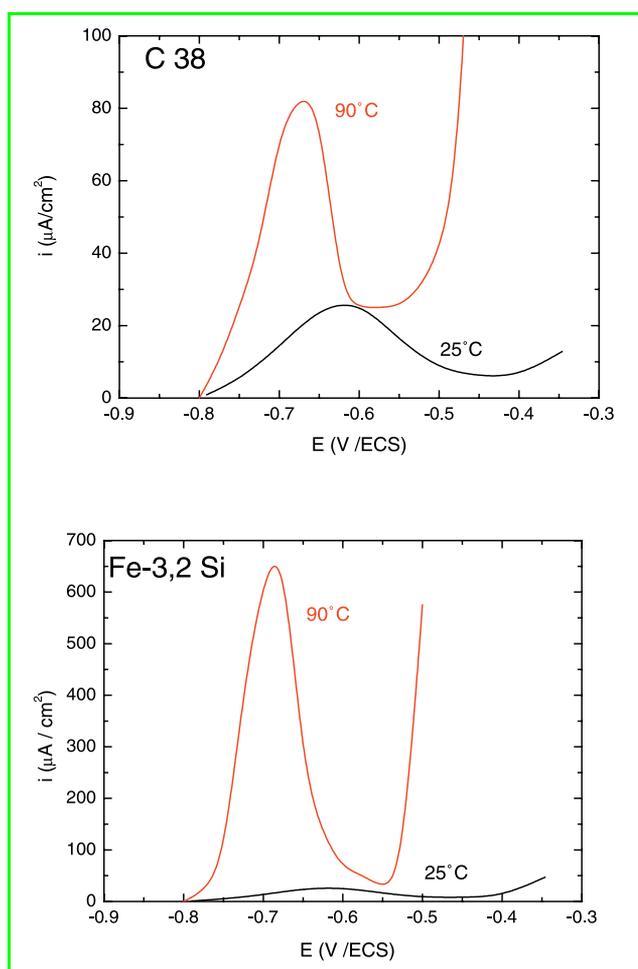


Figure 1 - Influence de la température sur les courbes de polarisation pour deux aciers : C38 (0,38 %C) et Fe-3,2 Si (3,2 %Si).

Une courbe de polarisation permet de mesurer la variation de la densité de courant i en fonction du potentiel E appliqué à l'aide d'un générateur. Ce potentiel s'exprime par rapport à une électrode de référence (ECS).

produits de corrosion ne montrent aucune différence de composition entre les deux types de rouille, et en particulier montrent l'absence totale de silicium dans les produits de corrosion formés à la surface de l'acier au silicium.

La complexité de la composition des produits de corrosion et de leur évolution avec les variations des caractéristiques de l'environnement

Les mécanismes de formation d'une « rouille » sur un acier, même en atmosphère non polluée, sont beaucoup trop complexes pour être décrits ici et sont largement exposés dans la littérature [6-10]. Le *tableau II* récapitule les principaux oxydes ou hydroxydes susceptibles de se former à la surface d'un acier selon le taux d'humidité ou la teneur en oxygène du milieu environnant. Les polluants atmosphériques, ou les espèces minérales dissoutes dans l'eau ou dans le sol, sont souvent incorporés dans les produits de corrosion dont ils modifient alors les propriétés.

Tableau II - Principaux oxydes et hydroxydes de fer présents dans les produits de corrosion sur un acier.

Type	Produit	Formule
Oxydes Hydroxydes	Hydroxyde ferreux	$Fe(OH)_2$
	Magnétite	Fe_3O_4
	Rouille verte I	$Fe^{II}Fe^{III}O_x(OH)_y$
	Rouille verte II	$Fe^{II}Fe^{III}O_x(OH)_y$
	Hématite	$\alpha-Fe_2O_3$
	Maghémite	$\gamma-Fe_2O_3$
	Oxyde ferritique	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
	Hydroxyde ferrique	$Fe(OH)_3$
	Goethite	$\alpha-FeOOH$
	Akaganéite	$\beta-FeOOH$
	Lépidocrocite	$\gamma-FeOOH$
	Feroxyhyte	$\delta-FeOOH$

L'insuffisance des connaissances dans ce domaine concerne surtout les modifications possibles des couches de rouille suite aux modifications environnementales. A titre d'exemple, durant la période d'entreposage de surface, des variations importantes d'humidité relative sont à prévoir, conduisant à des cycles d'humidification-séchage des produits de corrosion [11], chaque étape s'accompagnant de modifications des propriétés de la couche de rouille et donc de sa réactivité vis-à-vis de la corrosion.

L'objectif des études de corrosion

Faute de pouvoir expérimenter le comportement à long terme de conteneurs de déchets nucléaires entreposés ou stockés, compte tenu des échelles de temps en cause pour les utilisations pratiques, on aura recours aux techniques de la modélisation. La première étape est l'identification des mécanismes physico-chimiques qui conditionnent le comportement de ces conteneurs, puis la détermination des lois qui les régissent. Les modèles permettront ensuite de se projeter dans le temps et de donner des ordres de grandeur de leur vitesse de corrosion.

L'approfondissement des connaissances des mécanismes

Il nécessite de choisir des conditions expérimentales aussi représentatives que possible des conditions de stockage. En particulier, nous nous sommes intéressés à effectuer des mesures à 90 °C.

Deux exemples traités à l'ENSCP : effet de la température sur la corrosion atmosphérique et rôle des silicates représentatifs du milieu géologique :

1. Pour simuler la corrosion atmosphérique, l'utilisation d'une cellule électrochimique à couche mince permet de mesurer des vitesses de corrosion dans un film de condensation d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , et éventuellement d'alterner les épisodes d'humidité et de séchage. La morphologie d'une couche de rouille formée en présence de chlorure dans un film mince d'électrolyte de 100 μm d'épaisseur est représentée sur la *figure 2*.

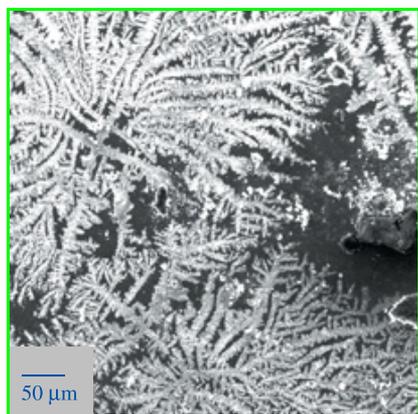


Figure 2 - Couche de « rouille » formée à la surface d'un acier faiblement allié après 4 jours d'immersion dans un film d'électrolyte de 100 μm d'épaisseur.

2. En milieu géologique, l'étude de l'influence des constituants du sol sur le comportement des couches de corrosion à 90 °C est également en cours. Ainsi, à 25 °C, les silicates sont connus pour se comporter comme des

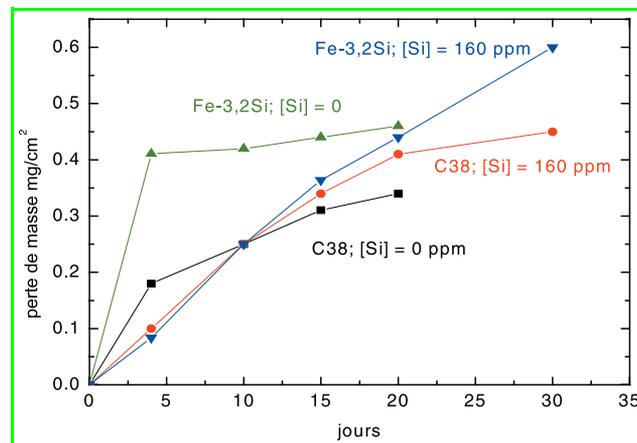


Figure 3 - Pertes de masses au cours du temps d'un acier non allié (C38) et d'un acier faiblement allié (Fe-3,2 Si) à 90 °C dans une solution de NaCl 0,1 M, en l'absence ([Si] = 0) et en présence de silicate ([Si] = 160 ppm).

inhibiteurs de la corrosion de l'acier, par formation de silicates de fer à la surface de l'acier. On pouvait donc espérer que l'acier au contact de la barrière ouvragée argileuse serait naturellement protégé par le milieu minéral. Encore fallait-il s'assurer que les silicates remplissaient bien leur fonction d'inhibiteurs à 90 °C. Une étude a ainsi été menée à 90 °C sur deux aciers, un acier non allié (C38) et un acier faiblement allié au Si (Fe-3,2 Si) au contact d'une solution aqueuse contenant 160 ppm de Si sous forme de silicate, cette solution représentant de manière pertinente l'eau d'infiltration, après son séjour dans la barrière ouvragée argileuse [4, 12]. La *figure 3* est le résultat des pertes de masses obtenues dans ces conditions. L'ensemble des investigations (mesures électrochimiques à 90 °C et analyse des produits de corrosion) peut se résumer ainsi : la présence de silicate en solution favorise la formation de produits de corrosion contenant des silicates de fer et augmente l'aptitude à la passivation des deux types d'acier pour de courtes durées d'immersion (< 5 jours), mais l'influence inhibitrice des silicates est plus marquée pour l'acier allié. Les effets sont tout autres lorsque l'on pousse l'investigation sur une durée plus longue. En effet, la perte de masse mesurée avec l'acier allié en présence de silicate est bien plus élevée au bout de 30 jours que pour l'acier non allié, et bien plus élevée qu'en l'absence de silicate. L'explication de cette apparente contradiction a pu être fournie grâce à l'analyse des produits de corrosion (spectrométrie infrarouge et diffraction des rayons X) : pour les deux aciers, des couches de silicate de fer se forment rapidement à la surface, entraînant une diminution de la vitesse de corrosion. A long terme, ces couches s'avèrent cependant moins protectrices que les couches d'oxydes de fer (magnétite/maghémite) présentes en l'absence de silicate en solution. Ces couches d'oxyde de fer ont une cinétique de formation plus lente, mais une fois formées, elles présentent un caractère plus protecteur que celles contenant des silicates de fer. Cet exemple illustre à quel point l'extrapolation de mesures effectuées à court terme sur des durées longues peut aboutir à des conclusions fausses.

Construction d'un modèle à partir des mécanismes élémentaires

La fiabilité des prévisions concernant le comportement du matériau du conteneur sur des durées millénaires dépend

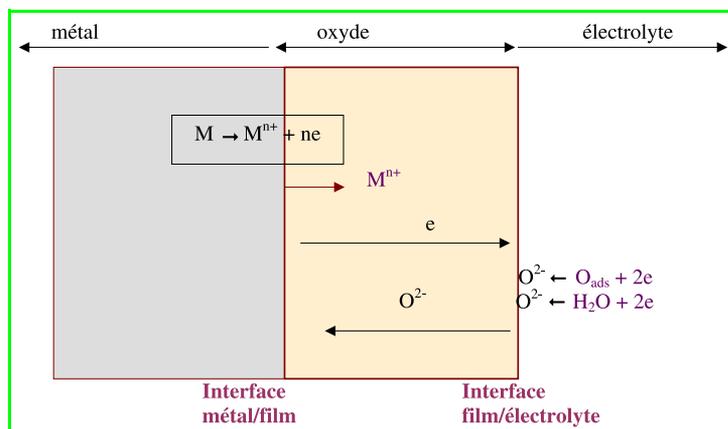


Figure 4 - Exemple de décomposition du mécanisme de croissance d'un film d'oxyde à la surface d'un métal en réactions partielles.

du degré de connaissance des mécanismes de corrosion. Étant donnée la multitude de variables intervenant dans ces mécanismes, les études doivent tout d'abord déterminer quelles sont les étapes déterminantes du phénomène global, et donc quelles sont les étapes à considérer pour le calcul des prévisions.

Un exemple d'approche et de décomposition en étapes élémentaires du mécanisme de corrosion du fer à travers une couche de rouille est représenté sur la figure 4. Il prend en compte les réactions et cinétiques interfaciales, la formation et la dissolution de la couche de rouille et le transport des espèces à travers la couche. Ce modèle devra ensuite être couplé avec des modèles géochimiques, rhéologiques et thermo-hydrodynamiques tenant compte de l'évolution des caractéristiques des milieux environnants.

Validation du modèle

Une fois établis, les modèles devront forcément être validés et éventuellement affinés grâce à des allers et retours entre l'expérience et la modélisation. Le suivi de la perte de masse et de la variation de composition des rouilles en surface permettra de confirmer ou d'infirmer les prévisions du modèle.

Dans le cas de l'interaction de la paroi métallique du conteneur avec les constituants d'un sol argileux, les matériaux archéologiques ferreux constituent des échantillons témoins ayant subi l'influence du milieu d'enfouissement à l'échelle du millénaire. Ils permettent de préciser le rôle des produits de corrosion vis-à-vis de la corrosion et pour cette raison, constituent également un sujet d'investigation pour l'Andra, en collaboration avec divers laboratoires de recherche [13].

Conclusion

Les techniques de la modélisation sont là pour suppléer à une approche directement expérimentale, dans le cas où

les phénomènes sont trop complexes pour qu'elle soit possible. Nous avons montré qu'elles réclament la meilleure connaissance possible des mécanismes élémentaires et des lois qui les gouvernent. Ces conditions « nécessaires » ne sont toutefois pas suffisantes : certains mécanismes élémentaires peuvent avoir échappé à l'analyse, être restés inconnus, ou ne pas se prêter à l'établissement de lois mathématiques. Ainsi, une étape de validation des modèles reste obligatoire pour des conclusions définitives. Dans notre cas, une validation ne peut s'envisager que sur des conditions expérimentales très éloignées de l'objectif appliqué, puisqu'il envisage des durées considérables. On peut alors avoir recours à l'étude d'analogues archéologiques, ou mener des études de laboratoire à des températures très élevées. Néanmoins, de la multiplicité des situations expérimentales étudiées et modélisées, on peut atteindre une connaissance qualitative des comportements des matériaux métalliques stockés en milieu géologique profond.

Note et références

* Voir le glossaire en page 6 du numéro 285-286.

- (1) Dans cet article, le terme « conteneur métallique » désigne à la fois le conteneur lui-même, lorsqu'il s'agit du stockage du combustible usé, et le surconteneur, lorsqu'il s'agit du stockage des déchets vitrifiés dont le conteneur actuel est réalisé en acier inoxydable.
- [1] Tullmin M., Roberge P.R., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd édition, R. Winston Revie (ed), John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [2] Leygraf C., Graedel T., *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [3] Pourbaix M., *Atmospheric Corrosion*, W.H. Ailor (ed), Wiley, New York, 1982.
- [4] Giordana S., thèse de doctorat, Université Paris 6, 2002.
- [5] Giordana S., Fiaud C., *Electrochim. Acta*, 2002, 47, p. 1683.
- [6] Matsushima I., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd édition, R. Winston Revie (ed), John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [7] Alvarez M.G., Galvele J.R., *Corros. Sci.*, 1984, 24, p. 27.
- [8] Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S., *Corros. Sci.*, 1974, 14, p. 131.
- [9] Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chaussé A., Génin J.M.R., *Electrochim. Acta*, 2001, 46, p. 1815.
- [10] Savoye S., Legrand L., Sagon G., Leconte S., Chaussé A., Messina R., Toulhoat P., *Corros. Sci.*, 2001, 43, p. 2049.
- [11] Baklouti M., Midoux N., Mazaudier F., Féron D., *Journal of Hazardous Materials*, 2001, B 85, p. 273.
- [12] Giordana S., Mabile I., Fiaud C., *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2003, 38, p. 291.
- [13] Dillmann P., Neff D., Mazaudier F., Hoerle S., Chevallier P., Béranger G., *J. Phys. IV*, 2002, 12, p. 393.
- [14] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 3th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [15] Barton K., *Protection Against Atmospheric Corrosion*, J. Wiley, 1976.
- [16] Sarrazin P., Galerie A., Fouletier J., *Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique*, EDP Sciences, 2000.



Éliane Sutter

est professeure à l'IUFM de Versailles et responsable d'une équipe de recherche à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris*.

* Laboratoire de génie des procédés plasmas et traitements de surface, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.
Tél. : 01 44 27 67 20. Fax : 01 43 26 37 38.
Courriel : eliane-sutter@enscp.jussieu.fr

**Vous avez un article, une information, un courrier... à nous proposer ?
N'hésitez pas à contacter la rédaction.**

• Courriel : ac@sfc.fr. Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.

Recommandations aux auteurs disponibles en format pdf sur le site SFC, rubrique L'Actualité Chimique, les auteurs.

L'enseignement de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs

Gérard Cote

Résumé	Cette note dresse un panorama rapide de l'offre de formation dans le domaine de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs en France.
Mots-clés	Enseignement, radiochimie, science nucléaire, gestion des déchets radioactifs.
Abstract	The teaching of radiochemistry and nuclear waste management This short paper gives a rapid overview of the training programs in the field of radiochemistry and radioactive waste management in France.
Keywords	Training, radiochemistry, nuclear science, radioactive waste management.

Contexte général

L'énergie nucléaire joue depuis 50 ans un rôle important dans la production d'électricité. Aujourd'hui, plus de 340 centrales fournissent 24 % du total de l'énergie électrique produite dans les pays membres de l'AEN (Agence de l'OCDE pour l'énergie nucléaire). Dans certains pays, comme le Japon, la Corée et surtout, hors membres de l'AEN, la Chine, les plans relatifs à l'énergie prévoient la construction de nouvelles centrales nucléaires. Malgré une réussite technologique exemplaire, l'industrie nucléaire se heurte à la perception souvent négative du public et, aujourd'hui, à une certaine stagnation, voire à la réduction de ses activités et des programmes nucléaires financés par les pouvoirs publics. Certes, même dans les pays qui n'agrandissent pas leur parc électronucléaire, il faut du personnel qualifié pour assurer l'exploitation des centrales en fonctionnement et des installations du cycle du combustible, gérer les déchets radioactifs et préparer le futur déclassé des installations existantes. Néanmoins, après la période exaltante de création *ex nihilo* de l'industrie nucléaire et des efforts de recherche sans précédent qui l'ont accompagnée, la phase de maturité qui prévaut aujourd'hui a entraîné une certaine désaffection, voire une hostilité pour ce secteur.

Dans la plupart des pays, les programmes universitaires consacrés à la technologie nucléaire sont aujourd'hui moins nombreux que par le passé. Une étude récente de l'OCDE montre que l'enseignement et la formation dans le domaine nucléaire sont en difficulté dans nombre de pays membres de l'AEN [1]. La capacité des universités d'attirer de bons étudiants, de répondre aux futurs besoins en personnel de l'industrie nucléaire et de mener les recherches de pointe nécessaires commence à être sérieusement compromise. Le nucléaire ne se limite pas à l'électronucléaire, mais il est très rare qu'il ne soit pas perçu comme tel. Il s'ensuit que les étudiants hésitent à entrer dans ce domaine. Il y a malgré tout des raisons d'espérer. La maturité de l'industrie

nucléaire évoquée ci-dessus n'est qu'apparente et déjà de grands défis se profilent à l'horizon, comme le développement de nouveaux réacteurs de fission, de nouveaux cycles de combustibles nucléaires et, à une échéance plus lointaine, la maîtrise de la fusion. De tels projets phares mettent en exergue des besoins nouveaux de connaissance et de formation en physique, chimie, radiochimie, sciences des matériaux, modélisation, etc., autant de disciplines qu'il faudra être capable d'enseigner au meilleur niveau pour fournir à la recherche et à l'industrie les cadres dont celles-ci auront besoin [2].

Parmi les pays membres de l'AEN, la France reconstruit depuis quelques années son offre de formation. S'agissant de la gestion des déchets nucléaires, elle s'est dotée en 1991 d'une loi* structurant les recherches entre les différents organismes, y compris les centres de recherche des

Sigles

ACTINET	: Réseau européen sur la science des actinides.
CEPN	: Centre d'Étude sur l'évaluation de la Protection dans le domaine Nucléaire.
ECP	: École Centrale Paris.
ECPM	: École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg.
ENSCM	: École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
ENSCP	: École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.
ENSTA	: École Nationale Supérieure des Techniques Avancées.
EUROPART	: Programme européen sur la séparation des actinides (EUROpean research program for the PARTitioning of minor actinides).
INPG	: Institut National Polytechnique de Grenoble.
INSA	: Institut National des Sciences Appliquées.
INSTN	: Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.
ITU	: Institut des Transuraniens (Karlsruhe, Allemagne).
ParisTech	: Paris Institute of Technology (Grandes écoles d'ingénieurs de Paris).

universités et des écoles d'ingénieurs. A cette époque, l'enseignement de la radiochimie était déjà sur le déclin, notamment pour ce qui est de son attractivité auprès des étudiants et le Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche avait lancé une réflexion pour redynamiser cette discipline. A travers la loi de 1991, la structuration des axes de recherche et l'implication de nouveaux acteurs ont contribué à renouveler fortement l'intérêt pour ce secteur et à générer la création de nouveaux enseignements. L'offre de formation qui en est résultée a été spécialement adaptée à des débouchés dans l'industrie ou la recherche, attirant ainsi de bons étudiants.

L'objet de la présente note est de décrire brièvement l'offre de formation française en matière de radiochimie et de gestion des déchets radioactifs, ainsi que les évolutions en cours pour l'optimiser.

Masters et formations d'ingénieurs

Le *tableau I* dresse un panorama des principales formations de niveau master (bac + 5) dans le domaine de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs. Il faut souligner ici qu'au moment où ces lignes sont écrites, l'offre de formation est en cours de restructuration avec la mise en place prévue pour la rentrée 2005 de deux masters recherche, l'un en Ile-de-France intitulé *Radiochimie : du nucléaire à l'environnement*, l'autre à Montpellier intitulé *Chimie du nucléaire, matériaux et procédés (séparation, recyclage et confinement)*. Le *tableau I* anticipe cette évolution.

Master de sciences et technologies – mention chimie – spécialité radiochimie : du nucléaire à l'environnement (Université Paris-Sud – ENSCP – ECP – INSTN)

La spécialité M2 (2^e année) de ce master devrait remplacer le DEA C2R (Chimie-Radioactivité-Radiochimie) de l'Université Paris-Sud à compter de la rentrée 2005.

Cette spécialité radiochimie correspond aux besoins exprimés par les acteurs de l'énergie nucléaire et de ses applications, tant les organismes officiels (CEA, Ministère de l'Éducation nationale, universités, CNRS, IRSN, etc.) que les acteurs industriels (EDF, AREVA, etc.). De nature pluridisci-

plinaire, elle prépare les étudiants à la recherche fondamentale et aux activités industrielles relevant du traitement des matières radioactives, ainsi qu'à l'utilisation des radioéléments, des radionucléides* et des rayonnements dans les cycles du combustible nucléaire et dans l'environnement (géosphère, biosphère).

Le programme de la spécialité M2 comprend un tronc commun constitué de quatre modules d'introduction (Radioactivité et cycle du combustible ; Radionucléides : échelle des indicateurs, structure électronique ; Solvants non aqueux et milieux extrêmes ; Stratégie et méthodologies de la mesure) et trois parcours : a) Radiochimie à l'aval du cycle du nucléaire, b) Chimie des milieux complexes et de la matière ultra-divisée et c) Traces et ultra-traces, migration des radionucléides dans la géosphère et leur comportement dans la biosphère. Un projet bibliographique et un stage dans un laboratoire de recherche réalisés au sein d'organismes variés (CEA, IRSN, IN2P3, COMURHEX, Université Paris-Sud, Université d'Évry, SUBATECH, ITU, Université de Manchester, LBLN, etc.) d'une durée de cinq mois complètent la formation. De plus, dans le cadre d'un réseau d'excellence européen (ACTINET), il est prévu que les étudiants suivent une part de leur formation (cours et formation pratique en radiochimie et auprès d'un réacteur) dans une université allemande (Mayence) avec d'autres étudiants européens.

Les principaux débouchés sont offerts par les organismes de recherche fondamentale et les secteurs industriels relevant de l'utilisation des rayonnements, du traitement des matières radioactives aux diverses étapes du cycle du combustible nucléaire (fabrication, retraitement, gestion des déchets radioactifs) ou dans le contrôle, le suivi et la caractérisation des espèces radioactives : EDF, CEA, Andra, COGEMA, CNRS, etc.

Master de sciences et technologies – mention physique et chimie – spécialité chimie du nucléaire, matériaux et procédés (séparation, recyclage et confinement) (Université Montpellier 2 – ENSCM – INSTN)

Il s'agit d'une formation par la recherche entièrement nouvelle, proposée par l'Université Montpellier 2 (UFR des Sciences). Elle sera ouverte à la rentrée 2005 en habilitation

Tableau I - Principales formations de niveau bac + 5 dans le domaine de la radiochimie et de la gestion des déchets radioactifs.
(* en cours d'habilitation, (** en renouvellement).

Formations et établissements	Responsables et contacts
Master de sciences et technologies – <i>mention chimie – spécialité radiochimie : du nucléaire à l'environnement</i> (*) Université Paris-Sud – ENSCP – ECP – INSTN	Pr Éric Simoni simoni@ipno.in2p3.fr
Master de sciences et technologies – <i>mention physique et chimie – spécialité chimie du nucléaire, matériaux et procédés (séparation, recyclage et confinement)</i> (*) Université Montpellier 2 – ENSCM – INSTN	Pr Christian Guérin chguerin@univ-montp2.fr
Secteur nucléaire de l'ENSCP (option de 3 ^e année du cycle ingénieur) Master de sciences et technologies – <i>mention chimie et génie chimique – spécialité chimie nucléaire</i> ENSCP – INSTN – Université de Tsinghua (Pékin) (**)	Pr Gérard Cote gerard-cote@enscp.fr
Master de sciences et technologies – <i>mention ingénierie, traçabilité, développement durable (ITDD) – spécialité gestion scientifique et technologique des déchets radioactifs</i> Université Joseph Fourier de Grenoble – INPG (ENSPG) – INSTN	Pr François Brut brut@ipsc.in2p3.fr master.valence@ujf-grenoble.fr
Master de sciences et technologies – <i>mention ingénierie, traçabilité, développement durable (ITDD) – spécialité assainissement, démantèlement des installations nucléaires</i> Université Joseph Fourier de Grenoble – INPG (ENSPG) – INSTN, Université Claude Bernard Lyon 1	Pr François BRUT brut@ipsc.in2p3.fr master.valence@ujf-grenoble.fr

conjointe avec l'ENSCM et l'INSTN/CEA. Ce master répond aux préoccupations du CEA en termes de priorité de recherche, ainsi qu'aux besoins exprimés par les acteurs de l'énergie nucléaire et de ses applications. En particulier, le développement de l'énergie nucléaire ne peut s'envisager que dans le cadre d'une gestion très rigoureuse des matières mises en jeu, qu'il s'agisse de préserver les ressources naturelles (minières) ou de minimiser l'impact à l'environnement des déchets produits. Les notions de recyclage, de confinement dans la durée des déchets ultimes, en sont une clé essentielle : elle se place au cœur des problématiques essentielles pour le futur (l'énergie, la gestion des ressources et des déchets, le développement durable).

Dans ce contexte, au cours des deux années du master, l'étudiant va acquérir des connaissances scientifiques approfondies liées à la chimie, aux sciences des matériaux et des procédés :

- en abordant la chimie séparative depuis les mécanismes élémentaires, à l'échelle moléculaire, jusqu'à la mise en œuvre des procédés appliqués à la séparation des radioéléments ;
- en s'intéressant aux matériaux de confinement, leur structure, leurs voies d'élaboration, leur caractérisation et aux divers mécanismes d'altération, y compris à très long terme ;
- en abordant les résultats de la recherche et les technologies innovantes développées dans le domaine des matériaux avancés.

Les enseignements théoriques seront assurés conjointement par des enseignants-chercheurs universitaires et des ingénieurs du CEA. Outre les enseignements pratiques habituels, l'étudiant effectuera un stage court (10 semaines) en 1^{ère} année, un stage long en 2^e année (18 semaines) en laboratoire de recherche universitaire ou du CEA, en France ou à l'étranger.

A l'issue de la formation, l'étudiant pourra s'orienter vers la préparation d'une thèse en relation avec le nucléaire ou les sciences des matériaux. Son caractère pluridisciplinaire, avec l'acquisition d'une expertise en radiochimie, en chimie des solutions, en analyse chimique, en science des matériaux et des procédés, en fait une formation particulièrement adaptée pour répondre aux besoins de très nombreuses branches d'activités s'étendant bien au-delà du nucléaire : chimie, matériaux, analyse, santé, agroalimentaire, automobile, aéronautique et spatial, environnement, etc.

Le Secteur nucléaire de l'ENSCP

A la demande du Ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie et afin de contribuer à répondre à loi de 1991, l'ENSCP a ouvert en 1998, en association avec l'ECPM de Strasbourg et en partenariat avec le CEA, la COGEMA, EDF, l'Andra, l'IPSN (devenu depuis IRSN) et l'INSTN, une option de troisième année (bac + 5) dans le domaine de la chimie et de la radiochimie à l'aval du cycle nucléaire, dite *Secteur nucléaire*.

L'objectif de l'enseignement proposé est de donner à des ingénieurs généralistes une solide *culture nucléaire* et un goût pour les technologies innovantes, par le biais d'une approche pluridisciplinaire touchant à la chimie, la radiochimie et la physico-chimie des opérations qui constituent l'aval du cycle : opérations de triage (procédés de séparation poussée – transmutation), opérations de confinement (concept multibarrière et propriétés des matériaux) et, enfin, opérations d'entreposage/stockage (étude de la réactivité chimique des radionucléides dans le

milieu naturel, de leur migration, etc.). Dès le départ, cette formation a été ouverte aux élèves ingénieurs des écoles membres de la Fédération Gay Lussac [3] et aux élèves des écoles ayant signé une convention spécifique avec l'ENSCP, par exemple l'École d'Ingénieurs de Chambéry. De cette manière, le *Secteur nucléaire* de l'ENSCP a eu dès son origine une vocation nationale et a fédéré le champ de la radiochimie au niveau des écoles d'ingénieurs relevant du Ministère de l'Éducation nationale.

Le programme de l'enseignement a été défini en collaboration avec les organismes partenaires et il est régulièrement réexaminé et modifié pour tenir compte des évolutions et des besoins nouveaux du domaine. Outre les enseignements de tronc commun propres au cycle ingénieur, les élèves suivent durant un semestre des enseignements théoriques et pratiques (160 h) axés sur la chimie, la radiochimie et la physico-chimie à l'aval du cycle nucléaire. Ils effectuent ensuite un stage de fin d'études de 5 à 6 mois dans des laboratoires de recherche en France (CEA, COGEMA, EDF, CNRS, IRSN, etc.) ou à l'étranger. Par exemple, pour l'année universitaire 2004-2005, sur un effectif de 17 élèves, 10 effectuent leur stage à l'étranger dans les laboratoires suivants : Argonne National Laboratory (E.-U.), Oak Ridge National Laboratory (E.-U.) (3 élèves), Université de l'État de Washington (E.-U.), Lawrence Berkeley National Laboratory – Université de Californie à Berkeley (E.-U.), Japan Atomic Energy Research Institute (Japon), Australian Nuclear Science and Technology Organisation (Australie), Université de Manchester (Grande-Bretagne), Université de Chalmers (Suède). Au niveau européen, les élèves bénéficient des réseaux d'excellence comme ACTINET ou EUROPART. Ainsi, par le biais des stages de fin d'études, le *Secteur nucléaire* de l'ENSCP a également acquis une dimension internationale.

A l'issue de leur formation, une partie des élèves s'orientent vers la préparation d'une thèse en relation avec le nucléaire, tandis que les autres s'engagent dans la vie professionnelle dans le domaine du nucléaire (EDF, COGEMA, CEA, Capsis Environnement, British Nuclear Fuels plc., etc.) ou dans des domaines très différents.

Master de sciences et technologies – mention chimie et génie chimique – spécialité chimie nucléaire (ENSCP – INSTN – Université de Tsinghua, Pékin)

EDF et AREVA qui ont des intérêts à l'étranger, notamment en Chine, ont souhaité que l'enseignement précédent leur permette de disposer non seulement d'ingénieurs ENSCP, mais aussi d'étudiants étrangers francophones et formés selon les principes de l'enseignement français aux disciplines relevant de la chimie nucléaire et des sciences de l'ingénieur. Ceci dans l'intention de disposer de cadres scientifiques formés en France et susceptibles de travailler dans leurs centres de recherche ou de production à l'étranger. C'est pourquoi l'ENSCP a sollicité et obtenu en 2003 l'habilitation à délivrer un master professionnel dans ce domaine, le master de sciences et technologies mention Chimie et génie chimique – spécialité chimie nucléaire. Le programme de ce master (M1 et M2) est largement adossé à la formation d'ingénieurs ENSCP et au *Secteur nucléaire*. Eu égard au développement du nucléaire en Chine (la construction de plus 30 centrales nucléaires est envisagée), un partenariat avec l'Université de Tsinghua (Pékin) devrait être mis en place en 2005 et devrait permettre l'accueil d'étudiants chinois. Il est à souligner ici que

l'objectif étant de former des cadres chinois à la culture française, tout l'enseignement sera dispensé en français, mais qu'en amont du master, une formation intensive au français sera assurée grâce à la structure mise en place par ParisTech en Chine [4].

Master de sciences et technologies – mention ingénierie, traçabilité, développement durable (ITDD) – spécialité gestion scientifique et technologique des déchets radioactifs (GéDÉRa) (Université Joseph Fourier de Grenoble – INPG (ENSPG) – INSTN)

Ce master de l'Université Joseph Fourier de Grenoble – Centre Drôme – Ardèche a une vocation plus professionnelle que les formations précédentes.

La spécialité GéDÉRa a pour but de former des ingénieurs capables de gérer les étapes de production de déchets radioactifs dans le cycle électronucléaire, depuis la mine d'uranium jusqu'au stockage des déchets radioactifs. L'ensemble de cours théoriques est complété par 15 jours de visites de sites caractéristiques (COGEMA La Hague, Andra Soulaire, Andra Bures, EDF Bugey, EDF Creys Malville, CEA Marcoule, etc.). La formation s'achève par un stage de six mois en milieu industriel.

Les diplômés exercent des fonctions d'ingénieur d'études déchets, de gestionnaire de sites d'entreposage ou de stockage, d'ingénieur chargé des effluents, d'ingénieur sécurité environnement, de chargé d'affaires agrément de colis, etc., dans l'industrie nucléaire française.

Master de sciences et technologies – mention ingénierie, traçabilité, développement durable (ITDD) – spécialité assainissement, démantèlement des installations nucléaires (Université Joseph Fourier de Grenoble – INPG (ENSPG) – INSTN, Université Claude Bernard Lyon 1)

Cette spécialité, enseignée également dans le Centre Drôme – Ardèche de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, a pour but de former les ingénieurs spécialistes en stratégie de démantèlement, de la phase d'études préalables à la phase opérationnelle. Le programme comprend un tronc commun mutualisé avec le master précédent (GéDÉRa), des visites techniques et un enseignement de spécialité propre à l'assainissement et au démantèlement, ainsi qu'un stage de six mois en entreprise. Les diplômés sont appelés à exercer des fonctions de chef de projet démantèlement, d'ingénieur d'études démantèlement, d'ingénieur zonage déchets démantèlement, de chargé d'affaires scénario démantèlement, d'ingénieur sécurité, etc.

Autres formations

Citons également des formations de spécialisation comme :

- le cours de génie atomique de l'INSTN,
- le cycle de formation au diplôme d'ingénieur spécialiste en sciences et technologies nucléaires du Conservatoire National des Arts et Métiers,
- l'enseignement spécialisé de l'ENSTA : Aval du cycle – Système innovants pour le futur nucléaire,
- l'enseignement de l'École des mines de Nantes : Nucléaire – Techniques, sûreté et environnement,
- le master de sciences, technologie et santé – mention ingénierie pour la santé et le médicament – spécialité physique, qualité, radioprotection de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Les formations précédentes sont de niveau 2^e année de master (bac + 5) et il faut constater qu'il y a peu d'enseignements de niveau 1^{ère} année de master traitant de la radioactivité et de ses applications. Seules quelques écoles comme l'ENSCP, CPE Lyon, l'INSA de Rouen, l'ENSC Montpellier, l'ECPM de Strasbourg, etc. et quelques universités proposent un enseignement d'introduction.

Formations de niveau licence

Parallèlement aux enseignements précédents, il existe deux licences professionnelles qui ont vocation à former des techniciens pour l'industrie nucléaire :

- la licence professionnelle 3D Métiers de la déconstruction, des déchets, de la dépollution du Centre Universitaire de Formation et de Recherche de Nîmes (CUFR Nîmes),
- la licence professionnelle Technique nucléaire et radio-protection de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Conclusion

Grâce à une collaboration soutenue entre les institutions universitaires (universités et écoles d'ingénieurs), les organismes de recherche (CEA, IRSN, CEPN) et les industriels (AREVA, EDF, Andra), la France développe aujourd'hui une offre recentrée sur l'état actuel des connaissances en sciences nucléaires, en radiochimie et dans les techniques nécessaires à la gestion des déchets radioactifs, ciblant aussi bien les métiers de la recherche que ceux de l'ingénierie. En cela, la France occupe une place privilégiée parmi les membres de l'AEN, mais son développement industriel nucléaire lui donne en la matière une responsabilité particulière qu'elle se doit d'assumer.

Cette offre de formation est conçue pour faciliter le développement à l'international, mais les flux au niveau des masters et des écoles d'ingénieurs sont surtout dans le sens France vers l'étranger par le biais des stages de fin d'études. Un rééquilibrage en faveur de l'accueil d'étudiants étrangers doit être recherché, notamment par la mise en place de partenariats avec des universités étrangères. Enfin, il faut souligner ici qu'une composante importante de la formation revient à diverses écoles doctorales dans le cadre de thèses financées par les acteurs du domaine (Andra, CEA, CNRS, COGEMA, EDF, IRSN, etc.) sur des sujets se rapportant au cycle nucléaire.

Notes et références

- * Voir le glossaire en page 6 du numéro 285-286.
- [1] *Nuclear Education and Training: Cause for a concern?*, Agence de l'OCDE pour l'énergie nucléaire, OCDE, Paris, **2000**.
- [2] *Principaux enjeux et verrous technologiques au début du XXI^e siècle. Synthèses des rapports sur la Science et la Technologie*, Académie des sciences, Paris, avril **2004**.
- [3] La Fédération Gay Lussac regroupe 17 écoles d'ingénieurs chimistes ou physico-chimistes (<http://www.gaylussac.net/index.html>).
- [4] <http://www.paristech.org/anglais/index.html>



Gérard Cote
est professeur à l'ENSCP*.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (UMR 7575), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Courriel : gerard-cote@enscp.fr

Les mousses laitières

De la cuisine à l'usine

Catherine Schorsch

Résumé	L'article détaille la fabrication des mousses laitières industrielles. Le principe de la formulation, c'est-à-dire l'adéquation avec les procédés utilisés, ainsi que celui de la stabilisation, basé sur la stabilité des interfaces et sur la rhéologie de la phase continue, sont rappelés.
Mots-clés	Mousses laitières, procédé, homogénéisation, foisonnement, formulation, stabilité des interfaces, rhéologie de la phase continue.
Summary	Dairy mousses: from kitchen to factory Production of dairy mousses is described. The article details the basis for formulation in adequation with the process and the solutions for stabilisation, related to interfaces and bulk rheology.
Keywords	Dairy mousses, process, homogeneisation, aeration, formulation, stability of interfaces, bulk rheology.

Mousses alimentaires : tradition et modernité

Intérêt des mousses alimentaires

Les œufs montés en neige et la crème Chantilly constituent deux exemples bien connus de mousses préparées de manière artisanale depuis des générations. Très tôt, nos anciens ont tiré profit de l'introduction de bulles d'air par battage au fouet, respectivement dans l'albumine du blanc d'œuf et dans la crème laitière, pour confectionner des préparations originales, toujours bien appréciées.

Les produits laitiers et les œufs ne constituent d'ailleurs pas les seuls milieux aérés utilisés pour leurs applications alimentaires. D'autres exemples d'introduction d'air dans une préparation culinaire doivent être cités. C'est le cas du pétrissage des pâtes à pain et de la préparation de génoises pour les biscuits. L'addition ultérieure de levain ou de poudres levantes permet d'augmenter les quantités de gaz, et d'adapter leur cinétique de formation, pour augmenter le volume et aérer la structure lors de la cuisson. Les boissons moussantes et pétillantes aussi, de la bière au champagne, utilisent la fermentation des sucres pour générer des gaz *in situ*.

L'aération des produits alimentaires apporte des propriétés sensorielles particulières, tant par la texture du produit que par la cinétique de libération des arômes qu'elle provoque.

Avec le développement industriel des mousses, les fabricants ont mis au point des gammes très complètes de systèmes foisonnés, de structure et de texture variées, pour offrir au consommateur un éventail de produits, toujours plus innovants tant sur le plan organoleptique que nutritionnel. Organoleptique d'abord car la présence de bulles, plus ou moins décelables par le consommateur, permet de modifier très significativement la texture en bouche du produit et

apporter ainsi des différenciations intéressantes. Nutritionnel ensuite car, à l'heure actuelle, les consommateurs demandent des produits plus « sains » – moins de gras, moins de sucre... – et plus « naturels », tout en préservant leur goût. Les mousses apportent ainsi des opportunités commodes de dilution des aliments. En augmentant le volume, c'est-à-dire le taux de foisonnement (voir chapitre sur le foisonnement et la note (1)), sans augmenter parallèlement l'apport calorique, elles sont très intéressantes dans la lutte engagée contre l'obésité partout dans le monde.

Bref rappel : définition et caractéristiques d'une mousse

Par définition, une mousse est une **dispersion homogène de bulles de gaz dans une phase continue** aqueuse (ex : boisson gazeuse), grasse (ex : mousse au chocolat) ou émulsionnée (ex : mousse laitière). Les mousses peuvent être classées selon des critères différents, selon leurs propriétés physiques, morphologiques et leur stabilité.

La distinction mousse liquide/mousse solide est la plus évidente (*figure 1*) : elle est directement liée à l'état physique de la phase continue. Les mousses solides proviennent généralement de mousses liquides « transformées », soit par un simple changement d'état ou de phase de la matrice (ex : par congélation dans le cas des crèmes glacées), soit par une réaction chimique irréversible (ex : pontages lors de la cuisson des œufs en neige pour préparer les meringues).

La différenciation morphologique des mousses ensuite, typiquement bulles sphériques/bulles hexagonales, coïncide sensiblement avec la distinction mousse humide/mousse sèche, dans la mesure où elle est étroitement liée à la fraction volumique de gaz Φ contenue dans la mousse.

Enfin, la stabilité constitue un critère pratique de classification des mousses liquides particulièrement important. Sans entrer dans les détails de l'évolution d'une mousse au cours du temps, une différence notable apparaît entre des mousses

« durables » et des mousses « éphémères ou transitoires ». Les mousses de bière ou de champagne, qui ne persistent que respectivement quelques minutes et secondes, sont des exemples de mousses éphémères. A l’opposé, certaines mousses laitières, stabilisées par des macromolécules, ont une durée de vie devant atteindre plusieurs semaines. Les fourrages pâtisseries doivent atteindre des stabilités de plusieurs mois.



Figure 1 - Quelques exemples de mousses alimentaires liquides et solides. a) et b) : mousses liquides ; c) mousse solide.

Les enjeux de l’industrialisation des mousses

Par essence, une mousse se trouve toujours dans un état métastable, c’est-à-dire instable sous l’angle thermodynamique. Sa pérennité n’est donc assurée qu’en utilisant des « subterfuges » physico-chimiques (stabilisation de l’interface et/ou gélification de la matrice par le biais de la formulation que nous expliciterons dans la dernière partie de l’article) adaptés aux technologies utilisées (foisonnement, cycle pression/détente, température...). Cette adaptation des formulations aux technologies ne fait que retarder le retour à l’équilibre, c’est-à-dire à la démixtion de la phase gazeuse qui conduit à l’affaissement de la mousse.

Les mousses sont donc des produits fragiles. Alors que les produits artisanaux sont généralement consommés tout de suite après leur fabrication, les produits industriels, qui se sont développés rapidement avec l’évolution de notre mode de vie, doivent d’abord pouvoir être stockés et transportés en

gardant leur stabilité initiale. A titre d’exemple, les mousses laitières sont particulièrement sensibles à la rupture de la chaîne du froid et aux chocs mécaniques, c’est-à-dire au tassement lors du transport. La stabilité des mousses doit être adaptée à la durée de vie des produits, incluant les durées de stockage chez les fabricants, les distributeurs et les consommateurs.

L’enjeu consiste aussi à mettre au point une formule « robuste », c’est-à-dire dont les caractéristiques finales ne sont pas trop sensibles aux variations de la formulation – la composition laitière changeant avec les saisons – et des paramètres du procédé, afin de fabriquer simultanément un produit de façon reproductible et de bonne stabilité dans le temps.

Les formules allégées en matière grasse, de plus en plus privilégiées par le consommateur, sont plus difficiles à stabiliser. Comme nous le verrons par la suite, il faudra en effet trouver des molécules capables de se substituer aux globules gras pour stabiliser les interfaces des bulles de gaz.

Pour baisser les prix de revient, les produits industriels doivent enfin avoir une meilleure aptitude au foisonnement. Les formulations artisanales doivent donc nécessairement être adaptées pour obtenir simultanément une meilleure aptitude au foisonnement et une plus grande stabilité.

En résumé, l’industrialisation des mousses introduit des contraintes supplémentaires, que nous détaillerons.

Les mousses laitières : du lait aux desserts lactés

Principe de fabrication

Par définition, les mousses laitières sont toujours des préparations à base de lait (figure 2), utilisé tel quel ou reconstitué, dans lesquelles sont incorporés des gaz.

De plus en plus, l’industrie alimentaire tend à diversifier son offre. Outre les traditionnelles mousses au chocolat, avec ou sans crème chantilly, elle fabrique à présent des mousses à base de yoghurt, de fromage frais, avec ou

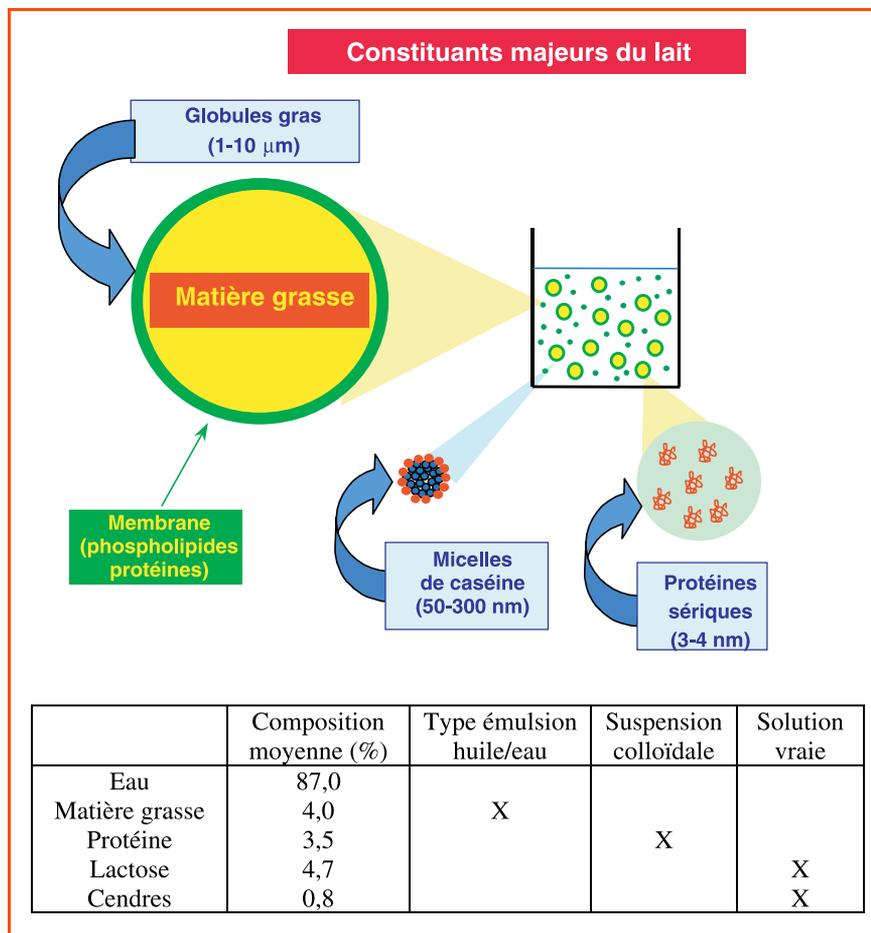


Figure 2 - Le lait, une émulsion particulièrement stable...

Tableau I - Exemple de formulation type (cas d'une mousse au chocolat).

Ingrédients	% dans la recette finale en poids
Crème à 40 % de matière grasse	14,0-15,0
Sucre	10,0-14,0
Poudre de cacao	5,0
Lait écrémé en poudre	4,0
Alginat	0,4-0,6
Carraghénane	0,25-0,35
Ester d'acide lactique de mono et diglycérides	0,5
Lait entier	jusqu'à 100 %

sans fruits... La variété des produits proposés résulte directement de l'origine et de la diversité des matières premières, ainsi que des différences des taux de matière grasse introduits... Les crèmes glacées constituent un type particulier de mousses laitières. Ce sont des mousses « solides », du fait de la présence des cristaux de glace qui contribuent à la stabilisation des bulles de gaz. Elles contiennent jusqu'à 50 % d'air en volume.

La fabrication de ces mousses part toujours d'une émulsion, en général de type huile/eau. Les globules gras sphériques du lait ou de la crème sont d'abord dispersés dans une phase aqueuse ou matrice, contenant des protéines laitières (solubles comme les caséines, et insolubles comme les lactoglobulines), et des additifs (agents de texture et/ou tensioactifs), de nature et à des concentrations différentes. Les mousses laitières industrielles actuelles contiennent systématiquement des protéines (présentes en tant qu'ingrédient principal dans le cas du lait ou additionnées) qui jouent le rôle « d'agents foisonnants ». Elles contiennent simultanément des agents « gélifiants » qui contribuent à figer la phase continue. Jusqu'à ces dernières années, c'est essentiellement la gélatine qui était utilisée à cet effet.

Ces émulsions sont foisonnées ultérieurement par addition de gaz, de l'azote de préférence, afin de produire mousse au chocolat, crème fouettée ou mousse de fromage...

Formulation des mousses laitières : quels ingrédients ?

Le tableau I illustre un exemple de formulation type de mousse laitière. La composition des mousses fait la distinction entre les matières premières de base et les additifs ou auxiliaires de formulation.

Les matières premières de base

Les principales matières premières utilisées dans les formulations de mousses laitières sont les suivantes :

- sources d'extrait sec dégraissé lactique, pouvant provenir de différentes sources lactées telles que le lait frais, concentré ou en poudre...
- sucres, principalement du saccharose,
- matières grasses, initialement d'origine laitière mais aussi d'origine végétale depuis peu,
- cacao et chocolat,
- fruits et dérivés,
- œufs et ovoproduits ; le jaune d'œuf, outre son pouvoir colorant, contient la lécithine, un bon agent émulsionnant et le blanc d'œuf contient

l'albumine, un excellent agent moussant qui permet d'améliorer le foisonnement du mélange.

Les principaux additifs

Les additifs utilisés doivent figurer dans une liste de produits autorisés nommément désignés. Les émulsifiants, les épaississants et les gélifiants en sont les plus déterminants.

- **Les émulsifiants** sont en général à forte solubilité dans la matière grasse, tels que les mono- et diglycérides d'acides gras (E471) ou les esters lactiques de mono- et diglycérides d'acides gras (E472b).

- **Les épaississants et gélifiants** sont ajoutés pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse continue. A l'exception de la gélatine, ces additifs sont essentiellement des polysides. Il s'agit d'amidon, de farines de guar ou de caroube, de dérivés d'algues (carraghénanes ou alginates), de pectines, de gomme xanthane...

Protéine d'origine animale, la gélatine est obtenue par dénaturation du collagène. Elle possède des fonctions multiples (gélifiante, épaississante, émulsifiante, liante), inégalées à ce jour par les remplaçants potentiels. C'est pourquoi la gélatine, dans ces fonctions essentielles, reste difficile à remplacer malgré la suspicion dont elle fait l'objet après les risques d'encéphalopathie spongiforme bovine (ESB) et malgré son interdiction dans certains pays pour des questions religieuses.

- **Les autres additifs (acidifiants, colorants, arômes)** sont introduits dans les formulations des mousses laitières pour modifier ou renforcer certaines propriétés (colorants), ou pour corriger le pH du milieu (acidifiants). Les correcteurs d'acidité sont par exemple l'acide citrique et certains sels tels que les citrates de sodium ou de calcium.

Procédé de fabrication d'une mousse laitière

Les étapes successives de fabrication d'une mousse laitière sont décrites dans la figure 3. En fait, le procédé se

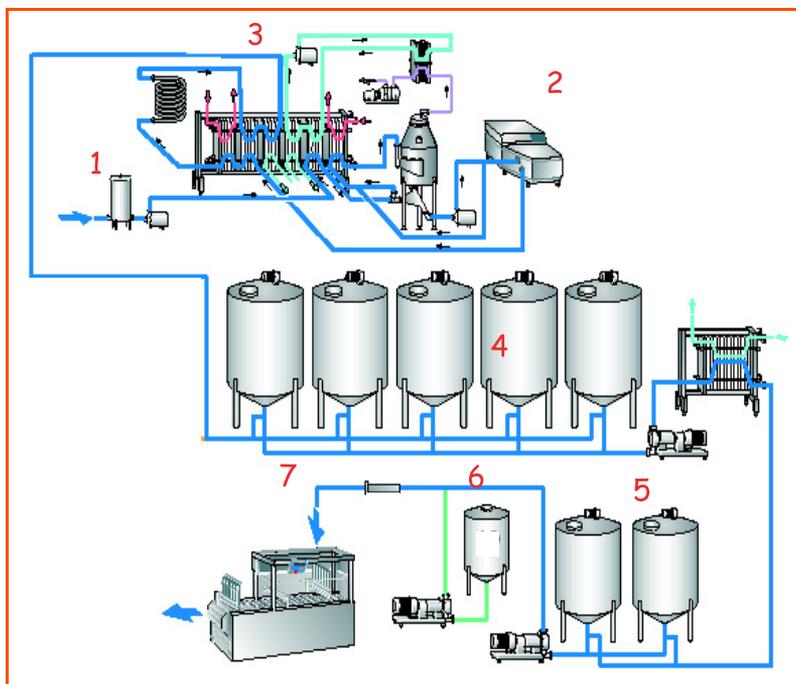


Figure 3 - Exemple de procédé type de fabrication de mousses laitières. Étapes : 1) poudrage (dispersion des différents ingrédients à l'état de poudre et/ou sous forme liquide) ; 2) homogénéisation ; 3) pasteurisation/stérilisation puis réfrigération ; 4) maturation ; 5) foisonnement ; 6) addition d'une préparation de fruits ; 7) conditionnement puis stockage.

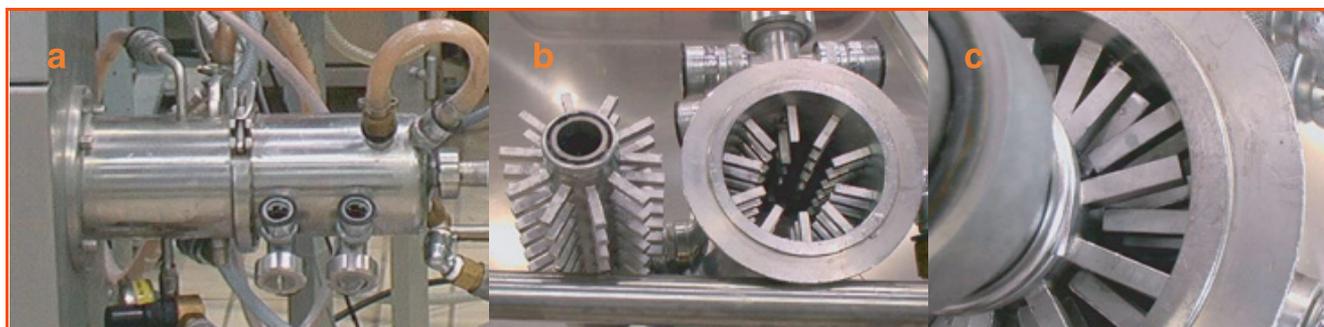


Figure 4 - Photos de la tête de foisonneur Mondomix : a) vue globale ; b) éléments rotor et stator démontés ; c) rotor et stator imbriqués.

résume en deux grandes phases, dont nous ne précisons que les étapes critiques :

- d'une part, la préparation du mélange, appelé « mix » (1)
- et d'autre part, la transformation du mix en mousse et/ou en crème glacée (2). C'est la phase de foisonnement. Elle vise l'incorporation de gaz dans le mix. Dans la fabrication des crèmes glacées, elle coïncide avec l'étape de surgélation (abaissement de la température à cœur du produit pour augmenter la viscosité de la phase continue).

Le détail de ces étapes se trouve dans un chapitre d'un ouvrage à paraître prochainement [1]. Les deux phases principales (1 et 2) sont séparées par une étape d'attente, dite de « maturation du mix », indispensable à l'obtention d'un produit de qualité.

L'homogénéisation, étape critique de la préparation du mix

L'homogénéisation du mix se pratique par passage du mélange laitier gras à travers une valve, à une pression de l'ordre de 150 à 250 bars. Les globules gras du lait ou de la crème sont toujours à l'état de gouttelettes sphériques de triglycérides, enveloppées d'une membrane protéique qui assure la stabilité de l'émulsion. Dans le lait frais, les globules ont un diamètre de l'ordre de 1 à 10 μm et la surface développée par cette membrane est d'environ 70 m^2/L . L'étape d'homogénéisation transforme l'émulsion laitière initiale, grossière, en une émulsion plus fine (diamètre des globules gras 0,4-1 μm). La performance de cette étape est liée à la fois à l'équipement et aux conditions opératoires. L'addition de molécules tensioactives (principalement protéines laitières et émulsifiants) est nécessaire à ce stade pour stabiliser les nouvelles interfaces eau/huile ainsi créées (voir ci-après).

Le foisonnement, phase clé de la fabrication d'une mousse laitière

Le foisonnement est l'opération unitaire clé pour la production des systèmes aérés. Il a pour but d'augmenter le volume apparent du produit en y piégeant de fines bulles de gaz. Le volume de gaz dispersé est en général caractérisé par le taux de foisonnement (30 à 50 % de gaz incorporé en volume). On peut distinguer deux types de procédés :

- Les procédés dans lesquels la phase liquide est activement mélangée à un gaz environnant. Ils font appel au battage, fouettage et autres agitations « libres », dans un espace ouvert. Ils reproduisent souvent les procédés ménagers (battage pour blancs en neige, mixeurs pour milkshake).
- Les procédés où la phase gazeuse est injectée dans la phase liquide : ils interviennent souvent dans le foisonnement industriel. Dans cette configuration, une quantité prédétermi-

née et contrôlée de gaz est dispersée, par fort cisaillement, dans le milieu liquide. On peut utiliser des mélangeurs « statiques », constitués de lames croisées, obliques ou incurvées, qui imposent une séparation et une rotation du flux axial de produit et un mélange progressif. On utilise de plus en plus fréquemment des mélangeurs « dynamiques ». Ils sont constitués de rotor-stator à dents (mousses laitières...) ou de pâles racleuses (crèmes glacées...).

Dans le cas des mousses laitières, le foisonnement « dynamique » est clairement le plus répandu industriellement. Le foisonnement s'effectue en continu, généralement à l'aide d'un équipement de type Mondomix (figure 4) : il s'agit d'un système de rotor-stator à dents qui cisaille fortement le mélange gaz/mix. C'est de l'azote, généralement en surpression, qui est injecté dans le mélange à foisonner. L'azote est choisi de préférence à cause de sa solubilité limitée dans les matrices aqueuses. Il est préféré à l'air, plus soluble.

Les secrets de la stabilité des mousses laitières...

L'objectif est donc de trouver la bonne adéquation entre la formule et les paramètres de procédé...

Deux mécanismes différents de stabilisation ou de piégeage des bulles interviennent : la stabilisation des interfaces des bulles de gaz et la structuration de la phase continue.

L'importance de la contribution de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépendra de divers facteurs : nature de la formulation mise en œuvre, en particulier de sa concentration en matière grasse et du potentiel de gélification de la phase continue, quantité de gaz à incorporer, taille des bulles de gaz et durée de stabilité (jours, semaines, mois...) souhaitées.

Lorsqu'elle est présente en forte concentration dans la phase continue, la matière grasse joue un rôle déterminant dans la stabilisation des systèmes foisonnés. La crème fouettée constitue l'exemple simple et emblématique d'une telle situation. Dans ce cas, il a bien été démontré et admis que la stabilisation des bulles d'air est assurée simultanément par la présence de globules gras aux interfaces de bulles d'air et par la formation d'agrégats de matière grasse interconnectés entre les bulles d'air, comme le montre la figure 5. Remarquons que les conditions de formation de ces agrégats, attribués au battage et au cisaillement qu'il fait subir aux gouttelettes, ne sont pas encore bien élucidées.

Cette double stabilisation intervient aussi dans les crèmes glacées [2-4] pour lesquelles une cristallisation partielle des matières grasses apporte une structuration complémentaire de la phase continue.

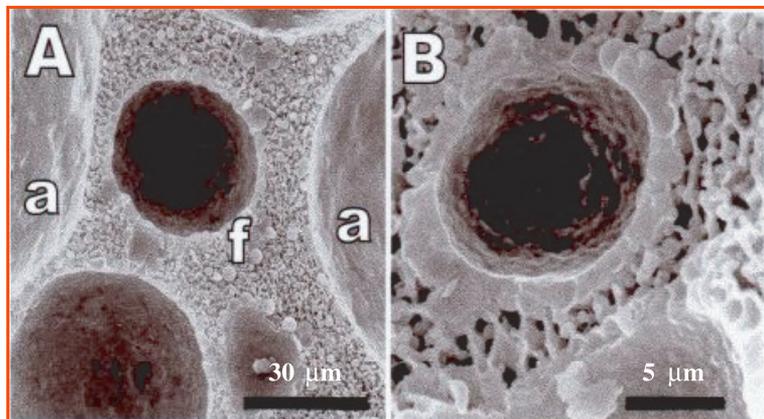


Figure 5 - Structure de crème fouettée observée en microscopie électronique. a : bulle d'air, f : globule gras.

La demande du marché en produits allégés a beaucoup compliqué la tâche du fabricant de mousses. Celui-ci est alors obligé de diversifier ses stratégies de stabilisation selon les ingrédients de sa formulation, comme nous le verrons ci-dessous.

La stabilisation de l'interface gaz/liquide

Dans les mousses laitières, contenant habituellement de la matière grasse (sous forme de globules gras), comme dans les crèmes glacées, la stabilisation des bulles d'air est assurée majoritairement par les gouttelettes de matière grasse plus ou moins agrégées et localisées à l'interface air/liquide. La figure 6 illustre ce mécanisme à l'aide de photos de mousses observées en microscopie confocale laser.

Pour obtenir cette stabilisation des interfaces des bulles d'air par les globules gras, deux opérations successives doivent intervenir :

- une déstabilisation partielle de l'émulsion de matière grasse créée lors de l'étape d'homogénéisation [5] ;
- aussitôt suivie de la stabilisation des bulles d'air par diffusion à l'interface des gouttelettes précédemment déstabilisées, pour former et conserver la mousse (« stabilité aux temps longs ») (voir encadré sur les molécules tensioactives page suivante).

Cette double opération est cruciale. Elle est actuellement rendue possible par l'introduction de « bases foisonnantes » mises sur le marché par les fabricants d'émulsifiants (Danisco, Quest International, Cognis...). Les protéines laitières jouent un rôle décisif, en particulier les micelles de caséine et les protéines sériques. Adsorbées à la périphérie des globules gras, elles contribuent à la stabilité de l'émulsion laitière. L'addition des « bases foisonnantes » tend à déplacer ces caséines des interfaces de matières grasses. Cette désorption a un double effet. Une déstabilisation partielle des gouttelettes de matière grasse, qui vont migrer aux interfaces gaz/sérum, et une stabilisation simultanée des bulles de gaz, par les molécules de caséines désorbées et qui diffusent rapidement aux interfaces gaz/sérum. Les caséines solubles assurent ainsi leur stabilité à court terme, en particulier lors du foisonnement du mix. Les gouttelettes de matières grasses, qui migrent plus lentement, assureront par la suite la stabilité aux temps longs, c'est-à-dire la stabilité de la mousse.

Cette stabilisation des interfaces gaz/sérum par les gouttelettes de gras explique d'ailleurs l'intérêt décisif de l'homogénéisation des mix. Cette dernière permet, en particulier, de compenser l'allègement en matière grasse, de plus en plus pratiqué. En effet, l'objectif principal de l'étape d'homogénéisation est d'obtenir, avant le foisonnement, un nombre suffisant de fines gouttelettes de matière grasse, qui migreront, après le foisonnement, aux interfaces des bulles d'air pour former le film assurant la stabilité ultérieure de la mousse.

L'amorce de cette déstabilisation, sans induire de véritable coalescence des globules gras dans les mix laitiers, est identifiée comme le phénomène physico-chimique critique qui détermine l'aptitude ultérieure au foisonnement et les caractéristiques de texture finale des systèmes foisonnés. C'est ce début de déstabilisation, provoqué simultanément par l'apport énergétique de l'homogénéisateur et la formulation, qui guide le fabricant pour l'optimisation de la formulation.

Par contre, dans les systèmes allégés en matière grasse, ce sont essentiellement les protéines sériques qui assureront en définitive la stabilisation des bulles de gaz. Mais leur effet n'est pas aussi efficace que celui des gouttelettes de matières grasses [6-7].

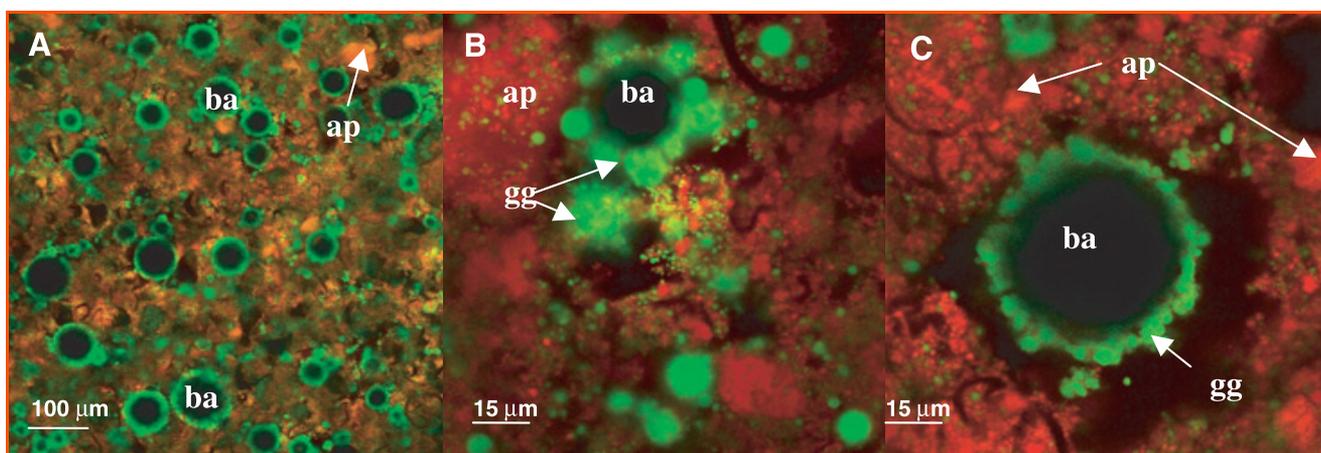


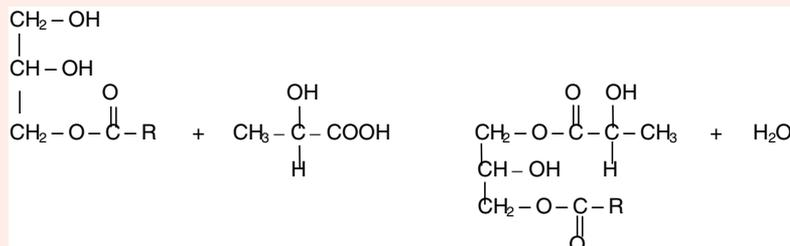
Figure 6 - Images de mousses laitières observées en microscopie confocale. Elles montrent la structure typique d'émulsions foisonnées avec les globules gras entourant les bulles d'air. ba : bulle d'air ; gg : globule gras ; ap : agrégat de protéines.

Les molécules tensioactives utilisées pour améliorer la formation et la stabilité des mousses via la stabilisation des interfaces

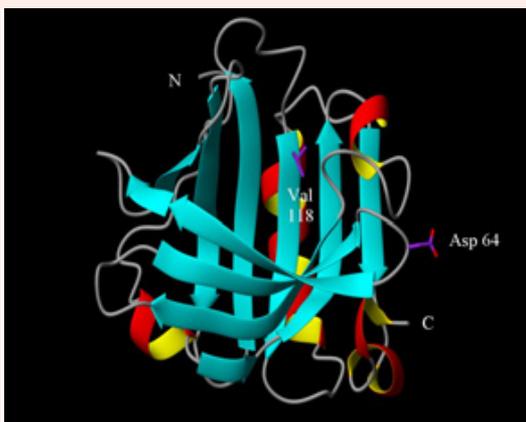
Deux grandes catégories de molécules peuvent stabiliser les interfaces : les émulsifiants et les polymères, plus particulièrement les protéines. Leur efficacité découle de mécanismes différents :

- Les **émulsifiants**, du fait de leur petite taille et de leur forte mobilité (à condition de rester en dessous de la concentration micellaire critique cmc), diffusent et s'adsorbent rapidement à l'interface. En cas de perturbation de l'interface, leur migration rapide participe au rétablissement de l'équilibre.

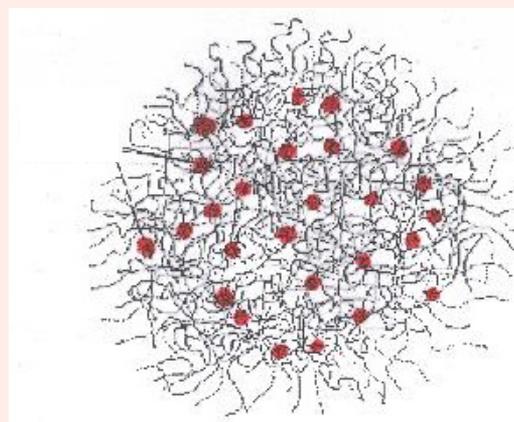
Préparation et formule d'un ester lactique de mono-diglycérides d'acide gras (E472b) :



- Les **protéines**, de poids moléculaire nettement plus grand, présentent une structure tridimensionnelle leur permettant de se déplier, de changer de conformation et d'interagir entre elles à l'interface : c'est la formation d'un réseau tridimensionnel (via des liaisons hydrogène, des interactions électrostatiques ou hydrophobes) qui confère à l'interface un caractère viscoélastique prononcé et une cohésion mécanique qui empêche physiquement la coalescence. Une structure globulaire (α 1a, β lg, BSA, ovalbumine...) favorise davantage l'établissement de liaisons intermoléculaires qu'une structure flexible (caséines), ce qui se traduit par des valeurs d'élasticité et de viscosité supérieures.



Structure d'une protéine sérique, la β -lactoglobuline.



Structure d'une micelle de caséine (agrégation de caséines par $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_6$ (●)).

La structuration de la phase continue

La structuration de la phase continue constitue l'autre voie de piégeage des bulles d'air. Elle s'obtient par l'augmentation de la viscosité de la matrice. Deux types de phénomènes permettent de réaliser une telle augmentation de viscosité : la formation de « gels de particules » à base de micelles de caséines comme nous la verrons plus loin, et la formation de « gels de polymères ». En pratique et selon les conditions, les industriels combinent souvent ces deux types de gels.

La maîtrise du déclenchement de la gélification, après l'introduction du gaz et la formation des fines bulles, puis celle de la cinétique de formation du gel constituent les deux verrous techniques du foisonnement.

En première analyse, il paraît en effet plus avantageux d'introduire ou de former les bulles de gaz dans un milieu fluide et de piéger les bulles par une gélification rapide que de disperser finement des bulles de gaz dans un gel formé qui risque de se fragmenter et de se déstructurer. Un certain niveau de viscosité de la matrice est cependant nécessaire pour empêcher les bulles d'air formées de migrer et de

crémer en surface, afin que celles-ci soient cisailées pour conduire à de plus petites bulles. Cependant, si la viscosité du milieu est trop élevée, l'énergie mécanique, nécessaire pour cisailier les grosses bulles d'air, est dissipée en chaleur, fluidifie la matrice et le gaz n'est plus retenu. Cela démontre l'importance d'une valeur idéale de viscosité à rechercher pour optimiser la phase de foisonnement.

Formation de gels particuliers

La formation de gels « particuliers » (figure 7) est rendue possible par la présence de protéines laitières, notamment des caséines micellaires (cas des mousses de yoghourt ou de fromage frais).

Dans ce cas, le fabricant tire un profit maximal de la présence du réseau protéique au sein de la phase continue. Rappelons que la fabrication de fromages frais ou de yoghourts repose toujours sur la gélification des micelles de caséine, par modification du pH et/ou introduction de présure. En effet, les phénomènes d'acidification et de traitement enzymatique sont les deux paramètres ou leviers les plus communément employés dans l'industrie laitière pour

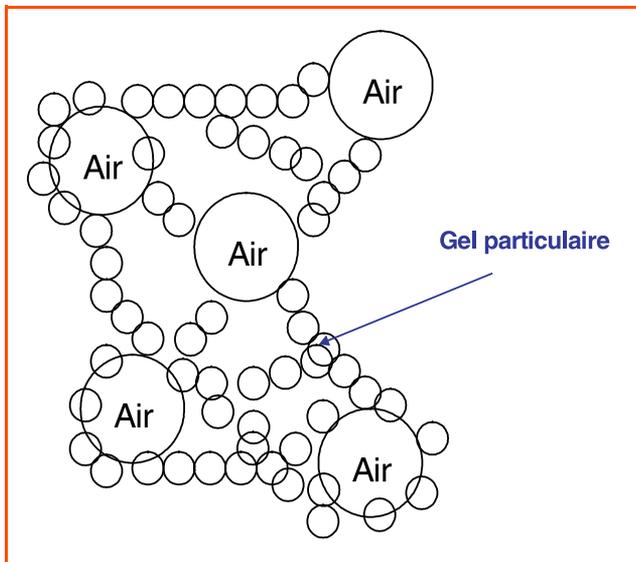


Figure 7 - Représentation schématique d'une structuration de la phase continue par un gel particulaire.

préparer des gels laitiers. Dans ce cas, les micelles de caséine représentent les « particules élémentaires » de la structure du gel. Celles-ci se forment au point isoélectrique que l'on atteint par acidification et neutralisation des fonctions phosphates des caséines.

Il a été montré récemment que le sucrose affecte de manière très significative et de façon très différente la formation des gels de caséine (cinétique de gélification et caractéristiques du gel) selon le type de mécanisme mis en œuvre (acidification ou traitement enzymatique) [8].

Ainsi, au cours de la gélification par acidification par exemple, l'addition de sucrose permet l'obtention de gels beaucoup plus élastiques. Les gels formés possèdent aussi une structure plus homogène, plus dense avec des tailles de maille de réseau plus petites. Le sucrose contribue ainsi à retarder la synérèse⁽²⁾ du gel, à l'origine de la déstabilisation de ces systèmes. Mais en période de lutte contre l'obésité, l'addition de sucrose n'est pas spécialement bienvenue pour améliorer la stabilité des mousses.

Formation de gels de polymères

Le foisonnement des produits laitiers allégés en matière grasse et non acidifiés, ni traités par des enzymes, nécessite toujours l'ajout de polymères. Les polymères ajoutés, épaississants et/ou gélifiants, sont principalement des substances naturelles, essentiellement hydrophiles, susceptibles de former des solutions visqueuses pour les premières, des suspensions et des gels souples pour les secondes. L'addition d'un épaississant ou d'un gélifiant constitue alors une voie intéressante d'optimisation de la rhéologie de la phase continue (figure 8).

Lors de leur mise en œuvre, ces polymères subissent des traitements impliquant à la fois cisaillements et chocs thermiques d'intensité variable (agitation, pompage, circulation dans les échangeurs...). Selon les circonstances, un milieu gélifié sera partiellement déstructuré ; dans d'autres cas, le cisaillement pourra au

contraire favoriser l'association ou l'enchevêtrement de ces polymères et entraîner ainsi la formation de structures différentes de celles qui se forment au repos. Ces milieux pourront soit retrouver au repos leur structure naturelle, soit au contraire garder la mémoire des traitements suivis. Les gels de gélatine fournissent un exemple intéressant car formant des gels thermiquement et mécaniquement très sensibles à la température et au cisaillement.

Les protéines et polysaccharides jouent un rôle important dans la stabilisation et la structuration des systèmes alimentaires par leur pouvoir gélifiant ou épaississant et stabilisant de surface. Pour introduire de nouvelles fonctionnalités ou renforcer des effets déjà présents, le recours à des combinaisons de biopolymères s'avère intéressant. En effet, certains mélanges peuvent développer des comportements spécifiques en raison des synergies qui se développent. Dans la pratique industrielle, ce sont les mélanges protéines/polysaccharides, en particulier protéines laitières/galactomannanes, qui offrent les plus grandes opportunités pour modifier et obtenir des textures et structures bien spécifiques. Ainsi, par exemple, dans la fabrication des crèmes glacées, la gomme de caroube est un ingrédient de choix. Mais la stabilisation des crèmes glacées tire aussi profit des phénomènes d'incompatibilité (séparation de phase) entre protéines laitières et gomme de caroube. Ces phénomènes aboutissent à l'obtention d'une phase enrichie en protéine laitière et une phase enrichie en gomme de caroube avec gélification de la gomme de caroube induite par l'augmentation de la concentration locale en polymère [9].

En définitive, le taux de matière grasse et la viscosité de la matrice constituent bien, comme le montre le schéma de synthèse de la figure 9, les deux critères unificateurs qui permettent d'intégrer, sur un équivalent de « droite maîtresse », la diversité des mousses laitiers actuellement commercialisées.

Le contrôle de la qualité des mousses

Tout au long des différentes étapes du procédé de fabrication des mousses laitiers, ainsi que sur les produits finis, des contrôles adaptés et rapides doivent être effectués. Ils visent à suivre les caractéristiques physiques essentielles de la mousse (taux de foisonnement, taille des bulles...) et sa composition chimique (extrait sec, taux de matière grasse, taux de sucre, pH...), à vérifier l'absence de contaminants, à effectuer des contrôles microbiologiques nombreux et variés (staphylococcus aureus, listeria, salmonella...), ainsi que des

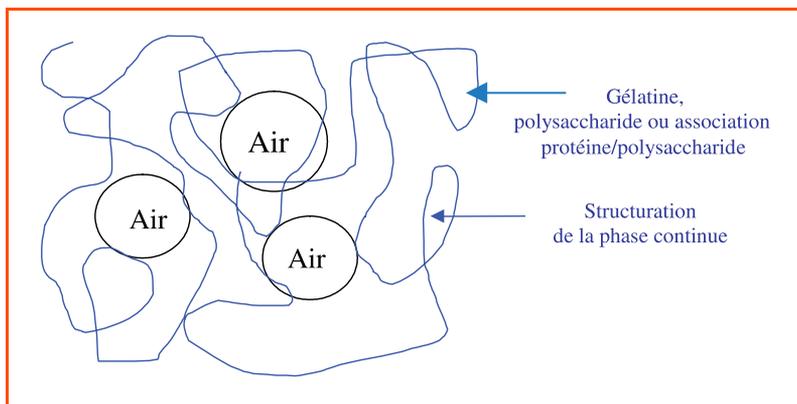


Figure 8 - Représentation schématique d'une structuration de la phase continue par un gel de polymère.

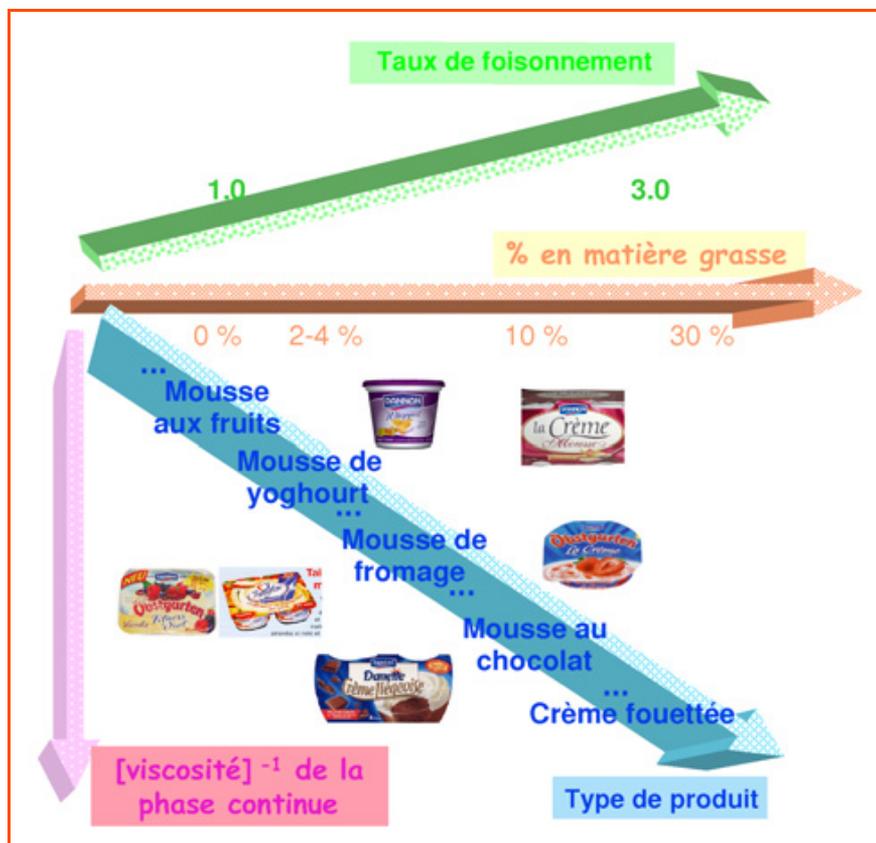


Figure 9 - Les deux voies de la stabilisation des mousses laitières : stabilisation des interfaces et viscosité de la phase continue.

contrôles sensoriels. Des descripteurs bien spécifiques sont mis en place, suivis et notés. Les contrôles sensoriels comprennent trois grandes rubriques :

- *l'aspect visuel du produit*

Dans cette rubrique, on note notamment le niveau de perturbation de la surface de la mousse (niveau d'hétérogénéité), sa tenue, sa brillance, sa couleur (intensité et migration de couleur)...

- *la texture à la cuillère*

Il s'agit ici d'évaluer la fermeté de la mousse, son empreinte, son crépitement, la taille des bulles, la régularité de la taille des bulles...

- *la texture en bouche*

L'évaluation de la stabilité de la mousse en bouche, mais aussi de son niveau de « compacité », « collant », « tapissant », « fuyant », « fondant » et « gras » seront effectuées selon des protocoles bien spécifiques.

La mise en commun d'un langage sensoriel pour tous les dégustateurs de ce type de produits permet d'évaluer les produits finis à une date donnée, de comparer leur évolution au cours du temps, mais aussi de comparer les produits avec ceux de la concurrence.

Conclusion et perspectives

Nombreux sont les exemples où les applications et développements industriels ont précédé la connaissance intime des phénomènes et des mécanismes impliqués. Les mousses alimentaires nous en offrent une nouvelle preuve. Pour confectionner œufs en neige ou crèmes fouettées, mousses au chocolat ou crèmes glacées, les générations précédentes

ont « expérimenté » et perfectionné, par tâtonnements successifs, recettes et tours de main, transmis oralement. Elles ne réalisaient guère ce qui se passait dans leurs récipients au moment du battage.

Pour produire à l'échelle industrielle des mousses alimentaires, laitières en particulier, l'industrie a donc été obligée, depuis une quarantaine d'années, non pas de transposer simplement la « recette », mais d'abord de rechercher l'équipement adéquat pour reproduire les gestes ancestraux, puis d'adapter la formulation en conséquence.

Dans un premier temps, une bonne connaissance des ingrédients du lait et des phénomènes qui régissent sa stabilité ont permis à l'industrie alimentaire de réussir assez rapidement cette transposition. D'autant plus que, depuis une vingtaine d'années aussi, les scientifiques ont décrit, de manière de plus en plus précise, les conditions de formation et le comportement de « mousses ». La lutte actuelle contre l'obésité donnera certainement à l'industrie alimentaire, et aux mousses qu'elle sait produire, une nouvelle jeunesse. Une occasion unique s'offre à elle de répondre à un besoin et à une opportunité du marché. Il ne s'agit plus simplement de transposer des recettes ancestrales, mais de proposer de réelles innovations, basées sur un

contrôle précis de l'apport calorique. Le récent développement de « mousses à glacer » en fournit déjà un bon exemple. Il intègre deux concepts, bien appréciés des gourmands, celui de « mousses laitières » et celui de « crèmes glacées ».

Mais les développements futurs ne se limiteront certainement pas aux seules demandes du marché. Les matières premières ou les équipements disponibles fourniront certainement aussi des opportunités intéressantes de faire des innovations. D'autres matières grasses que celles du lait, des matières grasses d'origine végétale, seront certainement formulées de plus en plus à l'état de mousses. De nouveaux équipements permettront aussi de faire des progrès dans la préparation et la stabilité de ces mousses. Nous avons déjà montré dans cet article l'intérêt des homogénéiseurs. Il faut s'attendre aussi à ce que les équipements de foisonnement évoluent rapidement vers des équipements plus spécifiques car mieux adaptés à l'incorporation de gaz dans des liquides.

Bref, sans risque de se tromper, on peut prévoir des transformations, rapides et majeures, dans la production et la commercialisation de mousses alimentaires, de même que le transfert des expériences mousses de l'industrie alimentaire vers d'autres marchés, celui des cosmétiques par exemple.

Note et références

(1) Le **taux de foisonnement** est caractérisé le plus souvent par l'augmentation du volume liquide initial et se calcule selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de foisonnement} = \left(\frac{d_{\text{liquide}}}{d_{\text{mousse}}} - 1 \right)$$

La densité des mousses d_{mousse} est vérifiée par simple empotage manuel : un pot à prélèvement de volume (mL) connu, est rempli et arasé, puis pesé ; on détermine ainsi la masse de mousse m_{mousse} . La densité est alors connue de façon immédiate par rapport à la masse du même volume d'eau m_{eau} et la fraction volumique de gaz ϕ déduite, connaissant la densité du mix non aéré d_{mixNA} :

$$d_{\text{mousse}} = \frac{m_{\text{mousse}}}{m_{\text{eau}}} \text{ et } \phi = 1 - \frac{d_{\text{mousse}}}{d_{\text{mixNA}}}$$

- (2) La **synérèse** est le phénomène selon lequel le sérum (l'eau plus les composés dissous) est expulsé du réseau de gels protéiques.
- [1] Schorsch C., Les mousses laitières ; de la théorie à la pratique, *Émulsions alimentaires et foisonnement. Théories et applications*, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Lavoisier, à paraître.
- [2] Anderson M., Brooker B.E., Dairy foams, *Advances in Food Emulsions and Foams*, E. Dickinson, G. Stainsby (eds), Elsevier Applied Science, London, **1988**, p. 221-255.
- [3] Goff H.D., Colloid aspects of ice cream - a review, *International Dairy Journal*, **1997**, *7*, p. 363.
- [4] Leser M.E., Michel M., Aerated milk protein emulsions - new microstructural aspects, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1999**, *4*, p. 239.
- [5] Stanley D.W., Goff H.D., Smith A.K., Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions, *Food Research International*, **1996**, *29*, p. 1.
- [6] Dalgleish D.G., Food emulsions stabilized by proteins, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1997**, *2*, p. 573.
- [7] Rouimi S., Schorsch C., Valentini C., Vaslin S., Foam stability and interfacial properties of milk protein - surfactant systems, *Food Hydrocolloids*, **2005**, *19*, p. 467.

- [8] Schorsch C., Jones M.G., Norton I.T., Micellar casein gelation at high sucrose content, *J. Dairy Sci.*, **2002**, *85*, p. 3155.
- [9] Goff H.D., Ferdinando D., Schorsch C., Fluorescence microscopy to study galactomannan structure in frozen sucrose and milk protein solutions, *Food Hydrocolloids*, **1999**, *13*, p. 353.



Catherine Schorsch est ingénieur ENSIA et docteur en sciences des aliments (INRA). Actuellement « business designer » au sein de la Direction Planning Stratégique de Danone Vitapole*, elle a été « scientific manager » des « recherches crèmes glacées » chez Unilever (Colworth, G.-B., 1996-2000), puis responsable du projet « systèmes dispersés » à Danone Vitapole (Palaiseau, 2000-2004).

* Danone Vitapole, Route départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex.
Tél. : 01 69 35 71 66.
Courriel : catherine.schorsch@danone.com



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

Expérience, la différence

www.edif.fr

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'Ile de France
102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Flamel Technologies : pour réussir, il faut être unique

Laure Joumel

Nicolas Flamel est un grand alchimiste français du Moyen-Age. Il incarne la pensée alchimique qui associe science, philosophie et éthique. C'est cette réflexion triangulaire que Gérard Soula (figure 1) applique et développe au sein de son entreprise, Flamel Technologies. Cette société biopharmaceutique a inventé deux technologies de libération contrôlée de médicaments fondées sur les polymères : Micropump®, technologie microparticulaire qui permet de réguler l'absorption orale de petites molécules thérapeutiques et qui trouve ses applications notamment en pédiatrie et en gériatrie, et Medusa®, nanotechnologie conçue pour contrôler l'administration de protéines thérapeutiques. De plus, l'expertise de Flamel Technologies dans la science des polymères a contribué à la mise au point et à la commercialisation de verres photochromiques. Gérard Soula a fondé Flamel Technologies en 1990. Depuis, il en est le président-directeur général et le directeur de la recherche et du développement.



Figure 1 - Gérard Soula, président-directeur général et directeur de la recherche et du développement de Flamel Technologies dans son bureau, sur le site de recherche de la société à Vénissieux, en banlieue lyonnaise. Le site de production est localisé à Pessac (photo : L. Joumel).

La rencontre

Tout commence par une rencontre. Celle qui arrive au bon moment, celle qui vous pousse à prendre en main votre destinée. Pour Gérard Soula, elle s'est produite en 1990 alors qu'il était directeur de recherche associé chez Rhône-Poulenc. « Toc-toc » entend-t-il à la porte de son

bureau : Jean Deleage fait son entrée. Ils ne se « sépareront » que treize ans plus tard. Jean Deleage est un investisseur en capital-risque reconnu pour son travail dans le domaine des technologies. Il est installé en Californie. Il est membre de l'Académie des technologies et a reçu la Légion d'Honneur en 1993. Au moment de « la » rencontre, il travaille pour quelques mois chez Rhône-Poulenc. Gérard Soula, lui, évolue au sein de l'entreprise depuis vingt ans. Ce marseillais et chimiste organicien de formation a réalisé sa thèse chez Rhône-Poulenc, à l'issue de laquelle il est employé comme chercheur dès 1973. En parallèle, il suivait les cours du soir de l'Institut d'Administration des Entreprises. Lorsque Jean Deleage entre dans son bureau, Gérard Soula explique : « La chance a voulu que j'aie 45 ans et que je sois dans une phase d'excellence : je maîtrisais mon métier, j'étais voué à gravir les échelons, mais étant passionné par la matière, je n'étais pas intéressé par un poste purement de management. Mon esprit aventurier me donnait envie d'autre chose ». Alors quand Jean Deleage lui murmure l'idée de fonder une entreprise et de l'y aider, il est tout de suite motivé. A vrai dire, suite à cette rencontre inopinée, la décision de Gérard Soula est prise : créer son entreprise.

Un contexte peu enthousiaste

En effet, dans les années 90, Rhône-Poulenc cherchait ses orientations et la société n'était pas d'accord avec les projets personnels de Gérard Soula qui souhaitait de l'innovation, que de l'innovation. Il avoue être parti « non sans faire de bruit » : « J'étais convaincu que l'avenir passait par l'innovation. Pour moi, celle-ci ne se faisait plus, dans les grandes entreprises, comme après la guerre et jusqu'aux années 80. L'Amérique a montré l'exemple avec les premières sociétés biotech. On a assisté à un épanouissement de l'innovation venant de petites sociétés tenues par des gens experts et motivés ». L'avenir lui donnera raison. De l'innovation, il en fait depuis quinze ans avec Flamel Technologies. Une fois son objectif établi, il part alors pour un périple de recherches financières. Jean Deleage lui ouvre les portes des « grands » de la finance internationale. Mais attention, resituons le contexte des années 90 : à l'époque, annoncer que l'on montait une start-up, c'était encore unique et mal accueilli. Les premières réactions face au projet étaient sceptiques. Et Gérard Soula confesse, plein de reconnaissance, que « sans Jean Deleage, je n'aurais pas su que mon projet était faisable car le travail était titanesque ». Le parcours du combattant dure neuf mois au bout desquels ils ont rassemblé 35 millions de francs de fonds. Il faut alors élaborer le « business plan », puis rassembler des collaborateurs. Gérard Soula « débauche » une dizaine d'anciens collaborateurs de chez Rhône-Poulenc et l'aventure commence, non sans difficulté : « Le schéma de la culture française est opposé à celui de la culture anglo-saxonne. Ce système de projet avait

déjà fait ses preuves là-bas. Ici, on nous prenait pour des voleurs, or il faut être clair : si je n'avais pas eu les capitaux américains, ma société n'aurait jamais vu le jour. »

Le bon choix

Au départ, Gérard Soula choisit quatre axes de développement pour son entreprise : l'optoélectronique, les matériaux pour la fusée Hermès, les biomatériaux et la libération contrôlée de médicaments. L'histoire a imposé sa sélection en 1993 : « Nous développons des produits pour le marché de la télécommunication et puis il y a eu une grande crise. A ce moment là, on a tout arrêté. Pourtant ça marchait bien, nous avons des contrats avec IBM... On s'est alors recentré sur les matériaux, mais le projet « Hermès » est tombé à l'eau. Après, il nous restait les biomatériaux et la libération contrôlée de médicaments. Pas de chance, les biomatériaux étaient basés sur le collagène et sont apparus alors les problèmes de la vache folle ! Nous avons abandonné les biomatériaux. Par conséquent, on s'est concentré sur la libération contrôlée de médicaments » relate-t-il, en ajoutant, non sans ironie : « des coups durs, il y en a eu quelques uns ! ». La libération contrôlée de médicament s'est avérée être la bonne pioche. Flamel Technologie s'est distinguée en inventant des technologies en interne.

Micropump® est une microparticule pour la libération contrôlée des médicaments par voie orale (figure 2). 75 % des médicaments utilisés par voie orale présentent des principes actifs qui sont absorbés uniquement par le petit intestin. Le temps de transit y est de 2 à 3 heures. Si l'on a besoin, pour un traitement optimum, de faire de la libération contrôlée sur 12 ou 24 heures, il faut maintenir ce médicament dans la fenêtre d'absorption pendant le temps correspondant. C'est tout le sujet de la technologie Micropump® : retenir les microparticules de façon à ce que leur temps de rétention dans l'espace d'absorption soit plus grand que les formes traditionnelles.

D'autre part, Gérard Soula était un précurseur de la nanotechnologie ; déjà chez Rhône-Poulenc, il s'était fait remarquer en catalyse. L'auto-assemblage était une passion et c'est le thème de Medusa® (figure 3 et 4). Cette technologie est basée sur le principe d'auto-assemblage d'un copolymère amphiphile-polyglutamate (hydrophile)-polyléucine (hydrophobe). Lorsque ce polymère est mis en présence

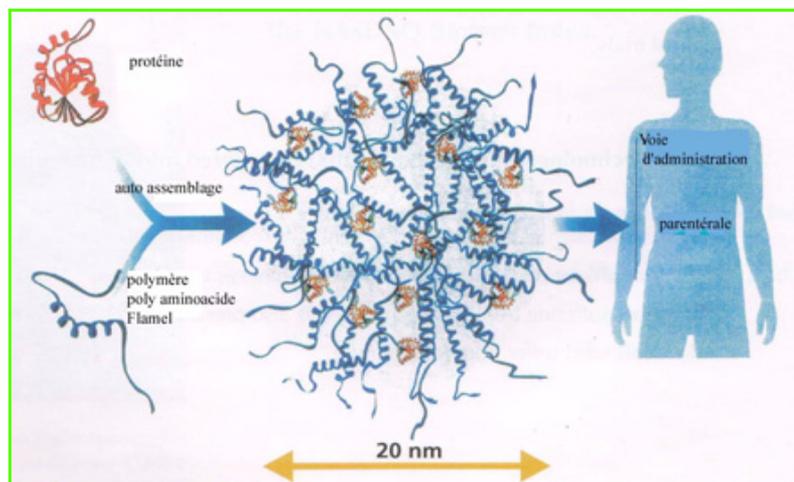


Figure 3 - Medusa®.

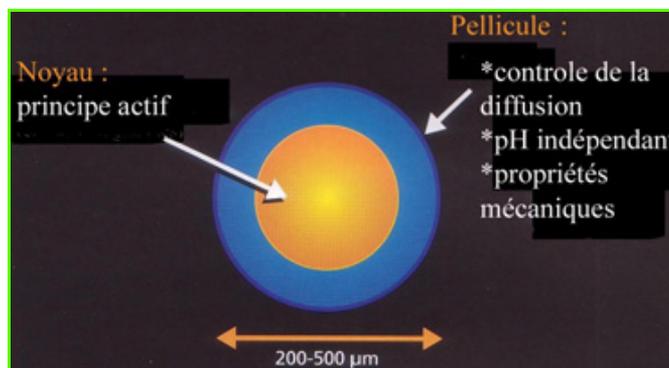
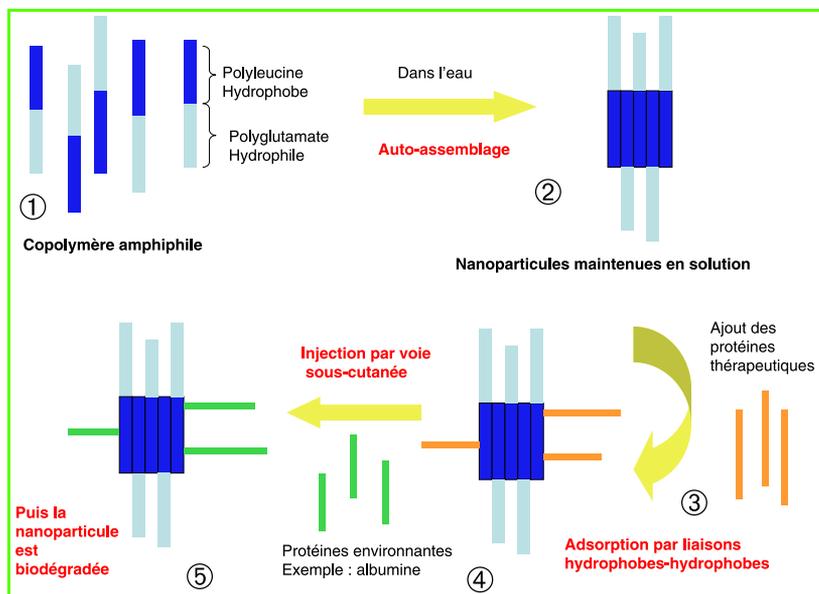


Figure 2 - Micropump®.

d'eau, les parties polyleucines hydrophobes s'auto-associent pour former des nanoparticules maintenues en solution par les chaînes hydrophiles polyglutamates qui leur sont attachées. Les protéines thérapeutiques qui sont ajoutées à ces nanoparticules en solution aqueuse vont venir s'adsorber sur les surfaces hydrophobes par des interactions hydrophobes-hydrophobes entre la nanoparticule et la protéine. Ainsi, la protéine qui reste à la surface de la nanoparticule, en milieu aqueux, n'est pas dénaturée. C'est là une approche totalement originale de fixation de protéines sur un « nano-carrier ». Une fois injectée par voie sous-cutanée, les protéines thérapeutiques sont remplacées à la surface des nanoparticules par les protéines biologiques environnantes telles que l'albumine. Ensuite, la nanoparticule est biodégradée. On peut obtenir ainsi des libérations sur un jour, une semaine et peut-être plus. Medusa® a déjà fait ses preuves sur l'insuline, l'interleukine-2, l'interferon- α , et bien d'autres protéines candidates sont à l'étude, précise Gérard Soula.

Chance et persévérance

Aujourd'hui, Flamel Technologies emploie 220 personnes dont 180 aux différents postes de recherche et développement (figure 5). « Nous prenons des stagiaires, engageons des techniciens en alternance ; je considère que notre rôle est de transmettre notre savoir et de donner une vision réelle de l'entreprise » insiste Gérard Soula. La société est cotée en bourse (Nasdaq) où elle vaut 300 millions de dollars et la trésorerie est de 100 millions de dollars. Gérard Soula relativise immédiatement : « La difficulté est de tenir ces comptes dans la durée. En 1999, nous étions à court de trésorerie : juste de quoi payer les salaires. C'était horrible ! Plus de cash, plus de partenaires... ». Pour résister à la tourmente, le directeur a maintenu le cap coûte que coûte. Il juge qu'« il faut de la chance mais aussi, et surtout, des fondamentaux du management ». Gérard Soula, pour remonter Flamel Technologies, est allé une fois par mois aux États-Unis à la rencontre de Jean Deleage. Sa force a été de démarcher non seulement auprès des investisseurs « classiques », mais aussi auprès des industriels. Cette méthode est unique aux États-Unis car là-bas, les investisseurs suffisent aux entreprises qui ne sollicitent par conséquent jamais les industriels. Ils ont mis beaucoup d'argent, ce qui apporta à l'entreprise une crédibilité supplémentaire vis-à-vis des investisseurs.



Le mot « unique » apparaît comme un leitmotiv. Gérard Soula le crie : « *Il faut de la persévérance, de la chance, du courage et de l'opiniâtreté pour fonder une entreprise. Pour réussir, il faut être unique* ». Flamel Technologies s'est entourée de trois experts dans son équipe de recherche : Pierre Gille de Gennes (prix Nobel de physique 1991), Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie 1987) et Sir John Vane (prix Nobel de médecine 1982). La société travaille en partenariat avec des industries pharmaceutiques comme GlaxoSmithKline, Merck & Co Inc., Bristol-Myers Squibb, avec lesquelles elle brevète l'utilisation de ses technologies.

*Flamel Technologies

33 avenue du Docteur Georges Levy
69693 Venissieux Cedex
Tél. : 04 72 78 3 4 34. Fax : 04 72 78 34 35.
www.flamel-technologies.fr

Figure 4 - Principe d'auto-assemblage : base de la technologie Médusa®. La protéine thérapeutique, qui reste à la surface de la nanoparticule en milieu aqueux, n'est pas dénaturée. C'est l'originalité de cette méthode.



Figure 5 - Florence Guimberteau, responsable du service Recherche Galénique, travaille sur Micropump® depuis quatre ans. Elle se trouve à côté d'un lit d'air fluidisé qui sert à enrober la protéine d'une pellicule homogène. A chaque passage devant la buse, la protéine reçoit progressivement la solution d'enrobage sous forme de gouttelettes (photo : L. Joumel).

« Tête-à-tête » avec Gérard Soula

Quels sentiments avez-vous sur votre métier ?

Je ressens de la fierté de jouer un rôle social fort, dans le sens où ce que je fais contribue à l'amélioration des effets thérapeutiques de médicaments. De la fierté aussi de créer des emplois en France, mais je ressens surtout du plaisir quand les concepts auxquels je rêve se matérialisent.

Quels conseils pourriez-vous donner aux jeunes chercheurs ?

Je leur dirais de croire en ce qu'ils font et les avertirais de se préparer à l'adversité. Si vous êtes sûr de votre valeur, il faut jouer sa chance : prendre son bâton de pèlerin et rechercher la personne qui sera sensible à votre projet.

Que pourrait-on vous souhaiter ?

De voir Medusa® toujours plus utilisée et se faire connaître. Et ma plus grande satisfaction serait que Flamel me survive ! Qu'elle se développe, continue à se transformer.



Laure Joumel

est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : joumel@sfc.fr

Affiches Nobel 2004

Les affiches illustrées des prix Nobel 2004 de chimie (intitulée « Des protéines sont étiquetées afin d'être découpées en petits morceaux ») et de physique (« Un lien très coloré ») sont disponibles au siège de la SFC.

Réalisées par The Royal Swedish Academy of Sciences, elles ont été traduites, pour la chimie, par Andrée Marquet. Jolies et pédagogiques, ces affiches sont diffusées en France par la Société Française de Chimie, la Société Française de Physique et l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie. Leur format déplié est 82 cm x 58,4 cm.

Si vous souhaitez les recevoir, envoyez une enveloppe format 32,4 x 22,9 cm, libellée à votre adresse et affranchie (1,45 euros en écopli) à l'attention de Marie-Claude Vitorge, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Traitement des eaux... du bout du monde

Émérance Marcoux

Guillaume Ratte, 27 ans, a découvert en Polynésie française son pays de Cocagne. Après un DESS Pollutions Chimiques et Environnement effectué à la faculté des sciences d'Orsay, cet amoureux des voyages a posé ses valises à Tahiti pour son premier emploi. Il nous décrit son parcours lors d'une interview sous les cocotiers par téléphone interposé.



Guillaume Ratte travaille aujourd'hui en tant que conseiller technique en énergie renouvelable pour le Ministère de l'Énergie de la Polynésie Française.

© Office du tourisme de Tahiti/Tim McKenna.

Émérance Marcoux :

Quel poste occupez-vous actuellement ?

Guillaume Ratte :

Je travaille depuis octobre 2003 dans le bureau d'études de SEDEP, une société d'études et de développement polynésienne. C'est mon premier emploi. J'y suis chargé de projets d'enfouissements techniques de déchets toxiques et de l'équipement de laboratoires d'analyse.

EM : C'est-à-dire ?

GR : Je travaille sur des projets de maîtrise d'œuvre, c'est-à-dire sur la conception et le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau ou de déchets. Cela passe par la collecte d'informations par téléphone ou par Internet, et la recherche de devis de fabrication en fonction du procédé retenu. Je dois de plus traiter des paramètres dimensionnels, avec des calculs pour déterminer ceux qui me paraissent les mieux adaptés, en fonction, par exemple, du volume ou du débit. Ces dossiers réalisés sont des études de faisabilité, des avant-projets ou des documents techniques pour l'entreprise.

EM : Cela correspond à votre cursus ?

GR : Complètement. Mon DESS à Orsay m'a apporté la formation adéquate. Et comme j'avais obtenu l'année précédente un DEA de radiochimie, il complète ce diplôme par des compétences de maîtrise, de stockage et de stabilisation des déchets radioactifs.

EM : Pourquoi êtes-vous parti à Tahiti pour votre premier emploi ?

GR : L'envie de voyager, tout simplement ! C'est aussi pour repartir à Tahiti que j'ai fait le choix d'un DESS.

EM : Vous connaissiez déjà cette région du monde avant votre départ ?

GR : Bien sûr ! J'y ai fait mon stage de maîtrise sur les semi-conducteurs.

En Polynésie française, ça ne marche pas comme en métropole. L'entretien se déroule au téléphone directement avec le patron.

EM : Sur quoi a-t-il porté ?

GR : C'était un projet de pose de panneaux solaires et d'électrification photovoltaïque pour l'université de Polynésie. Il s'est déroulé dans un bureau d'études spécialisé dans le traitement de l'eau et concurrent à SEDEP, la Société polynésienne de l'eau, de l'électricité et des déchets (filiale de Suez-Lyonnaise des Eaux). Déjà !

EM : Comment avez-vous obtenu votre emploi ?

GR : A l'origine, je devais travailler dans un autre bureau d'études. Malheureusement, arrivé à Tahiti, l'embauche ne se faisait plus. J'ai cependant trouvé rapidement un nouvel emploi. En Polynésie française, ça ne marche pas avec le système des CV, comme en métropole. L'entretien se déroule au téléphone directement avec le patron, ce qui facilite le contact et permet de se « vendre » plus aisément.

EM : Quelles qualités, autres que les connaissances acquises lors de votre cursus, vous sont demandées dans votre métier ?

Interview de Renée Paugam



Renée Paugam, la responsable de l'ancien DESS Pollutions Chimiques et Environnement (nouveau Master 2 Spécialité professionnelle Pollutions chimiques et Gestion environnementale) nous brosse le parcours des jeunes diplômés frais émoulus de son DESS.

EM : Où travaillent les anciens étudiants de votre DESS et à quels postes ?

RP : Avec leurs diplômes, ils peuvent postuler à des emplois d'ingénieurs à bac + 5, et c'est ce qu'ils font généralement. Malgré les on dit, peu de nos étudiants ont des embauches à bac + 2.

EM : Une fois le diplôme obtenu, trouvent-ils un emploi dans leur branche ?

RP : Oui. Ils ont surtout étudié les aspects hygiène-sécurité-environnement, avec comme objectif le respect des exigences des normes. Ils ne travaillent pas à la paillasse et finalement, ils restent assez fidèles à la formation initiale (figure 1).

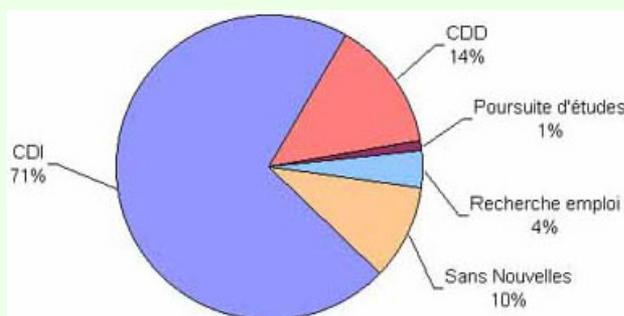


Figure 1 - Devenir des étudiants des dix premières promotions (au 5 janvier 2004).

EM : Au bout de combien de temps trouvent-ils du travail ?

RP : Cela varie selon les années. Pour vous donner une idée, 80 % de la promotion de septembre 2003 était embauchée (CDI ou CDD) à la fin du 1^{er} semestre 2004 (figure 2).

EM : A nombre d'années d'études équivalentes, les titulaires de diplômes d'ingénieurs ou de DESS occupent-ils le même type de poste ?

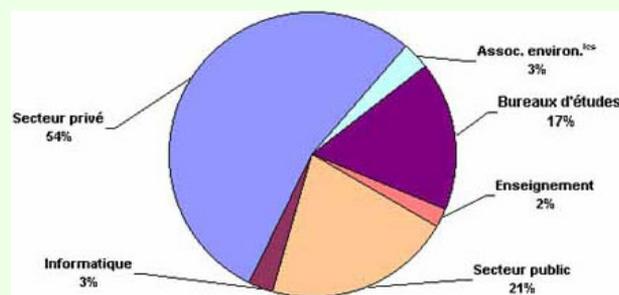


Figure 2 - Secteurs d'activités des anciens étudiants (au 5 janvier 2004).

RP : C'est le cas pour les étudiants de notre DESS. Bien sûr, il y a toujours des exceptions. Si un de nos étudiants souhaite travailler, par exemple, dans un syndicat intercommunal, il devra passer un concours pour obtenir le poste. Cependant, il aura déjà le niveau nécessaire.

EM : Le LMD est un enjeu pour toutes les filières universitaires. Quel est le vôtre ?

RP : Avec le passage au LMD, nous visons à ne perdre ni la lisibilité du DESS pour les étudiants ni les contacts avec l'industrie. A l'heure actuelle, la formation comprend environ 50 % d'intervenants extérieurs, ce qui permet la mise en contact des élèves avec des entreprises et la création d'un tissu relationnel avec le monde de l'industrie. Il est de plus entretenu grâce aux anciens étudiants, à ces fameux intervenants et à l'association Pollen (1). Cela offre à notre formation la reconnaissance dans le monde de l'industrie, notamment chez Veolia ou Suez, et nous y avons trouvé jusqu'à présent une aide précieuse pour obtenir des stages et des entreprises. Cependant, même si l'organisation a évolué, elle n'a pas fondamentalement changé. Par exemple, pour les modules d'insertion professionnelle, comme ceux traitant de gestion d'entreprise ou de génie chimique : à la base, ils étaient déjà inclus dans le DESS. Aujourd'hui, on les intègre juste plus tôt dans le master.

EM : Comment va se passer l'entrée sur le marché de l'emploi pour ceux qui auront les premiers masters ? Pour ceux qui auront les derniers DESS ?

RP : On peut espérer que les possibilités d'emplois seront les mêmes vue l'organisation mise en place, mais tout dépend des entreprises. A elles de jouer le jeu.

GR : Je dois me rendre à des réunions avec des clients, je dois donc être professionnel et connaître mes sujets d'études sur le bout des doigts. De grandes qualités relationnelles sont par ailleurs nécessaires. Je travaille avec des dessinateurs, et ils ne peuvent évidemment pas deviner ce que je veux ! La diplomatie occupe une place importante dans ce métier.

EM : A partir des difficultés que vous avez pu rencontrer, quels conseils pourriez-vous donner à des jeunes qui souhaitent se lancer dans la même voie que vous ?

GR : Je n'ai pas eu de réel problème pour trouver un travail, cela s'est fait très rapidement. Cependant, comme je vous l'ai dit, j'ai toujours eu une réelle volonté de voyager. J'ai effectué mon stage de DEA à l'Université de Berkeley, celui de DESS en Suisse et à Lyon. Selon moi, une grande mobilité est un atout de taille pour trouver un premier emploi. Les étudiants sortant de filières universitaires n'ont par ailleurs pas à avoir de complexes par rapport aux ingénieurs. Lors de mon stage de DESS chez OTV, filiale de Veolia Water, j'ai travaillé à la direction technique, et je n'ai pas du tout été traité comme un stagiaire. L'enseignement à l'université est

un enseignement solide et il n'a rien à envier à la formation en école d'ingénieurs.

J'ai toujours eu une réelle volonté de voyager. Selon moi, une grande mobilité est un atout de taille pour trouver un premier emploi.

EM : Quelle direction voulez-vous aujourd'hui donner à votre carrière ?

GR : Je songe sérieusement à poursuivre mes études en entamant une thèse, car je trouve le travail d'ingénieur moins pointu que celui de chercheur. Sinon, j'aimerais prendre une orientation nouvelle, comme travailler dans une société comportant des filiales un peu partout dans le monde.

Guillaume Ratte a effectivement changé de poste depuis. Il nous explique ses activités actuelles :

GR : J'ai quitté mon ancien employeur afin de travailler pour le ministère de l'énergie de la Polynésie française, en tant que conseiller technique en énergie renouvelable. Je dois

épauler les politiciens dans leur choix de développement des énergies renouvelables et proposer des solutions techniques associées à un coût, pour répondre aux besoins de la population tout en cadrant avec la politique du gouvernement.

Note

- (1) L'association Pollen : créée à l'initiative d'Homme & Mobilité, elle cherche à favoriser les contacts professionnels de ses membres et les aide à développer leur réseau pour faciliter leur mobilité et leur évolution de carrière.
<http://www.homme-mobilite.com/pollen/#>



Émérance Marcoux

est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : marcoux@sfc.fr




WR Grace, Groupe américain de 6500 personnes dans le monde, sur 40 pays, dont l'histoire a commencé aux USA en 1854, est un des leaders majeur du secteur de la Chimie de Spécialités, avec un CA annuel 2004 de 2,26 billions \$ US.





En France, WR GRACE intervient dans 3 domaines d'activités à partir de produits de haute technologie, sous 3 Entités ou Marques :

- **Grace Construction Products** : pour l'industrie des matériaux de construction (ciments, béton, étanchéité...).
- **Grace DAREX** : pour l'industrie agro-alimentaire, notamment pour l'étanchéité des boîtes de conserves, canettes et bouteilles.
- **Grace Davison** : pour les secteurs de l'industrie : pétrolière, pharmaceutique, plastique, de la peinture, du bâtiment, des cosmétiques, et de la chromatographie.





WR GRACE SA en France
Grace Darex : 33, Route de Gallardon – BP 39 F- 28234 Epernon Cedex
Grace Produits de Construction : 1001 rue de Maisonneuve - 71580 Saillenard
Grace Davison : Centre d'Activité l'Épinoy – Bât.2, CD 952 BP 95 F - 59175 Templemars
www.grace.com





Présentation de l'A380 au Salon aéronautique du Bourget 2005. Photo : Marine Minvielle.

Bravo Airbus, merci la chimie !

Le monde entier a salué la réussite technologique que représente la réalisation du nouvel avion Airbus 380. A côté de l'exploit qu'ont réussi ainsi les ingénieurs de l'aéronautique, les techniciens et ouvriers d'Airbus, il convient de reconnaître la part importante qui revient aux chimistes et à la chimie, chimie qui est présente à tous les niveaux de réalisation.

Lors de la présentation de l'appareil, l'accent a été mis sur la nécessité de disposer de matériaux résistants, mais

capables aussi de diminuer le plus possible le poids de l'avion. C'est ainsi que les chimistes ont mis au point des matériaux légers, parfaitement adaptés à la résolution du problème posé.

On retrouve cet engagement dans la mise au point des matériaux qui constituent l'intérieur et l'ameublement de l'A380, matériaux élégants, légers et sûrs. De façon générale, et pas seulement dans ce cas particulier, l'assemblage et la fixation des éléments se fait grâce à des colles particulièrement puissantes et efficaces. De même, les peintures doivent résister à des conditions d'environnement extrême : basses

températures, variations de température, irradiation solaire, etc., toutes contraintes que les chimistes ont réussi à dominer.

Lors de l'atterrissage, une masse importante va reposer sur le train d'atterrissage : des pneus dont la qualité est due à la compétence des chimistes formulateurs doivent ainsi être fabriqués. Il n'est pas jusqu'au carburant, utilisé d'ailleurs par tous les avions de ligne et non spécifique au A380, qui a nécessité des travaux d'optimisation de sa composition chimique.

Enfin, le petit équipement doit beaucoup à notre discipline : des cristaux liquides des écrans aux composants électroniques, la chimie accompagne les spécialistes des autres disciplines pour réaliser, de la meilleure façon possible, tout ce qui est nécessaire à la conduite et la bonne marche de l'appareil.

C'est grâce aux efforts de tous, à la coordination des actions de toutes les disciplines, que l'innovation va jusqu'au bout.

Bravo Airbus, merci la chimie.

Armand Lattes, Président de la Société Française de Chimie

L'industrie chimique à l'horizon 2015

Suite à la présentation des travaux du groupe de réflexion stratégique sur l'avenir de l'industrie chimique présidé par Daniel Garrigue, député de la Dordogne, lors des Entretiens de l'industrie organisés le 23 mai, l'UIC s'engage pour permettre à l'industrie chimique française d'avoir un bel avenir à l'horizon 2015.

Priorité à l'innovation

L'industrie chimique française doit faire face à la concurrence de plus en plus forte des pays émergents (Chine, Inde). A défaut de pouvoir disposer d'avantages économiques récurrents, elle doit pouvoir s'appuyer sur d'autres facteurs de différenciation. Seule l'innovation peut assurer le développement des productions locales et garantir des marges suffisantes, permettant ainsi à notre industrie de maintenir son rang de 2^e producteur en Europe et 5^e mondial. Des savoir-faire spécifiques existent en France, notamment en chimie de spécialités : oléochimie, chimie fine pharmaceutique, catalyse... Il est donc impératif que l'industrie chimique mette en œuvre des pôles d'excellence et que se développent des filières industrielles stratégiques de progrès autour des secteurs

industriels aval leaders comme l'aéronautique, l'agroalimentaire, la pharmacie, les cosmétiques...

La chimie au service du développement durable

Avec son programme Engagement de progrès (« Responsible Care »), l'industrie chimique doit continuer à améliorer ses performances, mais aussi développer de nouveaux produits pour résoudre des problèmes environnementaux plus globaux. En préparant des produits qui privilégieront les matières premières renouvelables, en concevant des procédés propres, en travaillant dans des conditions énergétiques optimisées et en suivant en temps réel les réactions chimiques grâce à une instrumentation analytique performante, elle confirmera son rôle incontournable pour protéger et améliorer l'environnement.

Préparer l'avenir

La création d'un observatoire national des métiers de la chimie doit permettre de constituer une base de ressources et d'informations pour une meilleure gestion prévisionnelle des emplois et des

compétences. 50 000 embauches sont prévues dans les quatre prochaines années. La compréhension des évolutions en matière d'emplois et de compétences permettra d'anticiper et de mieux appréhender les pénuries existantes dans certains métiers : la maintenance, l'instrumentation, la toxicologie, l'ingénierie... L'observatoire mettra à la disposition des entreprises des outils de gestion et de développement des compétences des salariés, éléments indispensables à la performance et à la pérennité des entreprises.

« Je tiens à remercier vivement Daniel Garrigue, pour le travail du groupe, qui dans un esprit constructif remarquable, a compris l'importance et l'urgence de la situation. Chacune des 29 propositions apporte une contribution essentielle au développement d'un cadre économique, réglementaire, scientifique et sociétal indispensable à la pérennité de l'industrie chimique en France », a déclaré Alain Devic, président de l'UIC.

• La liste des 29 propositions et le discours de Patrick Devedjian sont sur le site www.uicnet.org. Le discours prononcé en ouverture de la réunion par Bernard Meunier est reproduit en page 3 de ce numéro.

Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie

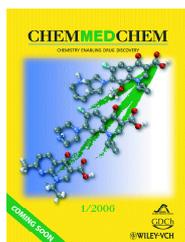
Ce prix, destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature, a été créé en 1986 et attribué en 2000 au Pr Guy Ourisson, en 2002 aux Pr Hisashi Yamamoto et Henri Kagan et en 2004 au Pr Neil Bartlett. Le Grand Prix 2006 (doté de 30 000 euros) sera remis le 12 mai 2006 à la Maison de la Chimie, lors d'une séance solennelle, à un ou plusieurs lauréats. A cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

Les **candidatures** doivent obligatoirement être présentées **au plus tard le 15 novembre 2005** par une société savante ou un organisme scientifique national ou international sans lien direct avec le candidat. Elles seront adressées, de préférence par courrier électronique, au secrétariat du Grand Prix et seront examinées par un jury formé de personnalités françaises et étrangères, présidé par Pierre Potier.

• Secrétariat du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie, 28 rue Saint-Dominique, 75341 Paris Cedex 07.
Tél. : 01 40 62 27 00. Fax : 01 40 62 95 21.
Courriel : presidence@maisondelachimie.com

Recherche et développement

ChemMedChem, un nouveau journal de l'EUChemSoc



Lors de la dernière réunion de l'Editorial Union of Chemical Societies (EUChemSoc), qui possèdent déjà *Chemistry - A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *European Journal of Organic Chemistry*, *ChemBioChem* et *ChemPhysChem*, une convention a été signée entre la Société Chimique Italienne (SCI), la Société des Chimistes Allemands (GDCh) et Wiley-VCH pour créer un nouveau périodique résultant de la transformation du journal *Il Farmaco* en *ChemMedChem*.

Ce nouveau journal européen sera « porté » par *Angewandte Chemie International Edition* comme le furent en leur temps *Chemistry - A European Journal*, *ChemBioChem* et *ChemPhysChem*. Rappelons que ce dernier résultait de la transformation du *Journal de Chimie Physique* et possède déjà un indice d'impact de 3,316.

ChemMedChem publiera des articles et communications, revues et minirevues, concepts et percées selon les principes et règles qui ont fait le succès des journaux de l'EUChemSoc. La conception et la mise au point de médicaments, la modélisation moléculaire, la chimie combinatoire, la validation des cibles, les études PCADMET, etc. constituent les domaines privilégiés de ce journal interdisciplinaire couvrant les champs en pleine expansion de la chimie médicale et des sciences pharmaceutiques.

ChemMedChem sera publié chaque mois à compter de janvier 2006. Son Comité de lecture sera présidé par Giorgio Tarzia (Università degli Studi di Urbino, Italie) et Rainer Metternich (Schering AG, Berlin, Allemagne) ; Peter Göllitz (Wiley-VCH) assurera la fonction de rédacteur en chef. Les manuscrits peuvent être soumis en ligne dès maintenant.

Notons que les souscripteurs institutionnels aux éditions de *Angewandte Chemie* bénéficieront gratuitement de *ChemMedChem* pendant la période de lancement.

• <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jhome/110485305>
Courriel : chemmedchem@wiley-vch.de

Industrie

Roche : bilan 2004 et perspectives

Le 21 avril dernier, les bilans de 2004 et du premier trimestre de 2005 ont été présentés à Paris par Franz B. Humer, CEO (« chief executive officer ») de Roche, Henry Charbonné, président de Roche France et Bertrand Le Bert, président de Roche Diagnostics France. Cette période marque un nouveau changement dans le périmètre du 2^e groupe pharmaceutique suisse puisqu'elle correspond à son **désengagement (hors Japon) de l'activité OTC** (automédication) : Roche Consumers Health (Laboratoires Roche Nicolas) et toutes ses unités opérationnelles ont été vendus à Bayer avec effet au 31 décembre 2004 pour 3,6 milliards de francs suisses. D'autre part, Roche a ouvert depuis le 1^{er} janvier 2004 ses **capacités de production en France** (Fontenay-sous-Bois) à d'autres acteurs

de l'industrie pharmaceutique tout en y développant sa production : **création de la filiale CENEXI**.

En 2004, les ventes de Roche (hors OTC) ont atteint 29,522 milliards de francs suisses (Md CHF), ce qui représente une augmentation de 8,6 % par rapport à 2003. La *division Pharmacie* a réalisé une performance supérieure (CA : 21,695 Md CHF, + 9,6 %), alors que la *division Diagnostics* a été un peu moins performante (CA : 7,827 Md CHF, + 5,6 %). La répartition des ventes 2004 par division est donc de 74 % pour Roche Pharma et 26 % pour Roche Diagnostics, alors que la répartition par régions varie selon les divisions : 38 % Amérique du Nord et 32 % Europe pour Roche Pharma, 31 % Amérique du Nord et 47 % Europe pour Roche Diagnostics. Roche, avec les firmes Genentech (EU) et Chugai (Japon) où il est majoritaire, est le leader mondial en biotechnologie : les produits issus des biotechnologies représentent près de 70 % de son chiffre d'affaires, tant pour Pharma que pour Diagnostics.

En France, la *division Pharmacie* a réalisé un chiffre d'affaires de 743 millions d'euros (+ 17 %), en léger recul par rapport à 2001 ; Roche France est le 8^e laboratoire français (1^{er} à l'hôpital et 16^e en ville) avec une part de marché de 3,3 %. La *division Diagnostics* a réalisé un chiffre d'affaires de 289,5 millions d'euros et reste leader sur ce marché.

Pour la *division Pharmacie*, la répartition des ventes en 2004 par domaine thérapeutique des produits de prescription a été : oncologie 35 % (Roche est leader mondial), maladies infectieuses et virologie 18 %, anémie 8 %, désordres métaboliques 8 %, maladies cardiovasculaires 8 %, transplantation 8 %, maladies du système nerveux central 5 %, autres 10 %. Son budget de recherche a atteint 4,4 Md CHF en 2004, soit 20,1 % de son chiffre d'affaires.

En France, le portefeuille est diversifié mais basé essentiellement sur la cancérologie (29 %), l'anémie-transplantation (28,8 %) et la virologie (19,4 %), avec une répartition de 55 % des ventes à l'hôpital et 45 % en ville ; 81 % de produits sont classés comme rendant un service médical majeur ou important (classement ASMR). A noter que 50 % des ventes sont constituées de produits issus des biotechnologies (anticorps monoclonaux, interférons, protéines). Concernant la *division Diagnostics*, la répartition des ventes en 2004 par secteur d'activité a été : diagnostics centraux 35 %, diabète 37 %, diagnostics moléculaires 14 %, tests sur patients 7 % et « applied science » 7 %. Dans

ce secteur, Roche continue de progresser plus vite que ses concurrents et renforce donc sa place de leader mondial avec une part de marché supérieure à 20 %.

En France, Roche Diagnostics réalise les mêmes performances que sur le marché mondial.

Le premier trimestre 2005 a été excellent pour la division Pharmacie (+ 18 %), soit une croissance trois fois plus rapide que celle du marché mondial, et bon pour la division Diagnostics (+ 1 %), conforme à la croissance du marché mondial.

Pour l'année 2005, Roche confirme ses prévisions d'une croissance à deux chiffres du chiffre d'affaires en monnaies locales et une marge d'exploitation conforme ou supérieure à celle de 2004 (25,7 %).

Pour les prochaines années, Roche a 107 projets de recherche en cours au 31 décembre 2004 dans sept domaines thérapeutiques majeurs. Il a renforcé significativement son « pipeline » de nouveaux produits, qui contient 64 nouvelles entités moléculaires dont 13 en phase II et 8 en phase III, et 12 demandes d'autorisation de mise sur marché en cours. En 2005-2006, Roche prévoit notamment les nouveaux lancements suivants : Avastin® en Allemagne et au Royaume-Uni pour le traitement du cancer du colon métastaté, Boniva/Bonviva® en Europe et aux États-Unis pour le traitement de l'ostéoporose, Tarceva® en Europe pour le traitement du cancer du poumon, ainsi que des extensions d'indications pour Pegasys® (antiviral), Mabthera® (polyarthrite rhumatoïde) et Xeloda® (cancer du colon).

Dans la division Diagnostics, de nombreux lancements sont prévus en 2005 dans le domaine du diabète, de la prévention cardiovasculaire, de l'ostéoporose et du cancer.

En réponse à des questions de l'assistance, F.B. Humer a précisé les points suivants :

- Concernant la filiale de production CENEXI, son avenir (maintien chez Roche ou vente) passe d'abord par sa rentabilisation.

- En Chine, Roche, qui est actuellement la 2^e firme pharmaceutique étrangère, va créer un centre de recherche avec 40 à 50 chimistes dans un premier temps et 300 à 400 personnes à l'horizon 2015, pour les raisons suivantes : les différences culturelles apportent un « plus » dans la recherche, les scientifiques chinois formés en Europe souhaitent retourner travailler en Chine, et la Chine sera avec l'Inde et la Russie l'un des plus importants marchés pharmaceutiques dans les années à venir.

- Roche, qui considère avoir la masse critique suffisante en recherche (3 milliards d'euros en 2004) estime qu'une fusion éventuelle avec Novartis (qui détient environ 20 % de ses actions) ou avec toute autre société pharmaceutique n'est ni nécessaire ni souhaitable. En revanche, des accords ou des petites acquisitions ciblées ne sont pas à exclure.

- Roche, qui s'est désengagé en Europe de l'activité OTC, confirme sa stratégie fondée sur l'innovation, présentant certes un certain risque, mais dont la rentabilité est de loin supérieure à celle des « génériques ».

Yves Dubosc

Alcimed, une société de conseil portée par des scientifiques de haut niveau

Le 12 mai dernier, les associées fondatrices, Valérie Kniazeff et Géraldine Börtlein, et les responsables des « Business Units » (agroalimentaire, biotechnologies, chimie et matériaux, santé) d'Alcimed ont tenu leur première conférence de presse à Paris.

Après un premier essai avec une société de mise à disposition de forces de recherche en biologie, les deux fondatrices se réorientent et créent Alcimed en 1993 à Paris. Cette société de conseil et d'aide à la décision est tout d'abord spécialisée dans les biotechnologies, puis dans les sciences de la vie et leurs applications (santé, agroalimentaire). En 1999, elle étend son activité à la chimie et aux matériaux. Elle s'appuie actuellement sur une équipe jeune (29 ans de moyenne d'âge) de 70 ingénieurs, biologistes et chimistes de haut niveau (25 % de plus qu'en 2003), dotés d'une double compétence scientifique et économique-financière, et dont 15 font partie du bureau de Lyon ouvert en 2002. Leurs missions, très diverses, sont souvent à la frontière entre la R & D, la communication et le business.

En une dizaine d'années, Alcimed n'a cessé de croître et son chiffre d'affaires a atteint 5,2 milliards d'euros en 2004 (+ 30 % par rapport à 2003). Pour 2005, la société affiche une forte volonté de croissance et prévoit une augmentation du chiffre d'affaires de 30 à 40 % et un effectif de 90 personnes en fin d'année. Les premiers clients d'Alcimed ont été les industriels, dont de grands groupes comme Danone ou Nestlé, avec trois dominantes dans les missions : R & D, marketing (études de marchés...) et stratégie (diversification, développement, achats...). Les questions traitées sont généralement très pointues et portent sur des portefeuilles de produits spécifiques.

En 2004, de nouvelles missions sont apparues avec de grandes études commandées par des institutionnels.

Fort de ce contexte, Alcimed ambitionne de relever le défi de l'Europe en 2005 et de développer une société de conseil européenne à visage humain, attachée au civisme. Elle compte implanter tout d'abord des bureaux commerciaux en Allemagne, en Espagne, aux Pays-Bas et en Suisse, et y établir ensuite des équipes en fonction des résultats obtenus. « *L'Europe n'a qu'à bien se tenir, on arrive !* »

Le « Business Unit » Chimie et Matériaux (12 personnes) a réalisé 80 % de son activité en 2004 avec de grands groupes internationaux (généralement sur des marchés d'application) et 20 % des études émanaient des institutions. Le ministère de la Défense a ainsi interrogé Alcimed sur ce que les nanotechnologies pourraient apporter aux soldats du futur. Le groupe étudie actuellement l'impact de REACH à la demande du Minefi. Il intervient également pour l'INRS, l'ADEME, la Commission européenne...

En 2004, trois thématiques clé sont revenues pour la chimie :

- La question asiatique : opportunité ou menace ? L'arrivée massive de producteurs et les prix très compétitifs inquiètent, mais c'est aussi un immense nouveau marché qui s'ouvre aux Européens, notamment pour le traitement de l'eau. Le problème est donc à traiter actuellement au cas par cas.

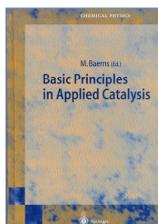
- Le domaine des services : quels services ayant une valeur ajoutée puis-je proposer à mes clients, et comment, en tant que chimistes ou dans les matériaux ? Ces services peuvent reposer sur la formulation, la fonctionnalisation (une plaque de plâtre avec un traitement antibactérien par exemple).

- REACH, le Responsable Care, le développement durable et l'impact des produits sur la santé, sous la poussée à la fois du contexte réglementaire et de la volonté des industriels. L'impact de REACH sur les grands groupes est bien connu à l'heure actuelle et ceux-ci sont déjà bien adaptés car on sait combien cela va coûter sur les grands tonnages (> 10 tonnes). Le problème d'appliquer la réglementation sans diminuer la compétitivité se pose pour les petits tonnages et les petites structures. Un point positif : cette situation pousse les industriels à innover. On l'a vu notamment dans le domaine des peintures : avec solvants avant, en phase aqueuse actuellement et sans solvant demain !

• <http://www.alcimed.com>

Séverine Bléneau-Serdel

Livres



Basic principles in applied catalysis
Springer series in chemical physics,
vol. 75

M. Baerns (ed)
 557 p., 129,95 €
 Springer Verlag, 2004

Ce livre fait partie de la série « Springer series in chemical physics » qui propose des monographies sur les aspects fondamentaux et appliqués du domaine concerné. Manfred Baerns a fait appel à divers experts de la catalyse pour rédiger cet ouvrage qui traite des divers types de catalyse au travers de plusieurs exemples d'intérêt industriel et/ou de leur faisabilité : catalyse hétérogène et caractéristiques des catalyseurs solides, catalyse homogène et biocatalyse, génie des procédés catalytiques. Leur contenu peut varier selon les domaines, mais dans l'ensemble sont abordés les catalyseurs, les mécanismes réactionnels et les procédés, et l'accent est mis sur les aspects innovants ou les plus récents.

A travers les chapitres de catalyse hétérogène apparaissent les trois types de catalyseurs et certaines de leurs réactions associées. Les réactions d'oxydation sélective sur des oxydes de métaux de transition et l'hydrogénation des hydrocarbures sur catalyseurs métalliques sont limitées ici à l'oxydation des alcanes C_2-C_4 , censés remplacer les oléfines correspondantes et à l'hydrogénation sélective des hydrocarbures à insaturation multiple pour la chimie fine. Le reformage catalytique sur catalyseurs bifonctionnels est en évolution permanente en raison des contraintes économiques et écologiques, et les zéolithes et mésoporeux acides font l'objet d'études tant dans le domaine traditionnel du raffinage qu'en pétrochimie. On trouve aussi des exposés sur la préparation des catalyseurs solides, leur caractérisation par des méthodes dites *in situ* et, plus original, leur criblage à haut débit à l'aide de méthodes inspirées de celles utilisées en pharmacie.

M. Beller propose ensuite « ses vues personnelles » sur les développements les plus intéressants actuellement et pour le futur en catalyse homogène, dont les réactions de carbonylation et les

réactions de couplage catalysées par des métaux de transition. Ces derniers ouvrent bien la voie à la polymérisation traitée ensuite et on rappelle l'importance de la catalyse Ziegler-Natta ainsi que l'intérêt qu'il y a à développer les métallocènes pour contrôler divers paramètres importants des polymères tels que la tacticité, la masse molaire, etc. La biocatalyse concerne aussi bien les procédés de fermentation que les synthèses en une étape effectuées à l'aide d'enzymes purifiées par exemple et fournit quelques exemples de choix. Les derniers chapitres traitent plus particulièrement de domaines liés au génie des procédés catalytiques. Sont abordées la cinétique, qui sert aussi bien à caractériser le comportement du couple catalyseur/réacteur qu'à l'optimiser, et la désactivation des catalyseurs qui peut se produire notamment par empoisonnement, cokage et vieillissement, être réversible ou irréversible, et dont on doit tenir compte à travers la cinétique de désactivation. Le livre se termine avec deux aspects très innovants et très porteurs. On peut diviser (ou découpler) les processus, que ce soit dans le temps (processus non stationnaires, opérations périodiques) ou dans l'espace (par exemple, le réacteur de type circulant pour le craquage catalytique). On peut aussi utiliser des réacteurs dits « structurés » caractérisés par un très grand rapport surface/volume et bénéficiant plus ou moins de la technologie en microélectronique.

Cet ouvrage, rédigé avec soin, s'adresse à un public spécialisé ou intéressé par les potentialités offertes par les réactions catalytiques, et à des étudiants en fin d'études de 2^e ou 3^e cycle se spécialisant dans le domaine.

Élisabeth Bordes-Richard



Nature-inspired methods
in chemometrics: Genetic algorithms
and artificial networks

R. Leardi (ed)
 383 p., 240 €
 Elsevier, 2003

Ce livre rassemble, en 12 chapitres, les principaux aspects de deux techniques chimiométriques : les algorithmes génétiques et les réseaux de neurones, qui ont en commun l'imitation de la Nature.

Les algorithmes génétiques sont des techniques mathématiques inspirées par les processus de reproduction des cellules génétiques et les réseaux de neurones reprennent les méthodes utilisées par les cellules nerveuses. L'éditeur a réuni les meilleurs spécialistes de ces techniques pour que l'on ait, à la fin de l'ouvrage, un aperçu complet des applications possibles.

Dans le premier chapitre sur les algorithmes génétiques, L.T. Brian explique leur fonctionnement tout à fait comparable à l'évolution d'une population : reproduction, mutations, sélections. Les trois chapitres suivants décrivent l'optimisation des algorithmes génétiques, le développement des soft-captureurs et l'apport des algorithmes génétiques à la modélisation moléculaire. Par exemple, le couplage des algorithmes génétiques et des réseaux de neurones a été largement utilisé par l'industrie pharmaceutique pour étudier les relations structure chimique/activité chimique. Le chapitre 5 est consacré à la description du logiciel d'algorithmes génétiques MobyDigs imaginé par R. Todeschini, professeur à l'Université de Milan. C'est l'éditeur de ce livre, R. Leardi, qui a rédigé le chapitre 6 consacré à la sélection des longueurs d'onde spectrales. Il montre comment les algorithmes génétiques permettent de surmonter le difficile problème de la modélisation des données corrélées et illustre ses propos par l'exemple de la mesure de l'humidité des graines de soja par spectrométrie.

Le chapitre 7 nous fait changer de sujet puisqu'il aborde les réseaux de neurones. Le seul lien avec la première partie de l'ouvrage est l'emprunt de la technique au monde vivant. Les algorithmes génétiques imitent les techniques de reproduction, les réseaux de neurones imitent le mode de fonctionnement du cerveau humain. Ce chapitre, écrit par J. Zupan, explique le fonctionnement des réseaux de neurones et donne une brève description de quelques applications dans les domaines de la classification, du mapping et de la modélisation. Les chapitres suivants sont consacrés à la description détaillée de plusieurs applications des réseaux de neurones en chimie : les relations entre la structure des molécules et leurs propriétés, la détermination de la toxicité des composés chimiques, l'amélioration de l'étalonnage des analyses voltamétriques ou l'optimisation d'une analyse par résonance magnétique nucléaire.

La conclusion de l'ouvrage souligne le développement et l'amélioration rapides

des méthodes chimométriques et signale les revues spécialisées. Elle incite les chimistes à découvrir ces nouveaux outils qui peuvent faciliter la conduite de leurs travaux et l'interprétation de leurs résultats.

Jacques Goupy



**De la forge au laboratoire
Naissance de la métallurgie
physique (1860-1914)**

N. Chézeau

237 p., 17 €

Les presses universitaires de Rennes,
2004

L'ouvrage de Nicole Chézeau, physicienne et historienne à l'Université de Mulhouse, rend compte d'une recherche universitaire sur l'histoire récente de la métallurgie (1860-1914), depuis le début de la production industrielle de l'acier à la pause dans les recherches due à la Première Guerre mondiale. L'auteur s'est fixé pour objectifs de comprendre l'articulation entre science, technique et production, d'analyser les origines de la métallurgie physique surgie à l'aube du précédent siècle et les causes de sa rapide progression. Elle se fixe sur l'Angleterre, la France et les États-Unis, renonçant pour l'instant à examiner de

manière détaillée les sources allemandes et celles d'autres pays. Elle utilise les concepts de « mutation » et de « système technique » (dû à Bertrand Gille).

Le premier des cinq chapitres est naturellement consacré à l'acier. L'auteur évoque les nécessités (armement, transports) qui poussent à la recherche de nouveaux procédés d'élaboration, de nouvelles qualités et d'instruments de contrôle, fruits d'une collaboration active entre industriels et savants. Le second est dévolu aux acteurs de cette transformation, sociétés savantes et industrielles, publications, expositions et congrès, groupes militants, et le troisième décrit la naissance des laboratoires de contrôle et d'essais, jusqu'aux grands laboratoires d'entreprises et d'État. Avec le chapitre 4, on aborde la mise en place et les résultats de méthodologies scientifiques (diagrammes d'équilibre) qui fondent la métallurgie physique. Le dernier chapitre est consacré au rôle essentiel des écoles et des enseignants dans la diffusion rapide des nouvelles connaissances et la propagation de l'esprit d'invention.

L'auteur met en lumière la place qu'a tenue Henry Le Chatelier pour la France, l'internationalisme et la rapidité d'échanges équitables au sein d'un cénacle de chercheurs, mi-académiques, mi-industriels, qui se fréquentaient et s'appréciaient. Dans ce domaine, l'invention des outils techniques a précédé et alimenté la science avant de devenir de plus en plus avec la complexité un produit de la science, ce qu'illustre bien l'apparition des aciers spéciaux après 1900.

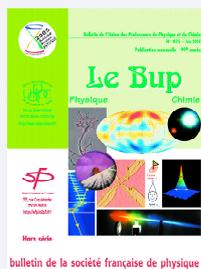
L'étude de Nicole Chézeau démontre l'importance des facteurs économiques et sociaux et celle des instruments de mesure empruntés à la physique dans la construction de la nouvelle science métallurgique, sans omettre le rôle de l'enseignement qui diffuse des résultats et des pratiques, pose des questions et contribue à organiser en système un corpus de données et d'observations. En conclusion, l'auteur ouvre des pistes qui pourraient prolonger son étude en l'étendant à d'autres pays, et en creusant les relations de la métallurgie avec la résistance des matériaux ou l'électricité.

Une table des matières explicite et détaillée et un glossaire aident le lecteur dans sa progression. On trouve en annexe un récit de la controverse (1887-1926) qui oppose les allotropistes (Osmond) et carbonistes (Howe) autour du fer β et de la trempe, 25 notices biographiques présentant les acteurs principaux de la mutation, et un index des personnes citées qui constitue un précieux outil de lecture et d'utilisation de l'ouvrage. Outre les notes et références de bas de pages, l'auteur fournit une intéressante bibliographie classée : dictionnaires et ouvrages de référence, histoire de la chimie physique, histoire générale de la métallurgie, histoire industrielle de la sidérurgie, histoire de l'acier et enseignement de la métallurgie.

Certes spécialisé, cet ouvrage demeure aisé à lire et à consulter, dans un domaine de la chimie que les matériaux organiques ont quelque peu occulté dans notre enseignement.

Josette Fournier

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



La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.

N° 874 (mai 2005)

- Grandeur et décadence de Fritz Haber, par A. Simaan.
- Utilisation du tableur Excel pour prévoir le pH de solutions aqueuses obtenues par dissolution d'un sel d'acide « faible » et de base « faible », par B. Pascal et N. Pascal.
- Olympiades de la chimie : Et si on préparait du chewing-gum au collège ?, par I. Ed-Dbali et E. Delvallée.
- A propos du projet « Et si on faisait du chewing-gum au collège ? » ou communiquer en chimie !, par M. Schwob et A. Gilles.

N° 875 (juin 2005)

Numéro spécial « Année mondiale de la physique » en collaboration avec la Société Française de Physique (format A4, prix : 20 €).

- Les nanosciences, ou la rencontre des sciences fondamentales et des technologies, par J.-L. Robert et R. Maynard.
- Cristaux photoniques et métamatériaux : vers un contrôle total de la lumière, par D. Felbacq.
- Des gaz superfluides : la transition BEC-BCS dans les gaz atomiques ultrafroids, par R. Combescot.
- Bientôt SOLEIL !, par R. Fourme, M.-P. Level et I. Quinkal.
- L'étonnante matière en grains, par J. Duran.
- Les tensioactifs, par D. Langevin.
- Friction et adhésion aux interfaces polymères : des molécules qui jouent le Velcro, par L. Léger-Quercy.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr/>

12-16 août 2005

ISMC 2005*5th International school on molecular catalysis*

Poznan (Pologne)

• <http://www.ismc2005.poznan.pl>28 août-1^{er} septembre 2005**Eurochem Nancy 2005**

Vandoeuvre-les-Nancy

• <http://www.sfceurochem.com>

4-9 septembre 2005

ICAME 2005*International conference on the applications of the Mössbauer effect*

Montpellier

• <http://www.icame05.com>

8-10 septembre 2005

Industrial biocatalysis in pharmacy and fine chemistry

Nîmes

• <http://www.adebiotech.org/biocatalysis>

11-14 septembre 2005

FJS 2005*18th French-Japanese symposium on medicinal and fine chemistry*

Chamonix

• <http://www.symposium-fjs.org>

12-14 septembre 2005

CECAM workshop on simulating deformed glasses and melts*From simple liquids to polymers*

Lyon

• <http://www-ics.u-strasbg.fr/~jwittmer/workshop/CECAM2005/title.html>

12-14 septembre 2005

Interfaces and interphases in multicomponent materials

Villeurbanne

• jfgerard@insa-lyon.fr

13-15 septembre 2005

Pharm & Cosmetics*Salon international des technologies pour les industries pharmaceutiques et cosmétiques*

Paris

• <http://www.pharmandcosmetics.com>

18-23 septembre 2005

JEPO 33*33^e Journées d'étude des polymères*

Le Bessat

• <http://jepo33.univ-st-etienne.fr>

19-21 septembre 2005

BioNano 3*International conference on bionanotechnology research*

Sussex (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/BioNano>

20-25 septembre 2005

ICBL 2005*International conference on the bioscience of lipids*

Ajaccio

• <http://www.gerli.com>

21-23 septembre 2005

Euro Food Chem XIII*Macromolecules and their degradation products in food*

Hambourg (Allemagne)

• <http://www.gdch.de/vas/tagungen/tagungen2005/5556.htm>

25-29 septembre 2005

3rd International SFB conference*Metal mediated reactions modeled after Nature*

Jena (Allemagne)

• <http://www.conventus.de>

25-30 septembre 2005

JADH'2005*13^e Journées d'étude sur l'adhésion*

Bollwiller

• <http://www.vide.org/jadh2005>

27-29 septembre 2005

Mesurexpo, Opto, Forum de l'électronique 2005

Paris

• <http://www.mesurexpo.com>

27-29 septembre 2005

Eurocoat 2005*International exhibition and congress for the paint, pigment, printing ink, varnish, glue and adhesive industries*

Lyon

• <http://www.eurocoat-expo.com>

28-29 septembre 2005

Bioforum 2005*Where science meets business*

Milan (Italie)

• <http://www.bioforum.it>

3-5 octobre 2005

7th EEE*7th European symposium on electrochemical engineering*

Toulouse

• <http://www.7thEEE.com>

4-8 octobre 2005

1st European conference on chemistry for life sciences

Rimini (Italie)

• <http://www.lifescience-fecs.org>

8-12 octobre 2005

13th International symposium on environmental pollution and its impact on life in the Mediterranean region

Thessalonique (Grèce)

• <http://www.mesaep.net/>

14-23 octobre 2005

NATO Advanced Study Institut New methodologies and techniques in organic chemistry: sustainable development in a secure environment

Sienna (Italie)

• <http://www.unisi.it/eventi/ASI-NEMETOC/>

16-21 octobre 2005

École Galerne 2005*Imagerie du solide et des surfaces*

Strasbourg

• <http://www-ipcms.u-strasbg.fr/galerie2005>

19-20 octobre 2005

Colloque Imageries et polymères

Bordeaux

• <http://www.enscpb.fr/imapol>

31 octobre-4 novembre 2005

ICNT 2005*International congress of nanotechnology 2005*

San Francisco (États-Unis)

• <http://nanotechcongress.com>Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.



Prix 2005 de la division Catalyse

Comme l'an passé, la division a décidé, devant la qualité des dossiers présentés, de partager le prix entre deux jeunes chercheurs : Catherine Pinel (IRC) et Patrick Euzen (IFP).

Catherine Pinel est chargée de recherches au CNRS, actuellement en poste à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (Villeurbanne), qu'elle a intégré après avoir soutenu son doctorat à l'université Pierre et Marie Curie (Paris) et effectué deux post-doctorats, dont un à Cambridge dans le laboratoire du professeur Ley. Elle a à son actif un grand nombre de publications et de communications. Ses travaux portent essentiellement

sur la synthèse en chimie fine et la valorisation des agroressources. Catherine Pinel s'intéresse plus particulièrement à la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques à base de métaux de transition. Elle est par ailleurs trésorière de l'actuel bureau du GECAT (Groupe d'étude sur la catalyse).

Patrick Euzen est ingénieur de recherches à l'Institut Français du Pétrole, où il est entré après un doctorat en sciences des matériaux à l'Institut des Matériaux de Nantes. A l'IFP, il a été successivement chargé des études sur la combustion catalytique et la dépollution, puis sur les supports de catalyseurs pour le reformage catalytique et leur stabilisation hydrothermique, puis enfin sur la synthèse de gel sulfurique pour les supports de catalyseurs d'hydrotraitements. Ces deux dernières études ont permis d'améliorer significativement la gamme des catalyseurs d'Axens, société qu'il vient de rejoindre depuis peu.

Patrick Euzen est à la tête d'un grand nombre de brevets et de communications et sa compétence sur les supports alumine a été reconnue par l'attribution du chapitre « Aluminas » dans le *Handbook of Solids* paru fin 2002.

Divisions

Chimie organique

22 novembre 2005

Journée d'automne

Paris

La réunion se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris avec les conférences de A. Alexakis (Université de Genève, Suisse), K.A. Jorgensen (Université d'Arrhus, Danemark), S. Rychnovsky (Université d'Irvine, Californie, États-Unis) et H. Yamamoto (Université de Chicago, États-Unis).

• Janine Cossy. Tél. : 01 40 79 44 29.
janine.cossy@espci.fr

Chimie physique

Nouveau bureau

Présidente : Dominique Langevin
Vce-président : Jean-Claude Rayez
Secrétaire général : Marie-Pierre Fontaine-Aupart
Trésorier : Patrick Seta
Responsable web : François Guillaume
Représentant à *ChemPhysChem* : James T. Hynes

• Dominique Langevin, Laboratoire de physique des solides, Université Paris-Sud, Bât. 510, 91405 Orsay Cedex.
langevin@lps.u-psud.fr
Site de la division : <http://sfp.in2p3.fr/chimie>

28-30 septembre 2005

JFJPC8

8^e Journées francophones des jeunes physico-chimistes

Marly-le-Roi

Organisées par la division et l'École doctorale de physico-chimie du Sud de Paris, ces journées proposent aux jeunes doctorants et chercheurs appartenant à des laboratoires publics et industriels un lieu de rencontres, d'apprentissage de la communication scientifique et d'échanges interdisciplinaires autour de la physico-chimie.

Le programme scientifique sera organisé autour de cinq thèmes principaux : modélisation et simulation ; spectroscopies ; photochimie, chimie sous rayonnement et électrochimie ; interface physique-chimie-biologie ; nanostructures, surfaces et interfaces. Chaque thème sera introduit par une conférence présentée par un chercheur confirmé : Jacques Bittoun

(CHU, Kremlin-Bicêtre), Jean-Pierre Launay (CEMES, Toulouse), Richard Lavery (IBPC, Paris), Frédéric Merkt (ETH, Zurich), Mehran Mostafavi (LCP, Orsay). Suivront des communications orales de 20 minutes données par des doctorants ou de jeunes chercheurs qui présenteront leurs travaux récents dans le domaine. Par ailleurs, deux séances posters seront organisées pour faciliter les échanges et les discussions.

• <http://www.fjpc.ens-cachan.fr>

Groupes

Club Histoire de la chimie

Nouveau bureau

Présidente : Laurence Lestel
Vce-présidents : Jacques Bourdais et Olivier Lafont
Trésorier : Mohab-Eddine Brik
Secrétaire : Josette Fournier

• Laurence Lestel, CNAM-CDHT,
5 rue du Vertbois, 75003 Paris.
lestel@cnam.fr

Groupe Français d'Étude des Carbones

2-6 octobre 2005

CESEP'05

**Carbons for energy storage
and environment protection**
Orléans

Le but de cette conférence est de réaliser un forum de discussion sur tous les aspects scientifiques des applications des carbones dans le domaine du stockage de l'énergie et de la protection de l'environnement. Les thématiques de la conférence sont les suivantes : nouvelles formes de carbone (synthèse, mise en forme, modifications texturales et structurales, fonctionnalisation...); carbones poreux et activés et matériaux autres en relation; caractérisations multi-échelles et structurales des carbones; théorie et modélisation; thermodynamique, cinétique et mécanismes réactionnels; piégeage des composés organiques et inorganiques (mécanismes et procédés); supercondensateurs, batteries Li-ion, piles à combustible et nouveaux autres types d'accumulateurs; stockage des gaz et de la chaleur; démantèlement des réacteurs nucléaires et recyclage des graphites irradiés; impact environnemental.

• cesep05@uha.fr

<http://www.icsi.uha.fr/congres/cesep/index.html>

Parrainages

6-10 septembre 2005

5th International conference on the history of chemistry « Chemistry, technology and society »

Lisbonne-Estoril (Portugal)

Organisée par la section d'histoire de la chimie de l'Association Européenne pour les Sciences Chimiques et Moléculaires (EuCheMS) – anciennement Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS) –, la conférence aura pour principaux thèmes : « The material culture of chemistry: laboratory practices and instruments » ; « Applied chemistry: the chemical industry, military technologies, technological processes, agricultural and food chemistry and the environment » ; « The popularisation of chemistry: practices, spaces, audiences » et « Portuguese chemistry ».

Conférences plénières au programme :

- *The history of chemistry in Portugal*, par J. Ferreira da Silva (Universidade do Porto, Portugal).
- *Popularising chemistry: hands-on or hands-off?*, par D. Knight (University of Durham, Royaume-Uni).

- *No more miracles: the unfortunate decline in catalyst innovation*, par J.K. Smith (Lehigh University, Bethlehem, États-Unis).

• 5ichc-portugal@ulusofona.pt
<http://5ichc-portugal.ulusofona.pt>

25-29 septembre 2005

ICCA-9

**9th International conference
on the chemistry of antibiotics
and other bioactive compounds**
Arcachon

Scientifiques académiques et industriels se rassembleront autour des aspects de la chimie et de la biologie des composants bio-actifs en se penchant plus particulièrement sur les antibiotiques. Le programme comprendra des conférences plénières et invitées, de courtes communications orales et des présentations de posters.

Conférences plénières :

- *Biomimetic synthesis*, par J. Baldwin (Université d'Oxford, Royaume-Uni).
- *New methods, strategies and concepts for natural product synthesis*, par M. Miyashita (Université d'Hokkaido, Japon)
- *Total synthesis of antibiotics with hybrid structures: pradimicins and TAN-1065*, par K. Suzuki (Institut de Technologie de Tokyo, Japon).
- *New prodrugs of cytotoxic antibiotics for a selective treatment of cancer*, par L.F. Tietze (Université de Göttingen, Allemagne).
- *On the impact of new methodologies on synthetic strategies towards bioactive targets*, par B. Trost (Université de Stanford, États-Unis).
- *Antibiotics: past, present, future*, par C. Walsh (Université d'Harvard, États-Unis).

• icca9@iecb.u-bordeaux.fr
<http://www.iecb.u-bordeaux.fr/icca9/>

17-19 octobre 2005

SAJEC 2005

Symposium

Sigma Aldrich jeunes chimistes
Villeneuve d'Ascq

Cette année, ce sont les jeunes chercheurs de la région Nord-Pas de Calais-Picardie qui organisent la 6^e édition de ce symposium avec au programme :

- *Effet des micro-ondes en synthèse organique*, par A. Loupy (Université Paris-Sud).
- *La biologie, une source d'inspiration pour le chimiste organicien*, par L. Ghosez (IECB, Bordeaux).
- *La chimie dans l'industrie pharmaceutique*, par B. Castro (Sanofi Chimie).

- *Archaesomes : conception, synthèse et applications biotechnologiques*, par T. Benvenugu (ENSCR, Rennes).
- *Des phosphates d'oxyde métallique aux hybrides à pores géants*, par F. Millange (Institut Lavoisier, Versailles-St-Quentin).
- *Synthèse de copolymères à blocs à perméabilité contrôlée : des matériaux à haute performance pour les procédés de séparation de membranes*, par A. Jonquières (ENSIC, Nancy).
- *Development and application of the catalytic asymmetric Claisen rearrangement*, par M. Hiersemann (Technische Universität Dresden).
- *Molecular recognition of nucleic acids: evaluation of new aminoglycoside antibiotics*, par A. Juan Luis (CSIC Madrid).

Le thème de la table ronde sera « **La chimie et le mouvement** » et abordera entre autres la mise au point de moteurs moléculaires.

Date limite de soumission :
15 septembre 2005

• sfcjeunesnord@yahoo.fr
<http://www.univ-lille1.fr/sajec2005/>

22-25 novembre 2005

NOIS 2005

**Nano-objets aux interfaces
Structure, organisation et fonction
en biologie, chimie et physique**
Montpellier

Ce colloque est destiné à tous les chercheurs travaillant ou souhaitant travailler avec des nano-objets, en biologie, chimie ou physique. Du fait de sa vocation à être un lieu d'échanges et de rencontres, il s'adresse principalement à ceux qui souhaitent développer ou approfondir des travaux aux interfaces de ces disciplines.

Voir programme sur le site du colloque.

• <http://www.iemm.univ-montp2.fr>

150^e anniversaire de la SFC

Pour célébrer le 150^e anniversaire de la SFC en 2007, le club Histoire de la chimie souhaite réaliser un travail collectif en éditant un Dictionnaire biographique des présidents et grands chimistes de la SFC (1857-2007).

Si vous possédez des documents sur l'un de ces présidents ou si vous souhaitez participer à la rédaction de notices biographiques (4-5 pages chacune), veuillez vous faire connaître le plus rapidement possible en adressant un message (de préférence électronique) à Laurence Lestel, présidente du club.

• Club Histoire de la chimie,
SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 53 01 80 86.
Courriel : lestel@cnam.fr



Pierre Barret (1923-2004)

Le professeur Pierre Barret, créateur du Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides de l'Université de Bourgogne, nous a quittés fin 2004.

Né en 1923 à Vittel dans les Vosges de parents instituteurs, Pierre Barret est un élève brillant. Double bachelier à 17 ans, il obtient ensuite une licence de sciences physiques à l'Université de Nancy à 20 ans, où il présente l'année suivante un DES de physique relatif à l'étude des vitesses de réaction dans les réactions solide-gaz d'oxydation du graphite. Il se tourne alors immédiatement vers la recherche sous l'impulsion du professeur Maurice Letort. Après un court passage dans un laboratoire de recherches en aéronautique de Marseille où il travaille sur la combustion dans les moteurs à explosion et la mesure des températures de flamme, il entre au CNRS en 1947 toujours à Marseille où il présente sa thèse qui porte sur « Température et équilibre thermique dans une flamme de diffusion » et sa deuxième thèse relative à une innovation qui fait l'objet d'un brevet aux développements ultérieurs nombreux : « La pulvérisation des solutions électrolytiques par étincelle anodique ».

Il arrive à l'Université de Bourgogne en qualité de chef de travaux en 1951, puis devient professeur en 1957 et titulaire de la chaire de chimie générale en 1962. Il assure, comme il le fera jusqu'en 1991, les enseignements de chimie générale, thermodynamique et chimie minérale. Il crée alors son laboratoire de recherche entouré de quelques collaborateurs et oriente ses thématiques vers l'étude cinétique des réactions de décomposition des sels métalliques puis vers différents types de réactions en phases solide-gaz.

Cette période constitue, comme il le disait lui-même : « la période d'incubation du Laboratoire, que nous connaissons maintenant » ; ce furent « les années au cours desquelles se mirent en place progressivement les thèmes de recherches, les acteurs et les équipements... ». Il crée à cette époque les directions de recherches relatives à la réduction des oxydes métalliques, à l'oxydation et à la sulfuration des métaux, fédère les approches relatives à la décomposition des sels, et initie, en relation avec l'industrie – ce qui est original à l'époque – des travaux relatifs à la chimie des ciments qui ne cesseront de se développer.

Excellent expérimentateur, c'est à cette époque que le professeur Pierre Barret invente ce qu'il considérait, à juste titre sans doute, comme l'un des fondements du laboratoire : l'adaptation d'un dispositif d'enregistrement optique en continu sur les microthermobalances de Mac Bain. Cet équipement constitua un outil permettant l'étude cinétique de l'évolution des systèmes hétérogènes dans les atmosphères les plus diverses pendant plusieurs décennies. C'est aussi à cette époque qu'il conduit l'ensemble des chercheurs à coupler *in situ* les méthodes expérimentales les plus diverses pour cerner le mieux possible les étapes réactionnelles, ce qui conduit parfois à des dépôts de brevets et à des commercialisations d'appareillages.

Sur ce socle expérimental, le professeur Barret a conceptualisé les approches fondamentales de la cinétique hétérogène dues aux effets de surface, qui sont devenues une discipline à part entière notamment sous son impulsion. *La cinétique hétérogène* (publié en 1973) a été traduit en plusieurs langues.

L'année 1965 lui permet de franchir une étape décisive en obtenant parmi les tout premiers en France une unité de recherches associée au CNRS URA 23 appelée dès cette époque Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides. Cette association permet alors le développement des thématiques avec de nouveaux chercheurs et l'acquisition de techniques lourdes d'investigation des solides.

Pierre Barret assura durant vingt ans la direction de l'unité de recherches, initiant sans cesse de nouvelles thématiques permettant d'atteindre plus finement les mécanismes réactionnels, en particulier les stades initiaux en surface des réactions, ce qui nécessite la mise en place de nouvelles méthodes expérimentales impliquant un saut technologique important. Rapidement, son laboratoire atteint la taille qu'il possède aujourd'hui regroupant de 100 à 120 personnes.

Il développe les relations internationales et organise successivement à Dijon en 1974 les Journées internationales de chimie physique, puis en 1984, le 10^e Symposium international sur la réactivité des solides. Il pérennise les Réunions franco-polonaises qui durent maintenant depuis plus de trente ans. Parallèlement, il initie avec discernement les recherches contractuelles avec les grands organismes et l'industrie.

Après cette période, le professeur Barret se consacre prioritairement aux recherches sur la physico-chimie des liants hydrauliques, ce qui lui permet une nouvelle fois de créer une dynamique et de conforter une notoriété internationale largement reconnue aussi dans ce domaine.

Professeur et chercheur, il a su jouer son rôle de formateur à tous les niveaux, créant chaque fois que nécessaire de nouveaux enseignements (maîtrise de chimie physique et de sciences et technique en matériaux, DEA de chimie physique) et assurant au sein de son laboratoire la formation de plus de quatre cents docteurs.

Il a été élu dans de nombreuses instances locales et nationales, notamment le Conseil scientifique de l'Université de Bourgogne dès sa création et le Comité national de la recherche scientifique du CNRS.

Chercheur passionné et créatif, il était encore présent au laboratoire jusqu'à ces derniers mois.

Ses qualités éminentes lui ont valu de nombreuses distinctions dont un Prix de l'Académie des sciences. Il était Commandeur de l'Ordre national du mérite et des Palmes académiques.

Avec sa famille, son épouse professeur de mathématiques, son fils aujourd'hui professeur de physique à l'Université d'Orsay, il a toujours apprécié son implantation bourguignonne – il était chevalier du Tastevin – au sein de laquelle il a pu réaliser une carrière professionnelle remarquable.

Jean-Claude Colson*

* Jean-Claude Colson a succédé à Pierre Barret en tant que directeur du Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides (1985-1993).