

l'actualité chimique

Mensuel - Août-Septembre 2005 - N° 289

La chimie célèbre
l'Année mondiale de la physique

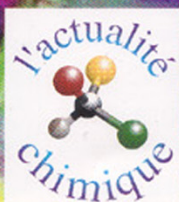


*De la molécule à l'odeur
La science du pastis
Un chimiste dans la finance*



Inserm

Institut national
de la santé et de la recherche médicale



CNRS

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



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,
F. Secheresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer,
P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique en formation :

Émérance Marcoux

Partenariat : CNRS, 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. 67

© SFC 2005 - Tous droits réservés

Dépôt légal : août-septembre 2005

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

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 18 € (port inclus)

Éditorial	2
L'émergence de nouvelles ambitions, par Y.-A. Gauduel	2
A propos de	3
Promouvoir les femmes de sciences : les prix L'Oréal-Unesco 2005, par S. Bléneau-Serdel	3
Année mondiale de la physique	5
Interactions plasma-paroi dans les tokamaks : un domaine à l'interface de la physique et de la chimie, par C. Brosset et A. Allouche	5
Une approche multiphysique de l'endommagement de polymères en milieu pétrolier. Exemple du blistering, par L. Cangémi, M.-H. Klopffer, J. Martin et J.-C. Grandidier	14
Les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets, par P. Pichat et J.-F. Nogrette	22
Recherche et développement	29
De la molécule à l'odeur : les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction, par U.J. Meierhenrich, J. Golebiowski, X. Fernandez et D. Cabrol-Bass	29
Comment ça marche ?	41
Pourquoi le pastis se trouble ? Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie, par I. Grillo	41
Industrie	45
Pôles de compétitivité et Chimie Horizon 2015 : réactions et interactions ?, par G. Schorsch	45
Témoignages	
Un chimiste dans la gestion, par E. Marcoux	49
Histoire de la chimie	51
L'ASE... en 1815, par J. Fournier	51
En direct de l'UIC	55
Informations générales	56
Livres et médias	57
Manifestations	62
Les journées de simulation numérique 2005. Paris, 2-3 juin 2005, par E. Soulié	62
Calendrier	63
Activités de la SFC	64
Hommage	68
Marius Chemla (1927-2005), par D. Devilliers, F. Lantelme et P. Turq	68



Couverture : « De la molécule à l'odeur », illustration réalisée par Stéphane Le-Saint à partir du tableau à l'huile sur toile « Lavandes Provençales » peint par Yvon Grac et appartenant à la collection privée de Daniel Cabrol-Bass (reproduit avec l'aimable autorisation de l'artiste peintre).



Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

L'émergence de nouvelles ambitions

En cette fin d'été 2005, un constat s'impose : nombreux sont les défis auxquels vont être confrontés les mondes de la recherche et de l'industrie au cours des prochaines années. De la quinzaine de pôles de compétitivité à dimension internationale, voire mondiale, à la cinquantaine de pôles devant avoir une vocation nationale, l'émergence de nouveaux partenariats est censée dessiner la future trame du tissu industriel français, avec à la clé, de l'innovation et des taux annuels espérés de création d'emplois se situant entre 2 et 5 %. Ces nouvelles ambitions seront de bonne augure si les 1,5 milliards d'euros prévus par le Comité interministériel d'aménagement et de développement du territoire s'avèrent être au rendez-vous. Mais l'un des principaux écueils à éviter pourrait être... le saupoudrage.

Il n'en reste pas moins vrai que l'idée de faire coopérer, sur une même unité de lieu, des centres de recherche ou de formation et des entreprises publiques et privées est séduisante. D'ailleurs, ne sont-ils pas nombreux ceux qui y souscrivent depuis fort longtemps ? Avec cette nouvelle donne, le secteur de la chimie ne devrait pas être en reste. A titre d'exemple, certaines plates-formes se tailleront la part du lion à travers les matériaux innovants, les nano- et biotechnologies, les filières de la chimie thérapeutique et de la santé.

Parmi les autres sujets de satisfaction du moment, il y a l'annonce du site de Cadarache pour la construction du réac-

teur expérimental à fusion thermonucléaire ITER. L'idée émise par des scientifiques soviétiques remonte déjà à une vingtaine d'années. Cette implantation en Europe est une excellente nouvelle pour certains, mais inspiratrice de grandes interrogations pour d'autres. Le projet peut être qualifié de pharaonique tant les défis scientifiques et techniques qu'il sous-tend sont nombreux et ardu. Comment créer sur Terre les conditions optimales qui permettent de « dompter » la fabuleuse énergie libérée par la fusion de noyaux ? L'obstacle majeur est la conception de matériaux capables de résister à de très hautes énergies et à des températures qui se comptent en millions de degrés. L'avancée des connaissances issues de synergies entre sciences physiques et chimiques est donc cruciale. Dans le cadre de l'Année mondiale de la physique, *L'Actualité Chimique* fait état de certaines recherches transdisciplinaires sur les interactions plasma/matériaux composites à base de carbone qui ont lieu à l'intérieur d'un tokamak. A terme, la domestication de la fusion thermonucléaire devra déboucher sur le développement de procédés industriels susceptibles de répondre aux enjeux énergétiques de la planète. Mais les chemins qui conduiront à la conception d'un réacteur industriel seront longs, probablement à l'horizon des années 2050.

Décidément, les étoiles conservent leurs mystères et ne se laissent pas copier facilement !

Promouvoir les femmes de sciences

Les prix L'Oréal-UNESCO 2005

Séverine Bléneau-Serdel



Les cinq lauréates du prix L'Oréal-UNESCO 2005 : de gauche à droite, Zohra Ben Lakhdar, Belita Koiller, Dominique Langevin, Myriam P. Sarachik et Fumiko Yonezawa (©Micheline Pelletier/GAMMA pour les trois photos centrales, ©J.F. Deroubaix/GAMMA pour les deux autres).

Le 3 mars dernier au siège de l'UNESCO à Paris, la 7^e édition du Prix L'Oréal-UNESCO « Pour les Femmes et la Science » a été l'occasion de récompenser cinq éminentes chercheuses en sciences de la matière et quinze jeunes femmes ont reçu une bourse pour poursuivre leurs recherches en sciences de la vie. Qui a dit que les femmes ne sont pas douées pour les sciences ?

Un prix né d'une collaboration exemplaire

Sept années d'engagement en faveur des femmes

Partant d'un constat – la sous-représentation des femmes dans les disciplines scientifiques –, l'entreprise privée L'Oréal et l'organisation intergouvernementale UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation) ont décidé de s'associer pour contribuer à combler ce déficit, encourager les progrès de la connaissance et améliorer ainsi le développement à l'échelle mondiale.

Devant le succès de la première édition du prix en 1998, une convention a été signée fin 1999, engageant les deux partenaires « par les voies d'une coopération conjointe et concertée à réaliser des projets communs au bénéfice de la situation des femmes à l'échelle internationale et de leur activité scientifique en particulier ». Dès le départ, cette action volontariste a été placée sous le signe de la durée, la convention s'étendant sur cinq ans. Lors de la cérémonie, Koïchiro Matsuura, directeur général de l'UNESCO, et Lindsay Owen-Jones, président-directeur général de L'Oréal, ont rappelé leur volonté commune dans cet engagement, souligné les satisfactions qu'il leur avait apportées et annoncé que le partenariat avait été reconduit en 2004 pour cinq ans. D'autre part, de nombreuses initiatives nationales ont vu le jour (bourses nationales, séminaires...).

Rappelons que L'Oréal, le numéro un mondial de la cosmétique créé en 1907 par le chimiste Eugène Schueller, emploie près de 3 000 personnes dans ses 14 centres de

recherche, en Europe, en Asie et en Amérique. 55 % des équipes de recherche sont des femmes, un pourcentage qui semble sans équivalent dans l'industrie. Pour Lindsay Owen-Jones, « ce partenariat est l'expression concrète de la conviction de L'Oréal en ce que la science est la source de tous les progrès et que la contribution des femmes est vitale pour notre futur ». De son côté, et cela depuis sa création en 1945, l'UNESCO se consacre à l'élimination de toute forme de discrimination et à la promotion de l'égalité entre hommes et femmes à travers son action dans les domaines de l'éducation, la science, la culture et la communication. Outre la question du droit des femmes et de l'égalité des chances, cette discrimination dans le domaine des sciences affecte le développement même des pays pauvres.

Le prix L'Oréal-UNESCO en bref

Chaque année, cinq chercheuses, une par continent, reçoivent ce prix prestigieux en consécration de leur contribution au progrès de la science. Les prix sont décernés en alternance pour les sciences de la vie et les sciences de la matière, sur des travaux non liés aux activités de L'Oréal.

Le prix L'Oréal-UNESCO¹ est le deuxième, après le prix Nobel, en terme de dotation (100 000 \$ pour chaque lauréate). Environ 2 000 parrains, parmi d'éminents chercheurs du monde entier, proposent des candidatures. Celles-ci sont examinées par un jury indépendant composé d'une dizaine de scientifiques de renommée internationale et de profils variés. La composition du jury a crédibilisé les prix et les a imposés comme une distinction recherchée. Il était présidé cette année par Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel

de physique 1991. Le jury pour les sciences de la vie est présidé par Christian de Duve, prix Nobel de médecine 1974 et président fondateur du prix. Par ailleurs, 15 bourses de 20 000 \$ (trois par région du globe) sont accordées à de jeunes scientifiques.

Depuis sa création, 36 lauréates de 20 pays (dont 4 Françaises) ont été primées et 75 bourses en provenance de 51 pays ont été attribuées.

Les lauréates 2005



Pierre-Gilles de Gennes, président du jury 2005 et maître de cérémonie. ©S. Vasselín/GAMMA.

La cérémonie à la Maison de l'UNESCO était animée par Pierre-Gilles de Gennes, très enthousiaste, aux côtés de la journaliste Anne Sinclair ; elle a réuni 1 600 invités, parmi lesquels des personnalités du monde de la science, de l'industrie et du gouvernement. Cet événement est venu clore une semaine qui avait commencé par la présentation des travaux des lauréates dans la Salle des Séances de l'Académie des sciences, en présence de son président Édouard Brézin.

Les travaux mis en avant se situent dans des domaines très prometteurs de la physique. Cependant, Pierre-Gilles de Gennes a souligné la présence de la chimie dans la plupart des sujets car les deux sciences sont souvent imbriquées. « *On a trop sous-estimé, dans les dernières décennies, le rôle souvent prépondérant de la chimie. Cette discipline, en dépit de ses apports à notre confort de vie, n'a pas la bonne cote. Cet ostracisme est un effet de mode.* »

Le jury 2005 a récompensé :

- **Zohra Ben Lakhdar** pour l'Afrique (Université de Tunis, Tunisie), pour ses expériences et ses modèles en spectroscopie infrarouge et pour leurs applications (détection de pollution, médecine...). Elle identifie les corps par le spectre lumineux qu'ils émettent ou absorbent. Elle a su imposer son choix et développer à partir de zéro un laboratoire dans un monde qui était étranger à la science. « *Faire de la recherche, c'est lutter contre un vide permanent. C'est très dur, mais c'est passionnant [...]. C'est un métier unique.* »

- **Belita Koiller** pour l'Amérique Latine (Université Fédérale de Rio de Janeiro, Brésil), pour ses recherches théoriques sur les électrons dans des milieux désordonnés, comme les verres. En disposant les électrons de différentes manières, on change complètement les propriétés des matériaux. « *Pour faire des sciences, il faut être créatif, et surtout ne pas se laisser décourager par les échecs.* »

- **Dominique Langevin** pour l'Europe (Université Paris-Sud, France), pour ses études fondamentales sur les tensioactifs, les émulsions et les mousses. Elle étudie des systèmes aussi différents que l'extraction du pétrole lourd piégé dans les roches poreuses du sous-sol (50 % des réserves mondiales estimées !), les mousses de bières, ou la construction par « moussage » d'édifices sur Mars (limitant ainsi le poids du matériel à transporter). « *Souvent, les femmes scientifiques doivent choisir entre famille et recherche. Le choix est difficile. Ce ne sont pas des carrières faciles, mais les satisfactions que l'on a sont extraordinaires. Ma discipline n'est ni de la physique ni de la chimie mais se situe à l'interface. Il y a beaucoup de problèmes à résoudre et donc de places à prendre...* ». Saluons au passage la nouvelle présidente de la division Chimie physique de la Société Française de Chimie.

- **Myriam P. Sarachik** pour l'Amérique du Nord (City College de New York, États-Unis), pour ses expériences concernant les électrons des métaux et la transmission métal-isolant. Elle est l'un des piliers de la cause des femmes scientifiques.

- **Fumiko Yonezawa** pour l'Asie-Pacifique (Université de Keio, Japon), pour ses contributions originales à la théorie des semi-conducteurs amorphes et des métaux liquides. Elle « met de l'ordre dans les systèmes désordonnés ». C'est la première femme à avoir présidé la Société Japonaise de Physique, qui compte seulement 3 % de femmes.

D'autre part, 15 boursières ont été retenues sur 111 candidatures. Le comité de sélection 2005 a noté un rehaussement encourageant du niveau des candidatures, avec des sujets plus fondamentaux là où les projets étaient essentiellement axés sur des préoccupations locales. Le palmarès a privilégié des pays émergents tels le Burkina Faso, la République Populaire Démocratique de Corée, la Jordanie ou Cuba, ce qui démontre aussi que ces bourses sont de plus en plus connues dans la communauté internationale.

Au-delà des prix...

Comme l'ont souligné les lauréates, toutes mères de plusieurs enfants, il est difficile pour une femme de poursuivre aujourd'hui une carrière scientifique de haut niveau. Le soutien du noyau familial est primordial. Mais elles étaient là aussi pour témoigner de la passion qui les anime, de leur désir de contribuer à la société et de partager leur savoir, pour faire rêver des jeunes femmes partout dans le monde et susciter des vocations.

Dans la majorité des pays, les filles sont moins attirées par la science que les garçons, ceci pour une raison culturelle liée à l'éducation. On constate facilement que pendant très longtemps, les hommes ont été les « gardiens de la science ». Seules onze femmes ont reçu un prix Nobel scientifique sur les 503 attribués entre 1901 et 2004, dont deux fois Marie Curie (physique en 1903 et chimie en 1911). Pour la chimie, seules sa fille Irène Joliot-Curie et Dorothy Crowfoot Hodgkin ont aussi eu le prix, en 1935 pour la première et 1964 pour la plus récemment primée... En physique, outre Marie Curie, il n'y a que Marie Goeppert-Mayer... en 1963. C'est un peu mieux en physiologie et médecine avec six lauréates, dont la plus récente, Linda B. Buck, en 2004. Aucune femme n'a reçu la Médaille Fields, équivalent du Nobel pour les mathématiques. Au sein même de la SFC, aucune n'a reçu le grand prix Le Bel et Süe, mais notons qu'elles y président quatre des huit divisions scientifiques...

Outre les prix L'Oréal-UNESCO, qui ont acquis une bonne notoriété dans le milieu scientifique et plus largement encore, comme le montrent l'augmentation des candidatures et les nombreuses retombées dans les médias « grand public », de nombreuses initiatives sont apparues de part le monde depuis quelques années. Elles témoignent de la prise de conscience générale de la difficulté pour les femmes à accéder à la science, et encore plus à être « reconnues ». Il y a une évolution, même si le « plafond de verre » est encore solide, et celle-ci est indispensable pour renforcer la contribution au progrès scientifique dans toutes les régions du monde.

(1) www.forwomeninscience.com



Séverine Bléneau-Serdel

est rédactrice en chef adjointe de *L'Actualité Chimique*.

Courriel : sbleneau@sfc.fr

Interactions plasma-paroi dans les tokamaks

Un domaine à l'interface de la physique et de la chimie

Christophe Brosset et Alain Allouche

Résumé Les recherches sur la fusion thermonucléaire contrôlée ont fait de remarquables progrès depuis les premières expériences de confinement magnétique de plasmas dans des tokamaks vers la fin des années 1960. L'enjeu actuel concerne la démonstration de la maîtrise de la combustion d'un plasma de fusion deutérium-tritium sur des temps longs. Le réacteur expérimental ITER (« International Thermonuclear Experimental Reactor ») sera construit pour atteindre cet objectif. En raison des progrès accomplis, plusieurs questions dont l'interaction du plasma avec la paroi sont apparues. Elles nécessitent une nouvelle étape des recherches et du développement. A travers cet article, nous exposons la nature interdisciplinaire de la problématique des interactions plasma-paroi dans un tokamak où cohabitent le carbone et les isotopes de l'hydrogène. En particulier, les processus chimiques jouent un rôle fondamental dans les mécanismes qui gouvernent le comportement de l'hydrogène au contact des matériaux à base de carbone. La modélisation quantique appliquée à la détermination de la réactivité chimique des espèces impliquées apporte une compréhension de ces processus à l'échelle atomique. Cette approche renseigne, sans hypothèse *a priori*, sur les mécanismes élémentaires les plus probables et les énergies mises en jeu. Les résultats ne sont pas applicables directement à l'échelle d'un tokamak, mais fournissent des données pour les codes de simulation des processus observés *in situ*.

Mots-clés Graphite, adsorption, calcul de chimie physique, dynamique moléculaire, fusion thermonucléaire contrôlée, interactions plasma-paroi, tokamak, ITER.

Abstract **Plasma-wall interactions in tokamaks, a scope between physics and chemistry**
Remarkable results have been obtained in thermonuclear fusion researches since the first experiments performed in tokamaks, about 40 years ago. The next step is now to succeed in controlling deuterium-tritium long discharges in order to demonstrate the feasibility of fusion energy for peaceful purposes. This is the aim of ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), the next magnetic fusion device. While great progresses have been made, new questions emerged and the plasma-wall interactions are one of them. In this paper, we show that this domain is interdisciplinary, particularly because of the presence of carbon and hydrogen. Indeed, we highlight the fundamental role played by chemical processes in the interactions between hydrogen and carbon-based materials and the beneficial contribution of quantum-modelling works in the understanding of them. *Ab initio* calculations, using the density functional theory, allow studying chemical reactivity of the concerned species. Elementary processes and associated energies can be investigated without any empirical assumptions. The understanding of the elementary reactions, the calculation of the energy transfer and barriers of reaction, together with the modelling of reactions through quantum molecular dynamics provide helpful and more realistic input data to plasma-wall interaction simulation codes.

Keywords Graphite, adsorption, computational chemistry, molecular dynamics, controlled thermonuclear fusion, plasma-surface interactions, tokamak, ITER.

La fusion thermonucléaire contrôlée

La fusion thermonucléaire la plus facile à réaliser dans un dispositif expérimental est celle qui implique les isotopes de l'hydrogène, le deutérium et le tritium, *via* la réaction :



Cette réaction n'a une section efficace élevée que si les noyaux de deutérium et de tritium ont des énergies de quelques dizaines de keV. Les températures requises pour la fusion thermonucléaire dépassent donc la centaine de millions de degrés (rappelons que 1 eV correspond à environ 11 600 K). A de telles températures, les atomes sont ionisés

et la matière se trouve à l'état de plasma composé d'ions et d'électrons.

La production d'énergie électrique motive les recherches sur la fusion thermonucléaire contrôlée [1]. La maîtrise de l'énergie de fusion constitue un défi scientifique et technologique et des collaborations se sont organisées à l'échelle internationale pour le relever. Elles ont permis des progrès considérables, en particulier depuis la découverte de la configuration tokamak (voir *encadré 1*). Ces dispositifs ont donné les performances les plus prometteuses : ils permettent de confiner un plasma porté à très haute température dans une chambre à vide de forme torique, à l'aide d'un champ magnétique intense. Les conditions autorisant la production d'énergie à partir d'un plasma de fusion sont fixées

Encadré 1

La configuration tokamak

Tokamak désigne la configuration magnétique développée pour contrôler un plasma nécessaire à la production d'énergie par fusion nucléaire contrôlée. En pratique, ce terme désigne le dispositif expérimental produisant cette configuration magnétique particulière. Tokamak est un acronyme provenant du russe « *toroidalnaja kamera magnetnaja katuska* » qui signifie en français : chambre toroïdale à confinement magnétique. Les configurations Tokamak ont été développées pendant les années 60 en Union Soviétique par une équipe de chercheurs de l'Institut Kurchatov sous la direction de l'académicien L. Artsimovitch.

Pour confiner un plasma dans un tokamak (voir figure), on utilise la conjugaison d'un champ magnétique toroïdal, produit par les bobines d'induction toroïdales qui entourent la chambre à vide, et d'un champ magnétique poloïdal, produit par le courant qui circule dans le plasma lui-même. Ce dernier est induit par un bobinage extérieur (bobine magnétique centrale) par un effet comparable à celui utilisé pour générer un courant dans le bobinage secondaire d'un transformateur, le plasma étant considéré ici comme le secondaire du dit transformateur. Enfin, l'équilibre du plasma, sa position et sa forme sont assurés par un ensemble d'aimants horizontaux appelés bobines poloïdales. Les lignes de flux résultantes sont hélicoïdales ; elles décrivent des surfaces

magnétiques en forme de tores emboîtés les uns dans les autres, chaque ligne de flux tournant indéfiniment à la fois dans la direction toroïdale et poloïdale. La densité et la température sont constantes sur chaque surface magnétique, décroissant depuis la plus petite surface magnétique, constituant l'axe magnétique, jusqu'à la plus grande qui touche l'environnement matériel. La dernière surface magnétique fermée (DSMF) est l'ultime surface composée de lignes de flux continues. Au-delà de cette limite, appelée séparatrice, les lignes de flux sont discontinues car connectées à des éléments de la paroi. Nous trouvons alors une couche de plasma

appelée « *scrape off layer* » (SOL), parfois francisé sous le terme « section dans l'ombre du limiteur ». Dans la SOL, les particules qui suivent les lignes de flux, alors discontinues, entrent en contact avec la surface des composants face au plasma (voir encadré 2), produisant les interactions plasma-paroi.

Pour atteindre les températures nécessaires à la fusion nucléaire, des techniques de couplage de puissances additionnelles sont mises en œuvre, comme l'absorption d'ondes électromagnétiques radiofréquences (les fréquences sont adaptées pour être résonantes avec une classe choisie de particules du plasma) et l'injection de particules neutres rapides (le transfert d'énergie aux particules du plasma se fait par collisions). Le courant induit circulant dans le plasma chauffe celui-ci par effet Joule ; mais la résistivité du plasma chute lorsque sa température s'élève, ce processus seul est insuffisant pour atteindre des régimes de fusion.

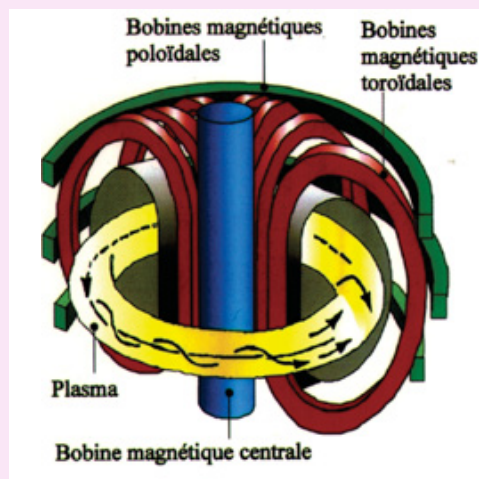


Schéma de principe d'un tokamak.

Les particules chargées du plasma suivent les lignes de flux hélicoïdales produites par la combinaison des champs poloïdal et toroïdal. Dans le cas du tokamak Tore Supra, les bobines magnétiques toroïdales sont constituées de bobinages supraconducteurs refroidis dans un bain d'hélium superfluide à 1,8 K. Le champ toroïdal peut ainsi être permanent, ce qui permet de réaliser des décharges de longue durée.

par le produit $nT\tau_E$ de trois facteurs : la densité des ions n , la température des ions T et le temps de confinement de l'énergie τ_E . Ce produit doit être supérieur à une valeur limite qui correspond à la compensation des pertes d'énergie du plasma par l'énergie produite par les réactions de fusion. Le plasma subit des pertes thermiques par rayonnement, conduction et convection. Le temps de confinement de l'énergie est le temps caractéristique de décroissance de l'énergie interne du plasma si l'on coupe les sources d'énergie qui l'alimentent. Dans un tokamak, τ_E doit être de l'ordre de quelques secondes pour une densité d'ions de l'ordre de 10^{20} m^{-3} afin de réunir les conditions nécessaires à la fusion.

Du début de l'ère des tokamaks jusqu'à nos jours, le produit $nT\tau_E$ a été multiplié par un facteur 1 000. Parallèlement à cette progression dans la performance, la durée des décharges plasma dans les grands tokamaks a été étendue jusqu'à plusieurs minutes, ouvrant ainsi la voie vers le fonctionnement continu d'un futur réacteur. Une décharge record de 6 min 18 s, soutenue par une puissance injectée de 3 MW, a été réalisée dans le tokamak Tore Supra (Cadarache, France), conduisant à extraire plus d'un gigajoule d'énergie thermique au cours de l'expérience [2]. Un autre résultat majeur est la production concrète de 17 MW de puissance fusion obtenue dans le tokamak JET (« Joint European Torus », Culham, Angleterre) en 1997, à partir d'un plasma de mélange D-T [3]. La mise en œuvre de

la fusion thermonucléaire contrôlée pour la production d'énergie nécessite d'accroître encore les performances atteintes par les tokamaks actuels : un facteur de l'ordre de 10 doit être encore gagné sur le triple produit $nT\tau_E$ et la durée des décharges doit être allongée afin de démontrer la possibilité d'un fonctionnement continu de l'installation. Ces objectifs sont assignés au réacteur expérimental ITER dont l'implantation sur le site de Cadarache, qui était le site proposé par l'Union européenne, a été décidée le 28 juin 2005. Si les performances remarquables obtenues ces dernières années permettent d'envisager la maîtrise de la combustion entretenue d'un plasma D-T sur des temps longs, des questions nouvelles sont apparues. En particulier, le contrôle de l'interaction du plasma avec la paroi demande un nouvel effort de recherches et de développement. Ce domaine est par essence interdisciplinaire, puisque la physique des plasmas rencontre celle des matériaux et des surfaces, et que les mécanismes mis en jeu relèvent en grande partie du domaine de la chimie.

Les interactions plasma-paroi dans les tokamaks et leurs conséquences

L'efficacité du confinement magnétique dans un tokamak permet de maintenir le plasma, dont le cœur est à la température de fusion entre 100 et 200 millions de degrés,

à faible distance d'une paroi matérielle. Pour des raisons technologiques évidentes, la température de cette paroi est limitée au millier de degrés. Ces conditions extrêmes soumettent les éléments de la paroi interne d'un tokamak à des processus d'interaction avec le plasma. Ces processus affectent à la fois les matériaux constituant ces éléments et le plasma lui-même.

À l'intersection des surfaces magnétiques les plus extérieures et de la paroi, un flux de particules et de chaleur est déposé. Une fraction de l'énergie parvient sous forme de photons avec une répartition homogène. En revanche, une partie importante de l'énergie provient de particules chargées, majoritairement concentrées dans une couche radiale de plasma d'épaisseur de l'ordre du centimètre appelée « scrape off layer » ou SOL (voir encadré 1). Bien que les paramètres caractéristiques du plasma dans la SOL (densité, température, flux de chaleur) décroissent exponentiellement avec le rayon, des densités de puissance de l'ordre de 10 MW/m^2 en régime stationnaire sont déposées à la surface des composants face au plasma. Des valeurs transitoires plus grandes sont attendues au cours d'événements pendant lesquels une partie du contenu énergétique du plasma ($\sim 10\%$) peut être perdue en l'espace de quelques microsecondes. Ces phénomènes présentent des analogies avec les éruptions solaires et relèvent de la physique de la turbulence ; ils sont liés à des relaxations brutales des profils de température et de densité au bord du plasma. Ils font l'objet de travaux intenses pour en améliorer la compréhension expérimentale et théorique afin de les supprimer ou d'en diminuer les effets dans ITER [4].

Les flux de particules tombant sur les composants internes ont pour conséquence l'érosion de ces derniers. Des atomes sont arrachés au matériau de surface et leur pénétration dans le plasma constitue une source d'impuretés pour celui-ci. Les impuretés, par leur rayonnement, sont des sources de pertes. Or, l'énergie contenue dans le plasma doit servir de manière efficace à son chauffage pour entretenir les réactions de fusion. Se posent donc les questions de la durée de vie des éléments de première paroi et de la minimisation des pertes d'énergie dans le plasma liées à la présence d'impuretés. Plus les atomes constituant les

impuretés possèdent des numéros atomiques Z élevés, plus les impuretés rayonnent au centre du plasma, produisant un effet d'autant plus désastreux sur le taux de réactions. Les impuretés de numéro atomique faible ($Z < 20$ typiquement) ne causent pas de pertes par rayonnement au cœur du plasma car les atomes sont dépouillés de leurs électrons plus au bord. Les impuretés, dites légères, contribuent cependant à la dilution du combustible qui conduit aussi à une diminution du nombre d'événements de fusion.

Les moyens de contrôle des interactions plasma-paroi

Des recherches intenses ont été engagées et se poursuivent pour parvenir à un contrôle des interactions plasma-paroi en vue d'un fonctionnement continu. Plusieurs solutions ont été mises en œuvre et étudiées pour progresser dans la définition des machines futures : des solutions *actives* visant à forcer la localisation des zones d'interactions sur des éléments dédiés en intervenant sur le plasma de bord, et des solutions *passives* visant à améliorer la paroi. Dans la première catégorie de solutions se trouvent deux dispositifs (figure 1), le limiteur et le *divertor*, dont l'objectif commun est à la base d'empêcher le contact entre le bord du plasma et la surface de la chambre à vide. Quant à l'amélioration de la paroi, elle a été rendue possible par la mise au point de nouveaux matériaux à base de carbone (les composites) et de nouvelles technologies d'assemblage des composants face au plasma. Ces dernières améliorent les capacités d'évacuation de la chaleur vers un circuit d'eau sous pression refroidissant l'ensemble du composant.

Limiteur et divertor

Comme le montre la figure 1, le limiteur et le *divertor* sont deux dispositifs qui éloignent le plasma central de la surface de la chambre à vide. Dans les deux cas, une séparatrice (DSMF), qui enveloppe le plasma confiné, est créée (voir encadré 1) et c'est la SOL (appelée zone de bord sur la figure 1) qui parvient à s'étendre jusqu'à la paroi. Or, les grandeurs caractéristiques de la SOL décroissent

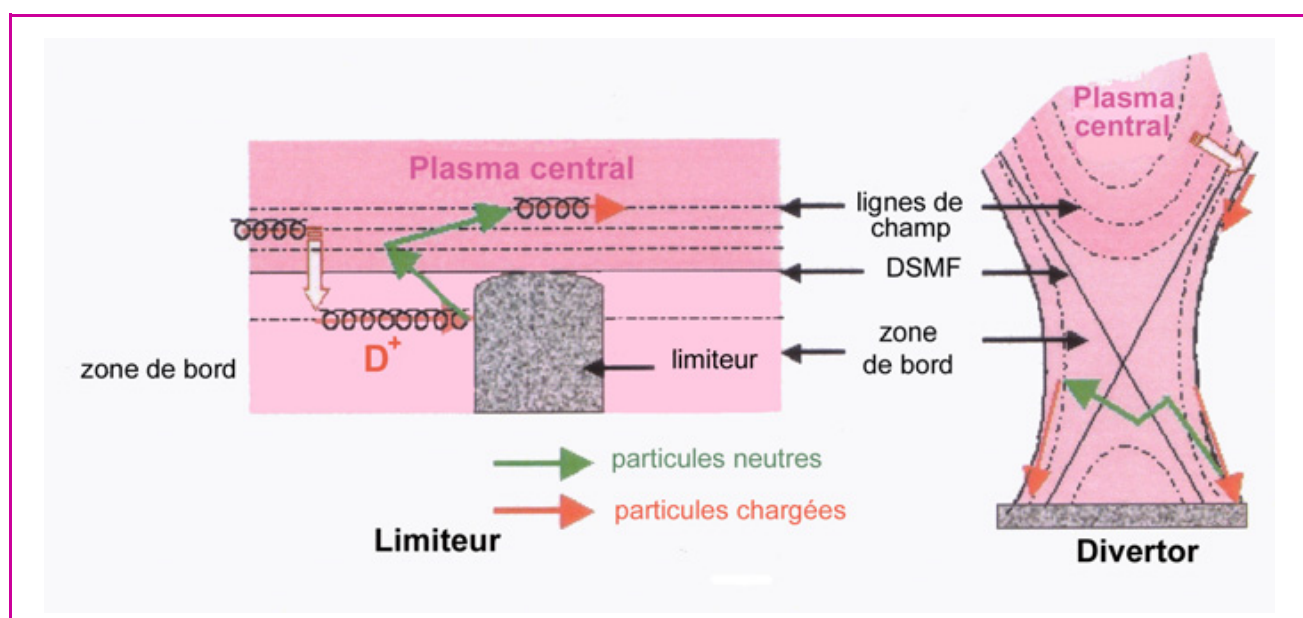


Figure 1 - Schéma de la configuration magnétique au voisinage d'un limiteur et d'un *divertor*.

rapidement dans la direction radiale et quelques centimètres suffisent pour amener les flux de particules et de chaleur à des valeurs plus acceptables pour les matériaux en contact.

La *figure 1* montre également que pour parvenir à ce résultat, le limiteur est lui-même au contact de la dernière surface magnétique fermée et qu'il a donc à supporter une charge thermique intense. Un soin tout particulier est donc apporté à la réalisation des composants protégeant ce dispositif et à la géométrie des surfaces exposées. Un exemple de limiteur est donné par l'illustration de l'*encadré 2*

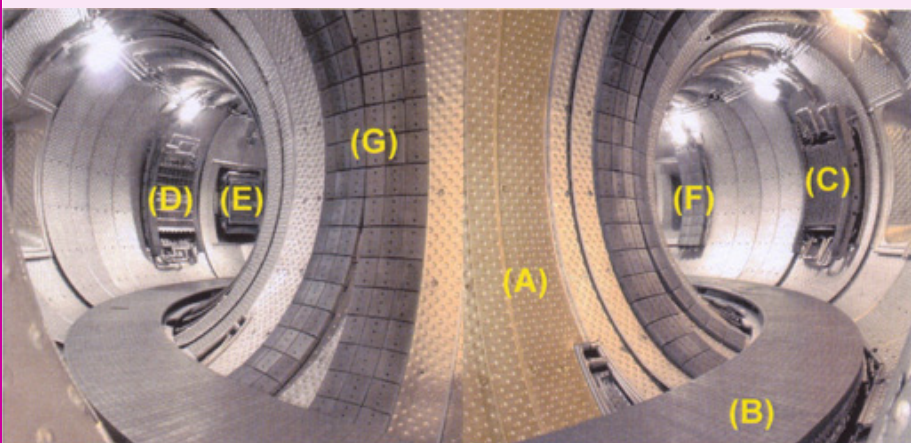
qui montre les composants internes du tokamak Tore Supra dont le limiteur pompé toroïdal (LPT) placé en partie basse de la machine.

Dans le cas du *divertor*, c'est la modification locale de la structure du champ magnétique de la périphérie du plasma qui permet d'éloigner le plasma central de la zone du *divertor*. Cette perturbation du champ magnétique est réalisée par un dispositif de bobinages installé dans le *divertor*. Elle permet d'amener les lignes de flux vers des plaques de neutralisation des ions (*figure 2*). Le *divertor*

Encadré 2

Le tokamak, ses parois en carbone et les principaux mécanismes d'érosion

Dans les tokamaks, les éléments de paroi au contact du plasma sont protégés par des composants dont la surface est pavée de matériaux à base de carbone. Dans le tokamak Tore Supra (voir *figure*), ces composants sont couverts de tuiles de CFC (« carbon



Vue de l'enceinte interne du tokamak Tore Supra.

Des panneaux alvéolés (A) en acier inoxydable protègent la paroi de l'enceinte interne du flux de puissance rayonnée et du flux de neutres issus de l'échange de charge. L'élément principal du dispositif de composants face au plasma est le limiteur pompé toroïdal (B). Il est composé de 576 aiguilles. Chaque aiguille est constituée de 21 tuiles de CFC assemblées à une structure de cuivre durci (CuCrZr). Le limiteur est conçu pour supporter des flux thermiques de 10 MW/m^2 en continu. On distingue sur la figure trois antennes de couplage de puissance radiofréquence au plasma (C, D, E). Ces éléments possèdent leur propre armature de composants face au plasma que l'on peut observer de part et d'autre des antennes. (F) est un limiteur de protection d'antenne, utilisé uniquement pendant les phases de démarrage de la décharge. L'ensemble des éléments est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau sous pression.

reinforced fiber composite»). Les principaux processus d'interaction entre les flux d'hydrogène provenant du plasma et les atomes de carbone de ces tuiles sont les suivants :

• La pulvérisation physique

C'est un mécanisme d'éjection d'atomes de la surface d'un solide soumis à l'impact de particules énergétiques. Il est induit par les cascades de collisions qui se développent dans le solide tant que l'énergie des particules incidentes et des atomes du réseau mis en mouvement, par les transferts d'énergie successifs, est supérieure à l'énergie de déplacement des atomes du réseau. L'énergie de déplacement est l'énergie minimale nécessaire pour qu'un atome cible se déplace de son site. Il s'agit donc d'un mécanisme à seuil, celui-ci dépendant de l'énergie de liaison des atomes du solide et de la masse des particules impliquées. Le taux de pulvérisation physique est donné par le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. La température de la surface du solide ne joue aucun rôle dans ce mécanisme.

Pour le carbone bombardé par du deutérium, le seuil est de 30 eV ; le taux de pulvérisation à l'incidence normale est maximum (~ 2 %) pour des énergies comprises entre 200 et 500 eV. Par comparaison, le seuil pour le tungstène est de 230 eV pour un taux de pulvérisation maximum du même ordre (~ 1), mais obtenu pour des ions de deutérium animés d'une énergie supérieure à 3 000 eV.

• L'érosion chimique

C'est un mécanisme spécifique à l'interaction entre le carbone et les isotopes de l'hydrogène qui conduit à l'émission de molécules et de radicaux hydrocarbonés. L'oxygène provoque également des réactions chimiques avec le carbone et produit, lorsqu'il le bombarde, de l'oxyde et du dioxyde de carbone. La présence de nombreux défauts dans les CFC, renforcés par les dommages créés par le bombardement ionique, rend les atomes de carbone particulièrement réactifs vis-à-vis de l'hydrogène. L'hydrogène peut alors s'adsorber, en volume ou à la surface du composant, par formation de liaisons de type chimique avec les atomes de carbone. Sous l'effet du bombardement ionique, des liaisons carbone-carbone peuvent être rompues et une éventuelle extraction d'une molécule ou d'un radical de type C_nH_m peut se produire. Une augmentation de température, provoquée volontairement ou induite par l'exposition au plasma, peut également conduire à la désorption de ces espèces.

L'érosion chimique est un mécanisme complexe pas encore élucidé. Il dépend à la fois de la température de la surface du matériau, de l'énergie et du flux des ions incidents.

Le taux d'érosion chimique, évalué par le nombre de molécules de méthane produites par ion incident, donne une courbe ne présentant qu'un pic dont l'intensité est maximum (~ 0,1) entre 700 et 900 K. Dans cette gamme de température, ce taux est maximum à 300 eV. Quand l'énergie d'impact diminue, le pic se déplace vers les faibles températures et s'aplatit. Mais à faible énergie d'impact (< 50 eV), la contribution des hydrocarbures contenant plusieurs atomes de carbone devient comparable pour devenir majoritaire aux énergies thermiques. A fort flux ($> 10^{22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le taux d'érosion chimique semble amorcer une décroissance.

L'environnement chimique des atomes de carbone joue aussi un rôle important ; en effet, très peu de bore dans le graphite par exemple (< 3 %) suffit à réduire sensiblement l'érosion chimique par l'hydrogène.

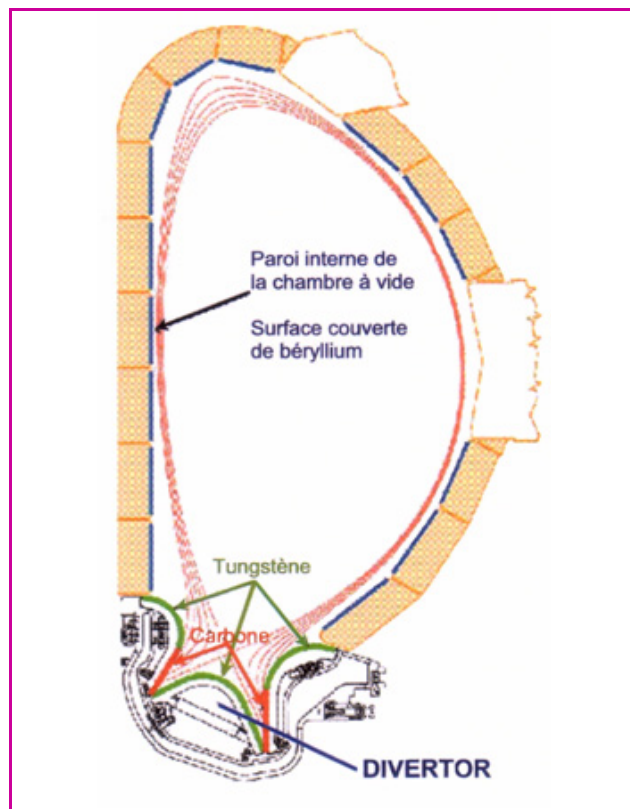


Figure 2 - Coupe poloïdale de l'enceinte interne d'ITER. On distingue la chambre principale avec en bas de celle-ci le volume du *divertor*. Les lignes rouges représentent la dernière surface magnétique fermée et des lignes de flux circulant dans la SOL.

comme le limiteur est équipé d'un dispositif de pompage qui permet d'évacuer la pression de neutres ainsi formée. Ces deux dispositifs sont destinés à extraire en continu l'hélium produit au cœur du plasma.

Pour ITER, c'est la solution *divertor* qui a été retenue car elle permet d'accéder à des modes de confinement amélioré que l'on n'arrive pas à produire en configuration limiteur. Par ailleurs, les impuretés générées par les interactions plasma-paroi dans le *divertor* s'échappent peu de ce volume et le *divertor* concentre leur rayonnement. Les flux d'énergie au bord de la décharge sont ainsi mieux répartis et la température électronique du plasma dans le *divertor* ($< 10 \text{ eV}$) est sensiblement plus faible que dans une configuration limiteur.

Les raisons du choix du carbone

L'augmentation du niveau de puissance injectée durant les expériences combinée à l'allongement de leur durée a fait ressortir des contraintes fortes sur le choix des matériaux en surface des composants face au plasma. Les matériaux à base de carbone sont devenus la référence. D'abord utilisé, le graphite a été supplanté par les matériaux composites carbone-carbone (ou CFC pour « carbon reinforced fiber composite »). Grâce à son faible numéro atomique ($Z = 6$), le carbone répond bien aux questions soulevées par la présence d'impuretés dans le plasma. Il serait même de ce point de vue un atout car le rayonnement qu'il produit est localisé à la périphérie du plasma, ce qui aide à l'étalement de la charge thermique tombant sur la paroi et diminue ainsi la part qui est transmise par les particules. Les composites

C-C présentent des conductivités thermiques élevées et un seuil de sublimation bien supérieur aux températures observées dans un tokamak. Enfin, leurs propriétés mécaniques sont compatibles avec les technologies d'assemblage les plus avancées, permettant la réalisation de composants face au plasma capables de supporter les flux thermiques intenses évoqués précédemment.

Le carbone et son interaction avec l'hydrogène

Mécanismes d'érosion du carbone : croissance de couches de carbone co-déposées

Dans les formes utilisées pour la fusion, le carbone présente une réactivité forte avec l'hydrogène (et ses isotopes) et est le siège de nombreuses réactions chimiques conduisant à la désorption de molécules d'hydrocarbures. Dans un tokamak, l'ensemble des mécanismes produisant ces molécules volatiles est identifié sous le nom d'érosion chimique [5]. Selon les conditions de température des surfaces et d'énergie des particules incidentes, l'érosion chimique peut être environ dix fois plus efficace que la pulvérisation physique, qui provoque l'ablation d'atomes de carbone par collisions entre atomes de carbone et ions incidents (voir encadré 2). Par la suite, le transport des particules émises (atomes et molécules) est variable selon qu'elles pénètrent dans le plasma et s'y transforment par des processus de type excitation, dissociation, ionisation, ou qu'elles s'échappent rapidement des lignes de flux du plasma. On observe qu'une grande partie d'entre elles se dépose en des zones très proches ($\sim \text{cm}$) du point d'émission. Le bilan entre érosion/pulvérisation et déposition établira si, globalement, le composant s'érode au cours du temps ou bien s'il voit croître à sa surface une couche de carbone. Cet équilibre entre les mécanismes est fondamental pour le fonctionnement d'un réacteur puisqu'il gouverne la durée de vie de ses composants. Quant aux espèces migrant sur de plus longues distances, elles sont candidates à la croissance de couches de carbone en des zones abritées du plasma. A l'écart du bombardement par les ions et du flux de chaleur qu'ils transportent, dans des zones dites ombrées, où la température de surface est voisine de celle de l'enceinte à vide, les couches de carbone peuvent contenir des quantités importantes d'hydrogène, de l'ordre de un atome d'hydrogène par atome de carbone : on parle alors de co-déposition [6]. Par comparaison, le taux d'occupation maximum de l'hydrogène implanté à saturation dans du graphite est de 0,4 H/C.

Rôle du carbone dans la rétention de l'hydrogène

Les dépôts de carbone sont observés dans tous les tokamaks utilisant des matériaux à base de carbone. L'épaisseur de ces dépôts dépend des conditions particulières d'interaction avec la paroi. Celles-ci modifient à la fois les sources et les conditions de dépôt. Dans le tokamak Tore Supra, des échantillons de ces dépôts sont prélevés au terme de la campagne expérimentale et analysés pour en déterminer la concentration en deutérium. Les résultats se classent en deux catégories : les dépôts de carbone dont la concentration en deutérium est de l'ordre du pour cent et ceux dont cette même concentration est dix fois supérieure [7]. Le paramètre déterminant est la température atteinte par les

dépôts au cours de la campagne expérimentale. Une surveillance par caméra infrarouge montre que la surface des composants émet un fort rayonnement à partir des zones couvertes de dépôts, ces derniers atteignant des températures de plusieurs centaines de degrés. Des mécanismes de désorption peuvent alors être activés thermiquement et limiter la concentration de deutérium mesurée. Le tokamak JET utilise une configuration *divertor*. Les mécanismes d'érosion chimique dominant. Des dépôts de carbone contenant des concentrations élevées de combustible ont été observés dans des zones retirées du plasma comme les conduites de pompage du *divertor*. La température de ces zones est faible car elles sont abritées du plasma. Les analyses ont révélé des concentrations en combustible voisines de un.

Dans Tore Supra, on réalise à la fin de la campagne une estimation de la quantité totale de deutérium contenu dans les dépôts. La valeur obtenue est comparée à l'estimation de la quantité totale retenue par la paroi déduite des bilans de particules. Un tel bilan est établi par différence entre la quantité de gaz injecté dans la décharge et la quantité de particules extraites par pompage durant cette décharge. Les expériences de plasma de longue durée (plusieurs minutes) montrent que la contribution des dépôts de carbone ne semble pas suffisante pour compenser ce qui est retenu par la paroi pendant une campagne complète. Il semble donc que d'autres mécanismes de piégeage que les phénomènes de co-déposition soient à l'œuvre. Ainsi, les recherches sur les capacités de stockage de l'hydrogène dans les porosités des composites C-C et sur les phénomènes de diffusion en profondeur dans ces matériaux se sont intensifiées.

La connaissance des mécanismes de rétention de l'hydrogène liés à l'utilisation du carbone est importante pour ITER. D'une part parce que l'inventaire en tritium y sera limité, pour des raisons de sûreté nucléaire, et d'autre part parce que le tritium n'étant pas injecté dans la décharge mais régénéré *in situ* à partir de réactions nucléaires initiées par les neutrons produits par les réactions de fusion, les pertes dans le cycle du tritium conduisent à un arrêt des réactions. Les expériences actuelles, notamment dans Tore Supra, contribuent à évaluer les scénarios permettant une exploitation du réacteur expérimental dans les meilleures conditions. Les travaux de conception du projet ITER ont tenu compte de l'affinité entre carbone et hydrogène en limitant la surface de carbone aux seules zones du *divertor* qui concentrent les flux intenses de particules et de chaleur. Pour le reste de l'enceinte interne, le béryllium et le tungstène, matériaux métalliques réfractaires, seront utilisés. Néanmoins, les études théoriques et expérimentales sur les matériaux à base de carbone au contact de l'hydrogène se poursuivent. La compréhension des mécanismes d'adsorption, de diffusion en surface et en volume, de production des hydrocarbures, est à améliorer pour des conditions réalistes. Des modèles empiriques, établis à partir de données expérimentales de simulation en laboratoire, sont régulièrement améliorés mais ne parviennent pas encore à représenter fidèlement les résultats obtenus à l'échelle du tokamak.

Pour acquérir des données de base à caractère *ab initio*, un effort particulier a été entrepris dans le domaine de la modélisation quantique des interactions plasma-surface au sein d'une collaboration CEA/université/CNRS. L'approche naturelle, développée depuis le commencement des études sur l'interaction plasma-paroi, a été de nature physique alors que la chimie joue un rôle important. C'est pourquoi le travail a été développé autour de méthodes propres à la chimie quantique : calculs de surfaces d'énergie potentielle, études

des chemins réactionnels, étapes de transition, en partant de petits systèmes pour aller vers des systèmes plus proches des surfaces réelles.

Ces études couvrent le système hydrogène-carbone, s'étendent aux réactions induites par la présence d'oxygène dans le système et également aux effets de l'inclusion d'atomes de bore dans le graphite. Les raisons qui motivent l'inclusion de ces éléments dans le système sont d'une part la présence de l'oxygène en tant qu'impureté dans les plasmas de bord des tokamaks, et d'autre part, l'utilisation du bore par des techniques dites de conditionnement des parois qui visent à limiter précisément la présence d'oxygène dans le plasma. Le bore joue, en effet, un rôle de « guetteur » des atomes d'oxygène qui sont alors fixés à la surface des parois.

Modélisation quantique

La modélisation quantique est réalisée au niveau *ab initio* par des méthodes de type DFT (« density functional theory ») ne faisant appel à aucun élément empirique, toutes les grandeurs sont calculées [8]. Cette option nous affranchit de tout acquis préalable, mais elle implique cependant des calculs très complexes et très longs. Il est donc nécessaire de choisir des modèles qui sont très simples au départ mais qui vont être ensuite étendus et rendus plus complexes. Un cheminement parallèle est adopté par les physiciens du solide qui tentent de modéliser expérimentalement, en laboratoire, des phénomènes physiques ne pouvant être aisément maîtrisés dans les enceintes des tokamaks pour des raisons évidentes. On peut donc schématiser la démarche en trois étapes étroitement imbriquées : observation en tokamak, modélisation en laboratoire dans des conditions expérimentales parfaitement contrôlées, modélisation quantique.

Le revêtement carboné des parois des tokamaks est représenté par du graphite pur, et plus précisément la face (0001) du graphite parfait composée de couches de cycles aromatiques contigus. Les couches composant le matériau étant éloignées les unes des autres, en première approximation, nous ne représentons la surface que par une seule couche de graphite.

Les calculs quantiques portant sur la réactivité chimique sont basés sur des calculs des variations d'énergie au cours de la réaction considérée, en partant de l'état initial pour aboutir aux produits de la réaction en suivant un chemin réactionnel. Les courbes associées à ce chemin sont connues sous le nom de surfaces d'énergie potentielle. Outre les énergies des points de départ et d'arrivée, elles comportent les énergies des états de transition associés aux barrières à franchir pour que la réaction puisse se produire.

Le calcul des surfaces d'énergie potentielle s'effectue le plus souvent à température nulle, et aucune hypothèse n'est faite sur la manière dont cet apport d'énergie est fourni au système pour franchir les barrières. Dans le cas qui nous préoccupe ici, l'apport d'énergie est de deux types : soit thermique, la température de la paroi est généralement maintenue entre 300 et 500 K (mais la surface des composants peut atteindre 1 500 K durant les décharges plasma), soit amené par l'énergie cinétique des espèces percutant la surface (atomes, molécules, radicaux). Cette énergie cinétique peut être très élevée et est fournie par l'énergie du plasma. Cette donnée supplémentaire par rapport au calcul des surfaces de potentiel ne peut être prise en compte que par des calculs de dynamique moléculaire. Le but de la dynamique moléculaire est de simuler (ici quantiquement) l'évolution dans le temps

d'un ensemble de particules soumises à des conditions initiales déterminées, en particulier en température et énergie cinétique. Cette simulation indiquera si, pour ces conditions initiales, le système sera à même ou non de surmonter les barrières d'énergie potentielle calculées dans la première étape.

Une bonne coordination entre ces deux étapes de l'analyse quantique est fondamentale pour appréhender valablement les problèmes de réactivité qui nous sont posés par l'érosion des surfaces carbonées des tokamaks.

Adsorption d'atomes d'hydrogène sur le graphite pur [9-11]

Lorsqu'un atome d'hydrogène isolé s'approche de la surface plane du graphite, la variation de l'énergie totale du système suit la surface de potentiel représentée sur la *figure 3* (première courbe en partant du haut) : si l'atome parvient à 1,09 Å de la surface après avoir surmonté une très faible barrière, le gain d'énergie est de l'ordre de 60 kJ.mol⁻¹. Cet état plus stable que l'état initial correspond à une déformation caractéristique de la surface : le carbone adsorbant passe d'une structure plane (hybridation sp²) à la structure pyramidale (hybridation sp³) représentée sur la *figure 4*. La faible valeur de l'énergie d'adsorption est en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'évolution de l'hybridation du carbone est également observée expérimentalement, notamment par les spectroscopies de vibration. D'un point de vue dynamique, les simulations réalisées suivant l'algorithme de Verlet montrent que l'atome d'hydrogène ne s'adsorbera que s'il arrive sur le substrat avec une énergie très faible, inférieure à 200 kJ.mol⁻¹ (~ 2 eV) et en incidence rasante. Ceci est confirmé par les expériences de laboratoire qui indiquent que l'hydrogène atomique ne s'adsorbe sur le graphite (0001) que dans le domaine des énergies thermiques.

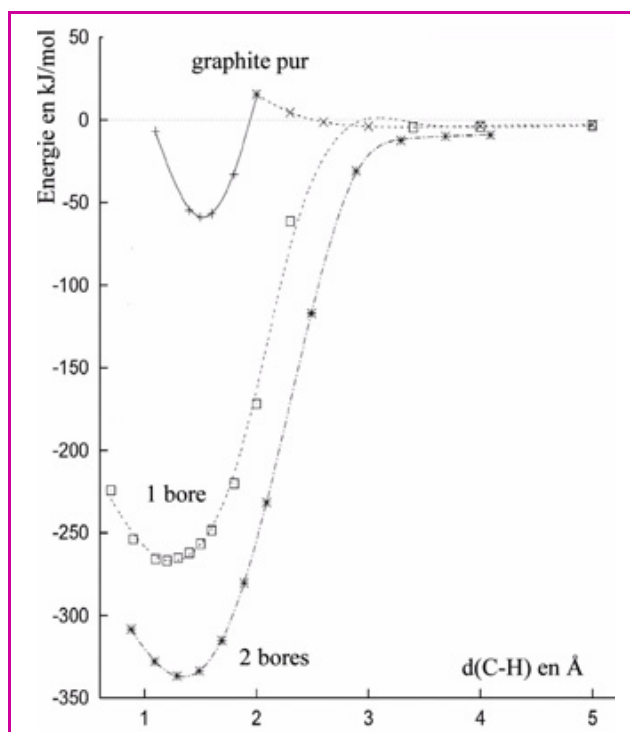


Figure 3 - Adsorption de l'hydrogène sur du graphite : courbes d'énergies potentielles comparées d'adsorption sur du graphite pur, au voisinage d'un atome de bore et au voisinage de deux bores.

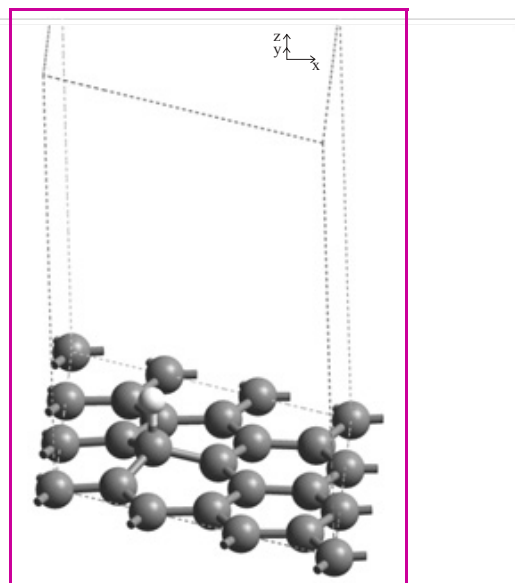


Figure 4 - Maillage de travail du graphite et position d'équilibre de l'hydrogène adsorbé.

La rupture de la planéité de la surface rend cette dernière plus réactive du fait de la destruction locale du système électronique π , rendant de ce fait plus facile l'adsorption des atomes suivants jusqu'à saturation. A saturation, le taux de recouvrement calculé est de 44 % d'hydrogènes par rapport au nombre de carbones superficiels. La simulation en température s'effectue donc sur ce modèle. La dynamique moléculaire montre que la désorption débute entre 300 et 400 K, s'achève à 600 K, et que l'hydrogène adsorbé est très peu mobile autour de son site d'adsorption, ce qui explique les problèmes de rétention.

Influence du dopage au bore sur la réactivité de l'hydrogène [12]

Des composés borés sont régulièrement introduits dans les enceintes des tokamaks, notamment Tore Supra, afin de modifier le contenu en oxygène du plasma. L'élément bore a montré également un effet bénéfique sur la production des hydrocarbures en modifiant notamment la réactivité de l'hydrogène. En effet, la pulvérisation chimique est diminuée significativement alors que la production d'hydrogène moléculaire par désorption thermique est augmentée. Cette observation fut purement empirique à l'origine car l'action chimique du bore n'était pas élucidée.

A concentration modérée, le bore peut s'introduire dans le réseau graphitique par substitution d'atomes de carbone dans le réseau cristallin. Ces deux éléments étant voisins par leurs tailles et leurs structures électroniques, la surface reste plane et les méthodes développées pour le graphite pur peuvent, à nouveau, s'appliquer.

Contrairement à ce qui était pressenti, le calcul des surfaces de potentiel montre que le bore n'affaiblit pas la liaison de l'hydrogène à la surface mais la renforce et cet effet s'accroît avec la concentration en bore (*figure 3*). La modélisation quantique nous apprend que l'effet du dopage au bore s'applique aux phénomènes de migration des atomes d'hydrogène sur les plans de graphite (en surface ou entre deux plans dans la masse). Si l'atome d'hydrogène est très peu mobile sur un plan graphitique, il a une très faible

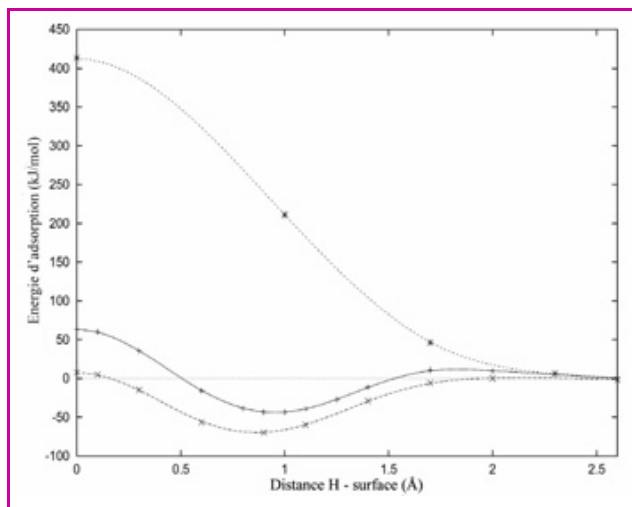


Figure 5 - Barrière d'énergie de migration d'un atome d'hydrogène d'un site d'adsorption à un site voisin.

chance de rencontrer un autre atome et de reformer une molécule H_2 . Or H_2 n'ayant qu'une très faible affinité pour le graphite, la recombinaison en surface implique la désorption. La figure 5 montre que la barrière que doit franchir un atome d'hydrogène pour sauter d'un site à l'autre est de l'ordre de $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur le graphite pur. Elle est réduite à $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au voisinage d'un atome de bore et disparaît totalement au voisinage de deux atomes du même élément. Par conséquent, si le réseau de graphite est suffisamment dopé, la diffusion des atomes d'hydrogène sur chacun des plans devient pratiquement libre, et donc le taux de recombinaison est sensiblement augmenté dès que de l'énergie est communiquée au système (par augmentation de la température par exemple). L'hydrogène est par ailleurs moins disponible pour entrer dans les processus de formation des hydrocarbures, ce qui contribue à l'effet observé d'autant plus que les simulations quantiques montrent que le bore renforce également la liaison entre les radicaux CH_x et la surface.

Réactivité de l'oxygène [13]

L'oxygène est présent dans les enceintes de confinement des tokamaks comme une impureté et parfois comme un élément actif introduit intentionnellement. Il est donc logique de penser à la très grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis de l'hydrogène pour accélérer et améliorer les processus de déshydrogénation.

L'oxygène moléculaire n'a aucune affinité pour le graphite, mais l'atome d'oxygène s'adsorbe sur le réseau en position pontée entre deux atomes de carbone (cycle époxydique); l'énergie d'adsorption est de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Une fois adsorbé, l'oxygène réagit avec les atomes d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles qui peuvent rester adsorbés sur la surface (figure 6a). En partant de cet état stationnaire, la dynamique moléculaire à différentes températures montre que deux hydroxyles voisins se recombinent spontanément pour former une molécule d'eau qui désorbe aussitôt. Dans le système final, un atome d'oxygène reste adsorbé (figure 6b).

Inversement, les atomes d'oxygène originaires du plasma de bord peuvent aborder la surface saturée détermi-

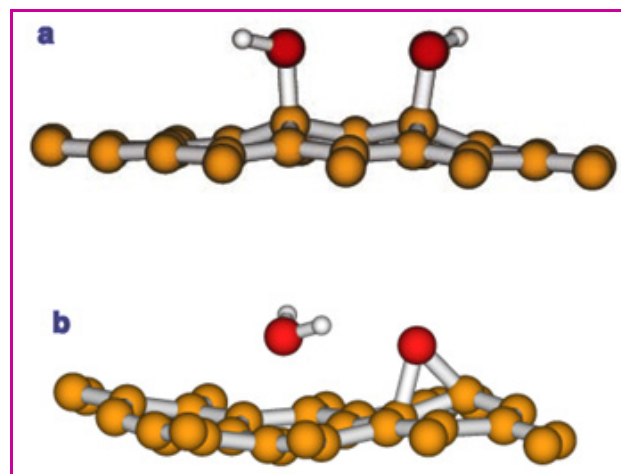


Figure 6 - (a) Adsorption de deux radicaux OH en début de la simulation; (b) Formation d'une molécule d'eau en fin de simulation.

née précédemment et entrer en réaction avec les atomes d'hydrogène (figure 7a). Ce type de processus conduit très rapidement à une déshydrogénation plus ou moins poussée de la surface (figure 7b). Suivant le rapport O/H et la température de la surface, cette réaction est plus ou moins complète.

Le rapport stœchiométrique (0,5) est assez favorable à température ambiante (300 K, figure 8), mais il perd en efficacité lorsque la température croît. Lorsque le nombre d'oxygènes injectés atteint celui des hydrogènes adsorbés, la déshydrogénation est alors pratiquement totale pour toutes les températures envisagées.

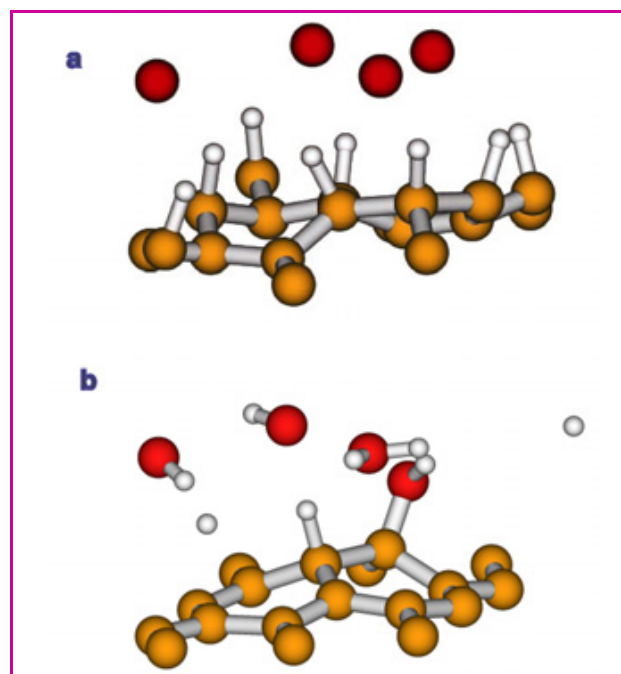


Figure 7 - (a) Approche des atomes d'oxygène sur la surface de graphite hydrogénée à saturation en début de simulation; (b) Système en fin de simulation: formation de trois molécules d'eau et d'un radical OH adsorbé, tous les hydrogènes ont été restitués sauf un.

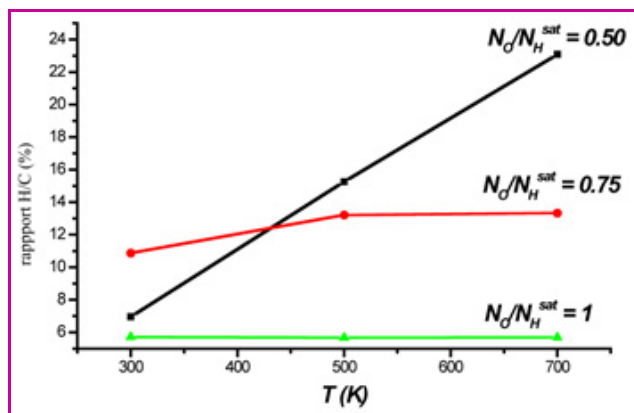


Figure 8 - Efficacité de l'oxygène dans les mécanismes de déshydrogénation.

Les hydrogènes restent adsorbés sur la surface en fin de simulation (rapport de nombre d'atomes adsorbés sur le nombre d'atomes de carbone constituant la surface). Chacune des courbes correspond à un rapport du nombre d'oxygènes par rapport au nombre total d'atomes d'hydrogène.

Conclusion

Au stade actuel des recherches, les matériaux à base de carbone offrent toujours le meilleur compromis pour répondre aux conditions extrêmes de flux de particules et de chaleur qui règneront dans le *divertor* d'ITER. Les études sur les interactions hydrogène-carbone dans les tokamaks conservent un intérêt majeur. L'introduction de tungstène et de béryllium dans l'enceinte interne d'ITER, en présence du carbone, ouvre une voie à des études sur des matériaux mixtes, obtenus par la déposition à la surface du carbone de particules provenant de l'érosion des surfaces de tungstène ou de béryllium. Les analyses quantiques présentées dans cet article s'orientent à ce jour en partie vers l'étude de tels matériaux, carbone-béryllium par exemple.

Les calculs quantiques portant sur des systèmes composés de quelques dizaines d'atomes n'ont pas l'ambition de résoudre à eux seuls les problèmes constatés dans un tokamak. Néanmoins, ce type d'études fondamentales s'est beaucoup développé ces dernières années car l'analyse des phénomènes d'interaction plasma-paroi montre qu'il s'agit d'un problème qui nécessite une approche à toutes les échelles, depuis celle de l'atome jusqu'à celle du composant face au plasma.

Remerciements

Francis Marinelli, Yves Ferro et Andrei Jelea ont réalisé nombre des calculs quantiques décrits dans cet article et fourni les illustrations correspondantes. Les calculs ont été effectués pour l'essentiel à l'IDRIS (Centre de calcul du CNRS) et au CCRT (Centre de calcul du CEA), ainsi qu'au CRCMM à Marseille. La collaboration décrite dans cet article entre dans le cadre général du Laboratoire de recherche conventionné (LRC) liant la Direction des sciences de la matière du CEA, l'université de Provence et le CNRS.

Références

- [1] Chatelier M., Magaud P., La fusion par confinement magnétique, *Clefs CEA*, **2004**, n° 49, p. 46.
- [2] Van-Houtte D., Martin G., Bécoulet A., Bucalossi J., Giruzzi G., Hoang G.T., Loarer T. and Saoutic B. on behalf of the Tore Supra team, Recent fully non-inductive operation results in Tore Supra with 6min, 1GJ plasma discharges, *Nuclear Fusion*, **2004**, *44*, L11.
- [3] Keilhacker M., Watkins M.L., JET team, D-T experiments in the JET tokamak, *J. Nucl. Mater.*, 1999, *266-269*, p. 1.
- [4] Sarazin Y., La physique de la turbulence, une des clés de la fusion contrôlée par confinement magnétique, *Clefs CEA*, **2004**, n° 49, p. 56.
- [5] Roth J., Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices, *J. Nucl. Mater.*, 1999, *266-269*, p. 51.
- [6] Jacob W., Redeposition of hydrocarbon layers in fusion devices, *J. Nucl. Mater.*, **2005**, *337-339*, p. 839.
- [7] Brosset C., Khodja H. and Tore Supra team, Deuterium concentration in deposited carbon layers in Tore Supra, *J. Nucl. Mater.*, **2005**, *337-339*, p. 664.
- [8] Poulet G., Sautet P., Tuel A., Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie. Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates, *L'Act. Chim.*, **2005**, *282*, p. 18.
- [9] Ferro Y., Marinelli F., Allouche A., Density functional theory investigation of the diffusion and recombination of H on a graphite surface, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *368*, p. 609.
- [10] Ferro Y., Marinelli F., Allouche A., Density functional theory investigation of H adsorption and H₂ recombination on the basal plane and in the bulk of graphite: connection between slab and cluster model, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, p. 8124.
- [11] Ferro Y., Jelea A., Marinelli F., Brosset C., Allouche A., Density functional theory and molecular dynamics studies of hydrogen interaction with plasma-facing graphite surfaces and the impact of boron doping, *J. Nucl. Mater.*, **2005**, *337-339*, p. 897.
- [12] Ferro Y., Marinelli F., Allouche A., Brosset C., Density functional study of chemical erosion mechanisms in carbon and boron-doped carbon as plasma facing material in tokamaks, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, *321*, p. 294.
- [13] Jelea A., Marinelli F., Ferro Y., Allouche A., Brosset C., Quantum study of hydrogen-oxygen-graphite interactions, *Carbon*, **2004**, *42*, p. 3189.

Pour en savoir plus

Sur la physique de la fusion dans les tokamaks

- Wesson J., *Tokamaks*, Oxford Science Publications, **2004**.
- Stangeby Peter C., *The plasma boundary of magnetic fusion devices*, The Institute of Physics, Londres, **2000**.
- Weisse J., *La fusion nucléaire*, Collection Que Sais-je ?, Presses Universitaires de France, **2003**.

Pour élargir les connaissances sur l'état de plasma

- Lehner T., *L'Etat de plasma, le Feu de l'Univers*, Éditions Vuibert, **2005**.



C. Brosset

Christophe Brosset est ingénieur-chercheur au Département de recherches sur la fusion contrôlée au CEA Cadarache*.



A. Allouche

Alain Allouche est chargé de recherche CNRS au laboratoire Physique des interactions ioniques et moléculaires de Marseille**.

* Association Euratom-CEA, CEA/DSM/DRFC, CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance Cedex.
Tél. : 04 42 25 64 37. Fax. : 04 42 25 49 90.
Courriel : christophe.brosset@cea.fr
Site : <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>

** Physique des interactions ioniques et moléculaires, CNRS et université de Provence (UMR 6633), Campus universitaire de Saint-Jérôme, case 242, 13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : Alain.Allouche@up.univ-mrs.fr



Une approche multiphysique de l'endommagement de polymères en milieu pétrolier

Exemple du blistering

Laurent Cangémi, Marie-Hélène Klopffer, Joseph Martin
et Jean-Claude Grandidier

Résumé

Ce travail répond à une préoccupation pétrolière souvent rencontrée lors de l'emploi de matériaux polymères au contact de gaz sous pression et en température : gaines d'étanchéité, revêtements de tubes ou joints d'étanchéité. En effet, les polymères absorbent les gaz contenus dans les hydrocarbures transportés et ceci en fonction de leur nature chimique, de celle du gaz, et des conditions de température et de pression. Une rupture de l'équilibre, telle une chute de pression, entraîne une sursaturation du polymère en gaz. Cette sursaturation conduit alors à des gradients de concentration en gaz et de température qui peuvent générer des endommagements irréversibles tels que l'apparition de cloques ou de fissures, ou encore la formation d'une microporosité répartie de façon homogène dans le matériau (phénomène de moussage). Ce processus de dégradation, appelé « cloquage » (« blistering ») ou encore « endommagement par décompression explosive », peut être véritablement catastrophique pour le polymère et conduire à la perte de la fonction d'étanchéité du matériau. Dans le cas des polymères thermoplastiques semi-cristallins, la présence de défauts initiaux tels que des microcavités n'est pas toujours établie alors que des endommagements sous formes de cloques ou de fissures ont été observés. Les mécanismes d'endommagement semblent alors plus complexes que dans le cas des élastomères. L'objectif de ce travail est donc multiple et vise notamment à identifier de façon précise les mécanismes physico-chimiques intervenant lors d'une décompression explosive sur des polymères semi-cristallins (PE, PVDF), à établir des relations entre la microstructure du polymère (morphologie), ses propriétés mécaniques et les modes d'endommagement, et enfin à construire des modèles physico-chimiques quantitatifs intégrant les aspects mécaniques, diffusionnels et thermiques. A terme, le but est d'obtenir des critères prédictifs de dégradation et d'endommagement spécifiques aux conditions d'utilisation en domaine pétrolier (hydrolyse, blistering...) pour des applications en calcul des structures.

Mots-clés

Polymères solides, couplages multiphysiques, perméabilité, élastoplasticité.

Abstract

Introduction of chemical, physical and mechanical coupling in the study of the blistering phenomena for semicrystalline polymers

Polymer materials are used in numerous oil applications where the knowledge and the control of their barrier properties are required: thermosetting coatings, rubber seals, thermoplastic liners. In that case, thermoplastic materials are in contact with water, hydrocarbons, gases and all carried fluids at high temperature and high pressure (up to 130°C and to 100 MPa). Under these extreme conditions, gases contained in petroleum products (such as H₂S, CO₂) have a high tendency to dissolve into semicrystalline polymers (polyolefines, fluorinated polymers). A decompression, i.e. a rupture of the thermodynamic equilibrium may eventually lead to gas concentration and temperature gradients in the polymer structures. The resulting damaging phenomenon is called blistering and can be really dramatic for the material because it is irreversible and may end the pipe leakproofness. As a matter of fact, the condition of damage is mainly correlated to the temperature, the rate of decompression and the properties of the material. Thereby, it is important to have an accurate knowledge of all the involved phenomena in order to quantify and then predict the barrier properties of the materials in those aggressive conditions. The aim of this study is to identify the various mechanism involved in the blistering phenomena for semicrystalline polymers (such as PVDF, PE), to establish some relations between the polymer microstructure (morphology), its mechanical properties and the damage and to build physicochemical models which will take into account some mechanical, thermal and diffusional aspects.

Keywords

Solid polymers, multi-physical effects, permeability, elastoplasticity.

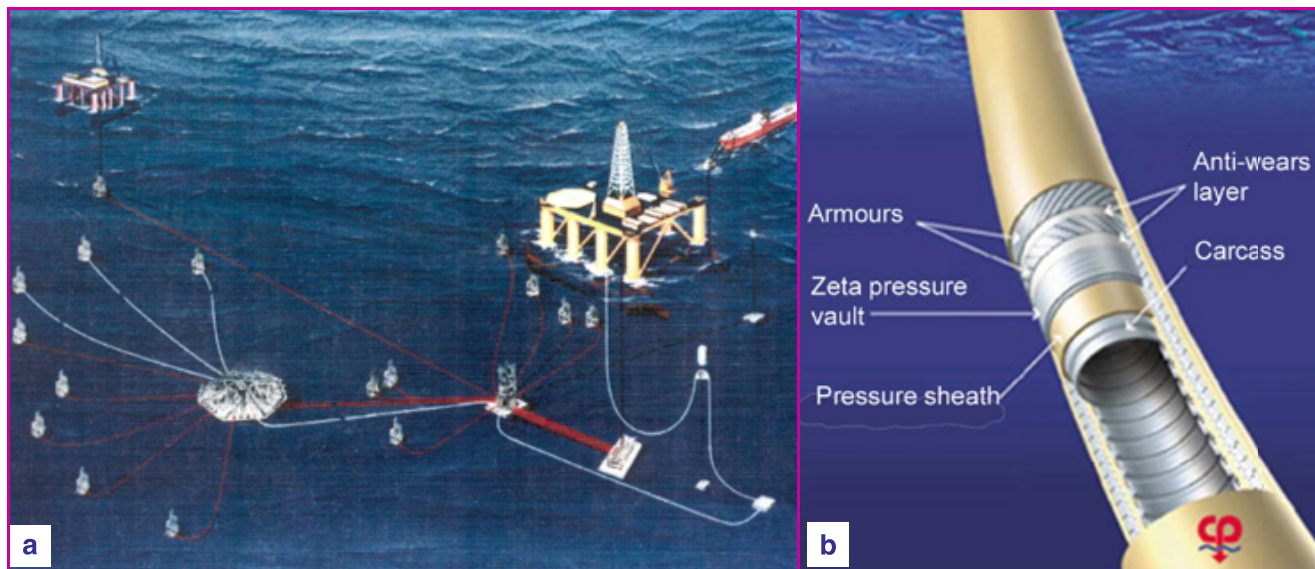


Figure 1 - Production d'hydrocarbures en mer.

a) schéma d'une plate-forme de production en mer avec ses canalisations flexibles ; b) vue d'un tube flexible Technip/Flexifrance.

Source d'innovation dans des conditions d'environnement difficile, l'utilisation des polymères à usage structural se généralise dans l'industrie. Corps de pompes, barrières d'étanchéité ou de protection dans les conduites métalliques pour le transport du pétrole ou du gaz naturel, tubes de distribution d'eau ou de gaz, réservoirs de carburant et pièces mécaniques en élastomère pour l'automobile en sont quelques exemples. Cependant, les polymères solides ont un comportement mécanique qui dépend fortement du temps, de la température et des conditions environnementales d'utilisation. Leur propriété à la rupture ou leur capacité à se déformer sans générer de fissures catastrophiques constitue un paramètre important dans les règles de dimensionnement des structures pour lesquelles les polymères ont un rôle de portance mécanique. D'autre part, ces matériaux ne sont pas complètement imperméables aux gaz ou à certains liquides (solvants). La connaissance et la modélisation de leurs propriétés de transport sous forte pression et à haute température constituent un enjeu considérable en ce qui concerne la prévention des effets de corrosion des structures métalliques associées ou la bonne maîtrise des rejets de certains constituants dans le milieu environnemental.

Les enjeux du développement de lois de comportement multiphysiques pour le calcul de structure

Le développement de lois constitutives, capables de décrire l'évolution de l'état mécanique (contraintes et déformations), de modéliser les phénomènes de transport et de prédire la durée de vie des polymères solides, est un moyen privilégié pour améliorer le dimensionnement des structures sous charges de service. Il s'agit d'utiliser des techniques de calcul sophistiquées que les progrès de l'informatique permettent maintenant de mettre en œuvre à l'aide d'ordinateurs de bureau. Dès lors, la qualité des procédures de modélisation apparaît particulièrement importante pour l'utilisateur de ces techniques. Elle doit être assurée par une méthodologie adaptée au développement de lois de comportement constitutives capables d'intégrer aussi bien les aspects purement mécaniques que les aspects physico-chimiques des polymères.

L'exemple des canalisations flexibles pour le transport d'hydrocarbures en mer (*figure 1a*) permet de se rendre compte de la complexité du comportement des polymères dans les structures industrielles. Un tube flexible est constitué de plusieurs couches d'armatures métalliques mobiles, la fonction d'étanchéité étant remplie par des gaines en polymère thermoplastique (*figure 1b*). Un tube doit pouvoir résister à une pression interne élevée de fluide (jusqu'à 100 MPa), plus ou moins acide, et à une température pouvant atteindre 130 °C. Suivant les conditions d'utilisation, on choisit des polymères semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le polyamide 11 (PA11) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF) (*figure 2*).

On retrouve des conditions d'utilisation similaires dans le cas des matériaux élastomères utilisés dans les joints d'étanchéité ou dans les équipements de puits.

Le phénomène de « blistering »

Ces polymères peuvent absorber les gaz contenus dans les hydrocarbures transportés, et ceci en fonction de leur nature et des conditions de pression et de température. Une rupture de l'équilibre, telle une chute brutale de pression, entraîne une sursaturation du matériau en gaz. Un gradient de concentration en gaz s'instaure alors dans le matériau, puis le gaz peut initier un processus de germination de défauts. Ces défauts se dilatent et endommagent irréversiblement le matériau en formant des fissures ou des cloques. Ce processus de dégradation est appelé, à juste titre, décompression explosive ou encore « blistering », car il est véritablement catastrophique pour le matériau. L'endommagement du revêtement en polymère d'un flexible ou d'un joint en élastomère implique le remplacement complet de ce flexible ou de l'équipement qui a perdu toute étanchéité.

La compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de l'endommagement généré dans les polymères lors de la décompression de gaz passe par la connaissance des interactions entre le gaz et le polymère, que ce soit la phase de transport du gaz dans le polymère, l'influence de l'absorption de gaz sur les propriétés du matériau ou son comportement lors de la décompression.

De nombreuses études ont établi expérimentalement les paramètres régissant l'endommagement des élastomères

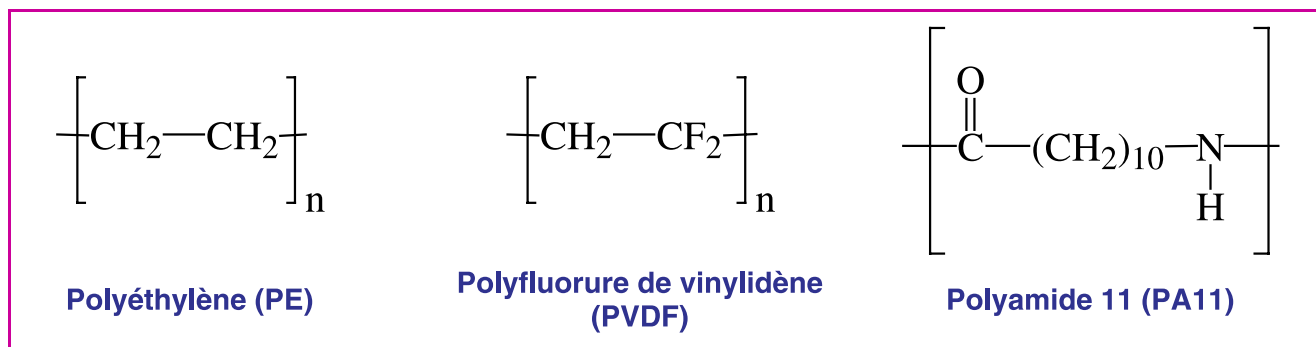


Figure 2 - Structures chimiques des polymères semi-cristallins PE, PVDF, PA11.

[1-2]. En effet, seuls ces matériaux ont été largement étudiés, en raison de leur utilisation très fréquente dans les équipements de puits. Les données manquent en revanche pour les thermoplastiques qui nous intéressent plus particulièrement ici. Les paramètres déterminants sont la température et la pression. Les gisements exploités étant de plus en plus profonds, la pression et la température augmentent, ce qui accroît l'importance de l'endommagement par décompression explosive. Le type de gaz est également un facteur essentiel. Les gaz ayant une forte solubilité comme H_2S ou CO_2 sont connus pour occasionner des dommages importants. Enfin, il a été constaté que des décompressions lentes sont moins sévères pour le matériau polymère que des décompressions très rapides. En dernier lieu, il ne faut pas oublier l'influence de paramètres liés au matériau sur la résistance à l'endommagement (masse moléculaire, présence de charges...).

En ce qui concerne l'étude du phénomène de « blistering » des thermoplastiques, de nombreuses campagnes expérimentales ont été menées ou initiées par l'IFP [3-5]. D'une manière générale, ces travaux concernent, d'une part, l'étude du gonflement engendré par la sorption et la diffusion du gaz au sein du polymère et d'autre part, une observation des endommagements générés lors des différentes situations de décompression. Citons par exemple, Lorge *et al.* pour un système (PVDF, CO_2) [6] et Dewimille *et al.* pour une gamme plus large de polymères [7]. Les endommagements ont été reproduits en laboratoire sur des éprouvettes types. Il apparaît que les modes d'endommagement observés sont nombreux :

mousse diffuse, cloques ou fissures, et dépendent de nombreux facteurs tels que les interactions gaz/polymère, les paramètres de diffusion, les chargements thermiques et mécaniques (figure 3)...

Des systèmes de caractérisation du gonflement généré par la pénétration du gaz dans le polymère sont actuellement en cours de développement et les premiers résultats obtenus, très encourageants, ont permis de construire une base de données qui sera nécessaire aux développements théoriques futurs. Il ressort de ces études que le gonflement du polymère par le gaz correspond à un effet dit « plastifiant », gouverné par les affinités chimiques ou les interactions entre les constituants. Par exemple, en ce qui concerne le système PE/ CH_4 , les interactions sont faibles et les gonflements générés sont peu importants. A l'inverse, dans le cas du système PVDF/ CO_2 , la forte compatibilité entre les deux constituants engendre un effet de gonflement très prononcé. Cette « plastification » du polymère par la molécule diffusante engendre une diminution de certaines de ses propriétés mécaniques (module d'élasticité, seuil de plasticité), mais peut également améliorer les propriétés d'allongement à la rupture en augmentant la ductilité du matériau. Il est également important de souligner que les essais sont réalisés sur des échantillons polymère d'épaisseur suffisante de façon à s'affranchir des effets de peau. En effet, une microstructure différente de celle présente à cœur conduirait à des propriétés mécaniques et barrière différentes.

Enfin, la caractérisation expérimentale de la diffusion de gaz dans les polymères a fait l'objet de nombreux travaux, aussi bien à l'IFP que dans la littérature. Un travail de synthèse sur le sujet a été publié dans un numéro spécial de la revue *Oil & Gas Science and Technology* de l'IFP [8-9]. Notons que sur ce point, les méthodes expérimentales développées font intervenir une hypothèse d'incompressibilité du matériau. Les résultats de perméabilité sont donc interprétés en faisant une hypothèse de volume constant, quel que soit le niveau de pression et de température imposé à l'échantillon. Les valeurs obtenues sont donc des grandeurs apparentes et deviennent plus ou moins dépendantes des conditions expérimentales.

D'autres équipes travaillent également sur ces problématiques ; citons par exemple les travaux de

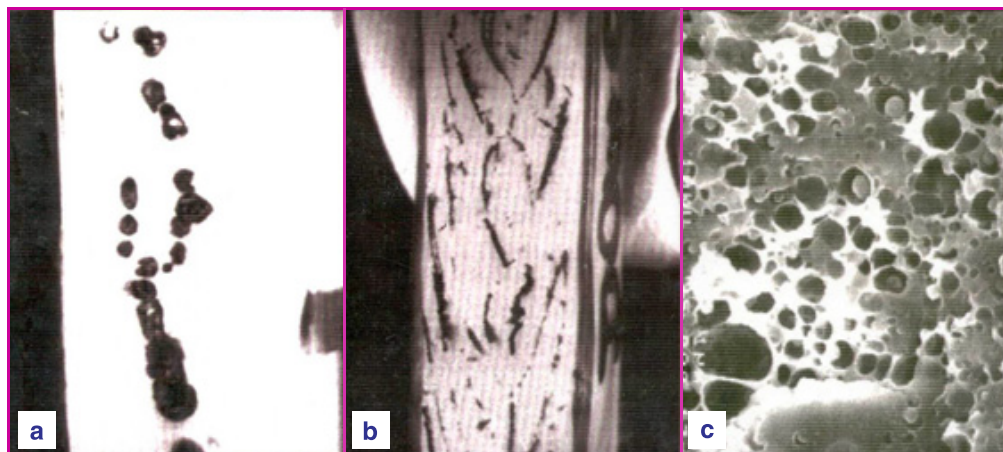


Figure 3 - Exemples d'endommagements obtenus par décompression explosive d'un gaz dissous dans une gaine d'étanchéité en polymère.

a) formation de bulles dans un système PE/ CH_4 par décompression lente ; b) formation de craquelures et de fissures dans un système PE/ CH_4 par décompression rapide ; c) formation d'une mousse homogène dans un système PVDF/ CO_2 à haute pression.

Jacques Verdu sur les corrélations entre vieillissement de polymères et cinétiques de diffusion de fluides [10-11] ou encore les travaux du MERL (Materials Engineering Research Laboratory) en Angleterre [1-2].

Dans le cadre d'études passées [12], une approche thermodynamique fut menée pour déterminer d'une part, la solubilité de gaz dans ces matériaux, et d'autre part, les grandeurs thermophysiques associées aux propriétés mécaniques et thermiques du polymère en présence de gaz (notamment le coefficient d'expansion thermique isobare des matériaux bruts et modifiés). Enfin, il s'agissait d'estimer la variation de volume des polymères au cours de la sorption de gaz. En outre, ce travail avait pour but l'analyse à travers les propriétés thermophysiques des éventuelles modifications engendrées par la décompression explosive. Cependant, des difficultés expérimentales liées aux fortes pressions et aux contraintes thermiques importantes ajoutées à la faible intensité des phénomènes d'interactions mesurables ne nous ont pas permis d'accéder à la mesure simultanée de la solubilité de gaz dans les polymères et à la variation de volume associée avant la phase d'endommagement du matériau. L'obtention d'un tel résultat permettrait de mieux comprendre, sur le plan phénoménologique, le rôle des interactions gaz/polymère.

La compréhension des scénarios conduisant aux différents types d'endommagements observés passe par la modélisation des différents phénomènes physiques actifs en situation de saturation et de décompression.

D'un point de vue physique, la perméation du gaz est décomposée en une partie due à la « sorption » et en une autre partie liée à la « diffusion ». La sorption correspond à un problème d'équilibre thermodynamique de deux phases en situation de mélange, tandis que la diffusion suit une loi de Fick. Elle correspond à l'établissement d'un flux de matière au travers de la membrane polymère. Il est important de noter que ces modèles physiques ne prennent pas en compte explicitement (ou intrinsèquement) les couplages entre diffusion et température et négligent les interactions avec la réponse mécanique du matériau. A ce sujet, les travaux sont peu nombreux et s'appuient souvent sur de fortes hypothèses simplificatrices. Notons tout de même que des modélisations sophistiquées issues de la physique statistique sont également utilisées. Elles permettent avec plus ou moins de succès de simuler l'évolution de la concentration du gaz au sein de la matière.

Enfin, une approche de type « structure » a été abordée par Gaillard-Devaux [5]. Dans ce travail, les auteurs ont proposé un premier critère mécanique « d'endommagement » au moyen d'hypothèses simplificatrices fortes. Une simulation de la décompression dans une pièce parallélépipédique a été réalisée à l'aide du logiciel ABAQUS, en utilisant une équivalence formelle entre l'équation de la chaleur et celle de transport de masse. Les possibilités d'endommagement sont ensuite analysées par post-traitement du champ des contraintes généré spatialement dans la structure par la décompression extérieure (contraintes en cisaillement, en traction, de Von Mises...). Ces travaux prospectifs ne prennent pas en considération la variation des caractéristiques mécaniques dues à l'absorption de gaz, ainsi que la variation de la température générée par le phénomène de transport de matière. En outre, par souci de rapidité d'implémentation, les modèles utilisés jusqu'alors dans ces recherches n'appréhendent que partiellement le comportement des matériaux polymères. Plus précisément, l'influence de la pression hydrostatique et le phénomène de gonflement résultant ne sont pas appréhendés, ce qui constitue un handicap majeur.

Obtenir des équations constitutives

Les travaux précédemment cités et l'expérience acquise à l'IFP montrent que la compréhension et la modélisation de ces phénomènes multiphysiques complexes nécessitent la mise en place d'une démarche analytique au travers d'un axe de recherche approfondi. La première étape consiste à développer des modèles fiables et prédictifs pour décrire le comportement mécanique visqueux et non linéaire des polymères semi-cristallins. Depuis quelques années, l'IFP s'est investi dans un programme d'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins, tant sur un plan expérimental et physique [13-16] que sur un plan théorique [17]. Ces recherches ont abouti à une meilleure compréhension des mécanismes physiques de déformation et à l'établissement de certains modèles de comportement. En s'appuyant sur la microstructure des polymères semi-cristallins, un modèle de comportement mécanique à deux phases a été développé. Dans cette approche, la partie cristalline du matériau est associée à une phase de type solide, tandis que la partie amorphe est considérée comme une phase de type liquide dont le comportement est géré par la déformation volumique globale du polymère [18].

Phénomènes de transport

La perméabilité aux gaz d'une membrane de matériau polymère peut être définie comme la propriété de cette matière à se laisser pénétrer et traverser par les molécules de gaz : c'est un mécanisme de solubilisation-diffusion. De façon générale, les phénomènes de transport peuvent donc être décomposés en cinq étapes successives [19] :

- 1- diffusion à travers la couche limite du côté haute pression partielle (côté amont),
- 2- absorption du gaz (par affinité chimique ou par solubilité) par le polymère du côté haute pression partielle,
- 3- diffusion du gaz à l'intérieur de la membrane polymère,
- 4- désorption du gaz du côté basse pression partielle (côté aval),
- 5- diffusion à travers la couche limite du côté aval.

Précisons que la membrane de polymère est considérée comme non poreuse et se trouve à une température donnée.

En général, on n'assiste pas à la formation d'une couche limite de gaz stagnant de chaque côté de la membrane et les résistances associées aux passages 1 et 5 sont négligeables par rapport aux autres. Dès lors que les phénomènes de polarisation de concentration sont faibles, le transport d'une molécule à travers une matrice polymère homogène peut être décrit comme le processus suivant : pénétration du diffusant par l'une des surfaces de la membrane (par exemple, condensation du gaz sur la première surface), puis solubilisation dans la matrice et migration vers l'autre surface sous l'influence d'un gradient de concentration (potentiel chimique), et enfin évaporation de cette surface dans la phase ambiante [20]. Le coefficient de perméabilité est, par définition, le produit du coefficient de solubilité par celui de diffusion.

La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'un endroit du système à un autre sous l'influence de mouvements moléculaires aléatoires, d'où le terme de diffusion moléculaire. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymère.

Par analogie au transfert de chaleur par conduction, la première loi de Fick [19] établit une relation linéaire entre le flux de diffusion d'une espèce chimique en chaque point de la membrane et le gradient de concentration qui s'établit

entre les deux faces de la membrane :

$$J = -D \nabla C \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion [longueur²/temps] (cm²/s).

En fait, la force motrice, responsable du transport de la matière, est due à un gradient de potentiel chimique [21].

Cette première loi est applicable dans le régime permanent, c'est-à-dire lorsque la concentration est indépendante du temps et le flux constant.

Cadre de la thermodynamique des milieux continus

Dans l'état fondu, les macromolécules composant un polymère sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. Si l'on refroidit la masse de fondu, deux mécanismes peuvent apparaître : la germination et la croissance cristalline. La cristallinité a pour origine des empilements réguliers de chaînes macromoléculaires. A cause des extrémités de chaînes et de la présence d'enchevêtrements, l'ordre ne peut être total dans un polymère : il est donc semi-cristallin. La morphologie des polymères thermostoplastiques industriels est celle d'un mélange biphasé de zones amorphes et de zones cristallines étroitement imbriquées. La microstructure est généralement constituée de sphérolites, c'est-à-dire d'ensembles de lamelles cristallines disposées radialement par rapport à un germe de nucléation. Ces lamelles sont séparées et reliées par des macromolécules à l'état amorphe. Les paramètres influençant la cristallinité sont principalement la structure chimique, le poids moléculaire, la présence de plastifiants, la température et surtout le mode de mise en œuvre (histoire thermomécanique). Les modes de mise en œuvre (injection, extrusion, moulage, pour ne citer que les plus utilisés) déterminent la morphologie du matériau. Ainsi, la forme des sphérolites est influencée par l'intensité du cisaillement du fondu pendant la mise en œuvre.

On peut, par exemple, obtenir des sphérolites sphériques, des sphérolites aplatis en ellipsoïdes, des disques en forme de gerbes ou des cylindrites [22].

En relation avec ces différentes échelles, la modélisation des propriétés et du comportement des polymères (semi-cristallins ou amorphes) s'est organisée autour de deux familles principales (figure 4). La première famille considère le matériau comme un ensemble de « particules élémentaires », dont le comportement intrinsèque peut être décrit par des considérations en mécanique quantique pour l'échelle la plus basse. Le matériau est ensuite défini par le biais des interactions existantes entre ces particules élémentaires. A l'échelle nanoscopique, la dynamique moléculaire, par exemple, consiste à résoudre l'équation fondamentale de la dynamique en introduisant des potentiels d'interactions appropriés au type d'atomes ou de molécules constituant le matériau. En ce qui concerne les polymères, les unités élémentaires sont des macromolécules de grande longueur, difficilement représentables à l'échelle nanoscopique. Depuis un certain nombre d'années, des approches à plus grande échelle sont apparues, en créant des entités moléculaires de taille plus importante. On parle alors de simulations mésoscopiques ou d'approches de type « coarse-grained ».

Au niveau industriel, ces approches sont de plus en plus utilisées pour accéder à certaines propriétés physico-chimiques de systèmes complexes à plusieurs constituants. En outre, elles présentent l'avantage de proposer des simulations qui intègrent les aspects physico-chimiques et mécaniques d'une manière unifiée, puisque les équations constitutives de base sont écrites à une échelle très petite. Cependant, la puissance de calcul des ordinateurs actuels n'est pas encore suffisante pour intégrer ce type de modélisation dans le calcul d'une structure réelle. Les équations constitutives de la physique ou de la mécanique dite « classique », écrites à une échelle macroscopique, restent donc d'actualité. On parle dans ce cas de « milieu continu ».

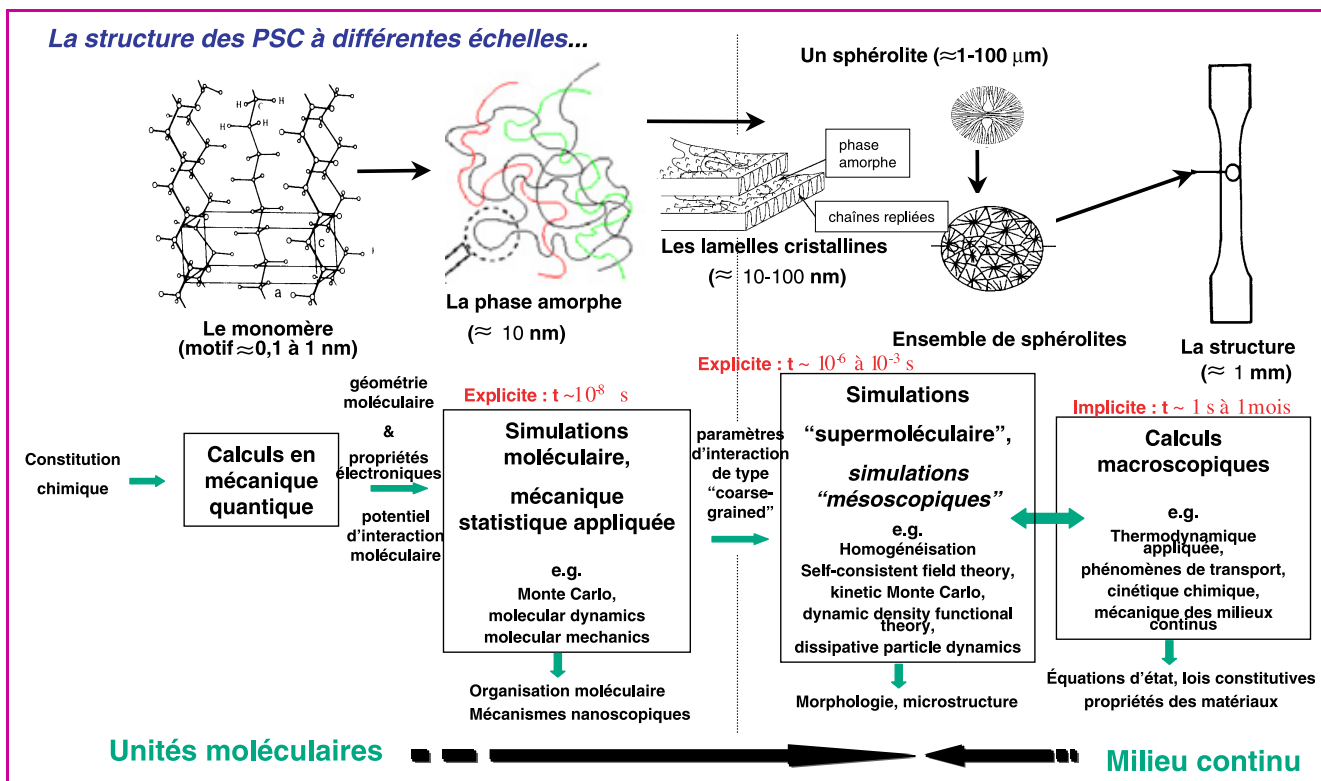


Figure 4 - Les différentes échelles d'un polymère semi-cristallin et les modélisations associées.

lequel constitue une abstraction de la réalité physique du matériau sous la forme d'un volume élémentaire représentatif lié à l'échelle de la structure et au matériau. On passe donc d'une notion d'unité élémentaire à une notion de volume élémentaire où l'hypothèse de la continuité des propriétés est assurée.

La prise en compte dans les modélisations de plusieurs phénomènes fondamentaux comme la diffusion, la température, la cinétique chimique et la mécanique nécessite de se placer dans un cadre théorique adapté à l'échelle considérée et le plus rigoureux possible. En outre, certains phénomènes comme la diffusion ou la déformation par plasticité sont dissipatifs. Il convient donc de proposer des modèles qui respectent les deux lois fondamentales de la thermodynamique que sont la conservation de l'énergie totale du système et l'augmentation de son entropie au cours d'une évolution réelle. A cette échelle, les lois d'état et les équations constitutives que nous développons sont décrites à partir de certains potentiels macroscopiques, dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [23-24]. Ces approches permettent de décrire les systèmes hors équilibre et, sans expliciter davantage, peuvent varier en fonction du choix des variables d'état et des potentiels thermodynamiques de départ. Dans cette étude, nous nous plaçons dans l'hypothèse de l'état local qui consiste à représenter l'évolution du système en dehors de son équilibre comme une succession d'états d'équilibre différents. Cette hypothèse permet de décrire la dissipation du milieu à partir de son entropie, en utilisant toutefois les notions de la thermodynamique classique comme l'énergie interne, l'énergie libre, l'enthalpie ou l'enthalpie libre du système. Lorsque certaines autres hypothèses de régularité sont satisfaites, cette approche a donné lieu à l'établissement d'un cadre thermodynamique dit « standard » ou même « standard généralisé », approprié à la mécanique des matériaux solides [25].

Couplage entre comportement mécanique et phénomènes de transport

La modélisation de l'endommagement d'un polymère par décompression explosive de gaz nécessite de prendre en compte les couplages pouvant exister entre la diffusion, la température et les phénomènes purement mécaniques comme l'élasticité et la déformation plastique du matériau. En effet, l'évolution du moussage obtenu après décompression de CO₂ dans un PVDF, par exemple, est contrôlée par la déformation du matériau et par la pression du gaz saturant le polymère, et par conséquent par la cinétique de désorption. Inversement, la pression de saturation est directement liée à la fraction massique de gaz absorbée, mais peut aussi dépendre de l'évolution du gonflement. L'IFP développe, en collaboration avec l'Université de Poitiers, une modélisation théorique et numérique du phénomène de décompression de gaz dans les polymères. Un premier travail a permis de proposer des équations constitutives qui intègrent les couplages potentiels pouvant exister entre la diffusion, la mécanique et la thermique [26-27]. L'approche consiste à dériver les équations d'état (élasticité, potentiel chimique) à partir d'un potentiel global de mélange comme l'énergie libre par exemple, et à écrire les lois complémentaires donnant la dissipation du système (diffusion, plasticité...) à partir de son entropie. A l'heure actuelle, nous nous attachons à intégrer d'une part ces développements dans le modèle de plasticité à deux phases précédemment cité et à proposer d'autre part des expres-

sions des potentiels chimiques plus proches de la réalité physique des polymères.

L'exemple ci-après montre comment il est possible d'intégrer certains effets de la déformation volumique du matériau dans les lois de solubilité, et inversement, de prendre en compte les effets du gonflement généré par la solubilité de gaz dans l'état de contrainte du polymère. Par souci de simplicité, nous ne détaillerons pas l'ensemble de la démarche thermodynamique précédemment évoquée. Nous supposons simplement l'existence d'un potentiel d'énergie libre qui dépend des variables d'état, lesquelles sont le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ et la fraction massique c_g de gaz, et de termes croisés :

$$\Psi = \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, c_g, c_g \cdot \varepsilon_{vol})$$

où ε_{vol} est la déformation volumique du polymère solide.

Les lois d'état [28-30] donnent ensuite l'expression du potentiel chimique du gaz absorbé dans le polymère et l'expression du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$:

$$\mu_g = \frac{\partial \Psi}{\partial c_g} = \frac{RT}{M_g} \ln(c_g) - \frac{K\alpha}{\rho_g^*} \varepsilon_{vol}, \quad (2)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}} - K\alpha \frac{\rho}{\rho_g^*} c_g. \quad (3)$$

où $\underline{\underline{C}}$ désigne le tenseur d'Hooke d'élasticité, K et ρ la compressibilité et la densité du mélange, α un paramètre de dilatation lié à la solubilisation du gaz dans le polymère (analogue au paramètre de dilatation thermique dans un problème thermo-élastique) et ρ_g^* la densité du gaz à l'état de référence.

La résolution des équations (2) et (3) s'effectue par une méthode itérative en vérifiant l'égalité du potentiel chimique du gaz en phase gazeuse avec le potentiel chimique du gaz absorbé dans le polymère. La figure 5 montre les résultats obtenus pour un mélange CO₂/PVDF en phase solide à 130 °C. La solubilité est calculée à 130 °C tandis que la variation de volume est déterminée expérimentalement et numériquement à 25 °C et à pression atmosphérique (après suppression de la pression extérieure de gaz).

Conclusions

Outre leur fonction d'étanchéité, les polymères utilisés en environnement pétrolier participent aux sollicitations mécaniques de l'ensemble des structures intervenant dans le domaine du forage ou de la production d'hydrocarbures. Ces matériaux sont soumis simultanément à des pressions et à des températures élevées, contrairement à ce que l'on peut rencontrer dans d'autres domaines d'utilisation industriels plus usuels (emballage, distribution d'eau...). Ces domaines d'utilisation sévères introduisent des problématiques scientifiques se situant à la frontière entre différentes disciplines. La compréhension et la modélisation prédictive de phénomènes multiphysiques comme la décompression explosive de gaz nécessite de mettre en œuvre des approches constructives qui puissent intégrer les différents couplages existants, en accord avec les préoccupations des physico-chimistes, des mécaniciens et des ingénieurs. La démarche développée à l'IFP se veut pluridisciplinaire et contribue au travers de collaborations industrielles et universitaires à rapprocher les différents protagonistes impliqués dans ces problématiques.

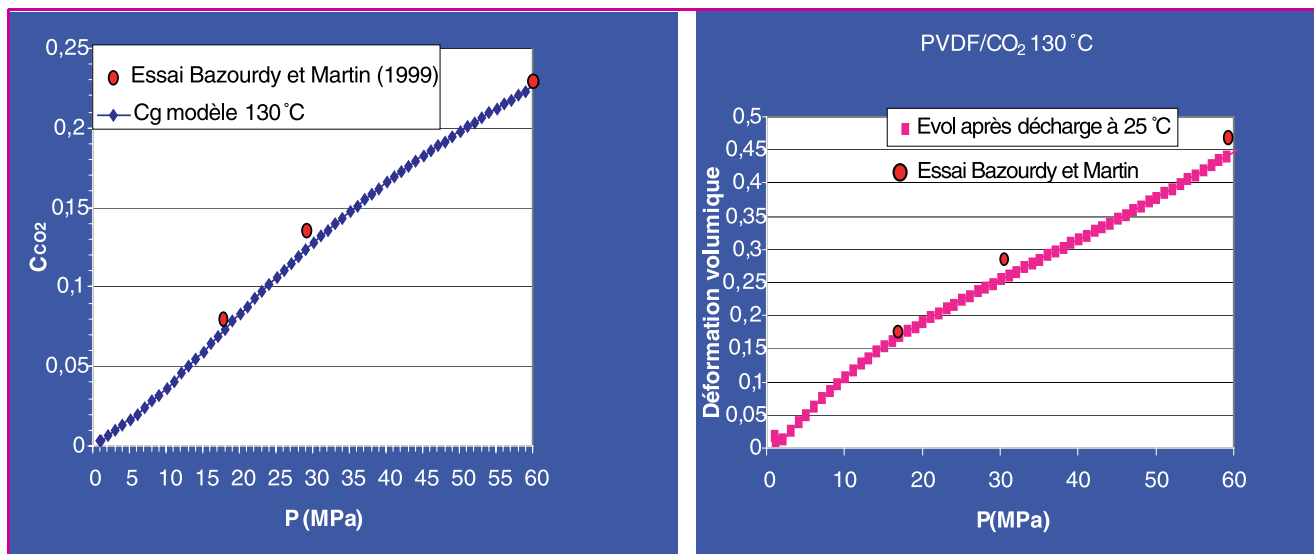


Figure 5 - Évolution de la solubilité du CO₂ dans du PVDF à 130 °C (C_{CO_2} s'exprime en $10^3 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) et variation de volume résiduelle du mélange après décharge à 25 °C.

Références

- [1] Campion R.P., Explosive decompression in elastomers internal blistering and fracturing in rubbers after high pressure exposure to gases, *Cellular Polymers*, **1990**, 9, p. 206.
- [2] Campion R.P., Durability review of elastomers for severe fluid duties, *Rubber Chem. and Technol.*, **2003**, 76(3), p. 719.
- [3] Bazourdy E., Martin J., Étude de l'influence du confinement sur le comportement de matériaux polymères soumis à de fortes pressions de gaz, *Rapport Interne IFP*, **1999**.
- [4] Jarrin J., Dewimille B., Devaux E., Martin J., Blistering of thermoplastic materials used in the petroleum industry, *Society of Petroleum Engineers*, **1994**, SPE 28482, p. 203.
- [5] Gaillard-Devaux E., Rupture du polyéthylène en température par décompression du méthane, Thèse de doctorat, ENSMP Paris, **1995**.
- [6] Lorge O., Briscoe B.J., Dang P., Gas induced damage in poly(vinylidene fluoride) exposed to decompression, *Polymer*, **1999**, 40, p. 2981.
- [7] Dewimille B., Martin J., Jarrin J., Behaviour of thermoplastic polymers during explosive decompressions in a petroleum environment, *J. de Phys. IV*, **1993**, 3(7), p. 1559.
- [8] Klopffer M.-H., Flaconnèche B., Transport properties of gases in polymers: bibliographic review, *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(3), p. 223.
- [9] Flaconnèche B., Martin J., Klopffer M.-H., Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride), *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(3), p. 261.
- [10] Audouin L., Langlois V., Verdu J., Debruijn J.C.M., Role of oxygen diffusion in polymer ageing - kinetic and mechanical aspects, *Journ. of Mater. Science*, **1994**, 29(3), p. 569.
- [11] Serpe G., Chaupart N., Verdu J., Ageing of polyamide 11 in acid solutions, *Polymer*, **1997**, 38(8), p. 1911.
- [12] Boyer S., Contribution à l'étude du mécanisme d'endommagement de polymères thermoplastiques semi-cristallins par décompression explosive de gaz, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **2003**.
- [13] Dal Maso F., Influence du vieillissement thermique sur la morphologie et les propriétés du poly(fluorure de vinylidène) (PVF2), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1992**.
- [14] Belec L., Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1995**.
- [15] Marchal K., Influence du chemin de chargement sur le comportement du polyamide 11 autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1996**.
- [16] Jolly L., Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X. Application à une déformation uniaxiale, Thèse de doctorat, Université de Metz, **2000**.
- [17] Marceron P., Sur le rôle des potentiels généralisés en thermodynamique de la relaxation. Application au comportement mécanique des polymères, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, **1999**.
- [18] Cangémi L., Meimon Y., A two phase model for the mechanical behavior of semicrystalline polymers, *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56(6), p. 555.
- [19] Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in polymers*, Academic Press, Londres, New York, **1968**.
- [20] Naylor T.V., Permeation properties, *Comprehensive Polymers Science*, vol. 2, Pergamon Press, **1989**, p. 643.
- [21] Petropoulos J.H., Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1970**, 8, p. 1797.
- [22] Haudin J.-M., Structures et morphologies des polymères semi-cristallins, *Introduction à la mécanique des polymères*, C. G'Sell, J.-M. Haudin (eds), Institut National Polytechnique de Lorraine, **1995**, p. 97.
- [23] Prigogine I., *Thermodynamics of irreversible processes*, 3rd ed., Interscience, New York, **1967**.
- [24] Coleman B.D., Gurtin M.E., Thermodynamics with internal state variable, *Journ. of Chem. Phys.*, **1967**, 47(2), p. 597.
- [25] Halphen B., Nguyen Q.S., Sur les matériaux standards généralisés, *J. Mécanique*, **1975**, 14, p. 39.
- [26] Rambert G., Grandidier J.-C., Cangémi L., Meimon Y., A modelling of the thermo-diffuso-mechanical problem in the framework of the generalized standard media. Implementation to elastic and visco-elastic polymers, *ICNM-IV*, Shanghai, Chine, 13-16 août **2000**.
- [27] Rambert G., Modélisation des couplages thermo-diffuso-mécaniques dans les matériaux polymères. Application numérique à la décompression explosive, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2002**.
- [28] Besson J., Cailletaud G., Chaboche J.-L., Forest S., *Mécanique non linéaire des matériaux*, Éditions Hermès, Paris, **2001**.
- [29] Vidal J., *Thermodynamique*, Éditions Technip, Paris, **1997**.
- [30] Prigogine I., Kondepudi D., *Thermodynamique des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Éditions Odile Jacob, Paris **1999**.



L. Cangémi



J. Martin



M.-H. Klopffer



J.-C. Grandidier

Laurent Cangémi¹, Marie-Hélène Klopffer² et Joseph Martin³ sont ingénieurs de recherche à l'IFP*.

Jean-Claude Grandidier est professeur à l'Université de Poitiers**.

* Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Pour J. Martin : IFP-Lyon, BP3, 69390 Vernaison.
Tél. : 01 47 52 66 94.

Fax : 01 47 52 70 02.

Courriel : laurent.cangemi@ifp.fr

² Tél. : 01 47 52 71 87. Fax : 01 47 52 70 58.

Courriel : m-helene.klopffer@ifp.fr

³ Tél. : 04 78 02 26 45. Fax : 04 78 02 21 41.

Courriel : joseph.martin@ifp.fr

** Laboratoire de mécanique et de physique des matériaux, UMR 6617 CNRS, ENSMA, 1 avenue Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex.

Tél. : 05 49 49 83 41. Fax : 05 49 49 82 38.

Courriel : grandidier@lmpm.ensma.fr



Les synergies physico-chimiques, racines de la gestion des déchets

Philippe Pichat et Jean-François Nogrette

Résumé	Les procédés de traitement et de recyclage des déchets toxiques ainsi que les procédés de solidification-stabilisation-stockage (P3S) des déchets ultimes nous rappellent que les synergies physico-chimiques constituent les racines de la gestion des déchets toxiques et dangereux.
Mots-clés	Physique, chimie, recyclage, traitement, déchets, développement durable.
Abstract	Physics and chemistry synergies, the roots of recycling and treatment of wastes, basis of sustainable development The processes of treatment and recycling of toxic wastes together with the stabilization/solidification technologies of ultimate wastes remind us that the synergies between physics and chemistry are the roots of the management of toxic and hazardous wastes.
Keywords	Physics, chemistry, recycling, treatment, wastes, sustainable development.

Un enjeu pour le développement durable

La Nature transforme le gaz carbonique de l'air, l'eau et les minéraux du sol en cellulose $C_6H_{12}O_5$, composant important des végétaux. Ces derniers constituent les bases de la chaîne alimentaire des êtres vivants à condition que des substances toxiques ne polluent pas le sol, l'eau et l'atmosphère et empêchent par là ce processus (*figure 1*).


 Énergie solaire Gaz carbonique Eau Minéraux	Développement durable	Développement non durable
Substances toxiques	Faible concentration	Concentration élevée

Figure 1.

Ces substances toxiques peuvent provenir des usines, des villes, des campagnes qui génèrent des déchets. Leur épuration, qui n'est pas anodine, entraîne des « déchets de déchets » ayant souvent un caractère toxique car ces procédés d'épuration de l'air, de l'eau ou du sol ont généralement aussi pour résultat de concentrer les éléments à caractère dangereux dans des boues ou des poussières. Les « déchets ultimes » sont ceux qui ne peuvent pas être valorisés dans les conditions techniques et économiques actuelles. Par contre, lorsque le cours d'une matière première monte (par exemple le nickel), des déchets ultimes peuvent alors trouver un client. Lorsque ce n'est pas le cas, ils doivent être soumis à un procédé de solidification-stabilisation-stockage (P3S) qui les isole de notre environnement.

Ce type de gestion des déchets favorise le développement durable (*figure 2*).

Pour cela, il faut valoriser ou rendre inoffensifs en les isolant de l'environnement :

- des produits toxiques et/ou dangereux dont la manutention, le recyclage, le traitement, nécessitent de grandes précautions sur le plan de la sécurité, de la protection du personnel et de l'environnement ;
- des produits dont certains peuvent être nouveaux car issus de procédés innovants de fabrication, ou de nouveaux produits mis en rebut ;
- des produits dont fréquemment les propriétés physico-chimiques ne sont pas constantes.

Par conséquent, l'industrie de la gestion des déchets a des objectifs techniques et économiques difficiles, qui ne peuvent être atteints que par l'utilisation de synergies physico-chimiques.

Provenance des déchets spéciaux, toxiques et dangereux

Le « continent déchets » est formé d'éléments chimiques, de molécules et de composés les plus variés. Ceux qui ont un caractère dangereux doivent faire l'objet d'une attention particulière. Certains des déchets présentant un danger pour l'environnement ne peuvent pas être valorisés dans les conditions techniques et économiques actuelles : ce sont les « déchets ultimes », qui doivent être envoyés dans un centre de solidification-stabilisation-stockage (P3S).

Il n'y a pas d'activité industrielle prise au sens large, y compris le recyclage de résidus, sans production de « déchets ultimes ».

Pour mieux comprendre la *figure 2*, il faut noter que :

- les usines sont des producteurs de déchets spéciaux, en particulier dans les domaines de la chimie, pétrochimie, pharmacie, mécanique, production, électricité, électronique, activités extractives... ;
- les villes génèrent des déchets qui proviennent des ménages, des artisans, des PMI (acides, bases fortes, solvants,

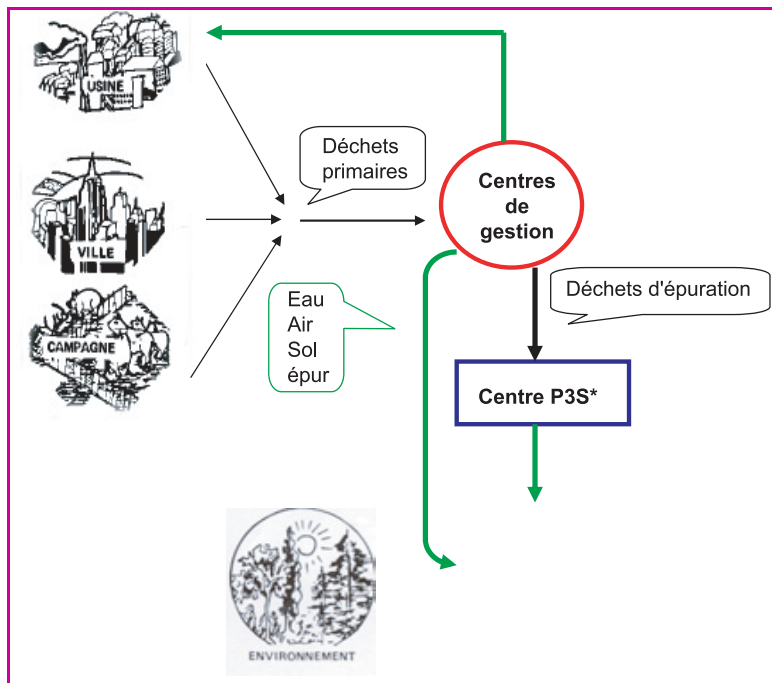


Figure 2 - Exploitation des déchets type développement durable.

*Exploitation de procédés de solidification-stabilisation-stockage de déchets ultimes (P3S).

peintures, laques, colles, produits d'entretien, vernis, lasures, décapants, diluants, tubes fluorescents, piles, insecticides, herbicides, fongicides, détachants...), de leur incinération, des réseaux d'assainissement, des boues de stations d'épuration, des activités de protection de la santé ;

- les campagnes produisent des déchets issus de produits pour la protection des végétaux et des animaux, des déchets généraux...

Pour optimiser la gestion de ces différents déchets, il est nécessaire d'évaluer préalablement leurs caractéristiques physico-chimiques.

Évaluation physico-chimique d'un déchet

Les déchets diffèrent d'une part par leur état physique (solide massif, pulvérulent, pâteux, boue, liquide) et d'autre part par leur conditionnement (vrac, fût de 200 L, petits conditionnements) ; ceci se répercute, on s'en doute, sur les coûts de gestion.

Supposons que vous soyez le responsable technique des déchets d'une usine et que vous deviez gérer un déchet « ultime » : vous en envoyez un échantillon, par exemple à une société du Syndicat des plates-formes de récupération et d'élimination des déchets spéciaux de France (SYPRED, lui-même membre de l'URITS européen), en indiquant le tonnage, le lieu de production et accompagné d'une analyse. A son arrivée, l'échantillon est à nouveau analysé en laboratoire avec les instrumentations les plus performantes existantes. Les mesures physiques se sont substituées bien souvent aux mesures chimiques utilisées initialement dans les années 70 car elles permettent d'obtenir des informations à coût moindre et plus rapidement sur la composition des déchets.

Différentes méthodes sont utilisées :

- La *fluorescence X*, pour déterminer la composition élémentaire des solides.

L'échantillon est soumis à un intense faisceau de rayons X dont l'énergie est de l'ordre de quelques keV ; les éléments chimiques constituant l'échantillon sont excités par l'énergie ainsi déposée au niveau du matériau, notamment par effet photoélectrique. Après excitation électronique, les atomes relaxent cet excédent d'énergie déposée en émettant un rayonnement électromagnétique (raie) caractéristique de chaque élément chimique présent dans l'échantillon (chrome, nickel...). La longueur d'onde des photons d'une raie est supérieure à celle du rayonnement X incident : c'est le phénomène de fluorescence. La direction du rayonnement de fluorescence est différente de celle des rayons X et son analyse spectroscopique est menée à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur refroidi par effet Peltier. La teneur de l'échantillon en chacun des éléments est déterminée en mesurant l'intensité des différentes raies caractéristiques du rayonnement fluorescent. Les raies du rhodium sont utilisées comme étalon interne. Cette méthode d'analyse n'est pas ponctuelle, comme par exemple la microsonde ; elle nécessite une dizaine de grammes d'échantillon.

- Pour les liquides, on utilise en général l'ICP (« induction coupled plasma »). Rappelons que le plasma peut être considéré comme un quatrième état de la matière ; celle-ci est alors entièrement à l'état ionisé.

Le plasma utilisé, dit à couplage inductif, est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction) reliée à un générateur de haute fréquence (figure 3). Les éléments sont excités par la haute température (> 10 000 °K) donnée par la torche à plasma.

- L'*absorption atomique* pour des quantités encore plus faibles d'éléments tels que le mercure, l'arsenic...

- L'*absorption dans l'infrarouge* pour la mesure du carbone organique total (COT).

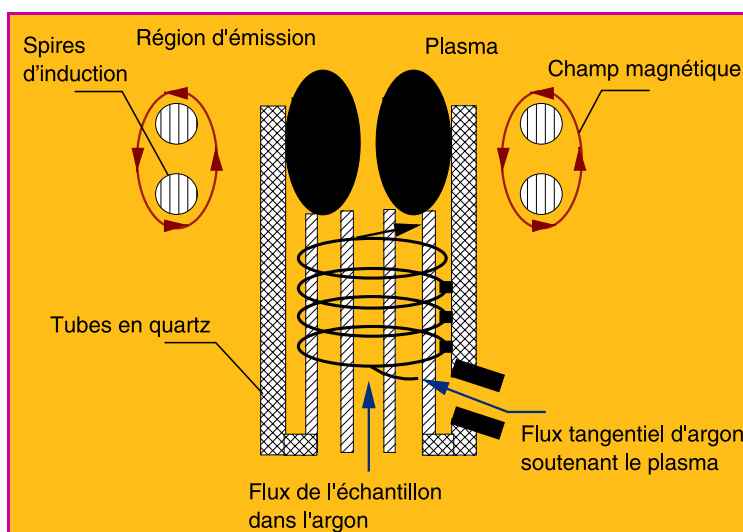


Figure 3 - Schéma de la méthode ICP (« induction coupled plasma »).

L'échantillon liquide à doser est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation, conduisant à une excitation des atomes et des ions. Après excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur CID (caméra vidéo) qui permet le dosage. Selon l'élément, les limites de détection varient de la dizaine de ppb au ppm.

On oxyde dans un courant d'oxygène l'échantillon placé dans un four. La matière organique se transforme en dioxyde de carbone CO_2 , qui est dosé par spectroscopie infrarouge. Rappelons que chaque substance (par exemple le CO_2) possède des bandes caractéristiques dans la région infrarouge du spectre optique.

- Le *granulomètre à laser* : un faisceau laser est envoyé dans une poudre mise en suspension dans un liquide ; la diffraction du faisceau donne des informations sur la composition granulométrique des poudres (0,1 à 500 μ).
- La *diffraction de RX* sur des poudres, utilisée plus particulièrement dans le domaine de l'inertage des déchets pour connaître leur forme cristalline.
- Le *pouvoir calorifique*, avec une bombe calorimétrique utilisée aussi pour la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène).

En fonction des résultats de ces analyses, une décision est prise quant à la valorisation ou au moyen de traitement choisi. Une proposition technique est faite au producteur de déchets, accompagnée d'une offre commerciale et d'une date possible pour la réception du déchet.

Si la proposition commerciale convient au producteur de déchets, le jour J, un prélèvement est fait dans le camion accrédité transportant le déchet lorsqu'il à l'usine de traitement. L'échantillon est soigneusement analysé de façon à vérifier sa conformité avec l'échantillon initial, et ceci rapidement (en environ une heure) car l'immobilisation d'un camion coûte cher. Une équipe spécifique et expérimentée vérifie le PCI (pouvoir calorifique intérieur) et la présence de toxiques (CN-Cr⁶⁺, phénols, etc.).

Après cette vérification, en supposant que la composition du résidu transporté est conforme à l'échantillon, le chargement du camion peut être géré à l'échelle industrielle en fonction de sa composition.

Deux grandes filières

Les procédés physico-chimiques

Les déchets contenant essentiellement de l'eau, des métaux lourds, des acides ou des bases minérales sont traités par des procédés physico-chimiques. Ils sont majoritairement acides et généralement neutralisés au moyen de chaux. Peu solubles, les métaux lourds précipitent sous la forme d'hydroxydes métalliques ; après décantation, la boue recueillie est envoyée sur un filtre de façon à pouvoir recycler dans l'environnement le maximum d'eau. On recueille ainsi un gâteau d'hydroxyde d'environ 60 % de matière sèche (figure 4) qui, par précaution, bénéficie d'un procédé de solidification-stabilisation-stockage (P3S).

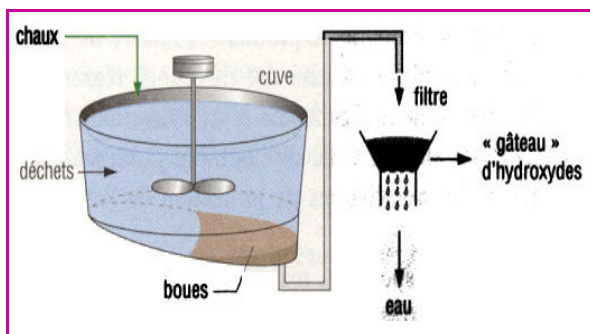


Figure 4.

Tous les quarts d'heures, des contrôles sont effectués au niveau des rejets d'eau recyclés provenant du traitement physico-chimique ; et tous les jours, un échantillon moyen est analysé en prenant en compte les paramètres suivants : 12 éléments, pH, phénol, cyanure, chrome 6, matières en suspension, COT, DCO. Des contrôles identiques sont effectués sur le rejet des eaux pluviales. Les principaux résultats obtenus sont notés dans le tableau ci-dessous :

Période	1996	2004
DCO (mg/L) (limite = 1 500)	947	562
COT (mg/L) (limite = 500)	197	145
MES (mg/L) (limite = 40)	28	26
Métaux (mg/e) (limite = 10)	2,3	0,9

La valorisation thermique

La seconde filière de traitement physico-chimique est celle de l'oxydation à haute température (la racine du mot incinérer vient de « réduire en cendres »). La majorité des déchets de provenance industrielle contiennent des matières organiques difficilement biodégradables. Ces matières doivent être oxydées par combustion et sont ainsi transformées en gaz carbonique, en vapeur d'eau et en énergie thermique. Les fumées de la combustion doivent être elles-mêmes traitées pour retenir et désactiver l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, des métaux lourds et des particules qui peuvent être présents dans les fumées.

Rappelons que de tels polluants sont aussi produits lors de l'utilisation de fioul comme combustible et comme carburant (moteurs thermiques).

Dans les années 70, les précurseurs de la profession ont dû de concevoir et construire leurs réacteurs d'oxydation à haute température. En effet, on ne trouvait essentiellement en vente que des incinérateurs non polyvalents, incapables de résister à la corrosion provenant de la combustion de déchets à teneur en chlore nettement plus élevée que celle des ordures ménagères.

On peut distinguer quatre phases principales dans ce traitement : l'oxydation, la récupération de la chaleur ainsi produite, le traitement des fumées, puis le traitement ultime des déchets de l'épuration des fumées.

On utilise généralement comme réacteur des fours tournants, compte tenu de leur flexibilité. Ils permettent en effet d'oxyder les déchets quel que soit leur état : physique, solide, pulvérulent, pâteux, liquide... Un four à lit fluidisé ne serait utilisable que dans le cas où les déchets se présenteraient sous la forme de liquides ou de fines particules solides. De surcroît, la teneur élevée en sels de certains déchets inhiberait son emploi.

Dans le four tournant est donc envoyé un mélange de déchets calculé de telle façon qu'il n'y ait pas besoin d'un apport de calories extérieures et de telle sorte que la température de la surface du four ne soit pas trop élevée (environ 1 100 °C). Dès 1965, l'un de nous a acquis l'expérience d'un four à plasma. Ce dernier rappelons-le, est dit le 4^e état de la matière ionisée. L'utilisation de températures très élevées n'apporte généralement pas d'avantages significatifs, voire



Figure 5 - Où le déchet toxique... se transforme en électricité. Dans cet incinérateur européen, les déchets les plus toxiques sont brûlés et produisent de l'électricité sans apport d'énergie extérieur (photo ©Merex).

même plutôt des inconvénients économiques et écologiques ; par exemple, plus la température est élevée et plus la formation des oxydes d'azote NO_x est favorisée. Les gaz qui sortent du four tournant continuent à s'oxyder dans un four dit de post-combustion. On refroidit ce flux gazeux dans une chaudière, ce qui permet de fabriquer de la vapeur. Celle-ci est utilisée sur place, vendue (par exemple à Limay, à l'EDF voisin pour réchauffer les cuves de fioul lourd n° 2) ou utilisée pour fabriquer de l'électricité comme dans le cas de Merex à Fos-sur-Mer (figure 5). Les gaz ainsi refroidis sont neutralisés avec de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La filtration du gaz se fait sur des manches, en polymères fluorés par exemple. Le traitement est complété par une adsorption sur du charbon actif. Les rejets dans l'atmosphère d'un incinérateur de déchets spéciaux devant respecter les conditions d'un arrêté préfectoral, ils sont surveillés au moyen d'analyseurs en continu. La moyenne annuelle est supérieure à 1 400 000 mesures par four (voir les résultats pour le chlore dans le tableau ci-dessous).

Période	1996	2004
Acide chlorhydrique (mg/Nm ³) (limite = 10)	24,0 (limite = 60)	1,1 (limite = 10)

D'autre part, des analyses externes sont effectuées par des organismes indépendants rémunérés par les autorités compétentes.

Initialement, les analyses de gaz rejetés dans l'atmosphère n'étaient effectuées qu'en discontinu et par des moyens chimiques traditionnels (titrimétrie acide base). Les températures sont mesurées au moyen de thermocouples et par pyrométrie.

Les valorisations matières

Elles concernent les solvants, carburants, réactifs, résines échangeuses d'ion, métaux, matières premières, verre... La condition préalable à ces opérations industrielles est de trouver non seulement

des marchés, mais aussi des clients solvables, et ceci sur une période suffisamment longue pour amortir au moins les installations et les frais de recherche et développement. Nous donnons ci-après quatre exemples de valorisation.

Régénération de solvants

Il s'agit de cétones, d'hydrocarbures aliphatiques (white spirit...), d'hydrocarbures aromatiques (toluène...), d'esters, de glycols et de solvants chlorés (trichloroéthane...) issus d'activités industrielles légères (ateliers de réparation automobile...) ou lourdes (métallurgie, construction automobile...). Les solvants usés doivent être transportés dans des conditionnements offrant de grandes garanties de sécurité. Pour régénérer ces solvants, on utilise soit une distillation simple, soit une distillation fractionnée pour séparer les différents constituants des solvants usés sur colonne. La distillation simple permet de séparer des composants seulement dans le cas où ils ont des points d'ébullition bien différents, comme par exemple les solvants des résines des pigments de peinture. La distillation qui fonctionne sur colonne ou rectification permet de séparer les solvants de points d'ébullition voisins et d'obtenir des produits d'une grande pureté.

Valorisation d'hydrocarbures

Généralement, c'est de l'eau contenant éventuellement des sels qui est mélangée à des hydrocarbures. Ces résidus sont collectés par exemple lors du nettoyage d'un fond de bac de fioul ou ce sont les déchets des liquides utilisés pour refroidir et nettoyer les machines outils (émulsions eau-huile...). Avant d'être introduits dans une centrifugeuse, les résidus traversent un réchauffeur, puis un filtre qui retient les particules grossières. De la centrifugeuse, sortent trois fractions : les hydrocarbures recyclés, la phase aqueuse (épurée ultérieurement par voie biologique) et les sédiments humides.

La phase aqueuse peut être traitée par Evapo-incinération^R, technique qui a été décrite par ailleurs, et les sédiments humides sont dirigés vers une unité d'incinération (figure 6).

Tubes fluorescents

40 millions de tubes par an sont hors d'usage en France, soit environ 10 000 t de matières qui contiennent des métaux lourds (mercure).

La figure 7 montre les quatre étapes de recyclage. Les tubes sont d'abord identifiés par un dispositif de reconnaissance qui permet de les positionner, après coupure des extrémités par choc thermique, devant la buse de soufflage correspondant à la nature de la poudre qu'ils contiennent. Les culots métalliques rejoignent une filière de valorisation adaptée. La poudre et l'air injecté par l'unité de soufflage sont séparés par cyclonage : la poudre fluorescente (contenant la majorité du mercure de la lampe) est recueillie dans

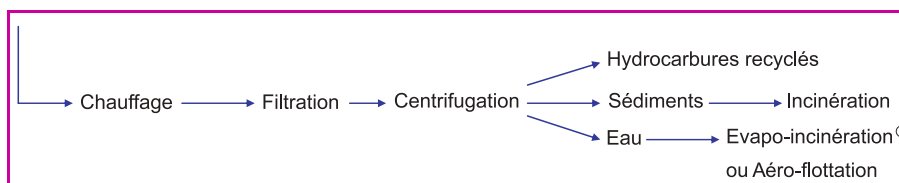


Figure 6.

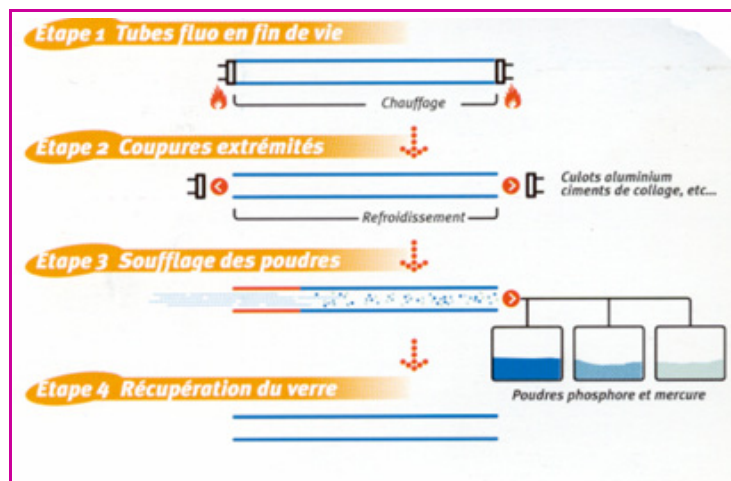


Figure 7 - Valorisation des tubes fluorescents.

un conteneur hermétique et l'air est purifié par différents filtres avant rejet dans l'atmosphère. Le verre est également récupéré par Philips Lighting.

Fabrication de plaques de nickel

La forte demande de nickel en provenance de Chine en a fait monter les cours et a rendu cette valorisation économiquement possible en 2003.

Le déchet très acide contient 30-40 g/L de nickel. Le procédé électrochimique consiste à réduire à la cathode le cation Ni^{2+} en nickel métal qui se dépose sous forme de plaques de plusieurs m^2 . La réaction peut être représentée par l'équation $Ni^{2+} + 2 e \rightarrow Ni^0$. La teneur en nickel des plaques est supérieure à 99 %. Un redresseur fournit un courant continu sous 0-20 V jusqu'à 3 000 A. La production de l'unité est de 15-20 t/an.

Les procédés de solidification-stabilisation-stockage (P3S) des déchets ultimes

En 1975, dans la Manche, un atelier de traitement de surfaces stockait ses déchets ultimes (nickel, chrome, cuivre...) dans une lagune et causa une pollution des ressources en eau potable de la commune. Cet incident rappela qu'il était nécessaire, sans tarder davantage, de pousser plus loin la dépollution « jusqu'au bout » en mettant en place la stabilisation-solidification physico-chimique des déchets ultimes : transformer la matière (liquide, boue, pulvérulent) en un monolithe insolubilisé non biodégradable et incombustible.

La transformation procède de plusieurs mécanismes physico-chimiques : intégration des composants du résidu à traiter dans le réseau cristallin solide, réactions d'absorption et de complexation, formation de silicates et d'aluminates hydratées et insolubles. Le modèle scientifique utilisé par exemple pour le procédé ECOFIX^R est celui du ciment romain dont la stabilité a fait ses preuves puisque des ouvrages ayant plus de 2 000 ans sont encore exploités (réservoir, ponts...).

Cette stabilisation ne génère pas de rejet solide, liquide ou gazeux et ne consomme pas d'énergie thermique. Le tableau ci-après montre la diminution considérable de la solubilité des résidus ainsi inertés.

Tableau I - Lixiviation de résidus ultimes avant stabilisation (mg/kg).

	Résidus ménagers	Résidus industriels	Seuils d'admission en centre de stockage des résidus ultimes stabilisés
Fraction soluble	25-40 %	15-50 %	< 10 %
DCO	900-20 000	2700-16 000	< 2 000
Cd	0,01-10	0,01-5	< 25
Pb	1-800	0,5-200	< 50

Le test utilisé par l'AFNOR n'est pas optimiste quant aux conditions de stockage puisqu'il consiste à traiter un échantillon dans 10 fois son poids d'eau et ceci pendant trois fois 16 heures, l'eau étant renouvelée chaque fois.

Conclusion

Les résultats d'ores et déjà obtenus sont basés sur les synergies physico-chimiques, racines du recyclage et du traitement des déchets qui sont résumées dans le tableau II.

Ces synergies sont exploitées dans des usines de valorisation et de traitement de déchets fonctionnant tous les jours de l'année, réparties sur tout le territoire français. De plus, les équipes de ces sociétés se déplacent dans les ateliers des producteurs de déchets pour les aider à effectuer un tri à la source. Le traitement ultérieur des déchets en est facilité et les coûts de traitement sont minimisés. Des procédures d'autocontrôle et des mesures à intervalles réguliers ou inopinés par des organismes tiers sont effectuées afin de garantir le respect de toutes les normes exigées. Plusieurs milliers de données sont ainsi accumulées et permettent aux techniques mises en œuvre de progresser. Cette situation est privilégiée par rapport à la situation internationale.

Le potentiel d'amélioration réside en particulier dans l'optimisation du tri et de la préparation physique plus



L'unité de valorisation thermique de Sotrenor (Courrières).

Tableau II.
* qualité, hygiène, sécurité ; ** déchets, bruts, matières intermédiaires, effluents, leur environnement ; *** dans un souci de concision.
P : physique ; C : chimie.

Physique***	Analyses* Mesures**		Procédés physico-chimiques		Valorisations thermiques		Valorisations matières		P3S		Chimie***
	P	C									
Structure, états de la matière	P	C								C	Hydrogéologie
Changements d'état, mélanges	P	C		C	P	C		C		C	Inorganique
Transport de la matière (aérodynamique, hydraulique...)	P	C	P		P	C	P	C	P	C	Organique
Thermodynamique		C	P	C	P	C	P	C	P	C	Chimie-physique
Mécanique	P	C		C		C	P	C	P	C	Thermodynamique chimique
Mécanique des sols	P	C		C		C		C	P	C	Cinétique chimique
Thermique	P	C			P	C					Chimie des hautes températures
Électricité	P		P		P		P			C	Géochimie
Électronique	P	C	P	C	P	C	P	C	P	C	Chimie en solution aqueuse
Optique	P		P	C	P	C		C		C	Génie des procédés (génie chimique)
Géophysique						C			P		Réfractaires
Physique du solide	P			C				C			Chimie des polymères
Science des matériaux	P	C		C	P	C	P	C	P	C	Chimie analytique
Minéralogie	P			C	P		P	C	P		Électrochimie
Cristallographie	P			C	P	C	P	C	P	C	Chimie du solide
		C		C		C		C			Chimie en phase gazeuse

poussée des déchets grâce à l'utilisation de nouvelles méthodes physiques d'analyses ; en d'autres termes, davantage de synergies entre physique et chimie.

Bibliographie

- Pour en savoir plus sur les techniques de fluorescence X : *X-ray spectrometry : recent technological advances*, K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken (eds), John Wiley & Sons, **2004**, dont deux articles en particulier : Cesaro R., Brunetti A., Castellano A., Rosales Medina M.A., Portable equipment for X-ray fluorescence analysis, p. 307-341 et Nakai I., High-energy X-ray fluorescence, p. 355-372.
- *Technical symposium EURITS*, 1^{er} déc. **2003**, Roissy en France.
- Dossier du service communication du Groupe SI, **2004**.
- La gestion des déchets à l'étranger (CEE, USA) : comparaison, efficacité, coût des méthodes françaises et étrangères, Bertrand Gontard (président fondateur du SYPRED), Séminaire EFE, Paris, 24-25 juin **1992**.
- Pichat P., *La gestion des déchets*, Collection Domino Flammarion, 2^e éd., **1997**.



P. Pichat

Philippe Pichat

est expert national, agréé par la Cour de Cassation*.

Il a reçu l'insigne d'officier de l'ordre national du Mérite en mars dernier, des mains de Pierre Potier.

Jean-François Nogrette

est directeur du pôle Nord-Est de Sotrenor**.

* 18 rue des Tournelles, 75004 Paris.

Tél. : 01 48 04 51 66. Fax : 01 48 04 89 42.

Courriel : philippe.pichat@wanadoo.fr

** Sotrenor, route d'Harmes, 62710 Courrières.

Tél. : 03 21 74 74 74. Fax : 03 21 74 74 70.

**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.

De la molécule à l'odeur

Les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction

Uwe J. Meierhenrich, Jérôme Golebiowski, Xavier Fernandez et Daniel Cabrol-Bass

Résumé

Le prix Nobel 2004 de physiologie ou de médecine est venu récompenser les travaux de deux chercheurs américains, Richard Axel et Linda Buck, pour leur découverte en 1991 de la famille de gènes des récepteurs olfactifs et des premiers niveaux de traitement de l'information par le système olfactif. Nous utilisons le coup de projecteur ainsi donné aux recherches sur l'olfaction pour faire le point sur les avancées récentes qui débouchent sur une meilleure compréhension des aspects moléculaires de la chimioréception. Les disciplines mobilisées vont de la chimie aux sciences cognitives et sociales, en passant par la biologie moléculaire, la physiologie et la neurophysiologie. Partant de la molécule, nous rappelons dans une première partie ce qu'ont été les approches classiques de type relation structure moléculaire/odeur. Ensuite, afin de mieux cerner la chimioréception liée au sens de l'odorat, nous décrivons la physiologie du système olfactif et les interactions entre les molécules odorantes et leurs récepteurs protéiniques, en insistant sur l'aspect combinatoire de ces interactions et le codage de l'odeur qui en résulte. Dans une dernière partie, nous discutons des conséquences pour la communauté des chimistes des connaissances récemment acquises sur l'olfaction, en envisageant quelques-unes de leurs applications potentielles. Ce domaine de recherche fondamentale, nécessairement interdisciplinaire, se révèle potentiellement porteur de nombreuses applications pratiques dans lesquelles les chimistes de spécialités variées ont un rôle important à jouer.

Mots-clés

Odeur, olfaction, arômes, parfums, chimie bio-organique.

Abstract

From a molecule towards an odour: the molecular basis of the first olfactory steps

The 2004 Nobel Prize in medicine or physiology awarded the 1991 discovery of the American scientists Richard Axel and Linda Buck on the olfactory receptor gene family and the first levels of data processing by the olfactory system. We take the opportunity of this highlight given to researches devoted to the study of olfaction to get a progress report, originating a better knowledge of the molecular aspects of chemoreception, from chemistry to cognitive sciences, through molecular biology, physiology and neurophysiology. Starting with the description of odorant molecules, we recall the first classical approaches, such as odour/structure relationships. In order to tackle the chemoreception of the sense of smell, we will then describe the olfactory system's physiology and the interaction between odorants and receptors, focusing more particularly on the resulting combinatorial aspects of the coding scheme. Finally, we discuss the consequences on the chemists' community of the knowledge recently acquired about olfaction, predicting some potential applications. Such a multi-disciplinary and fundamental field of research could potentially originate numerous applications, where chemists of all specialities will have to play a crucial role.

Keywords

Odour, olfaction, flavour, fragrance, scent, bio-organic chemistry.

L'olfaction, un sens longtemps méconnu

L'étude scientifique des sens chimiques que sont l'odorat et le goût a été longtemps négligée par rapport à celle de la vue et de l'ouïe. On peut trouver diverses explications à ce retard. L'Homme communique d'abord par la parole et par le signe. L'odorat a souvent été considéré comme un sens mineur, ramenant l'Homme à son animalité. Les déficients auditifs ou visuels souffrent d'un handicap reconnu par la société et pris en charge médicalement ; il n'en est pas de même des altérations de l'odorat ou du goût. Ceci se traduit même au niveau du vocabulaire, puisque tout le monde sait ce qu'est la surdité et la cécité, mais peu de gens sauront vous dire ce que signifient anosmie* et agueusie*.

La deuxième raison relève de l'anatomie. Les organes récepteurs de la vue et de l'ouïe sont beaucoup plus facile-

ment identifiables et accessibles à l'investigation anatomique que ne le sont la muqueuse olfactive et les papilles gustatives. On en est même encore à discuter de l'existence et du caractère fonctionnel chez l'Homme d'une deuxième voie de réception olfactive par l'organe voméronasal*.

La troisième raison, et peut-être la plus importante, tient à la nature chimique des stimuli. La lumière et le son, en tant que phénomènes vibratoires, se laissent facilement décrire et caractériser par des grandeurs physiques simples (fréquence, intensité et polarisation). Il n'en est pas de même d'un effluve odorant qui peut être constitué d'un grand nombre de substances chimiques à des concentrations parfois extrêmement faibles. Même en se limitant à des composés purs, une molécule ne se laisse pas caractériser aussi simplement par quelques paramètres.

Heureusement, les pratiques précèdent toujours les savoirs formalisés. Depuis l'Antiquité, les parfumeurs,

Glossaire

Adénylate cyclase : protéine membranaire localisée dans la demi-membrane interne de la membrane plasmique qui produit l'adénine monophosphate cyclique (AMPc*) à partir de l'adénine triphosphate (ATP).

Agoniste : substance qui se fixe sur les mêmes récepteurs cellulaires qu'une substance de référence et qui produit, au moins en partie, les mêmes effets.

Ageusie : diminution marquée ou perte totale du sens gustatif.

AMPc : l'adénine monophosphate cyclique joue le rôle de second messager dans la transmission aboutissant à l'ouverture des canaux ioniques à calcium.

Amygdale : petite structure localisée dans les profondeurs de chaque lobe temporal du cerveau dont la fonction essentielle est d'attribuer une signification émotionnelle aux stimuli sensoriels qui lui parviennent du monde extérieur (définition adaptée du *Grand Dictionnaire Terminologique* de l'Office québécois de la langue française).

Anosmie : diminution ou perte complète de l'odorat.

Anosmie spécifique ou partielle : inaptitude à percevoir une odeur déterminée, alors que d'autres odeurs sont normalement perçues. La plus répandue concerne l'odeur musquée ; elle affecte environ 10 % de la population.

Axone : prolongement cytoplasmique unique du neurone qui assure la conduction de l'influx nerveux à partir du corps cellulaire.

Cacosmie : perception d'une odeur désagréable, réelle ou imaginaire, d'origine infectieuse, neurologique ou hallucinatoire.

Chimiotaxie : réaction de locomotion orientée et obligatoire d'organismes mobiles, déclenchée et entretenue par une substance chimique diffusant dans le milieu, et s'effectuant soit dans sa direction (chimiotaxie positive), soit dans la direction opposée (chimiotaxie négative) (définition adaptée du *Grand Dictionnaire Terminologique* de l'Office québécois de la langue française).

Dendrite : prolongement cytoplasmique court et ramifié du neurone qui assure la réception des influx nerveux. Dans les neurones olfactifs, la dendrite se compose d'une touffe de cils qui sont porteurs des récepteurs olfactifs.

Électroencéphalographie (EEG) : elle mesure l'activité électrique générée par les neurones grâce à des électrodes collées à la surface du cuir chevelu. Elle détecte donc l'activité neuronale globale et continue du cerveau.

Épithélium olfactif : tissu non vascularisé constitué d'une couche de cellules collées les unes aux autres, sans espace ni liquide interstitiels, qui recouvre et protège une surface d'environ 2,5 cm² de la partie supérieure de la cavité nasale. Outre les neurones olfactifs qui portent les récepteurs, l'épithélium olfactif comporte des cellules de soutien qui maintiennent les neurones et les cellules basales qui, par maturation, vont renouveler les neurones olfactifs. L'épithélium comporte également des glandes qui sécrètent le mucus olfactif.

Ethmoïde (os) : lame osseuse fine criblée de petits trous séparant les fosses nasales et les bulbes olfactifs qui sont des structures latéralisées spécialisées du cerveau.

Imagerie par résonance magnétique fonctionnelle (IRMf) : elle s'appuie (tout comme la TEP) sur les modifications locales et transitoires du débit sanguin induit par les fonctions cognitives. Or l'hémoglobine, cette protéine possédant un atome de fer qui transporte l'oxygène, a des propriétés magnétiques différentes selon qu'elle transporte de l'oxygène ou qu'elle en a été débarrassée par la consommation des neurones les plus actifs. C'est la concentration de désoxy-hémoglobine (l'hémoglobine débarrassée de son oxygène) que l'IRMf va détecter. En effet, cette molécule a la propriété d'être paramagnétique : sa présence engendre dans son voisinage une faible perturbation du champ magnétique. Sans entrer dans les détails, mentionnons que l'augmentation du débit sanguin cérébral dans une région plus active du cerveau est toujours supérieure à la demande d'oxygène accrue de cette région. Par conséquent, c'est la baisse du taux de désoxy-hémoglobine (diluée dans un plus grand volume de sang

oxygéné) que l'IRMf va faire correspondre à une augmentation de l'activité de cette région. En soustrayant par la suite l'intensité des différentes régions de cette image d'une autre qui a été préalablement enregistrée avant la tâche à accomplir, on observe une différence dans certaines zones qui « s'allument » aux régions les plus irriguées et donc les plus actives au niveau de l'activité neuronale (définition adaptée en copyleft de <http://www.lecerveau.mcgill.ca/>).

Limbique (système) : on regroupe souvent un ensemble de structures du cerveau sous l'appellation de « système limbique ». Ce système est impliqué dans l'olfaction, les émotions, les apprentissages et la mémoire (définition adaptée du *Grand Dictionnaire Terminologique* de l'Office québécois de la langue française).

Lipophile : se dit d'une substance présentant une affinité avec des phases ou molécules non polaires.

Magnétoencéphalographie (MEG) : comme l'EEG, elle enregistre les oscillations neuronales du cerveau, mais elle le fait par l'entremise des faibles champs magnétiques émis par cette activité, plutôt que par leur champ électrique (définition adaptée du *Grand Dictionnaire Terminologique* de l'Office québécois de la langue française).

Musc : matière très odorante qui est la sécrétion du Chevroton porte-musc et dont l'élément odorant le plus important est la Muscone. Le musc était employé en parfumerie non seulement pour son odeur, mais aussi en tant que fixateur. L'espèce étant protégée, le musc naturel a été remplacé par d'autres substances naturelles ou de synthèse. Par extension, toute substance ayant une odeur analogue.

Odotope ou olfactophore : modèle décrivant la disposition spatiale relative d'éléments moléculaires qui déterminent l'odeur d'une classe de molécules (pas représenté sur la figure 2).

Organe voméronasal (ou organe de Jacobson) : organe secondaire de la réception olfactive des phéromones, bien identifié chez certaines espèces (reptiles, insectes). Chez l'Homme, il semblerait exister sous forme vestigiale et son caractère fonctionnel est controversé.

Protéine G : protéine intramembranaire constituée de trois sous-unités dénommées α , β et γ . Lorsque le récepteur olfactif transmembranaire est activé par l'odorant, il provoque la libération de la sous-unité α de la protéine G qui va à son tour activer l'adénylate cyclase*.

Reconnaissance de formes : méthodes d'analyse d'un ensemble de données (e.g. une image) afin d'y retrouver des « formes », i.e. des configurations prédéterminées, comme des phonèmes (reconnaissance de la parole) ou des lettres (reconnaissance de caractères). Dans le contexte, il s'agira de reconnaître des formes d'activation des glomérules qui correspondraient à des odeurs.

Réseaux de neurones artificiels (ou réseaux neuromimétiques) : structure de traitement informatique qui s'inspire du mode de fonctionnement des neurones biologiques. Une de leurs caractéristiques est de pouvoir élaborer des modèles non linéaires par auto-apprentissage sur un ensemble d'exemples.

Tomographie par émission de positon (TEP) : elle s'appuie (tout comme l'IRMf) sur les modifications locales et transitoires du débit sanguin induit par les fonctions cognitives. Quand un groupe de neurones devient plus actif, une vasodilatation locale des capillaires sanguins cérébraux se produit pour amener davantage de sang, et donc d'oxygène, vers ces régions plus actives. Lors d'une TEP, on injecte au patient une solution contenant un élément radioactif qui peut être l'eau elle-même ou du glucose radioactif par exemple. Davantage de radioactivité sera donc émise par les zones cérébrales les plus actives (définition adaptée du *Grand Dictionnaire Terminologique* de l'Office québécois de la langue française).

Voie rétronasale : les composés volatils des aliments mis en bouche atteignent la muqueuse olfactive en passant par l'arrière bouche. C'est la voie rétronasale par opposition à la voie directe (ou orthonasale) de l'air inhalé par les narines.

comme les cuisiniers, ont développé leur art sans attendre l'avènement de la chimie moderne, de la physiologie, de la neurophysiologie, de la biologie moléculaire, de la psychologie et autres sciences cognitives et sociales, toutes sciences qui concourent aujourd'hui à l'étude des sens chimiques. Cependant, sur le plan technique, ce sont bien les découvertes et innovations dans les méthodes d'extraction, d'analyse et de caractérisation, ainsi que les progrès de la chimie de synthèse, qui ont été les facteurs décisifs des évolutions considérables ayant permis au secteur des arômes et des parfums de devenir une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars de chiffre d'affaires⁽¹⁾.

Depuis un peu plus d'une quinzaine d'années, l'étude de l'olfaction a connu un regain d'intérêt considérable. La publication en 1991 par Buck et Axel de la famille de gènes qui codent pour les récepteurs olfactifs [1] a ouvert la voie à de nombreux travaux abordant l'olfaction par des approches très diversifiées. Le prix Nobel 2004 de physiologie ou médecine est venu récompenser l'ensemble de leurs contributions et a donné pour le grand public un coup de projecteur sur les avancées qu'elles ont permis [2]. Ce regain d'intérêt pour ces deux sens réjouit les médecins qui ont toujours accordé à l'exploration du goût et de l'odorat une valeur sémiologique capitale pour orienter le diagnostic des atteintes neurologiques. C'est par exemple le cas de l'anosmie* brutale provoquée par la fracture de la lame criblée (os situé à la base du crâne) ou de l'anosmie progressive pouvant signaler le développement d'un cancer du rhinopharynx ou les premiers stades de la maladie d'Alzheimer. Des kits de substances odorantes sont d'ailleurs disponibles pour le dépistage de cette maladie. On peut aussi signaler que les cacosmies* et hallucinations peuvent être les signes d'une épilepsie partielle méconnue.

Ces découvertes bouleversent les idées quelque peu simplistes que l'on pouvait avoir sur le mode d'action des molécules odorantes. Pourtant, les chimistes travaillant dans le secteur des arômes et parfums ont toujours cherché à relier l'odeur des composés qu'ils isolaient ou synthétisaient à leur structure moléculaire, sans pouvoir s'appuyer sur une connaissance précise des récepteurs et des interactions mises en jeu.

Dans cet article, nous présenterons rapidement les théories qui ont été développées à cet effet. Puis nous décrirons les différentes étapes de la perception des odeurs en nous focalisant sur l'aspect moléculaire de la chimioréception, avant d'en analyser les conséquences pour le chimiste aromaticien ou parfumeur.

Les relations structure/odeur : succès et échecs

Pour qu'une substance possède des propriétés odorantes, il faut qu'elle ait un poids moléculaire modéré, une polarité faible, une certaine solubilité dans l'eau, une pression de vapeur et un caractère lipophile* élevés. En revanche, il n'est pas nécessaire qu'elle possède de groupes fonctionnels particuliers ou qu'elle soit

réactive chimiquement [3]. Néanmoins, la présence de certains groupes fonctionnels confère aux molécules qui les portent une odeur spécifique. Le cas du groupe S-H est bien connu à cet égard : les thiols ont une odeur facilement reconnaissable. En fait, presque toutes les substances volatiles sont odorantes et il est remarquable de constater que l'on n'ait pas reporté deux molécules différentes ayant des odeurs strictement identiques. Le paradigme selon lequel toutes les propriétés d'une substance chimique seraient *in fine* déterminées par leur structure moléculaire a conduit tout naturellement à de nombreuses études qualitatives et semi-quantitatives pour tenter d'établir des relations entre structures et odeurs, en suivant des approches semblables à celles qui avaient fait leurs preuves dans l'étude des relations structure/activité largement explorées pour leurs applications en chimie médicinale.

L'étude qualitative des relations structure/odeur montre que, dans de nombreuses séries, les molécules de structure similaire ont des odeurs voisines, bien que distinguables. Cependant, cette observation n'est pas générale et on connaît de nombreux cas pour lesquels de petites modifications structurales peuvent entraîner des perceptions olfactives totalement différentes. Inversement, des structures très différentes peuvent présenter des odeurs similaires (c'est le cas en particulier de certains macrocycles et des composés nitrés à odeur de musc*). Les *tableaux I, II et III* donnent quelques exemples de ces situations.

Par ailleurs, le fait qu'un grand nombre de couples d'énantiomères aient des odeurs différentes montre

Tableau I - Exemples de composés présentant des structures proches et des odeurs voisines (d'après [37]).

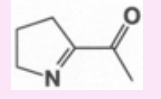
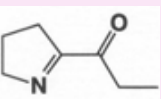
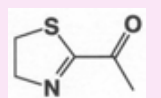
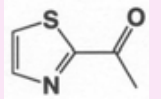

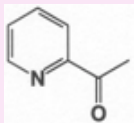
Nom	Structure	Seuil de perception * $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans l'eau	Odeur
2-acétyl-1-pyrroline		0,1	grillé, eau, pop-corn
2-propionyl-1-pyrroline		0,1	grillé, pop-corn
2-acétyl-thiazoline		1,3	pop-corn
2-acétyl-thiazole		10	céréales, pop-corn
2-acétyl-tétrahydropyridine		1,6	grillé, pain cuit, pop-corn
2-acétyl-pyridine		19	grillé, pain cuit

Tableau II - Exemples de composés possédant des structures proches et des propriétés olfactives différentes (d'après [38]).

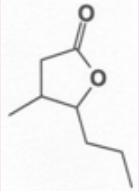
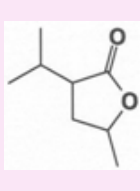
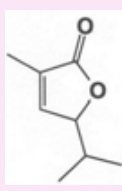
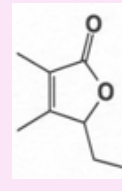
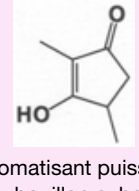
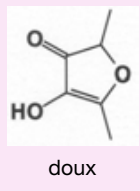
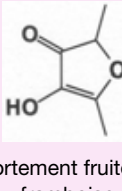
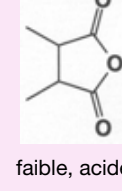


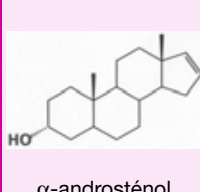
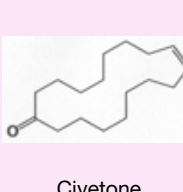
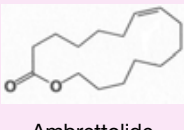
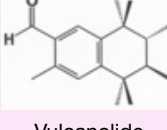
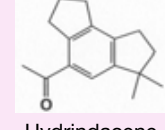
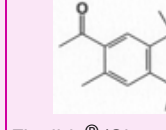
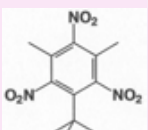
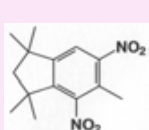
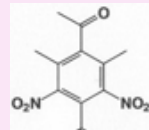
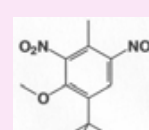
			
noix de coco	menthée	herbacée	épicée
			
aromatisant puissant bouillon cube	doux	fortement fruité, framboise	faible, acide

Tableau III - Exemples de composés à odeur de musc ayant des structures très différentes.

			
(R)-muscone	Brassylate d'éthyle	α-androsténol	Civetone
			
Ambrettolide	Vulcanolide	Hydrindacene	Fixolide® (Givaudan Roure)
			
Musc xylol	Moskène	Musc cétone	Musc Ambrette

l'importance de la structure tridimensionnelle des odorants. Mais cette différenciation stéréochimique n'est pas générale et la plupart des stéréoisomères sont décrits comme ayant des odeurs proches, tandis que d'autres ne se distinguent que par leur seuil de perception. Il faut signaler à ce propos la grande difficulté expérimentale que l'on rencontre pour caractériser sans ambiguïté l'odeur de deux énantiomères, malgré les progrès récents dans les méthodes de séparation énantiométrique [4]. Le *tableau IV* rassemble quelques exemples d'énantiomères ayant des odeurs différentes. Pour une liste plus complète, voir [5] ou consulter le site <http://www.leffingwell.com/chirality/chirality.htm>

La complexité du problème posé par l'association entre structure de l'odorant et perception olfactive apparaît donc de manière éclatante au travers de ces quelques exemples.

Au cours des trente dernières années, de nombreuses théories ont été avancées au sujet du mode d'interaction entre les molécules odorantes et les neurones olfactifs. Citons sans développer : la théorie vibrationnelle originellement avancée par Dyson [6] et reprise par Wright [7], celle de la diffusion des molécules odorantes au travers de la membrane [8] ; d'autres auteurs invoquent un effet de polarisation [9] ou

piézo-électrique [10], ou bien encore la complexation avec les caroténoïdes présents dans l'épithélium [11] et l'analogie chromatographique [12]. Récemment, la théorie vibrationnelle primitive de Dyson et Wright a été revisitée par Turin sous le nom de théorie vibrationnelle à effet tunnel [13]. Cette dernière, très controversée, conduit à un modèle prédictif de l'odeur dont les performances demandent encore à être validées sur un plus grand nombre d'exemples appartenant à des catégories de molécules et d'odeurs plus diversifiées. Mais ce sont indiscutablement les modèles stériques, dérivés des idées avancées par Montcrieff dès 1949 [14], puis reprises et développées plus tard par Amoore [15], qui ont été les plus fructueuses dans la recherche de relations entre structures et odeurs. Se basant sur la fréquence et la similitude des descripteurs employés par les chimistes pour caractériser les odeurs des substances chimiques pures, Amoore classe les odeurs en sept odeurs primaires : éthérée, camphrée, menthée, florale, putride et piquante, auxquelles il associe la forme générale des molécules ayant cette odeur [16]. La découverte des anosmies spécifiques* pouvait laisser penser que cette anomalie était liée à la déficience d'expression des récepteurs caractérisés par leur complémentarité avec les formes moléculaires correspondantes. On pourrait donc associer les odeurs primaires aux anosmies spécifiques. Au fil des années, on a mis en évidence de plus en plus d'anosmies spécifiques, leur nombre passant de 7 à environ 90 vers la fin des années 80. Ce nombre élevé faisait perdre beaucoup d'intérêt à la théorie des odeurs primaires. Il n'en reste pas moins que l'idée selon laquelle l'odeur d'une molécule est liée, de manière plus ou moins complexe, à sa structure spatiale, est à la base des très nombreuses études des relations structure/odeur réalisées ces vingt-cinq dernières années [17].

Plus récemment a été introduit le concept d'odotope ou olfactophore* [18]. Un olfactophore décrit la disposition spatiale relative des groupes susceptibles d'interagir avec les récepteurs olfactifs. Ces groupes ne sont pas définis de manière stricte, mais au contraire en termes généraux de type d'interaction (donneur ou accepteur de liaison hydrogène, site hydrophobe, région polarisable, zone stériquement interdite, etc.). Ces modèles sont construits sans nécessiter la connaissance préalable du récepteur, en comparant les structures de séries de molécules ayant des odeurs semblables. Il faut donc construire un olfactophore pour chaque odeur ou classe d'odeurs. L'hypothèse sous-jacente est donc bien qu'à une odeur ou classe d'odeurs correspond un récepteur dont les particularités du site d'interaction peuvent être déduites de l'examen des caractéristiques structurales communes des molécules qui possèdent cette odeur. C'est ainsi qu'ont été développés des modèles simplifiés faisant intervenir des liaisons hydrogène et des forces de dispersion [19]. Les olfactophores se sont révélés des outils utiles pour la conception assistée par ordinateur de nouveaux odorants [18] ayant des odeurs particulières (comme par exemple les odeurs de muscs*, d'amande amère, de santal, d'ambre gris). Le premier composé dont la structure a été conçue sur ces bases semble être la Koavone® (*E*)-3,4,5,6,6-pentaméthylhept-3-en-2-one, qui a une odeur semblable à la 8-méthyl-β-ionone (citée par Ohloff [3]) (*figure 1*).

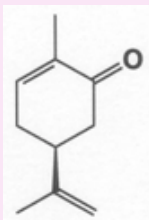
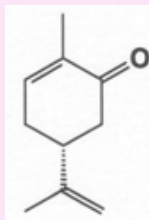
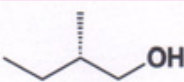
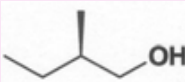
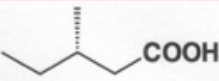
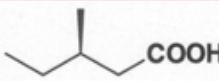
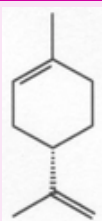
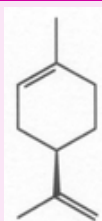
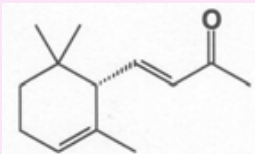
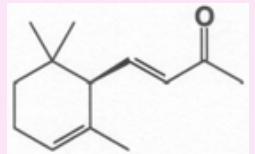
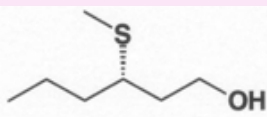
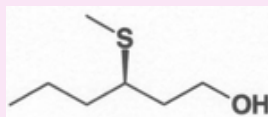
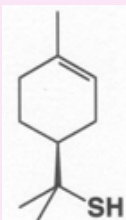
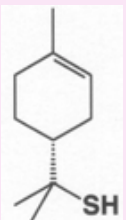
Cependant, il subsiste de nombreuses exceptions et désaccords et de multiples questions restent sans réponses satisfaisantes [3, 20]. Certaines classes d'odeur n'ont pas permis d'établir de relations fiables. L'examen de la littérature est à cet égard décevant car il est bien connu que l'on ne publie pas facilement les études qui n'ont pas abouti à des résultats jugés positivement. Il s'avère encore aujourd'hui impossible de prédire l'odeur d'une molécule à partir de sa structure chimique avec un degré de fiabilité satisfaisant.

Ceci n'est pas pour surprendre. En effet, l'établissement des relations structure/odeur est par nature plus complexe que celui des relations structure/activité. Un aspect important du problème tient au fait que la « réponse » n'est pas une propriété physique ou une activité biologique mesurable, mais une perception qui ne peut être que décrite qualitativement par le sujet humain. La question pourrait également être abordée de deux autres points de vue : d'une part, les effets physiologiques induits par les odeurs et, d'autre part, les aspects cognitifs et linguistiques liés à la dénomination des odeurs. Les premiers sont susceptibles d'être observés et mesurés en situation expérimentale par de nombreuses techniques, les seconds relèvent des sciences humaines. Si l'on se limite à notre propos, on doit mentionner la pauvreté bien connue de notre vocabulaire quand il s'agit de décrire les odeurs [21]. Malgré les efforts de standardisation pour aboutir à une description plus objective de celles-ci [22], les réponses ne se laissent pas facilement classer en catégories stables parfaitement différenciées. Il s'avère que l'espace olfactif est un espace multidimensionnel complexe dans lequel les catégories ne s'organisent pas de manière hiérarchique [23]. Il est dès lors compréhensible que l'on ne parvienne à établir des relations structure/odeur efficaces que pour les classes d'odeurs les mieux définies faisant l'objet d'un large consensus.

Bien que ce ne soit pas toujours formellement affirmé, l'établissement des relations structure/odeur repose sur le pari méthodologique qu'il serait possible d'élaborer un modèle faisant correspondre une description de la structure de l'odorant (et/ou de ses caractéristiques moléculaires) à une catégorisation de la perception olfactive, en faisant l'économie de la connaissance de l'ensemble des niveaux d'organisation du système

olfactif. Or, du transport des molécules odorantes vers l'épithélium olfactif*, où se trouvent localisés les neurones spécialisés porteurs des récepteurs olfactifs, jusqu'à la perception de l'odeur et ses conséquences affectives, cognitives et comportementales, les niveaux d'interaction et

Tableau IV - Exemples d'énantiomères ayant des odeurs différentes (d'après [39]).

	
(4S)-(+)-carvone herbacée, graines de carvi	(4R)-(-)-carvone menthe verte
	
(S)-(-)-2-méthyl butan-1-ol frais, éthéré	(R)-(+)-2-méthyl butan-1-ol fermenté, gras
	
Acide (S)-(+)-2-méthyl butanoïque doux, fruité	Acide (R)-(-)-2-méthyl butanoïque fromage, transpiration
	
(S)-(-)-limonène citron, térébenthine	(R)-(+)-limonène orange
	
(S)-(-)-(E)- α -ionone boisée, bois de cèdre	(R)-(+)-(E)- α -ionone fruitée, framboise
	
(S)-(+)-(méthylthio)hexanol épice	(R)-(-)-(méthylthio)hexanol fruitée, exotique
	
(S)-(-)-1-p-menthène-8-thiol souffrée, extrêmement nauséabond	(R)-(+)-1-p-menthène-8-thiol pamplemousse, plaisante, fraîche

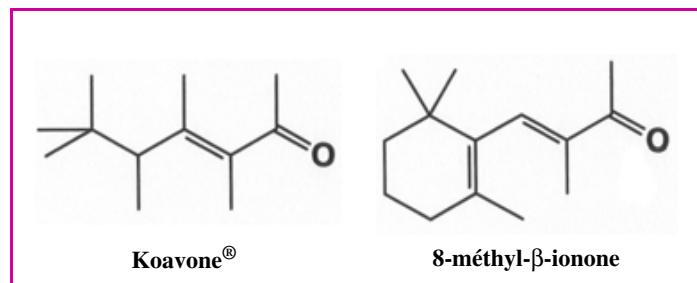


Figure 1 - La Koavone[®], premier exemple de molécule conçue en s'appuyant sur la modélisation moléculaire, a une odeur semblable à celle de la 8-méthyl-β-ionone.

d'intégration sont incroyablement complexes. Nos connaissances sur chacun de ces niveaux ont considérablement progressé depuis les années 80, mais il reste encore un long chemin à parcourir pour s'approcher d'une compréhension globale du sens de l'odorat qui permettrait d'expliquer la perception olfactive à partir des propriétés moléculaires des odorants. Cependant, on est aujourd'hui en mesure d'entrouvrir le couvercle de la boîte noire.

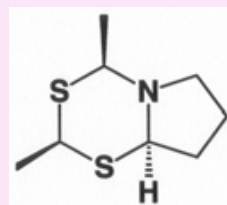
Le système olfactif

Les sens chimiques que sont l'odorat et le goût permettent aux êtres vivants d'identifier et de réagir aux substances présentes dans leur environnement. Cette aptitude existe, sous des formes plus ou moins différenciées et évoluées, depuis les êtres unicellulaires jusqu'aux mammifères supérieurs [24]. Le sens de l'odorat est indiscutablement le plus sensible et le plus subtil. L'Homme n'est pas, et de loin, l'espèce ayant les meilleures performances en la matière ; néanmoins, le nez humain se révèle être un détecteur des molécules odorantes plus sensible que la plupart des capteurs physico-chimiques connus. Cette sensibilité olfactive est mise à profit en chromatographie gazeuse en dérivant une partie du flux gazeux vers un port de flairage (GC/olfactométrie). Bien que l'olfaction ne soit pas un sens vital pour notre espèce, elle contribue sur le plan hédonique à l'appréciation des fragrances, des aliments et des boissons. La saveur des aliments est en effet sous la dépendance de la perception olfactive, par le biais des molécules odorantes libérées dans le palais et véhiculées vers la muqueuse olfactive par la voie rétronasale*. Le nombre d'odeurs différentes que l'on peut distinguer est sujet à discussions, mais peut atteindre plus de 10 000 pour un professionnel entraîné, et ceci à des concentrations qui peuvent être extrêmement faibles (voir encadré 1).

La perception olfactive trouve son origine dans l'interaction entre les composés chimiques volatils transportés par l'air inhalé, par voie directe ou rétronasale, et les neurones olfactifs (NO) situés dans l'épithélium du même nom qui occupe chez l'Homme une surface d'environ 2,5 cm² dans la partie supérieure de la cavité nasale (voir figure 2). L'extrémité dendritique* de chaque NO porte une touffe de 20 à 30 cils ayant entre 50 et 200 microns de longueur qui baignent dans le mucus recouvrant l'épithélium. Le mucus contient de nombreuses protéines et assure diverses fonctions : défense immunitaire, détoxification, concentration et élimination des molécules odorantes et lavage perma-

Encadré 1

L'extrême puissance d'une molécule odorante (d'après [40])



L'odeur de certaines molécules peut être perçue à des concentrations extrêmement faibles. Par exemple, la pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-diméthyl-1,3,5-dithiazine (voir figure) dont les deux énantiomères peuvent être détectés par l'Homme à une concentration de 10⁻¹⁸ g/L d'eau, ce qui correspond à environ 4 µg dans une piscine olympique !

nent de la muqueuse. L'existence de récepteurs spécifiques portés par les cils des neurones olfactifs avait été postulée depuis longtemps, mais leur nature protéinique exacte n'avait pas été établie avant les travaux d'Axel et Buck. A leur autre extrémité, les NO prolongent leurs axones* qui se regroupent en faisceaux de 10 à 100 axones. Ces faisceaux traversent la lame osseuse criblée de petits trous de l'os ethmoïde*, situé à la base du crâne, pour converger dans le premier niveau de connexions synaptiques avec d'autres neurones relais appelés cellules mitrales. Les amas de connexions synaptiques constituent les glomérules qui sont localisées dans les deux bulbes olfactifs. Le taux de convergence est très élevé puisque chaque glomérule reçoit les terminaisons des axones de plusieurs milliers de neurones olfactifs. Les axones des cellules mitrales forment les filets nerveux qui vont assurer les connexions avec le cortex olfactif. Les études de l'activité du cerveau par diverses méthodes complémentaires : électroencéphalographie* (EEG), magnétoencéphalographie* (MEG), tomographie par émission de positon* (TEP), imagerie de résonance magnétique nucléaire fonctionnelle* (IRMf), montrent que de nombreuses autres zones du cerveau sont activées lors des stimuli olfactifs. En particulier, c'est le cas du thalamus, de l'amygdale* rattachée au système limbique* concerné par les émotions, et du cortex orbito-frontal. L'information olfactive n'est donc jamais pure mais se trouve associée à son contexte sensoriel global et émotionnel.

Le chimiste est avant tout concerné par les toutes premières étapes au cours desquelles les molécules odorantes vont rencontrer les récepteurs olfactifs pour déclencher la cascade d'événements moléculaires qui produiront l'influx nerveux transmis aux glomérules.

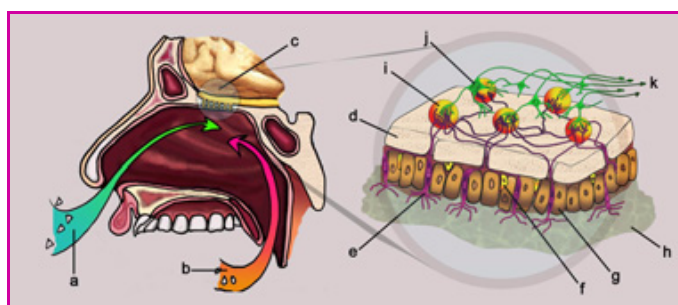


Figure 2 - Anatomie du système olfactif.

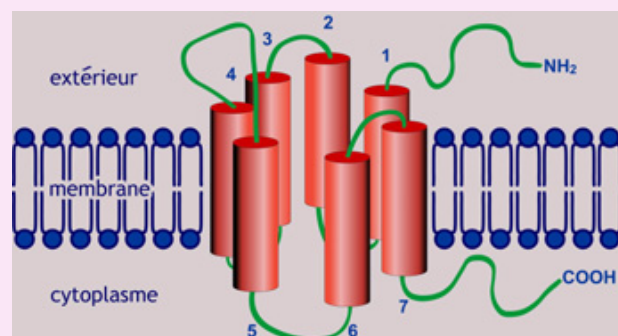
a- air inspiré par voie directe ou orthonasale ; b- air inspiré par voie rétronasale ; c- bulbe olfactif ; d- os ethmoïde ; e- neurone olfactif ; f- cellule basale ; g- cellule de soutien ; h- mucus ; i- glomérule ; j- cellule mitrale ; k- vers le cortex olfactif.

Les récepteurs olfactifs et le codage neuronal de l'odeur

En 1991, L. Buck et R. Axel publient une étude fondamentale qui ouvre la voie à la compréhension des bases moléculaires de la perception des odeurs [1]. Afin d'identifier la présence de récepteurs dans les neurones olfactifs de l'épithélium, ils ont émis l'hypothèse que ces récepteurs appartenaient à la grande famille des protéines de type GPCR (« G protein-coupled receptor ») (voir encadré 2). Ces protéines sont connues pour permettre la communication chimique entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. Elles reçoivent le « signal chimique » à l'extérieur de la cellule et le transfèrent à l'intérieur en activant la protéine G^* associée. Celle-ci initie alors la production d'un ou plusieurs messagers chimiques secondaires, notamment l'AMP cyclique*, dont l'action déclenche l'ouverture des canaux ioniques de la cellule. Le flux d'ions qui en résulte entraîne une modification de l'état de polarisation de la membrane. Lorsque cette dépolarisation est suffisante, elle provoque la transmission de l'influx nerveux par l'intermédiaire de l'axone vers les glomérules qui constituent, comme nous l'avons vu (figure 2), le premier niveau d'intégration du signal olfactif. L'encadré 3 décrit d'une manière simplifiée ce processus de transduction au niveau transmembranaire.

Encadré 2

Schéma simplifié d'une protéine transmembranaire

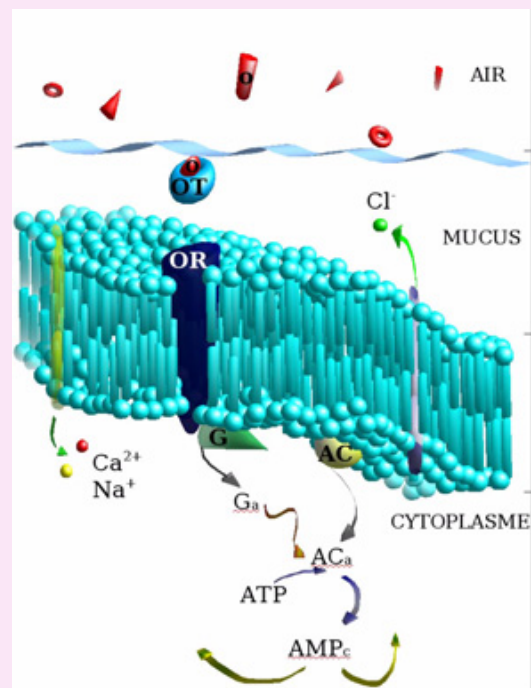


Les GPCR sont des protéines insérées dans la membrane cellulaire, d'où leur nom de protéines transmembranaires. La membrane, représentée en bleu, est constituée d'une double couche de molécules à longues chaînes hydrophobes et têtes hydrophiles. Les GPCR ont une structure formée de sept hélices α reliées entre elles par six boucles, dont trois sont situées à l'extérieur et trois autres à l'intérieur de la cellule. L'extrémité N terminale se trouve à l'extérieur de la cellule. Elles sont associées à une protéine intracellulaire dite protéine G^* .

Les molécules odorantes ont généralement un caractère hydrophobe assez marqué et leur transport vers les récepteurs olfactifs doit avoir lieu au travers du mucus olfactif qui recouvre l'épithélium et dans lequel les odorants sont très peu solubles. On admet aujourd'hui qu'avant d'entrer en interaction avec les récepteurs olfactifs transmembranaires, les molécules odorantes sont associées à un autre type de protéines, dites « odorant binding proteins » (OBP) [25] ou « odorant transport proteins » (OTP)⁽²⁾ [26]. Ces protéines, présentes dans le mucus qui recouvre l'épithélium olfactif*, font partie de la famille plus générale des protéines de transport que l'on retrouve

Encadré 3

Description simplifiée du processus de transduction au niveau transmembranaire



Les molécules odorantes (o), présentes dans l'air, sont captées par les protéines de transport (OT), puis conduites à travers le mucus vers le récepteur olfactif transmembranaire (OR). Ce récepteur active alors une protéine G^* intracellulaire (G) qui libère sa sous-unité activée (G_a). Celle-ci va initier la production de messagers chimiques, notamment l'adénosine monophosphate cyclique ($AMPc^*$) à partir de l'adénosine triphosphate (ATP), via l'activation de l'adénylate cyclase* (AC et sa forme activée AC_a). La cascade d'événements se poursuit par la modification de l'état de polarisation de la membrane, effectuée par échange d'ions Cl^- , Na^+ et Ca^{2+} .

notamment dans de nombreux fluides physiologiques. Elles contribuent au transport des molécules odorantes à travers le mucus, depuis le flux d'air inhalé par voie directe ou rétronasale vers les cils des neurones olfactifs sur lesquels se trouvent localisés les récepteurs olfactifs. La structure d'un complexe entre une OTP (ici une OTP du porc) et une molécule odorante (dihydro myrcénol) est représentée sur la figure 3. Au-delà de ce rôle de solubilisation des odorants et de leur transport, les OTP pourraient jouer un rôle dans l'interaction proprement dite entre l'odorant et le récepteur [27], par exemple comme filtre, afin d'éviter une saturation des récepteurs, ou encore en menant les odorants vers les récepteurs pour lesquels leur affinité est la plus grande.

De par leur nature transmembranaire, les récepteurs olfactifs sont difficiles à identifier lors de l'analyse de tissus biologiques. En conséquence, Axel et Buck ont utilisé une approche détournée qui repose sur l'identification des séquences d'ADN susceptibles de produire ce type de protéines dans l'épithélium olfactif. La séquence typique des GPCR étant connue, l'ADN codant pour ce type de protéines peut en être déduit et ainsi décelé lors de l'analyse. L'existence d'une grande famille de gènes exprimant cette nouvelle famille de protéines appartenant à la classe des GPCR a donc été identifiée, révélant *de facto* la présence de

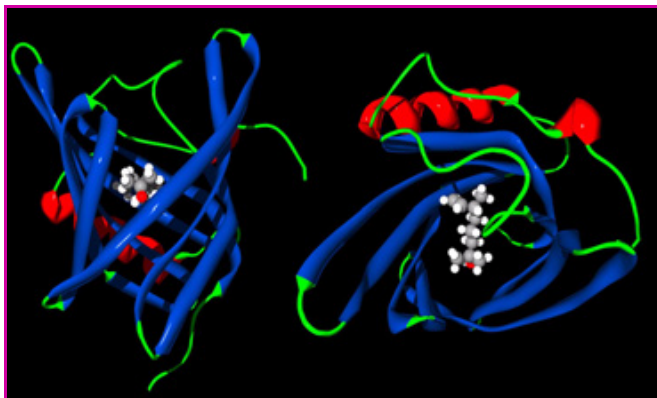


Figure 3 - Deux vues du complexe OTP/dihydro myrcénol (2,6-diméthyl oct-7-én-2-ol).

La structure a été obtenue par une simulation de dynamique moléculaire du complexe OTP/dihydro myrcénol dans l'eau, dont le point initial est la structure expérimentale, obtenue par diffraction de rayons X (référence dans la base de données Protein Data Bank : 1E00). L'odorant se situe au sein de la structure protéinique dite en tonneau, formée par huit feuillets β (en bleu).

ces protéines dans l'épithélium olfactif. Les bases moléculaires des phénomènes de l'olfaction se trouvaient ainsi posées, ouvrant la voie à d'autres études plus précises sur la localisation, la structure et l'affinité des récepteurs olfactifs vis-à-vis de différents ligands.

Les séquences d'acides aminés des protéines constituant les récepteurs olfactifs ont été déterminées indirectement à partir de la connaissance de la séquence d'ADN. De manière classique, la structure tridimensionnelle des protéines est établie et vérifiée par des techniques comme la cristallographie aux rayons X, la microscopie électronique ou la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cependant, ces techniques sont plus particulièrement applicables pour des protéines hydrosolubles. Dans le cas des protéines transmembranaires de type GPCR, qui ne gardent leur intégrité structurale que dans des conditions physico-chimiques bien particulières, ces techniques ne sont plus adéquates. De nouvelles techniques comme la cryomicroscopie bidimensionnelle doivent être mises en œuvre pour élucider les structures des récepteurs olfactifs. En l'état actuel des choses, très peu d'informations expérimentales sur la structure tridimensionnelle des protéines GPCR sont disponibles. A ce jour, seule la structure de la rhodopsine a été déterminée par des méthodes cristallographiques directes, si bien que les structures tridimensionnelles des récepteurs olfactifs sont construites théoriquement par analogie avec celle-ci [28]. La structure moléculaire d'un récepteur olfactif est représentée figure 4.

L'analyse génétique a révélé que les protéines constituant les récepteurs olfactifs sont principalement exprimées au sein des neurones olfactifs⁽³⁾ et qu'elles comportent des parties hautement variables, notamment au niveau d'une vingtaine d'acides aminés dans les hélices 3, 4 et 5, considérées comme formant la poche d'interaction avec la molécule odorante. Depuis, de nombreux travaux se sont attachés à les dénombrer, les classer et à mettre en évidence leur caractère fonctionnel [29]. L'analyse du génome humain a permis à Buck et à ses collaborateurs de montrer que la famille des gènes qui codent pour ces récepteurs olfactifs était constituée de 339 gènes fonctionnels et de 297 pseudo-gènes. En outre, la comparaison de leur séquence a conduit à leur classification en 172 sous-familles. Par la

suite, il a été établi qu'un neurone olfactif donné n'exprime qu'un seul type de récepteur, que chaque type de récepteur a des affinités plus ou moins fortes pour plusieurs odorants et que, corrélativement, une molécule odorante peut activer plusieurs récepteurs [30]. En conséquence, différents odorants activent plus ou moins intensément des ensembles distincts de récepteurs olfactifs qui peuvent néanmoins se recouvrir partiellement. Ces résultats éclairent d'un jour nouveau la question du type d'interactions se produisant entre les molécules odorantes et leurs récepteurs. Celles-ci ne sont pas très spécifiques et le modèle qui en résulte est fort éloigné du paradigme un peu simpliste « clef-serrure » souvent évoqué dans les modèles d'interactions biologiques. En fait, il ne s'agit pas ici de reconnaître une molécule particulière, ce qui serait inefficace compte tenu de la grande variété des structures chimiques des odorants. La reconnaissance se fait par un processus faisant intervenir des affinités relatives avec de multiples récepteurs, de telle sorte que l'information qui en résulte est de nature combinatoire. D'autre part, des travaux récents ont établi que tous les neurones qui portent le même récepteur olfactif projettent leur axone* vers un seul (ou peut être deux) glomérule, et ce quelle que soit leur localisation dans l'épithélium. Enfin, il a été montré que les glomérules suivent une organisation topologique stable au sein du bulbe olfactif. La reconnaissance des odeurs s'apparente donc à la reconnaissance de formes* et on est en droit de parler d'image olfactive projetée au sein du bulbe olfactif. Le nombre élevé de types de récepteurs olfactifs, le caractère combinatoire de l'information et cet aspect « reconnaissance de formes » permet de comprendre que l'on soit capable de distinguer l'odeur d'un nombre incroyablement élevé de molécules différentes (voir encadré 4). Si l'on admet qu'une molécule odorante donnée peut activer seulement trois récepteurs différents (en fait elle interagit avec un nombre bien plus élevé), le nombre théorique de molécules que l'Homme serait susceptible de discriminer serait de l'ordre de 40 millions !⁽⁴⁾. Un nombre du même ordre de grandeur que celui de toutes les molécules connues à ce jour.

Des travaux récents se sont attachés à évaluer les réponses d'un récepteur donné face à une gamme relativement

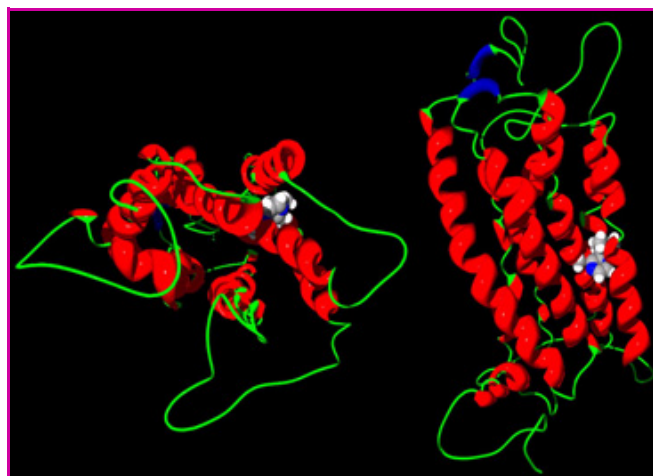


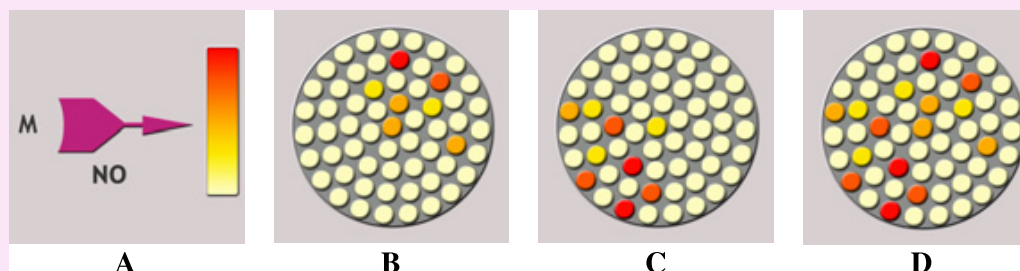
Figure 4 - Structure tridimensionnelle d'un complexe entre un récepteur olfactif du rat et une molécule d'isobutyl-méthoxypyrazine. La structure du récepteur a été reconstruite à partir de sa séquence d'acides aminés et par homologie avec la rhodopsine. L'odorant a été placé dans la cavité présumée du récepteur : entre les hélices 3, 4 et 5. Les sept hélices du récepteur sont représentées en rouge ; elles sont reliées entre elles par six boucles représentées en vert.

Encadré 4**Représentation schématique du caractère « reconnaissance d'images » et combinatoire de la perception des odeurs**

- Les assertions suivantes font actuellement l'objet d'un consensus :
- Chaque neurone olfactif **NO** n'exprime qu'un seul type de récepteur **RO**.
 - Une molécule **M** peut activer plus ou moins fortement plusieurs **NO** portant des **RO** différents.
 - Les axones des **NO** portant le même **RO** convergent vers un même glomérule.
 - Les glomérules ont une organisation spatiale dans le bulbe olfactif stable.

Les figures ci-dessous représentent d'une manière schématique le caractère « reconnaissance d'image » et combinatoire de la perception des odeurs.

- A** : réponse d'un **NO** à une molécule **M** représentée par une couleur plus ou moins rouge.
- B** : activation des glomérules par une molécule **M₁**. L'ensemble des glomérules plus ou moins activés forme une « image » qui est interprétée comme l'odeur de **M₁**.
- C** : activation des glomérules par une autre molécule **M₂** conduisant à une image olfactive différente.
- D** : activation simultanée des glomérules par **M₁** et **M₂**. Selon le cas, on peut reconnaître les deux odeurs, ou une odeur différente de celle des deux molécules.



large d'agonistes* (odorants) [31]. Il devient dès lors potentiellement possible de déterminer quels sont les récepteurs olfactifs susceptibles d'être activés par une molécule odorante particulière. Toutefois, ce type d'expérience étant extrêmement lourd à mettre en œuvre, il est difficile d'envisager sa généralisation et la liste des récepteurs activés déterminée ainsi ne saurait être exhaustive.

Quelles conséquences pour les chimistes du domaine ?

Les progrès réalisés par les chimistes, biochimistes, biologistes, neurophysiologistes, psychologues et médecins dans la compréhension du fonctionnement du système olfactif, mis en lumière par le comité Nobel en récompensant les travaux fondamentaux d'Axel et Buck, vont-ils avoir des conséquences sur le travail des chimistes spécialistes des arômes et parfums ? La réponse est duale. En effet, ces travaux ont révélé la complexité et le caractère hautement systémique des différents niveaux d'intégration de l'information olfactive. Aucune des disciplines concernées ne peut prétendre en appréhender sa globalité, mais chacune peut apporter sa contribution dans des approches qui se doivent d'être transdisciplinaires.

Malgré cette complexité, la connaissance plus précise de la nature des interactions entre odorants et récepteurs pourrait fournir des informations précieuses afin d'évaluer les affinités relatives d'une molécule vis-à-vis d'un ensemble de récepteurs ou d'un récepteur vis-à-vis d'une collection de molécules. Cette approche pourrait être complémentaire des études expérimentales dont la difficulté a été précédemment soulignée. Les méthodes de modélisation moléculaire sont susceptibles de fournir de telles informations, à la condition que la structure des récepteurs soit connue et que le site d'interaction entre la molécule et la protéine soit clairement localisé et conservé dans l'ensemble des récepteurs olfactifs. Ceci pose le problème de l'élucidation structurale de tels édifices moléculaires, dans lequel le chimiste a un

rôle crucial à jouer. De même, on peut attendre de la modélisation qu'elle donne des précisions sur les modes de capture et de libération des odorants par les OTP, ainsi que sur les complexes protéines de transport/récepteurs récemment mis en évidence expérimentalement. Des études de ce type sont en cours dans notre laboratoire.

Une meilleure compréhension au niveau moléculaire de ces premières étapes de l'olfaction permet d'envisager des avancées décisives dans l'élaboration de relations structure/odeur plus fiables. Contrairement aux premières approches dans lesquelles l'ensemble du système olfactif était traité comme une boîte noire, la voie à suivre devrait s'inspirer des connaissances récemment acquises sur la façon dont le système traite l'information. Pour ce faire, on peut envisager d'élaborer une première série de modèles afin d'estimer semi quantitativement les réponses des divers types de récepteurs vis-à-vis d'une molécule donnée. Ces réponses étant non linéaires, les méthodes classiques de régression devront être délaissées au profit d'approches capables de prendre en compte cette non-linéarité. Les réseaux neuromimétiques* artificiels à couches sont bien adaptés pour cela [32]. Des approches utilisant ce type de réseaux ont déjà montré leur efficacité dans des études de relations structure/odeur appliquées à des séries spécifiques [33]. Le deuxième niveau de traitement devrait mettre en œuvre des méthodes de reconnaissance de formes appliquées aux réponses fournies par les réseaux à couches. Ici encore, la technologie des réseaux neuromimétiques artificiels à couches semble prometteuse, elle est d'ailleurs couramment employée dans les nez électroniques pour traiter les signaux délivrés par les capteurs physico-chimiques peu spécifiques, mais d'autres approches telles que la logique floue ou les réseaux de Hopfield [34] mériteraient d'être explorées.

La voie est donc largement ouverte à un renouveau des recherches de relations structure/odeur, mais l'ampleur des études à entreprendre dépasse les capacités d'un seul laboratoire universitaire. Un programme de collaboration à une

échelle internationale s'impose pour relever ce défi. Quant aux entreprises, elles ont des impératifs économiques et réglementaires qui limitent leurs objectifs de recherche à des échéances plus courtes, et ce d'autant plus qu'il reste des difficultés considérables à surmonter. Par exemple, il a été noté que la perception d'un odorant peut être fortement modifiée en fonction de sa concentration. C'est le cas du thioterpinéol qui est décrit comme ayant une odeur de fruit tropical à faible concentration, une odeur de raisin à concentration plus élevée, alors qu'il devient même nauséabond à forte concentration. La combinatoire associée aux interactions des odorants avec les récepteurs olfactifs et l'image bulbair qui en résulte sont donc variables avec la concentration de l'odorant. Ces modifications de la perception olfactive ne peuvent pas encore être prises en compte. Les problèmes posés ne sont donc pas seulement d'ordre chimique, mais concernent aussi la neurophysiologie.

Dans ce contexte, il sera intéressant de poursuivre les investigations associant la stimulation spécifique des récepteurs périphériques avec l'imagerie médicale fonctionnelle (telle que la tomographie par émission de positons) pour une exploration fine des aires cérébrales impliquées dans le goût et l'odorat. On ne saurait également négliger les champs cognitifs et sémantiques de la description olfactive, champs qui sont encore très insuffisamment explorés. Pour le point sur les travaux dans ces domaines, voir l'ouvrage récemment publié sous la direction de Rouby [35].

La perspective de disposer de relations structure/odeur plus fiables devrait permettre aux chimistes d'avancer plus rapidement dans la découverte de nouvelles molécules odorantes. Ceci est une nécessité pour l'industrie qui doit faire face à des contraintes réglementaires de plus en plus strictes et chercher des substituts aux molécules dont l'usage se trouve restreint. C'est par exemple le cas du citral ou de l'isoeugénol dont l'usage a été réglementé par la Communauté européenne, bien qu'ils soient l'un et l'autre présents dans les extraits naturels et utilisés traditionnellement dans de nombreuses compositions. La palette des molécules dont disposent les parfumeurs ne comporte pas moins de 4 000 substances dont la moitié environ sont synthétiques. Néanmoins, la recherche de nouvelles fragrances et de substituts plus économiques à des matières très coûteuses ou dont l'approvisionnement est aléatoire ou en voie de restriction reste un des moteurs de la concurrence entre les firmes. Mais dans ce domaine, le facteur temps est décisif et les industriels ne peuvent pas attendre ; ils ont donc recours à d'autres approches plus traditionnelles pour découvrir de nouvelles molécules odorantes.

Cependant, le domaine des fragrances et des arômes ne se réduit pas à la recherche de nouvelles molécules. Il ne suffit pas qu'une substance possède une odeur, fut-elle originale, pour qu'elle présente un intérêt pour l'industrie ; elle doit aussi :

- pouvoir être formulée harmonieusement avec d'autres molécules odorantes ;
- être suffisamment stable ;
- pouvoir être synthétisée dans des conditions économiquement acceptables ;
- être brevetable, en particulier pour sa synthèse ou ses utilisations ;
- ne pas être toxique, irritante, allergisante, etc.

L'examen de ces différents points montre que, même si la découverte de nouvelles molécules odorantes dignes d'intérêt sera certainement simplifiée par la compréhension des phénomènes d'olfaction, elle reste complexe et

nécessite encore pour de nombreuses années l'apport de la chimie, et cela sous deux angles différents.

Le premier est d'ordre purement chimique. Il s'agit de l'ensemble des problèmes à résoudre en synthèse organique, en chimie et physico-chimie des solutions et en formulation. En effet, la découverte de la structure d'un composé odorant potentiellement intéressant n'est que le début d'un processus complexe impliquant de nombreux domaines de la chimie avant de pouvoir l'utiliser dans une composition.

La synthèse organique est une première étape ; il est nécessaire de développer une synthèse efficace et à moindre coût pour conduire au composé cible. Dans certains cas, il est difficile, voire impossible, de synthétiser ce composé à un coût acceptable. Le chimiste peut alors proposer une structure proche mais plus facile d'accès et sensée posséder des propriétés voisines. Citons le cas du jasmonate de méthyle identifié dans l'absolue de jasmin dès 1957. Pendant très longtemps, ce composé dont la synthèse est rendue difficile par la présence d'une double liaison portée par la chaîne alkényle substituant la cyclopentanone n'était pas disponible dans le commerce. Cependant, les parfumeurs avaient accès à son homologue insaturé, l'hédione, qui possède des caractéristiques olfactives proches (figure 5).

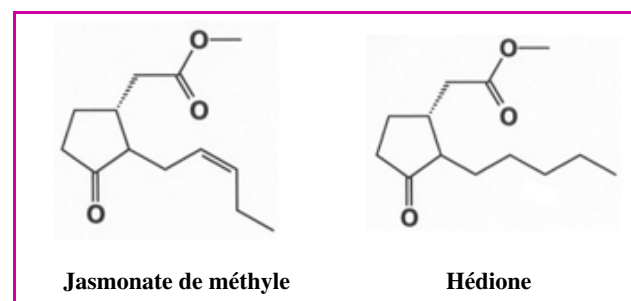


Figure 5 - L'hédione, molécule de synthèse, substitut du jasmonate de méthyle.

La stabilité d'un composé parfumant ou aromatisant est un paramètre très important à prendre en compte. Il est souvent nécessaire de réaliser de petites modifications structurales sur un composé ayant une odeur ou un arôme intéressant mais peu stable, pour conduire à un composé plus stable possédant des propriétés organoleptiques proches. Ainsi, les aldéhydes aliphatiques comme le *n*-octanal ou *n*-décanal possèdent des propriétés olfactives particulièrement intéressantes avec des notes « peau d'orange ». Ils sont employés en solution alcoolique dans plusieurs parfums de luxe comme N°5 de Chanel. Cependant, leur utilisation pour parfumer des produits d'usage quotidien (savons, détergents...) est limitée par le manque de stabilité de la fonction aldéhyde. La chimie a apporté plusieurs solutions à ce problème. La plus utilisée consiste à remplacer la fonction aldéhyde par un groupement plus stable (nitrile, acétyle, oxime) tout en conservant les mêmes propriétés olfactives.

Enfin, dans leurs applications pratiques, les odorants sont rarement utilisés purs mais en mélange dont la composition peut être très complexe. Or, les odeurs ne sont pas de simples propriétés additives. Certains composés ont un effet d'exaltation, d'autres d'inhibition, et certains mélanges peuvent avoir des odeurs totalement différentes de celles de leurs constituants. La formulation ou l'art du parfumeur et de l'aromaticien prend une part capitale dans le succès de la valorisation d'une molécule odorante.

Le deuxième angle à prendre en considération est relatif aux contraintes réglementaires déjà évoquées, qui sont de plus en plus prégnantes pour la profession. Les molécules aromatisantes et parfumantes sont classées en trois grandes catégories qui ne sont pas soumises aux mêmes contraintes :

- les *molécules naturelles*, issues du règne végétal ou animal et obtenues soit par extraction, soit par des procédés enzymatiques ou de fermentation ;
- les *molécules dites « identiques au naturel »*, obtenues par synthèse, mais déjà identifiées dans des produits naturels ;
- les *molécules de synthèse ou artificielles*, obtenues par synthèse et jamais identifiées dans des produits naturels.

Cette troisième catégorie de composés odorants est soumise aux contraintes les plus restrictives. Ceci a deux grandes conséquences. La première est la place de plus en plus importante prise par la chimie analytique pour identifier de nouveaux composés dans les extraits naturels. En effet, la mise en évidence d'un composé, même à l'état de trace, dans une matrice naturelle, le fait passer dans l'une des deux autres catégories et sa mise sur le marché en tant que molécule parfumante ou aromatisante en est facilitée. L'étude des produits naturels a suivi, et continuera de suivre les progrès de l'instrumentation analytique, en particulier ceux de la chromatographie en phase gazeuse et de ses nombreux détecteurs, dans la quête de l'identification de nouveaux composés. La deuxième conséquence est le développement des biotechnologies qui permettent l'obtention d'arômes naturels par des microorganismes, bactéries, enzymes. En effet, les réactions de bioconversions sur des produits naturels conduisent à des composés qui gardent le label naturel. Parmi les composés d'intérêts produits industriellement par biotransformation, l'exemple de la vanilline est édifiant. On en produit environ 12 000 t/an, dont moins de 1 % provient des gousses de vanille à un prix se situant entre 1 200 et 4 000 \$/kg. La majeure partie de la vanilline consommée est obtenue par synthèse, généralement à partir de gaïacol ou de lignine. Son prix de revient est alors inférieur à 15 \$/kg, mais le produit est classé comme « identique au naturel », ce qui en limite l'utilisation, en particulier dans les arômes alimentaires. La bioconversion à partir de stylobènes phénoliques, d'eugénol, d'acide férullique ou de lignine permet d'obtenir de la vanilline labellisée « naturelle » à un prix plus compétitif (500-700 \$/kg) que celui de la vanilline issue des gousses de vanille.

Conclusions

Les résultats obtenus en recherche fondamentale au cours des vingt dernières années permettent une meilleure compréhension de l'olfaction depuis la chimioréception périphérique des odorants jusqu'à leur perception et leurs incidences cognitives et comportementales. Les avancées dans les différentes disciplines concernées sont inégales.

En ce qui concerne la chimie, elles ouvrent la voie à un renouveau dans l'établissement de relations structure/odeur plus fiables, ce qui devrait donner une base plus rationnelle à la recherche de nouvelles molécules ayant des propriétés organoleptiques particulières. Mais à court terme, les retombées pratiques dans le monde industriel des arômes et parfums semblent encore limitées. Pourtant, on peut imaginer des applications innovantes, peut-être moins d'ailleurs dans la découverte de nouveaux odorants que dans la recherche de modificateurs (exaltateurs ou inhibiteurs) à spectre plus ou moins large de la perception olfactive et gustative. A première

vue, ces approches peuvent paraître d'un intérêt secondaire lorsqu'on envisage leur application chez l'Homme. Néanmoins, nous pouvons espérer un nouvel éclairage sur les rapports intriqués entre les aires olfactives, la mémoire et les activités cognitives associées. Rappelons que l'odorat et le goût sont impliqués dans le comportement de l'individu vis-à-vis de la nourriture dans le sens des renforcements négatifs (écœurement, sensation de rassasiement) ou positifs (appétit). Dans ce contexte, ces travaux semblent être d'une extrême importance dans le domaine nutritionnel, et tout particulièrement pour combattre l'obésité et l'anorexie.

Par ailleurs, ces avancées sont cruciales pour les animaux et en particulier les insectes pour lesquels les odeurs jouent un rôle très important et encore mal connu dans le comportement (reproduction, alimentation, reconnaissance, etc.). L'usage de composés odorants, non toxiques, perçus par les animaux à des doses infimes pourrait offrir une alternative à celui des pesticides dans la lutte contre les insectes ravageurs ou propagateurs de maladies. La connaissance des gènes codant pour les récepteurs olfactifs ouvre la voie à cette stratégie, laquelle a déjà fait l'objet de dépôts de brevets. Par ailleurs, la présence de ce type de récepteurs en dehors de l'épithélium olfactif ne restera certainement pas sans applications. Par exemple, leur rôle dans le guidage des spermatozoïdes vers l'ovule pourrait être perturbé par des molécules odorantes ouvrant de nouvelles perspectives en matière de contraception locale.

La découverte des récepteurs olfactifs montre, s'il en était encore besoin, à quel point la séparation entre recherche fondamentale et appliquée est artificielle. La quête ne fut pas aisée, Linda Buck en rapporte l'histoire dans un article postérieur à l'attribution du prix Nobel [36]. Elle en souligne les difficultés et la nécessité, pour mener des recherches aussi fondamentales, d'être soutenu pendant plusieurs années sans être soumis à la pression de devoir absolument publier à court terme.

Remerciements

Nous remercions Stéphane Le-Saint, ingénieur au Centre de Modélisation et d'Imagerie Moléculaire de l'UNSA, pour la réalisation des illustrations.

Notes et références

Les mots suivis d'un astérisque* sont définis dans le glossaire.

- (1) 16,3 milliards de dollars en 2003 (source : http://www.leffingwell.com/top_10.htm, consulté le 13/12/2004).
- (2) Les protéines de transport sont généralement appelées « odorant binding protein », (OBP). Nous préférons la dénomination OTP, pour « odorant transport protein », dans la mesure où la notion de transport nous semble plus appropriée au rôle effectivement joué par cette protéine. Par ailleurs, la notion de liaison (« binding ») est ici dévoyée car l'une des propriétés de ce type de protéines est justement de ne pas être sélective, mais plutôt de générer des interactions assez faibles avec le ligand.
- (3) Dans un premier temps, on a cru que les récepteurs olfactifs n'étaient exprimés que dans les neurones olfactifs. On a découvert depuis des récepteurs du même type (mais peut-on encore les qualifier d'olfactifs ?) dans divers organes (le foie notamment) et dans les cellules spermatiques où ils pourraient jouer un rôle chimiotactique* pour guider les spermatozoïdes vers l'ovule.
- (4) Pouvoir les reconnaître et les nommer est une toute autre question, qui repose en grande partie sur l'apprentissage. Pour le commun des mortels, et même pour la majorité des chimistes, cet apprentissage est inexistant. Quant aux spécialistes de la parfumerie entraînés, ils peuvent reconnaître quelques milliers de composés d'après leur odeur. Et encore ne s'agit-il que de composés définis purs. Le problème devient autrement plus complexe si l'on s'intéresse à une composition qui peut comporter quelques dizaines de constituants, ou à une matrice naturelle dont les effluves peuvent en contenir plusieurs centaines.

- [1] Buck L.B., Axel R., A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition, *Cell (Cambridge, Mass.)*, **1991**, *65*(2), p. 175.
- [2] Axel R., Les cellules de l'odorat, *Pour la Science, Hors Série : Les sociétés cellulaires*, avril **1998**, p. 82.
- [3] Ohloff G., *Scent and fragrances - The fascination of odors and their chemical perspectives*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [4] Meierhenrich U.J., Chiral separations - Methods and protocols, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, p. 4347 ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, p. 4252.
- [5] Brenna E., Fuganti C., Serra S., Enantioselective perception of chiral odorants, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, p. 1.
- [6] Dyson G.M., The scientific basis of odor, *Chem. Ind. (London)*, **1938**, *57*, p. 647.
- [7] Wright R.H., Stereochemical and vibrational theory of odor, *Nature*, **1972**, *239*, p. 226 ; Wright R.H., Odor and molecular vibration: the far infrared spectra of some perfume chemicals, *Annals of New York Academy of Sciences*, **1974**, *237*, p. 552.
- [8] Davies J.T., Taylor F.H., A model for the olfactory membrane, *Nature*, **1954**, *174*, p. 693.
- [9] de Jong H.G.B., Saubert G.G.P., Models for the stimulation of the organ of smell, *Proc. Acad. Sci.*, **1937**, *40*, p. 302.
- [10] Briggs M.H., Duncan R.B., Odor receptors, *Nature*, **1961**, *191*, p. 1310.
- [11] Rosenberg B., Misra T.N., Switzer R., Mechanism of olfactory transduction, *Nature*, **1968**, *217*(5127), p. 423.
- [12] Mozell M.M., Evidence for chromatographic model of olfaction, *J. Gen. Physiol.*, **1970**, *56*, p. 46.
- [13] Turin L., A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception, *Chem. Senses*, **1996**, *21*(6), p. 773 ; Turin L., A method for the calculation of odor character from molecular structure, *J. Theor. Biol.*, **2002**, *216*, p. 367.
- [14] Moncrieff R.W., What is odor? A new theory, *American perfumer and essential oil review*, **1949**, *54*, p. 453.
- [15] Amoore J.E., Stereochemical theory of olfaction, *Nature*, **1963**, *198*, p. 271 ; Amoore J.E., Stereochemical theory of olfaction, *Nature*, **1963**, *199*, p. 912 ; Amoore J.E., Stereochemical and vibrational theories of odor, *Nature*, **1971**, *233*(5317), p. 270.
- [16] Amoore J.E., Specific anosmia and the concept of primary odors, *Chemical senses and flavour*, **1977**, *2*(3), p. 267.
- [17] Ohloff G., Winter B., Fehr C., Chemical classification and structure-odor relationships, *Perfumes, art sciences and technology*, P.M. Müller, D. Lamparsky (eds), Chapman & Hall, Glasgow, **1994**, p. 287-330 ; Rossiter K.J., Structure-odor relationships, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, p. 3201 ; Chastrette M., Trends in structure-odor relationships, *SAR QSAR Environ. Res.*, **1997**, *6*, p. 215.
- [18] Kraft P., Bajgrowicz J.A., Denis C., Frater G., Odds and trends: recent developments in the chemistry of odorants, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, p. 3106 ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, p. 2980.
- [19] Chastrette M., Zakarya D., *The Human sense of smell*, D.G. Laing, R.L. Doty, W. Breipohl (eds), Springer, Berlin, **1991**, p. 77-92.
- [20] Turin L., Rational odorant design, *Chemistry and technology of flavors and fragrances*, D.J. Rowe (ed), Blackwell Publishing, **2004**, p. 261-273.
- [21] David S., Linguistic expressions for odors in French, *Olfaction, taste and cognition*, C. Rouby, B. Schaal, D. Dubois, R. Gervais, A. Holley (eds), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**, p. 82-99.
- [22] Jaubert J.N., Tapiero C., Dore J.C., The field of odors: toward a universal language for odor relationships, *Perfum. & Flavor.*, **1995**, *20*(2), p. 1.
- [23] Chastrette M., Classification of odors and structure-odor relationships, *Olfaction, taste, and cognition*, C. Rouby, B. Schaal, D. Dubois, R. Gervais, A. Holley (eds), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**, p. 100-116.
- [24] Holley A., *Éloge de l'odorat*, Odile Jacob, Paris, **1999**.
- [25] Pelosi P., Odorant-binding proteins, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **1994**, *29*, p. 199 ; Tegoni M., Pelosi P., Vincent F., Spinelli S., Campanacci V., Grolli S., Ramoni R., Cambillau C., Mammalian odorant binding proteins, *Biochim. Biophys. Acta*, **2000**, *1482*, p. 229.
- [26] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D.P., The molecular basis of olfactory chemoreception, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, p. 6570 ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, p. 6410.
- [27] Matarazzo V., Zsürger N., Guillemot J.-C., Clot-Faybesse O., Botto J.-M., Dal Farra C., Crowe M., Demaille J., Vincent J.-P., Mazella J., Ronin C., Porcine odorant-binding protein selectively binds to a human olfactory receptor, *Chem. Senses*, **2002**, *27*, p. 691.
- [28] Floriano W.B., Vaidehi N., Goddard III W.A., Singer M.S., Shepherd G.M., Molecular mechanisms underlying differential odor responses of a mouse olfactory receptor, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2000**, *97*(20), p. 10712.
- [29] Young J.M., Friedman C., Williams E.M., Ross J.A., Tonnes-Priddy L., Trask B.J., Different evolutionary processes shaped the mouse and human olfactory receptor gene families, *Hum. Mol. Genet.*, **2002**, *11*, p. 535 ; Zhang X., Firestein S., The olfactory receptor gene superfamily of the mouse, *Nature Neuroscience*, **2002**, *5*(2), p. 124.
- [30] Malnic B., Hirono J., Sato T., Buck L.B., Combinatorial receptor codes for odors, *Cell*, **1999**, *96*, p. 713.
- [31] Floriano W.B., Vaidehi N., Goddard III W.A., Making sense of olfaction through predictions of the 3-D structure and function of olfactory receptors, *Chem. Senses*, **2004**, *29*, p. 269.
- [32] Gasteiger J., Zupan J., Neural networks in chemistry, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 503.
- [33] Chastrette M., Zakarya D., Peyraud J.F., Structure-musk odor relationships for tetralins and indans using neural networks (on the contribution of descriptors for the classification), *Eur. J. Med. Chem.*, **1994**, *29*, p. 343 ; Chastrette M., Cretin D., El Aidi C., Structure-odor relationships: using neural networks in the estimation of camphoraceous or fruity odors and olfactory thresholds of aliphatic alcohols, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, *36*, p. 108 ; Cherqoui D., Esseffar M., Villemin D., Cense J.M., Chastrette M., Zakarya D., Structure-musk odour relationship studies of tetralin and indan compounds using neural networks, *Nouv. J. Chim.*, **1998**, *22*(8), p. 839 ; Wailzer B., Klocker J., Buchbauer G., Ecker G., Wolschann P., Prediction of the aroma quality and the threshold values of some pyrazines using artificial neural networks, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*(17), p. 2805.
- [34] Melssen W.J., Smits J.R.M., Buydens L.M.C., Kateman G., Using artificial neural networks for solving chemical problems. 2. Kohonen self-organising feature maps and hopfield networks, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **1994**, *23*(2), p. 267.
- [35] Rouby C., Schaal B., Dubois D., Gervais R., Holley A., *Olfaction, taste and cognition*, Cambridge University Press, Cambridge, **2002**.
- [36] Buck L.B., The search for odorant receptors, *Cell*, **2004**, p. S116.
- [37] Belitz H.-D., Grosch W., *Food Chemistry*, 2nd ed, Springer, Berlin, **1999**.
- [38] Boelens M.H., Boelens H., Some aspects of qualitative structure-odor relationships, *Perfum. & Flavor.*, **2003**, *28*(1), p. 36.
- [39] Boelens M.H., Boelens H., van Gemert L., Sensory properties of optical isomers, *Perfum. & Flavor.*, **1993**, *18*(6), p. 2.
- [40] Boelens M.H., van Gemert L., Volatile character-impact sulphur compounds and their sensory properties, *Perfum. & Flavor.*, **1993**, *18*(3), p. 29.

Article soumis le 12/01/2005, accepté le 24/03/2005.



De gauche à droite : Daniel Cabrol-Bass, Xavier Fernandez, Uwe J. Meierhenrich et Jérôme Golebiowski.

Uwe J. Meierhenrich¹ est chargé de recherche au CNRS (rattaché à l'UMR 6001). Spécialiste des méthodes de séparation énantiosélectives, il travaille à l'analyse et la caractérisation des molécules odorantes et aromatisantes au sein du laboratoire « Arômes, Synthèses et Interactions » (ASI)*.

Jérôme Golebiowski² est maître de conférences dans ce même laboratoire* où il étudie par modélisation moléculaire les interactions entre les protéines de transport (OTP) et les molécules odorantes.

Xavier Fernandez³ y est maître de conférences* et travaille sur l'identification et la caractérisation des substances organoleptiques dans les matrices naturelles.

Daniel Cabrol-Bass⁴ (auteur correspondant) est professeur à l'Université de Nice-Sophia Antipolis où il dirige l'ASI*. Il s'intéresse à la perception et la caractérisation des odeurs.

* Laboratoire « Arômes, Synthèses et Interactions », Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.

1 Tél. : 04 92 07 61 77.

Courriel : Uwe.Meierhenrich@unice.fr

2 Tél. : 04 92 07 61 03.

Courriel : Jerome.Golebiowski@unice.fr

3 Tél. : 04 92 07 64 69.

Courriel : Xavier.Fernandez@unice.fr

4 Tél. : 04 92 07 61 20.

Courriel : Daniel.Cabrol@unice.fr

Pourquoi le pastis se trouble ?

Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie

Isabelle Grillo

Résumé

Le pastis est une boisson au goût anisé, particulièrement appréciée dans le sud de la France pendant les chaudes journées d'été. Mais connaissez-vous vraiment l'origine du trouble qui apparaît lorsqu'on ajoute de l'eau ? A chaque fois que vous buvez un verre de pastis, vous observez un phénomène complexe de physico-chimie ! Le pastis est principalement composé d'anéthol, une molécule aromatique au goût d'anis, d'eau et d'éthanol. L'anéthol est soluble en toutes proportions dans l'alcool, mais très peu dans l'eau. L'addition d'eau à la préparation initiale dans la bouteille entraîne la formation spontanée d'une émulsion composée de gouttelettes d'anéthol dispersées dans un milieu continu d'eau et d'alcool, qui diffusent la lumière. Le diamètre de ces gouttelettes a été mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles, sur l'instrument D22 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. De l'ordre du micromètre, les gouttelettes grossissent avec le temps et la température. Et si l'on oublie de boire son verre, l'émulsion se rompt et la boisson redevient transparente.

Mots-clés

Pastis, anéthol, émulsion spontanée, diffusion de neutrons aux petits angles.

Abstract

The pastis cloud

Pastis is a famous aniseed based beverage, symbolic of hot summer days in the south of France. But who really knows the origin of the milky color when adding water? Each time you drink a glass of pastis, you observe a complex phenomenon in physical chemistry! Pastis is mainly composed of anethol, an aromatic molecule with anise taste, water, ethanol and additive compounds that improve the taste. Anethol is soluble in all proportion in ethanol but has a very low solubility in water and further addition of water to the « dry » preparation induces the spontaneous formation of an emulsion made of large anethol droplets in a water-plus-ethanol solvent that scatter light. The diameter of the droplets has been determined using the small-angle neutron scattering technique on the instrument D22 at the Institut Laue-Langevin in Grenoble. Of the order of a micron, the droplet size grows with time and temperature. If one forgets to drink its glass, the emulsion breaks down and the beverage becomes transparent again.

Keywords

Pastis, anethol, spontaneous emulsion, small angle Neutron scattering.

Le pastis est une boisson au goût anisé, servi en France en apéritif, pur, dilué ou comme base pour cocktail. Il est particulièrement apprécié pendant les chaudes journées d'été. Tout autour du bassin méditerranéen, des boissons semblables existent sous les noms d'ouzo en Grèce, de raki en Turquie, de sambuca en Italie ou encore d'arak au Liban. De la même famille, l'absinthe* a inspiré de nombreux artistes, peintres et écrivains. Son abus au début du XX^e siècle, mais surtout la présence de thuyone, une substance provoquant de graves effets neurologiques, ont conduit à l'interdiction de la boisson aux États-Unis, en France, puis dans d'autres pays d'Europe.

Transparentes dans leur bouteille, ces boissons ont la particularité de prendre un aspect laiteux lorsqu'on ajoute de l'eau.

La principale molécule aromatique du pastis, le 1-méthoxy-4-(1-propenyl)benzène, plus communément appelée anéthol*, est naturellement présente dans l'anis étoilé, le fenouil ou la badiane (*figure 1*). Elle est connue depuis l'Antiquité pour ses vertus thérapeutiques et digestives et est également utilisée comme parfum. L'huile essentielle est extraite par distillation à la vapeur. Au-dessus de 23 °C, c'est un liquide transparent, légèrement jaune, extrêmement odorant, parfaitement soluble dans l'éthanol, mais pratiquement insoluble dans l'eau (quelques mg/L).

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* sont définis dans le glossaire ci-dessous :

Absinthe : plante vivace, à la saveur amère, qui pousse sur les terrains secs et rocaillieux. L'huile essentielle qui en est extraite comprend plus d'une quarantaine de composants dont la thuyone, une substance toxique pour le système nerveux. Néanmoins, depuis l'Antiquité, cette plante est connue et utilisée pour ses vertus médicinales.

Anéthol ou anéthole : on trouve les deux orthographes pour cette molécule qui appartient à la famille des éther-oxydes.

Coalescence : phénomène de rencontre et de fusion de petits objets liquides.

Molécules tensioactives : elles sont constituées d'une partie hydrophile soluble dans l'eau et d'une partie hydrophobe et lipophile soluble dans l'huile. Par leur caractère amphiphile, ces molécules se placent à l'interface eau-huile, chaque partie se tournant vers le milieu qui la solubilise le mieux. Elles favorisent la compatibilité entre liquides peu ou pas miscibles et modifient également les propriétés de mouillage des liquides sur les surfaces.

Mûrissement d'Oswald : dans une émulsion, les tailles de gouttelettes peuvent être très variées. Pendant le mûrissement d'Oswald, les plus larges gouttelettes grossissent au dépend des plus petites.

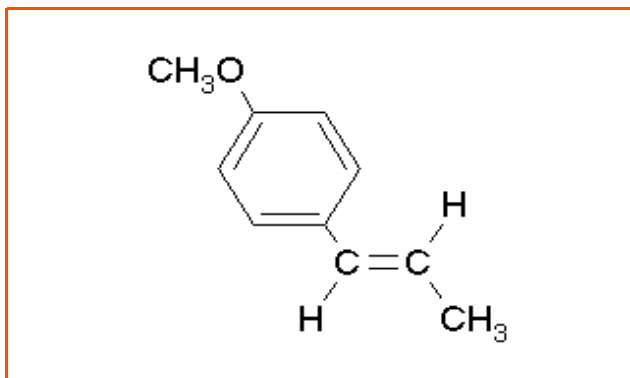


Figure 1 - La molécule d'anéthol.

Le pastis commercial est principalement composé de 2 g/L d'anéthol dans un mélange de 45 % d'éthanol et 55 % d'eau (en volume). Jusqu'à 26 autres composants aromatiques comme la réglisse sont additionnés en très faible quantité [1] pour améliorer le goût, mais appartiennent au secret de fabrication. Il est recommandé par le producteur de diluer un volume de pastis par au moins cinq volumes d'eau, ce qui a donné l'appellation « 51 ».

La physico-chimie à l'origine du trouble

Considérons un mélange composé de deux solvants, l'eau et l'éthanol, miscibles en toutes proportions, et d'une huile, l'anéthol dans notre cas, totalement soluble dans l'éthanol et pratiquement insoluble dans l'eau. Sur le diagramme de phases (figure 2), la courbe binodale définit le minimum thermodynamique de l'énergie du système et la courbe spinodale marque la limite de solubilité entre les trois molécules. A l'intérieur de la surface délimitée par la spinodale, le système se décompose rapidement et spontanément en deux phases. Entre la spinodale et la binodale, le système peut exister pendant un temps relativement long, dans un état métastable où l'énergie

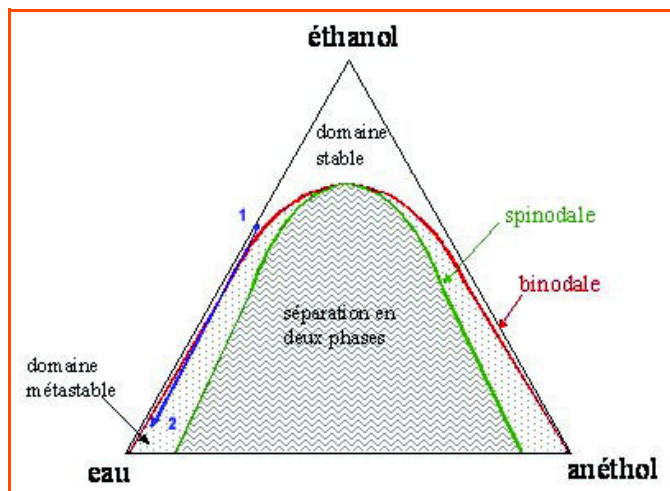


Figure 2 - Diagramme de phases schématique du système eau-éthanol-anéthol.

Les courbes spinodales et binodales n'ont pas été établies précisément. La courbe bleue montre le déplacement de la composition dans le diagramme de phases lors de la préparation de la boisson par dilution. (1) boisson dans la bouteille ; (2) boisson diluée pour consommation.

du système n'est pas minimale. Lorsqu'un échantillon monophasique est rapidement amené dans cet état métastable, par ajout d'eau par exemple, le mélange des solvants devient sursaturé en huile (anéthol). Des centres de nucléation se forment spontanément à partir de petites fluctuations locales de concentration en anéthol. Ce phénomène est appelé « nucléation homogène ». Une dispersion de petites gouttelettes d'anéthol de tailles relativement homogènes et de diamètre de l'ordre du micromètre se forme en quelques millisecondes. Leur croissance se fait ensuite selon des processus tels que le mûrissement d'Oswald* ou la coalescence*. Comme ces émulsions ne sont pas en équilibre thermodynamique, la taille des gouttelettes et leur nombre dépendent non seulement de variables comme la température ou la composition, mais aussi de la méthode de préparation, si par exemple on agite ou non l'échantillon.

Dans la bouteille, la quantité d'eau est suffisamment faible pour que l'anéthol reste soluble dans le mélange (zone 1 de la figure 2). L'ajout d'eau en préparant la boisson entraîne immédiatement la formation spontanée d'une émulsion de gouttelettes d'anéthol dans un milieu continu d'eau et d'alcool (zone 2 de la figure 2).

L'origine du trouble : la diffusion de la lumière par les gouttelettes

Lorsque la lumière touche un objet, elle excite les électrons, qui entrent en oscillation et rayonnent. Dans un milieu parfaitement homogène, sans variation d'indice de réfraction, le milieu apparaît transparent et la lumière n'est visible qu'en regardant dans la direction du faisceau incident. Si le milieu contient des hétérogénéités dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière (400-800 μm pour le visible), la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace et le milieu apparaît trouble. Comme les nuages dans le ciel, les phares dans le brouillard ou le lait, un verre de pastis prend cet aspect laiteux parce qu'il contient des hétérogénéités dont la taille est proche de la longueur d'onde de la lumière incidente.

La diffusion de neutrons : un « microscope » pour étudier la matière à l'échelle du nanomètre

Complémentaire à la diffusion de lumière, car utilisant une gamme de longueurs d'onde plus courtes (de 4 à 40 \AA), la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet de déterminer le diamètre des gouttelettes d'anéthol selon la composition des solutions et de suivre leur croissance dans le temps et en fonction de la température (voir encadré 1).

La croissance des gouttelettes d'anéthol et la disparition du trouble

La préparation des solutions est décrite dans l'encadré 2. Pour les échantillons classiques comme pour les échantillons modèles, l'apparition du trouble et donc la formation de gouttelettes sont immédiates dès l'addition d'eau et ne nécessitent aucune agitation. Les échantillons modèles ont une couleur plus blanche que le pastis classique commercial car ce dernier contient d'autres composants comme la réglisse qui le colorent.

Encadré 1

La diffusion aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique majeure pour étudier la forme, la structure et l'organisation d'objets dont les tailles sont typiquement comprises entre le nanomètre et le dixième du micromètre. Le terme « objet » désigne les polymères, les particules colloïdales, les assemblages de molécules tensioactive, les macromolécules biologiques, les émulsions, ou encore des domaines magnétiques dans des solides supraconducteurs.

Les expériences de DNPA sont exclusivement réalisées sur les grands instruments. En France, les deux réacteurs dédiés à la recherche sont le Laboratoire Léon Brillouin (Saclay) et l'Institut Laue Langevin (Grenoble).

La figure A représente très schématiquement la géométrie d'une expérience de diffusion aux petits angles. Le faisceau incident de longueur d'onde λ interagit avec les noyaux de molécules de l'échantillon et on enregistre l'intensité diffusée de façon isotrope dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est appelé θ ; il permet de déterminer la position d'un neutron sur le détecteur. La taille R des objets qu'il est possible de mesurer dépend de la longueur d'onde λ et de l'angle de diffusion θ par la relation $R \propto \lambda/\theta$.

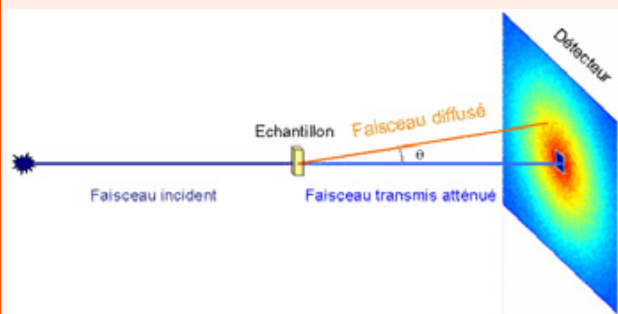


Figure A - Représentation schématique d'une expérience de DNPA.

Le faisceau incident de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon. Les informations sur l'échantillon sont obtenues par les faisceaux diffusés. La taille R des objets qu'il est possible d'étudier dépend de la longueur d'onde λ et de l'angle de diffusion θ par la relation $R \propto \lambda/\theta$.

Plus on utilise des grandes longueurs d'onde et plus on peut observer de « gros » objets. Inversement, plus les longueurs d'onde sont petites et plus on s'intéresse à des objets petits. La gamme de longueurs d'onde de la lumière visible s'étend entre 400 et 800 nm. En DNPA, les longueurs d'onde sont beaucoup plus petites, entre 0,45 et 4 nm. Les angles de diffusion varient de 0,1°

(d'où l'appellation petits angles) jusqu'à 40°. Ainsi, le rayon des objets que l'on peut étudier varie du nanomètre jusqu'au dixième de micromètre.

L'intensité I, c'est-à-dire un nombre de neutrons, est enregistrée en fonction de sa position q sur le détecteur. La courbe $I = f(q)$ comparée avec les modèles existants permet de déterminer la forme et l'organisation des objets présents dans l'échantillon. La figure B présente la diffusion d'objets sphériques. La courbe noire correspond à la diffusion d'objets homogènes en taille (monodisperses). La position des minima des oscillations est directement liée au rayon des objets diffusants. La courbe rouge décrit l'intensité diffusée lorsque les objets sont légèrement polydisperses. On observe alors un lissage de la courbe et des oscillations moins marquées. La zone bleue montre le domaine observé par DNPA. On se trouve dans un domaine qui décroît en q^{-4} et dont la valeur de la pente dépend du rayon des sphères.

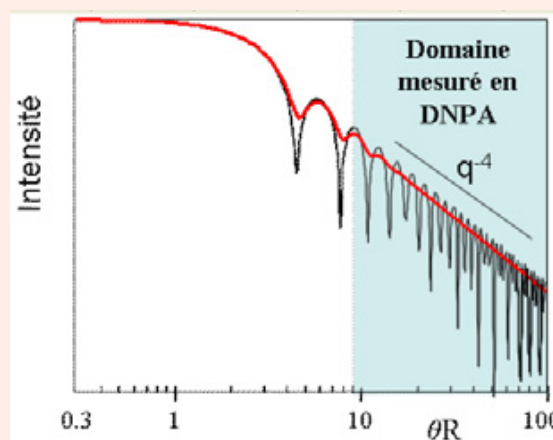


Figure B - Courbe modèle de diffusion d'objets sphériques. En noir : la diffusion d'objets monodisperses ; en rouge : la courbe plus réaliste obtenue en tenant compte de la polydispersité en tailles. La zone bleue montre le domaine mesuré par DNPA.

Pour une expérience de DNPA, lorsque les échantillons contiennent de l'eau, on utilise le D₂O ou eau « lourde » à la place de l'eau H₂O. Les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de deutérium dont le noyau contient un neutron supplémentaire. La substitution de l'hydrogène par du deutérium permet d'améliorer la qualité des courbes de diffusion en réduisant le bruit de fond, sans changement majeur des propriétés physico-chimiques des échantillons.

Encadré 2

Préparation des solutions

Pour la préparation des solutions, nous disposons du pastis classique commercial que nous diluons avec du D₂O dans les proportions suivantes : un volume de pastis de la bouteille allongé par 9 volumes de D₂O (9/1) et 2 volumes de pastis allongés par 8 volumes (8/1). En parallèle, ce pastis « classique » est modélisé par un système contenant uniquement de l'eau (H₂O et D₂O), de l'éthanol et de l'anéthol. Ces échantillons modèles reproduisent la composition des échantillons « classiques ». Un échantillon supplémentaire modèle est préparé en doublant le rapport

anéthol/éthanol puis en le diluant par 8 volumes d'eau (8/2 conc.). La composition des échantillons est résumée dans le tableau.

	Volume d'eau (H ₂ O et D ₂ O) (%)	Volume d'éthanol (%)	Volume d'anéthol (%)
9/1	95,4796	4,5	0,0204
8/2	90,9592	9,0	0,0408
8/2 conc.	10,9582 + 79,9	9,06	0,0818

Les effets du temps sont observés en maintenant les échantillons à 20 °C pendant 12 h et en mesurant leur diffusion à des intervalles de temps réguliers. Le diamètre des gouttelettes ne dépend pas significativement de la

dilution. Il augmente d'environ 0,3 µm en partant d'un diamètre de 0,75 µm pour les échantillons classiques et de 0,9 µm pour les échantillons modèles qui forment des gouttelettes légèrement plus grosses. La stabilité de ces

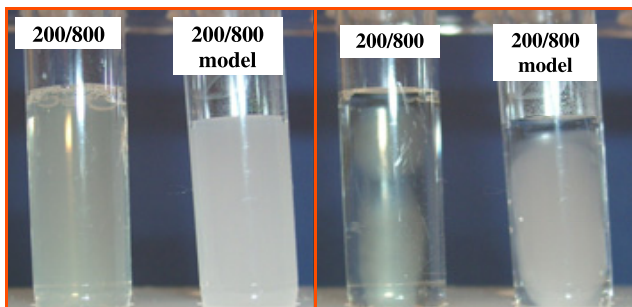


Figure 3 - Disparition du trouble du pastis avec le temps. La solution du tube de gauche est préparée à partir d'une boisson commerciale, celle du tube de droite avec le système modèle. La dilution est de 2 volumes de « pastis » et 8 volumes d'eau.

deux systèmes et leur apparence est très similaire dans le temps. En attendant plus longtemps, de l'ordre d'une journée, et comme illustré sur la figure 3, le trouble disparaît de façon irréversible.

Le rapport volumique entre l'anéthol et l'éthanol est un paramètre important. En le doublant par rapport à celui de la bouteille, à 20 °C, on obtient des gouttelettes 3 fois plus larges de 2 µm de diamètre qui grossissent en deux heures jusqu'à 6 µm, puis jusqu'à la disparition totale du trouble [2].

Lorsqu'on augmente lentement la température de 10 à 35 °C sur une dizaine d'heures, on observe un grossissement du diamètre des gouttelettes de 0,75 µm à 1,4 µm pour les échantillons classiques et de 0,9 µm à 1,3 µm pour les solutions modèles. L'augmentation de la température accélère la croissance de gouttelettes.

Une autre expérience consiste à plonger très rapidement une solution dans l'eau à 60 °C environ. L'échantillon devient transparent en quelques secondes. En le refroidissant simplement à l'air ambiant, le trouble réapparaît.

Quelle est la différence avec la mesure précédente ? Dans un cas de chauffage lent, les gouttelettes grossissent par coalescence* ou mûrissement d'Oswald*, ce qui conduit à une séparation de phases. Dans le second cas, l'augmentation rapide de la température ne laisse pas le temps aux gouttelettes de grossir ; par contre, la solubilité de l'anéthol dans le solvant augmente avec la température : les gouttelettes se dissolvent de façon homogène. Elles se reforment ensuite à température ambiante où la solubilité est plus faible.

On peut reproduire ce phénomène de formation de nébulosité avec d'autres produits de la vie courante. Par exemple, en diluant avec de l'eau une eau de Cologne, qui contient des huiles essentielles de plantes aromatiques, de l'eau et de l'alcool, on obtient immédiatement une solution très trouble, peu agréable à regarder, voire même une séparation en deux phases !

Enjeux et applications

Dans une émulsion classique d'huile dans l'eau, une vinaigrette par exemple, il faut apporter beaucoup d'énergie mécanique pour obtenir des gouttelettes d'huile en suspension, qui très vite coalescent car l'énergie de surface entre l'eau et l'huile est grande et rend le système instable. Cette énergie est proportionnelle au nombre de gouttelettes : plus elles sont petites, plus la surface est grande et plus l'énergie est grande. Une émulsion de petites gouttelettes a donc une

énergie interne importante : le mélange est très instable et tend à revenir à la situation où coexistent deux phases séparées par une interface minimale. Pour réduire cette énergie de surface, on peut utiliser des molécules tensioactives* qui ont la propriété d'avoir une partie polaire hydrophile soluble dans l'eau et une partie apolaire soluble dans l'huile. Dans une émulsion, ces molécules se placent autour des gouttelettes, à l'interface entre les deux milieux, en formant une monocouche. Elles abaissent la tension interfaciale et donc l'énergie interne de l'émulsion qui est alors stabilisée. Les tensioactifs et les agents stabilisateurs (appelés aussi émulsionnants) sont très utilisés dans l'industrie (agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique, bâtiment...).

Contrairement aux émulsions dont nous venons de parler, ce mélange à trois composants éthanol-eau-anéthol est remarquable car l'émulsion se forme **spontanément sans agitation ni stabilisant**. On peut ainsi être certain que les nouveaux pastis « prêts à consommer » déjà dilués qui restent stables pendant des mois contiennent des stabilisateurs. L'étiquette indique la présence de E 414, c'est-à-dire de la gomme d'acacia aussi appelée gomme arabique, un épaississant largement répandu dans les produits alimentaires qui retarde le grossissement des gouttelettes et la disparition du trouble.

Les enjeux et débouchés dans l'industrie sont importants puisque ce mécanisme permet de produire des émulsions sans ajout de molécules tensioactives ou agents stabilisants et sans agitation. L'industrie pharmaceutique en tire elle profit pour proposer des émulsions injectables : deux solutions contenant une ou plusieurs molécules actives sont injectées simultanément. L'émulsion se forme rapidement et spontanément par contact, puis est distribuée par voie sanguine.

En conclusion, ne changez pas les traditions séculaires, appréciez sans tarder votre apéritif bien frais !
(L'abus d'alcool est dangereux pour la santé).

Remerciements

Thomas Zemb et Hervé This ont initié l'idée de cette étude neutronique.

L'Institut Laue Langevin et le comité de sélection des propositions d'expériences sont remerciés pour le temps de faisceau attribué et l'opportunité d'apporter un peu de vie de tous les jours sur le spectromètre « D22 ».

Références

- [1] Kontominas M.G., Volatile constituents of Greek Ouzo, *J. Agric. Food Chem.*, **1986**, *34*, p. 847.
- [2] Grillo I., Small angle neutron scattering study of a world wide known emulsion: le Pastis, *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, **2003**, *225*, p. 153.
- [3] Vitale S.A., Katz J.L., Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: « the Ouzo effect », *Langmuir*, **2003**, *19*, p. 4105.



Isabelle Grillo

est responsable du Laboratoire de chimie à l'Institut Laue Langevin*.

* Institut Laue Langevin DS/LSS, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9.
Tél. : 04 76 20 75 03. Fax : 04 74 20 71 30.
Courriel : grillo@ill.fr

Pôles de compétitivité et Chimie Horizon 2015

Réactions et interactions ?

Gilbert Schorsch

Présentation

Deux initiatives de circonstance

Rapports – J.-L. Beffa... –, lois d'orientation et de programmation – Enseignement... – et Agences – Agence Nationale de la Recherche... : depuis un an, documents, discussions et propositions se succèdent et se complètent à rythme accéléré. Plus discrètes, mais intéressantes directement les chimistes, deux initiatives avaient été mises en place simultanément dès la mi-2004 : le groupe de réflexion « Chimie Horizon 2015 » et la procédure de sélection des « pôles de compétitivité ». Elles viennent de connaître leur épilogue dans la première quinzaine de juillet.

Pour un même objectif : la compétitivité de l'économie française

L'objectif des deux initiatives est clair. Il s'agit d'endiguer le déclin, c'est-à-dire d'accroître la compétitivité de l'économie nationale dans son ensemble. La « compétitivité » est destinée à innover pour créer des emplois et maintenir une économie de production et de services. Il s'agit d'éviter les délocalisations pour les activités traditionnelles selon le décret officiel, certes, mais surtout de renouveler et d'adapter le tissu économique national. L'industrie chimique y participe bien sûr. Le concept des pôles de compétitivité, initié par J.-P. Raffarin, s'appuie sur les trois piliers, chers à *L'Actualité Chimique* : l'enseignement, la recherche et l'industrie.

L'initiative de la mise en place d'un groupe de réflexion sur la chimie vient du seul ministre de l'Industrie de l'époque, P. Devedjian. Interrogeons-nous d'emblée sur le manque de cohérence entre deux initiatives concomitantes.

Pourquoi avoir assigné au groupe sur la chimie une réflexion limitée seulement à « l'avenir de l'industrie chimique en France » ? Le « devenir de la chimie en France », son enseignement et ses recherches, dépassent largement le cadre assigné au groupe. Pression trop forte de l'UIC, pour laquelle l'équation « chimie = industrie chimique » alimente toujours le moteur de ses actions ? Peut-être. Manque de logique du Ministère de l'Industrie, certainement.

Par deux démarches différentes

Une commission et un rapport au niveau national pour esquisser « l'avenir de l'industrie chimique en France à l'horizon 2015 »

Annoncé le 1^{er} juin 2004 par P. Devedjian, alors ministre délégué à l'Industrie, lors des 2^e Rencontres parlementaires sur la chimie, un groupe de travail était chargé de faire des

propositions pour enrayer le déclin de l'industrie chimique en France. Une procédure somme toute classique pour solliciter un rapport d'experts.

Le rapport de la « Commission Garrigue » – du nom du député de Dordogne qui a présidé le groupe de réflexion – a été remis officiellement début juillet à François Loos, le successeur de P. Devedjian au Ministère de l'Industrie [1].

Un appel d'offre au niveau régional et un groupe de personnalités qualifiées pour les pôles de compétitivité

Le dossier de presse rendu public après la réunion du 12 juillet du CIADT (Comité Interministériel d'Aménagement et de Développement) dévoile une procédure en apparence plus moderne et plus participative pour se mettre à l'écoute de l'économie et de la diversité régionale française [2].

C'est le 14 septembre 2004 que J.-P. Raffarin avait lancé le groupe de travail interministériel chargé de lancer et de suivre l'appel à « projets de développement économique ». Cet appel d'offre visait les régions pour les inciter à mettre en lumière leurs atouts : une idée originale pour mettre en réseau les établissements d'enseignement, les centres de recherche et les sites industriels régionaux et les forcer à entreprendre une réflexion stratégique. La consultation de la liste complète des pôles de compétitivité en compétition – plus d'une centaine – démontre l'intérêt suscité par la démarche. Une sélection des meilleures propositions a ensuite été opérée par un groupe d'experts nommés par le gouvernement. Anne Duthilleul, ancienne conseillère de Jacques Chirac, présidait un groupe de 35 experts formé de directeurs d'administrations de recherche (CNRS, Inserm...), d'industriels (ST Microelectronics...) et de préfets. La liste des projets ou pôles de compétitivité officiellement « labellisés » a été confirmée le 12 juillet.

Assortie d'un budget de 1,5 milliards d'euros sur 3 ans, alimenté simultanément par l'État et les collectivités régionales, cette voie du concours s'avérait intéressante. L'effort de réflexion et de rédaction pouvait se révéler payante. Le résultat des courses est facile à résumer : 105 projets déposés à la clôture de l'appel d'offre (25 février), 67 projets labellisés, dont 6 mondiaux, 9 à vocation mondiale et 52 à vocation française et/ou européenne.

La répartition des pôles sur le territoire national est donnée dans la *figure 1*. Elle se superpose pratiquement à celle des sites de recherche et des implantations industrielles. Ce n'est pas une surprise ! Retenons l'effort de la Région Rhône-Alpes, qui a fait feu de tout bois. La liste des 15 projets reconnus sans hésitation est donnée dans le dossier de presse [2].

Un projet « Chimie et environnement » a été déposé par le Grand Lyon. Le syndicat régional de l'UIC y a contribué, avec Rhodia et Arkema, les deux chimistes nationaux bien implantés en Rhône-Alpes.

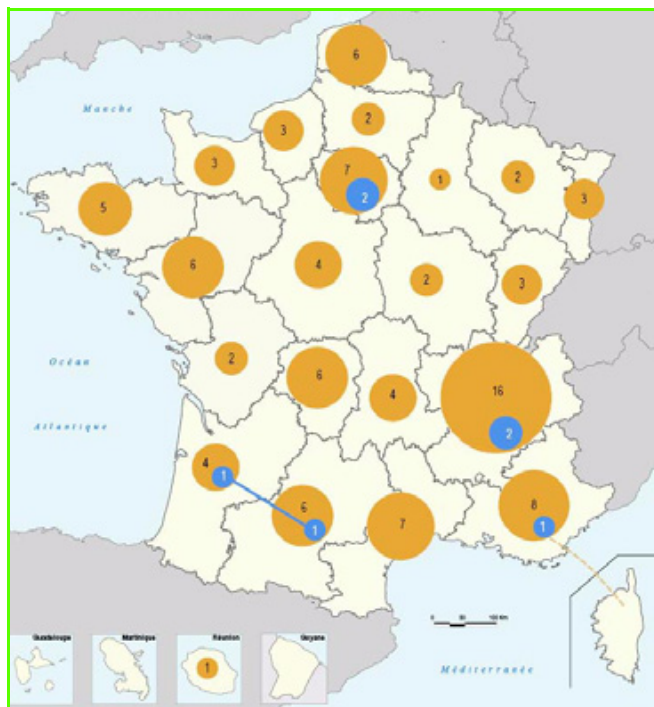


Figure 1 - La localisation des pôles labellisés.

En jaune : nombre de pôles de compétitivité (67), en bleu : dont nombre de pôles de compétitivité mondiaux (6).

NB : les pôles interrégionaux sont comptés dans chaque région concernée, ceci explique que le total des chiffres régionaux soit supérieur à 67. ©DATAR-Observatoire des Territoires, 11/07/2005.

Commentaires

Commençons par saluer ces deux initiatives et félicitons-nous de voir enfin la France aborder des réflexions de fond que nombre de pays, surtout en Europe du Nord, avaient déjà engagées depuis de nombreuses années.

Deux initiatives très politiques qui pèchent encore par manque de discernement

Les deux initiatives sont très politiques, preuve de la difficulté pour les acteurs et les moteurs de l'économie française de se prendre directement en charge. La démarche sur la chimie a été coordonnée par l'UIC – *organisation patronale* –, et le Ministère de l'Industrie – *administration publique et politique* –, c'est-à-dire par ceux qui sont, depuis des années, chargés de veiller à la bonne santé de l'industrie chimique. Il ne fallait donc pas s'attendre à un rapport « explosif ». Ni la composition du groupe d'experts, ni les documents disponibles, ni le temps consacré par la commission ne permettaient guère d'aller plus loin. Dans sa première partie, le rapport dresse certes un état des lieux bien documenté, honnête et courageux. Chiffres et commentaires à l'appui, il décrit les symptômes d'une pandémie, apparue au début des années 90. Mais pour soigner son malade, le médecin a besoin d'un diagnostic. Pour une profession qui, au moindre incident sur site, dresse « l'arbre des causes », l'occasion se présentait pour l'appliquer à elle-même. Dans ce contexte, les défis sont encore bien analysés, mais la liste et le catalogue des 29 propositions sont trop longs, les mesures proposées trop générales. Les thèmes à la mode dans le domaine de la

R & D figurent bien, mais ils sont recensés sans grande originalité ni justification technique réelle, en particulier sans confrontation entre les besoins industriels et les compétences des équipes de recherche disponibles. On traite tout mais on ne soigne rien. La commission reconnaît implicitement les limites de son apport. Ne propose-t-elle pas tout de suite la nomination d'un Conseil stratégique qui devra compléter la copie ? Par manque de sélectivité dans ses orientations futures, le rapport risque de laisser bon nombre de lecteurs sur leur faim.

La consultation de la liste des pôles de compétitivité laisse aussi une impression de faim, mais pour des raisons strictement opposées. Contrairement au « rapport Garrigue » – *qui a le mérite de tenter un état des lieux, mais a du mal à trancher parmi les mesures prioritaires à mettre en place* –, la consultation des pôles démontre que les experts puis les politiques ont tranché. Elle met en exergue six pôles mondiaux. Fallait-il être « grand expert » pour les sélectionner ? Ces pôles – *Aéronautique en Aquitaine-Midi-Pyrénées, avec l'Airbus 380, Minalogic dans les nanotechnologies autour de Grenoble ou la virologie autour de Mérieux en Rhône-Alpes à titre d'exemples* – sont en quelque sorte les « six César de la compétitivité économiques », reconnus par leurs pairs et bien connus du grand public. Le choix des pôles « à vocation mondiale » est plus prospectif et donc plus intéressant. Mais on a soif de connaître le contenu des projets en devenir, ceux qui permettront d'entamer le redressement de l'économie française. Le contenu du pôle « Chimie-environnement » de Lyon sera certainement intéressant à découvrir. Le rapport Garrigue ne fait que le mentionner au passage alors qu'il aurait pu servir de guide d'orientation. Un gros effort de communication sera encore nécessaire pour provoquer l'enthousiasme des supporters du club France. Le choix de ce top 15 a pour mérite principal d'être très sélectif. Par contre, pour les autres pôles labellisés, la sélection est très politique. Il ne fallait désespérer ni les rédacteurs ni les hommes politiques qui les soutenaient. Même la presse quotidienne a relevé la ficelle.

Résumons en constatant que le rapport Garrigue fait honnêtement le tour de la question, mais ne propose pas encore les choix qui s'imposent. Quant à la Commission Duthilleul, elle tranche, c'est-à-dire qu'elle fait ses choix, mais ne les situe pas dans la politique industrielle française et européenne.

C'est typiquement d'un manque de discernement dont souffrent les deux démarches. Mais pas exactement pour les mêmes raisons. Au sens étymologique du verbe discerner, c'est-à-dire *cerner d'abord* – *la Commission Duthilleul ne fait pas le tour de la question mais choisit* –, puis *dis*, comme dans disséquer ou distinguer les bonnes et les mauvaises solutions – *le rapport Garrigue fait l'état des lieux mais ne tranche pas véritablement et n'apporte donc pas encore de solutions*. Ce sont ces deux volets qu'il importerait de corriger à l'avenir.

Bref, le travail reste à faire. Il faudra surtout veiller à rassembler autour d'objectifs nationaux des pôles qui sont manifestement encore en concurrence. Signalons, à titre d'exemple, les quatre pôles Parfumerie/Cosmétique – *en Haute-Normandie, Ile-de-France, Centre et PACA*. C'est dire qu'une coordination sera nécessaire pour rassembler toutes ces compétences et faire jouer ensemble « l'équipe de France de la parfumerie et de la cosmétologie ». C'est dommage que ces pôles n'aient pas été rassemblés autour d'un pôle unique.

Deux démarches parallèles mais encore sans interactions entre elles

Ce manque de discernement peut justifier l'insatisfaction qu'éprouveront probablement, comme moi, certains lecteurs. J'ajouterais deux observations. La première est d'ordre technique et tient au fond. N'est-il pas dommage de constater que les deux démarches ont été menées en parallèle, sans réelles interactions entre elles. N'auraient-elles pas eu tout à gagner d'une fertilisation croisée ? Celle-ci devra obligatoirement être mise en lumière dans le futur, car elle peut aider à dégager une meilleure vision. Occasion pour la « chimie » de démontrer concrètement qu'elle est bien « la mère ou le berceau de toutes les industries », comme aiment à la présenter ses défenseurs. Occasion réciproque pour les pôles de compétitivité de s'assurer qu'ils ont bien accès aux matériaux ou aux technologies nécessaires à leurs innovations ! L'avenir de la chimie en France est en effet très dépendant de la vigueur de son industrie et réciproquement. Des exemples ? Les nanotechnologies (Rhône-Alpes), les systèmes de guidage et les matériaux pour l'aéronautique et l'espace (Midi-Pyrénées), pour les transports terrestres, routiers (« Véhicules du futur » en Alsace et en Franche-Comté) ou ferroviaires (Picardie), ne pourront pas se développer en France sans une compétence pointue en chimie. Il en est de même des biotechnologies pour les pôles Virologie (Rhône-Alpes), Santé/Infectiologie/Cancer (Ile-de-France), Aliments/Biotechnologies/Biomédical (Midi-Pyrénées) ou Molécules/Chirurgie non invasive (Alsace). Représentée formellement dans le seul pôle Chimie/Environnement de Rhône-Alpes, la chimie est de fait présente et nécessaire dans près de la moitié des pôles. Elle n'est pas une fin en soi, comme le pensent encore beaucoup, mais un moyen, que nous avons déjà mis en évidence dans l'analyse de programmes européens antérieurs [3].

Ce sont ces industries performantes, en aval de la chimie, qui embaucheront les chimistes que l'industrie chimique laisse actuellement sur le carreau. Ce n'est donc pas l'évolution des embauches de la seule industrie chimique qu'il aurait fallu analyser pour encourager les jeunes à choisir la filière !

Deux démarches qui ne répondent pas totalement aux espérances qu'elles suscitaient

La deuxième observation tient davantage à la forme, c'est-à-dire au fait que les promesses affichées ne sont pas encore au rendez-vous. Les titres des deux manifestations d'information – « *Enjeux d'aujourd'hui, défis de demain* » pour les Assises de la Chimie à la Villette, « *Enjeux et perspectives* » pour la réunion de restitution à la Maison de la RATP – n'étaient-ils pas trop ambitieux ? Le rapport aborde les défis, mais pas les vrais enjeux, à plus forte raison pas les perspectives.

De même, l'en-tête du dossier de presse des pôles de compétitivité – « *Cap sur l'innovation et les performances dans les territoires* » – n'est-il pas trop alléchant ? Un classement de pôles ne suffit pas à ramener la confiance.

A force d'afficher des promesses démesurées, on suscite des attentes, et si celles-ci ne sont pas au rendez-vous, le décalage engendre des insatisfactions.

Quelques suggestions pour la suite ?

La situation actuelle me rappelle une scène du film « Le Président », où l'on voyait Michael Douglas, le jour de son élection, se tourner vers le directeur de sa campagne électorale et lui demander « *Que faisons-nous maintenant ?* ». Je

m' imagine bien F. Loos se tournant respectivement vers D. Garrigue et D. de Villepin, et posant la même question.

Un véritable débat et une plus grande ouverture

Les enjeux et les perspectives de la chimie ne se dégageront pas sans un véritable débat auquel devront prendre part toutes les composantes de la communauté. Il s'agira de trouver le bon niveau auquel ces discussions seront les plus efficaces, le niveau national n'étant pas nécessairement le meilleur.

Les PME, dont les besoins sont absents du rapport actuel, contribuent en effet et innervent le développement régional. Ouverture donc vers les PME, par le biais des syndicats régionaux et vers les filiales des grands groupes étrangers.

Ouverture aussi vers les industries en aval et clientes de la chimie. Comme déjà suggéré, l'examen de la contribution réelle de la chimie dans les pôles de compétitivité qui viennent d'être mis en place offre une opportunité intéressante.

Ouverture aussi vers l'Europe, car ces réflexions devront rapidement dépasser le cadre strictement franco-français, et tenir compte de l'environnement européen.

Avec quels modèles en point de mire ?

N'ayons pas peur d'analyser plus en détail des modèles qui marchent, surtout s'ils nous viennent de France. Dans le palmarès des résultats d'exploitation publié dans la 3^e partie du rapport Garrigue, Rhodia et Arkema apparaissent en dernière position avec des taux d'exploitation respectifs de 1,8 et 3,5 %, derrière DSM, l'antépénultième qui en affiche 6,4. Air Liquide mène la danse avec 13,6 % devant BASF (12,7 %) et AKZO (10,1 %). Mais sa position de leader est écartée d'un revers de manche sous le prétexte qu'Air Liquide « *a une position de marché orientée vers le service, différente des autres acteurs de la chimie* ». Les gaz ne sont-ils pas l'un des trois états de la matière, donc de la chimie ? Pour les experts de la Commission Garrigue, n'est « chimiste » qu'une société qui met en œuvre des réactions chimiques, organiques de préférence. Avant les autres, Air Liquide avait justement compris ce que l'industrie chimique ne veut toujours pas prendre en compte : se mettre au service de l'industrie amont et aval. La chimie n'est qu'un moyen. Mais il ne suffit pas d'être uniquement bon gestionnaire, au sens habituel du terme, il faut aussi disposer de technologies et d'une vision stratégique pour les concevoir. Air Liquide possède précisément cette qualité de double gestionnaire de ses compétences et de ses ressources financières. Je me souviendrai toujours d'une intervention pertinente du PDG d'Air Liquide lors de l'Assemblée Générale de 2002. Un actionnaire lui suggérait de mettre ses activités dans les gaz médicaux en Bourse « *pour créer de la valeur à l'exemple de France Télécom pour Wanadoo* ». Alain Joly lui répondit du tac au tac : « *Notre compétence est dans la production et la manipulation des gaz, celle-ci ne se partage pas* ». Il aurait pu citer aussi les activités d'Air Liquide dans les gaz pour plongées sous-marines, où la filiale Aqua Lung a acquis une position de leader mondial ! Si davantage de PDG avaient cette vision, nous n'aurions pas eu besoin du rapport Garrigue. Et l'exemple d'Air Liquide n'est heureusement pas isolé en France. Il y a un an, nous avions proposé à Michelin et à Essilor, leaders de leur domaine, d'écrire un article pour parler de la gestion de leurs innovations. En vain malheureusement. Le responsable R & D d'Essilor a décliné

notre proposition sous prétexte que les activités du groupe étaient de la physique et non de la chimie ! Belle illustration du « cloisonnement à la française ».

N'ayons pas peur non plus de regarder vers d'autres pays. J'attire de nouveau l'attention sur deux pays dans lesquels les positions de l'industrie chimique nationale sont diamétralement opposées [4]. Je rappelle que l'industrie chimique finlandaise est dominée par des filiales étrangères de groupes chimiques mondiaux. Une bonne formation de la main d'œuvre locale et une industrie forestière dynamique et compétitive suffisent à attirer les sociétés chimiques étrangères pour y créer des emplois. La parfumerie et la cosmétologie ne pourraient-elles pas constituer, avec l'alimentaire et la pharmacie, les industries françaises porteuses ?

A l'opposé, l'industrie chimique allemande arrive à placer trois de ses représentants dans les douze leaders mondiaux de la chimie [4]. Malgré ses difficultés actuelles – *intégration de la RDA oblige* – l'Allemagne est le champion mondial des exportations industrielles. La position de la chimie n'est certainement pas étrangère à la réalisation d'une telle performance. Un bon bilan des exportations, voilà un moyen efficace de préserver les emplois et de limiter les délocalisations.

Pour une meilleure identification des causes et des orientations

Les initiatives prises par le gouvernement et le Ministère de l'Industrie pour enrayer le déclin industriel de la France étaient certes louables. Encore fallait-il qu'elles établissent plus clairement les causes et désignent plus directement les responsables de la situation présente. Les dirigeants industriels portent une responsabilité certaine. A présent libéré de son obligation de réserve, P. Devedjian accuse carrément les « patrons imprévoyants » [5]. « Responsables mais pas coupables », selon l'expression consacrée. Les vrais coupables sont les marchés financiers qui les contraignent à créer de la « valeur boursière » immédiate, et non de la « valeur technologique » pour le long terme. Dans un premier temps, les réductions d'effectifs, puis la limitation des budgets de R & D et des investissements constituaient pour les PDG des mesures faciles pour embellir leurs comptes. Elles dispensaient d'engager les véritables réflexions stratégiques. Ces mesures n'ont pas suffi, car les entreprises françaises de la chimie restent toujours mal gérées. Pour cause de globalisation, les administrations n'ont pas pu prendre le relais pour enrayer l'augmentation du chômage.

Mais les dirigeants industriels ne sont pas les seuls responsables. Par rapport à certains de nos partenaires et concurrents européens, la France souffre d'un *handicap culturel majeur*, dont il faudra bien un jour débattre. Il oppose les industriels, qui mettent en avant la *formation professionnelle*, et une bonne partie des milieux de l'éducation et de la recherche, qui ne veulent entendre parler que de *transmission ou d'acquisition de connaissances*. Dans de telles conditions, les relations universités/industries sont ambiguës et empreintes d'égoïsmes réciproques. L'efficacité de notre système de recherche, public et privé, laisse donc à désirer. Les PDG hésitent alors, et il faut les comprendre, à mettre leur argent dans un gouffre sans fond.

C'est ce cercle vicieux, ce nœud gordien qui lie les directives néfastes des milieux boursiers et l'inefficacité de notre système de recherche qu'il est vital de trancher. C'est donc une vraie remise en cause qu'il faudra bien aborder un jour.

Conclusion

Que fera donc le ministre de l'Industrie avec le rapport Garrigue ? Le hasard des remaniements ministériels veut que F. Loos ait été un épisodique ministre de la Recherche – *quelques semaines* – et ministre du Commerce extérieur – *près de deux ans*. Il est donc parfaitement au courant des mécanismes et des enjeux de la compétitivité. Il connaît aussi bien l'industrie chimique – *il a été directeur d'usine à Thann et Mulhouse, puis secrétaire général à la direction scientifique de Rhône-Poulenc*. C'est une chance pour l'industrie chimique et une opportunité pour lui d'aider à sa reconstruction. Les 29 propositions attendent beaucoup des ministères et des administrations. Trop cependant. Espérons qu'il ne voudra pas trop s'engager et qu'il obligera l'industrie chimique à se prendre plus directement en charge.

L'actualité sportive et estivale de la mi-août me fournit une bonne image pour la conclusion de ces réflexions, celle des coureurs de relais du 4 x 100 m qui viennent de décrocher la médaille d'or au Mondial d'Helsinki. La compétition économique aussi se gagne à quatre, avec des passages de relais bien rôdés entre l'enseignement qui forme, la recherche qui innove, l'industrie qui transpose et le consommateur qui devrait se montrer plus citoyen et moins égoïste lorsqu'il achète. Pour que la France devienne à nouveau plus attractive, il faut que les quatre relayeurs s'entendent. F. Loos sera certainement un bon entraîneur ou conseiller technique.

Mais la France détient un autre record mondial : celui du nombre de touristes. Les étrangers apprécient « notre art de vivre », à tel point qu'ils s'y installent de plus en plus. Les magazines y ont fait allusion tout l'été. Je l'ai constaté en Périgord. Attention pourtant à ne pas transformer notre pays en musée à ciel ouvert. Sachons aussi attirer les étrangers par notre « art d'entreprendre ». C'est le pari que doivent réussir ensemble tous les acteurs de la compétition économique. Il faudra bien accepter de nous entraîner ensemble. Réjouissons-nous, l'échauffement a commencé. Il doit être bref, car il y a urgence. La compétition a déjà commencé !

Belvès (Dordogne), 21 août 2005

Références

N.B. : faute de place, une analyse résumée du rapport Garrigue, la composition du groupe de travail et la liste des 15 pôles de compétence majeurs seront données dans un numéro ultérieur.

- [1] http://www.premier-ministre.gouv.fr/IMG/pdf/DP_CIADT_140904-2.pdf
- [2] <http://www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/avenir.htm>
- [3] Schorsch G., Du 5^e au 6^e Programme Cadre de Recherche et de Développement (PCRD) ou l'accompagnement des ambitions de l'industrie européenne, *L'Act. Chim.*, avril 2002, p. 20.
- [4] Schorsch G., De « la chimie en Europe » à « la chimie pour l'Europe », *L'Act. Chim.*, 2002, 283, p. 38.
- [5] Interview de P. Devedjian paru dans le *Figaro* fin juillet 2005 : « Les discours sur le « patriotisme économique » gagneraient à se focaliser sur l'attractivité du territoire français, plutôt que sur la défense des patrons imprévoyants. »



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com

Un chimiste dans la gestion

Émérence Marcoux

Rebondissements, changements d'orientation et volonté d'entreprendre, le témoignage d'Éric Bezard est très loin de la vie professionnelle du chimiste lambda. Parcours original mais avisé d'un scientifique dans la finance.



Éric Bezard est aujourd'hui directeur financier chez un éditeur de logiciels.

Émérence Marcoux :

Quel poste occupez-vous actuellement ?

Éric Bezard :

Je suis directeur du contrôle de gestion dans un groupe pharmaceutique, Guerbet.

EM : En quoi consiste-t-il ?

EB : J'aide au pilotage économique de l'entreprise. Cela comprend l'analyse des résultats financiers pour améliorer les activités et les résultats, et plus ponctuellement, j'évalue le potentiel financier et économique de projets et d'investissements pour le groupe. Pour tout cela, j'encadre une équipe internationale de dix personnes, qui sont basées en France, à Hongkong et à Rio.

EM : Quel a été votre parcours pour en arriver là ?

EB : Il est assez atypique, tant par sa nature que par le nombre d'employeurs chez qui je suis passé – cinq en dix ans. Mon entrée dans le monde du travail a eu lieu en 1993. Après un diplôme d'ingénieur à l'ESPCI, j'ai préparé un DEA de chimie organique en menant un projet de « Synthèse convergente d'une substance naturelle » chez Roussel-Uclaf. Ensuite, je suis parti à l'armée comme scientifique du contingent, et à mon retour, je n'ai pas souhaité faire de thèse. Au bout de neuf mois de recherche d'emploi, Procter & Gamble m'a engagé comme ingénieur de production à Amiens. J'y ai amélioré pour eux les procédés de fabrication des lessives en poudre, et j'ai donc dû travailler en réseau avec les différents sites de production du groupe en Europe, notamment sur l'industrialisation et le lancement de produits phares comme Ariel ultra en écorecharge® ou Bonux®.

EM : Vous avez évolué au sein de cette société ?

EB : Effectivement. Un an plus tard, on m'a demandé de mettre en place un programme d'assurance qualité au sein d'une unité de production cosmétique. C'était un enjeu d'importance, à double tranchant, vu les responsabilités qui m'ont alors incombé. Malgré ma jeune expérience, j'ai géré pendant deux ans un budget de 10 millions de francs. Cette mission m'a amené à travailler avec des équipes internationales basées au Japon, en Europe et au Mexique, et à auditer des sites en Europe, au Canada et aux États-Unis.

« Cette exposition internationale m'a apporté une capacité d'adaptation et de travail gigantesque. »

EM : Et ensuite ?

EB : Je suis entré chez Shell et j'y ai mené des études de marché au niveau européen. Plus tard, on m'a proposé de prendre la tête de l'équipe gérant les projets liés à l'ERP⁽¹⁾ du groupe en Europe du Sud. J'ai notamment participé à l'organisation du passage de l'an 2000, à la mise en place de l'euro et au déploiement de SAP pour différentes filiales. Cette expérience m'a permis de découvrir le fonctionnement de l'entreprise dans ses moindres rouages et d'obtenir une première expérience d'encadrement. Shell a entamé à cette époque sa restructuration – la société a vendu 40 % de ses activités chimiques – et mon poste a disparu. Je suis donc parti faire un MBA spécialisé en finance, entre HEC et l'université américaine UCLA.

EM : Qui a été votre troisième employeur ?

EB : J'ai par la suite rejoint le groupe Crédit Suisse dans une équipe de « Consulting intern », pour travailler à Lisbonne sur la vente de la filiale portugaise du pôle assurance de Crédit Suisse, Winterthur. Après cette mission, mon service a été dissout dans le cadre d'un plan de restructuration et je suis rentré en France. Guerbet m'a alors recruté pour prendre la tête du Contrôle de gestion. Comme vous le voyez, je suis finalement retourné à la chimie : il m'arrive encore de travailler avec des directeurs de recherche, par exemple pour évaluer le retour sur investissement potentiel des programmes de recherche.

EM : Selon vous, quels atouts, quelles qualités faut-il posséder pour exercer votre métier ?

EB : Il requiert un esprit d'analyse et de synthèse, obtenu dans mon cas grâce à l'ESPCI et mon MBA. Les « one-page mémo » chez Procter & Gamble, résumé d'un projet en une page, y ont aussi contribué. Sinon, je dirais : la diplomatie, le management et l'écoute. Tout cela, je les ai acquis au cours de la vie professionnelle.

EM : Que vous a apporté votre expérience à l'étranger ?

EB : A Los Angeles, j'ai eu l'occasion de travailler avec des gens de tous les horizons, des caractères très marqués et qui travaillent différemment. J'ai donc dû apprendre à négocier. Le rythme extrêmement soutenu que j'y ai connu

m'a apporté une capacité d'adaptation et de travail gigantesque.

EM : Quels conseils donneriez-vous à ceux qui souhaiteraient exercer ce métier ou avoir le même parcours que vous ?

EB : On peut difficilement reproduire mon parcours, mes conseils seront donc plutôt d'ordre général. Je pense qu'on doit accepter de prendre des risques. Sinon, l'ouverture d'esprit, une bonne adaptation à une situation nouvelle, l'écoute et la flexibilité jouent en votre faveur. C'est notamment cette facilité à m'adapter qui m'a permis de me réorienter. Dans le contexte économique actuel, je ne pense pas que la spécialisation à outrance soit une bonne chose. Sinon, il est inutile de vous dire que l'anglais est indispensable !

(1) ERP, « Enterprise Resource Planning », est un logiciel (le plus répandu est produit par SAP) qui permet de gérer de manière intégrée et en temps réel l'ensemble des activités d'une entreprise depuis les achats jusqu'à la facturation du client final.



Émérence 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



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.

Éditions 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

Régisseur exclusif
de la Revue **L'ACTUALITÉ CHIMIQUE**

L'ASE... en 1815

Josette Fournier

Résumé	Un appareil d'extraction par solvant, à chaud et sous pression, a été conçu et utilisé par Chevreul au début du XIX ^e siècle. Exposé en 1815, son principe a été oublié avant de réapparaître en 1996 sous la dénomination ASE.
Mots-clés	« Accelerated solvent extraction » (ASE), Chevreul, analyse organique immédiate.
Abstract	ASE... in 1815 An extractive device, using hot solvent under pressure, was conceived and used by Chevreul at the beginning of XIX th century. Its principle has been forgotten until 1996 when it appeared again, called ASE.
Keywords	Accelerated Solvent Extraction (ASE), Chevreul, organic analysis.

L'ASE est une technique d'extraction par solvant à chaud et sous pression, développée par Dionex et apparue dans les laboratoires français vers 1996. On accélère l'extraction de polluants ou de constituants de diverses matrices, grâce à des températures élevées qui peuvent aller jusqu'à 200 °C et des pressions qui peuvent atteindre 200 bars [1-3]. Le principal intérêt de ce dispositif est la réduction des volumes de solvants, jusqu'à 75 %, et la possibilité d'opérer sans dichlorométhane, solvant halogéné dont la toxicité est connue. Les usagers soulignent l'accroissement du pouvoir solvant, le remplacement avantageux dans les matrices grasses du tétrachlorométhane et du disulfure de carbone par l'éther de pétrole, et l'accélération des opérations.

Une proposition de Chevreul

Le principe de l'ASE n'est pas nouveau. En effet, il avait été proposé par le chimiste Michel Eugène Chevreul dans une communication lue à l'Institut, le 10 janvier 1814 [4]. Né à Angers le 31 août 1786, Chevreul est mort centenaire le 9 avril 1889. Connu des chimistes pour ses travaux pionniers sur les corps gras et les savons et sa méthodologie de l'analyse immédiate organique, il est connu des coloristes pour sa loi du contraste simultané des couleurs et ses cercles chromatiques. On connaît moins ses travaux en histoire des sciences, publiés pour la plupart dans le *Journal des Savants*, de 1821 à 1877. A l'époque de l'invention qui nous intéresse, il a 28 ans et est préparateur de Vauquelin (Louis Nicolas, 1763-1829)* au Muséum d'Histoire naturelle et professeur au Lycée Charlemagne. Il a lu à l'Institut ses deux premiers mémoires sur les corps gras, les 5 juillet et 2 novembre 1813. Le suivant sera lu le 4 avril 1814 [5]. C'est dire la somme de travail, intellectuel et expérimental, accompli par Chevreul en un temps très court.

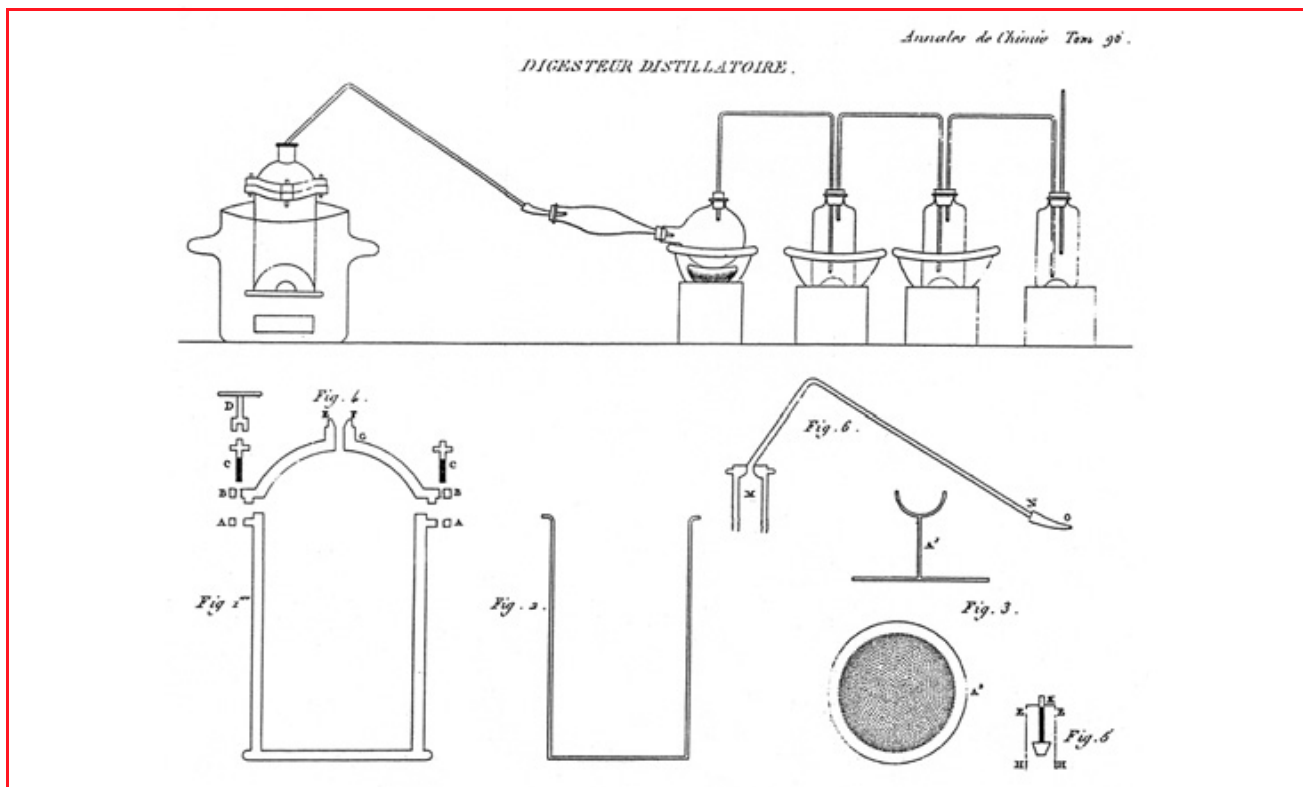
« 1. Les parties des plantes sur lesquelles l'analyse s'exerce, se présentent au chimiste dans deux états : ou ces parties sont pourvues d'une assez grande quantité d'eau pour qu'on puisse en extraire un suc par la pression, ou elles sont dépourvues de ce liquide, soit qu'elles l'aient perdu par la dessiccation, soit que naturellement elles n'en contiennent point. Dans le premier cas, la matière végétale est dans l'état le plus propre à l'analyse ; car en l'écrasant et en l'exprimant,

on obtient dans le suc le plus grand nombre de ses principes immédiats ; et, comme on sait, la première condition pour séparer ces principes les uns des autres, est qu'ils soient à l'état liquide : c'est pour cette raison qu'il faut traiter les matières végétales sèches par les dissolvants, afin de les mettre dans le même état que celles qui contiennent de l'eau de végétation. Mais il arrive presque toujours que les principes immédiats des matières sèches ont contracté ensemble une union si forte, que quelques-uns d'entre eux qui sont dissous par plusieurs réactifs lorsqu'ils sont isolés, ne peuvent plus l'être dans l'état de combinaison.

2. J'ai exposé, dans l'introduction de mon analyse des feuilles du pastel, les difficultés de l'analyse végétale considérée cependant dans la circonstance où les principes immédiats sont en dissolution dans un liquide ; [...] mais lorsque ces mêmes principes ne peuvent être dissous dans les circonstances ordinaires, il se présente de nouvelles difficultés qui nous conduisent à quelques considérations sur les dissolvants. Il est évident que pour opérer une séparation des principes qui sont dans le cas dont nous parlons, il faut commencer par les dissoudre, et pour y parvenir il faut augmenter l'énergie des dissolvants qu'on a coutume d'employer, tels que l'eau, l'alcool et l'éther, ou bien faire usage de réactifs plus puissants que ces liquides, tels que des acides ou des alcalis.

3. On augmente, en général, l'énergie des dissolvants en élevant leur température ; à la vérité, cette énergie est très limitée sous la pression de 76 centimètres de mercure, à cause de la facilité avec laquelle ces agents se réduisent en vapeur, mais on peut les échauffer à un très haut degré, ainsi que Papin l'a démontré par l'appareil qui porte son nom, et qui honorera toujours l'esprit de son inventeur. Mais en voulant augmenter l'énergie des dissolvants par l'élévation de la température, on risque de décomposer les principes que l'on veut séparer ; et alors on peut demander si d'employer des dissolvants énergiques (1) à une basse température, ne serait pas préférable à en employer de faibles à une température élevée ».

A cette époque, on ne dispose que d'un petit nombre de solvants : l'eau, l'éthoxyéthane (éther sulfurique) et l'éthanol, dont les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique ne permettent guère d'opérer à des températures



très élevées. Les acides inorganiques, chlorhydrique, sulfurique et nitrique, et les bases connues, chaux, baryte, soude et potasse caustiques, carbonates, opèrent des décompositions : « il est évident, conclut Chevreul, qu'il vaudra mieux employer les dissolvants faibles à une température élevée, que les énergiques à une température basse, parce qu'il est toujours plus facile d'abaisser la température que de diminuer une action qui tient à la nature même des corps qui l'exercent.

5. Ayant une fois donné la préférence aux dissolvants faibles sur les dissolvants énergiques, j'ai été naturellement conduit à employer l'appareil de Papin, dont s'étaient déjà servi l'abbé Collomb pour dissoudre le vernis de la soie, et M. Vauquelin pour faire l'analyse des cheveux ; mais cet appareil, tel qu'il a été conçu par son auteur, et tel qu'il a été exécuté depuis, était peu propre à faire des expériences de recherche, parce qu'une partie des produits se perdait dans l'atmosphère, et qu'il n'était pas toujours facile de manier sans accident un vase pesant de 5 à 9 kilogrammes. [...] l'appareil que j'ai fait exécuter différant principalement de celui de Papin, en ce qu'il peut servir à la distillation, je l'appelle digesteur distillatoire. »

Le digesteur distillatoire de Chevreul

Chevreul donne alors une description très précise de son digesteur assortie d'un schéma (voir figure). C'est, à notre connaissance, le seul mémoire à caractère technologique de ce savant, ignoré généralement de ses biographes. C'est pourquoi nous en rapportons le détail. Il montre une face inventive de la chimie, peu exploitée dans les formations actuelles, en même temps que l'étendue des compétences de l'auteur.

« 6. La figure 1 représente la coupe d'un vaisseau de cuivre allié de très peu de zinc. Sa cavité est cylindrique. Elle a de 0^m.090 (9 cm) de diamètre et 0^m.010 (1 cm) d'épaisseur. A 0^m.004 (4 mm) du bord il y a un bourrelet épais portant

quatre appendices, qui sont percés d'un trou à vis ; A A sont deux de ces appendices.

Figure 2. Cylindre d'argent fermé par une extrémité ; le bord est rabattu horizontalement, de manière qu'il s'applique exactement sur celui du vaisseau lorsque le cylindre est introduit dans ce dernier. [...]

Figure 3. Diaphragme d'argent percé de petits trous, comme ceux d'une écumoire : dans le milieu, il porte une tige de 0^m.035 (3,5 cm) de longueur, surmontés d'un croissant, A¹ représente la coupe, et A² le plan de ce diaphragme. Il doit avoir un diamètre tel qu'il puisse entrer exactement dans le cylindre fig. 2.

Figure 4. Couvercle de l'appareil. Il est revêtu intérieurement d'une calotte d'argent qui y est maintenue par des vis. Il emboîte le vaisseau (fig. 1) à la manière d'un couvercle de tabatière, et il porte quatre appendices percés de trous qui correspondent à ceux des appendices de ce même vaisseau. B B sont deux de ces appendices. C C sont les vis de fer qui servent à fermer l'appareil ; on les serre au moyen de la clef D.

Figure 5. H H est une boîte cylindrique dans laquelle est renfermée une soupape i destinée à fermer l'ouverture E. Cette boîte se visse en F au couvercle ; elle porte cinq trous, un en K qui donne passage à la tige de la soupape i, et quatre autres qui sont destinés à laisser échapper la vapeur qui se dégage de l'appareil, L L sont deux de ces trous. La soupape est maintenue sur l'ouverture au moyen d'un ressort de laiton en spirale.

Figure 6. Tube qui se visse sur le couvercle au moyen du filet G. La partie M renferme la boîte à la soupape, de manière que quand le digesteur est en expérience, les vapeurs qui sortent par les trous L L de la boîte sont conduites par le tube dans un appareil qui se compose d'une alonge, d'un ballon tubulé et de deux flacons de Wouff : les trois dernières pièces sont placées dans les terrines destinées à recevoir des matières réfrigérantes [...].

Figure 7. Quand on veut faire usage de l'appareil, on applique un cercle de carton fin sur le bord du vaisseau. On met la matière à examiner dans le cylindre d'argent, et on introduit celui-ci dans le vaisseau précédent. On foule la matière avec le diaphragme, puis on verse par-dessus l'eau, l'alcool ou tout autre dissolvant. Le diaphragme sert, pendant le cours de l'opération, à maintenir la matière plongée dans le liquide [...]. Sur le bord rabattu du cylindre on met un cercle de carton humecté d'eau par-dessus ; on applique le couvercle muni de la soupape, et on le ferme au moyen des vis. On place le digesteur dans un fourneau, et on y adapte ensuite le tube (fig. 6) ; au moyen de son ajustage, on le met en communication avec l'alonge et les vaisseaux destinés à condenser les produits volatils [...]. On peut savoir par la quantité de liquide qui passe celle qui reste dans le cylindre, et par là on est averti du moment où l'on doit arrêter l'opération. Quand on a cessé le feu, on attend que l'appareil soit refroidi à quelques degrés au-dessous de la température nécessaire pour vaporiser le liquide du digesteur à la pression ordinaire, on dévisse le couvercle, on tire le cylindre hors du vaisseau de cuivre, on verse le liquide sur un filtre en pressant en même temps la matière avec le diaphragme. [...] on voit que le cylindre d'argent est utile non seulement pour empêcher les substances qu'on examine d'avoir le contact du cuivre, mais encore pour faciliter la manipulation ; car rien n'est plus aisé que de verser sans accident et sans perte le liquide du cylindre sur un filtre ; il n'en serait pas de même si les substances étaient contenues dans le vaisseau de cuivre.

8. [...] il faut pouvoir varier à volonté la température des corps qui y sont renfermés, de manière qu'on produise celle qui est la plus convenable à l'expérience que l'on s'est proposé de faire ; il faut de plus pouvoir donner une indication de cette température assez précise pour qu'on ait la faculté de la reproduire dans des expériences ultérieures [...] ». On obtiendra des températures plus ou moins élevées en faisant varier la pression dans l'appareil par l'usage de ressorts plus ou moins forts. « Quand on aura trouvé, par des essais, le ressort convenable à une expérience, on attachera la tige de la soupape à une romaine, et on en déterminera la force ; de cette manière on reproduira à volonté la température à laquelle on aura opéré, en prenant un ressort égal à celui qui aura servi, et en faisant usage, bien entendu du même liquide ». Si l'on voulait connaître la température elle-même, « on ménagerait dans le couvercle un trou propre à recevoir une vis : celle-ci serait percée de manière à être traversée par la tige d'un thermomètre qui y serait exactement fixée. »

L'avantage du digesteur distillatoire ? 1. Les dissolvants « peuvent agir sur des matières qu'ils ne pourraient attaquer dans des circonstances ordinaires ; 2. l'on peut recueillir les produits volatils [...] ». Il ne se perd pas de solvant, ce qui présente un double intérêt, économique et sanitaire. Le système est polyvalent puisqu'« Il est très facile de varier les degrés de chaleur au moyen des ressorts. »

Les usages du digesteur

Chevreul l'a utilisé pour faire l'analyse immédiate du liège, avec 20 grammes de liège soumis à 20 extractions successives par, chaque fois, 8 décilitres d'eau (80 cm³). « Le ressort pressait la soupape avec une force égale à 2,5 kilogram. » Le résidu est soumis à 50 digestions par l'alcool. Il obtient divers extraits et diverses substances ; l'une lui paraît nouvelle, elle ressemble à la cire, il l'appelle *cérine* et propose d'appeler *subérine* le résidu du liège qui,

traité par l'acide nitrique, se convertit en acide subérique. La *cérine* et la *subérine* demeurent des entrées du dictionnaire de la chimie de Duval [6]. Chevreul expose aussi les résultats d'analyse du succin, d'une substance grise qui se dépose des infusions de noix de galle et de l'épiderme du bouleau.

Les Commissaires chargés par l'Académie du rapport sur ce mémoire sont Vauquelin et Thenard (Louis Jacques, 1777-1857). Thenard a vu arriver Chevreul chez Vauquelin, dont il est aussi l'élève en 1803, avant de lui succéder au Collège de France l'année suivante, quand Vauquelin est nommé au Muséum d'Histoire naturelle dans la chaire de Chimie appliquée aux Arts laissée vacante par le décès d'Antoine-Louis Brongniart. Thenard rend leurs conclusions le 16 mai 1814 [7] : « L'analyse des matières inorganiques est portée à un grand degré de perfection ; celle des matières organiques, du moins en ce qui concerne la séparation de leurs principes immédiats, est au contraire très peu avancée. [...] M. Chevreul ne propose pas l'emploi de nouveaux réactifs, mais il prouve qu'on peut tirer un bien plus grand parti de ceux qui sont connus en les employant d'une manière particulière. Observant que leur action dissolvante est d'autant plus grande que la température est plus élevée, il les met en contact avec les matières à analyser, dans un appareil qui satisfait à toutes les conditions que l'on peut désirer. Cet appareil est une machine de Papin tellement composée qu'on peut porter les liquides qui y sont introduits à un degré de chaleur déterminé et en même temps les distiller à volonté, ce qui fait que l'auteur l'appelle digesteur distillatoire. La chaleur du digesteur est réglée par un ressort plus ou moins fort qui presse sur une soupape ; lorsque cette soupape s'élève pour donner issue à la vapeur, celle-ci, par un tuyau, se rend dans un récipient où elle se condense entièrement. D'ailleurs la matière végétale se trouve maintenue dans le digesteur par un diaphragme. Ce diaphragme qui est en argent, ainsi que la partie inférieure du digesteur, ne se borne pas à empêcher la matière de se soulever ; il donne encore le moyen de pouvoir la comprimer et de décanter la liqueur non distillée sans courir le risque d'en perdre. »

Le digesteur distillatoire de Chevreul figure dans la *Description des appareils du manuel de Thenard* (éd. 1824 à 1836, p. 9).

Cette invention arrive au moment de la découverte des alcaloïdes [8].

En 1806, Sertuerner (Friedrich Wilhelm, 1783-1841), pharmacien allemand, annonçait qu'il avait trouvé dans l'opium une substance organique alcaline. Ses compatriotes ne se laissèrent pas convaincre et ce résultat ne fut pas diffusé à l'étranger. Une seconde publication, en 1817, eut plus de retentissement. C'est Gay-Lussac qui, en France, attire l'attention sur cette nouvelle base que Sertuerner appelle *morphium*. Il engage Robiquet (Pierre Jean, 1780-1840), élève de Vauquelin, à refaire les expériences ; c'est lui encore qui rend compte des premiers travaux faits par Robiquet en chimie et Magendie (François, 1783-1855) en pharmacologie sur le nouvel alcali, à l'Académie des sciences le 23 juin 1817. Une véritable fièvre s'empare des savants français. Robiquet remet son mémoire le 14 juillet, et le rapport sur ce mémoire est lu par Thenard le 28 juillet. Joseph Pelletier (1788-1842) annonce les premiers résultats de Robiquet dans le *Journal de Pharmacie* dès 1817 : « Cette découverte importante est due à M. Sturmer (sic) : elle vient d'être confirmée d'une manière authentique dans une série d'expériences entreprises par notre savant confrère M. Robiquet. Nous nous empresserons de donner une

analyse détaillée de son travail aussitôt qu'il aura paru ». Les chimistes français ne sont pas seuls dans cette course de vitesse ; Vogel, à Munich, refait aussi les expériences de Sertuerner et confirme l'extraction « d'une substance nouvelle, qui a des propriétés alcalines par elle-même, ce qui est sans exemple dans la série nombreuse des êtres organiques. Ce corps est selon M. Sertuerner, le principe narcotique de l'opium tout isolé, corps qui a été cherché en vain depuis longtemps par tant de chimistes ». En peu de temps, plusieurs alcaloïdes d'importance sont isolés : narcotine [(-)noscapine] par Robiquet en 1817, émétine de l'ipécacuanha par Pelletier et Magendie en 1817, vératrine de l'ellébore par Meissner en 1818 (Karl Friedrich Wilhelm, 1792-1853), strychnine de la noix vomique par Pelletier et Caventou en 1818, brucine de la fausse angusture par Pelletier et Caventou en 1819, pipérine du poivre par Oersted (Hans Christian, 1777-1851), cinchonine et quinine par Pelletier et Caventou en 1820. En 1840, dans le discours qu'il prononce en tant que président de l'Académie des sciences aux funérailles de Robiquet, Chevreul rappelle leur amitié de longue date : « Ces sentiments sont anciens, car ils commencent avec l'année 1804, époque où nous nous connûmes dans le laboratoire de notre digne maître, M. Vauquelin [...] ». Dans le numéro d'avril 1818 du *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires* (p. 185-187), la Société de Pharmacie de Paris publie un « Programme des prix » qu'elle propose sous les signatures de son président, Charles-Louis Cadet de Gassicourt, et de son secrétaire général, Robiquet : « La chimie végétale a fait trop de progrès depuis quelques années pour qu'on puisse conserver le nom d'analyse à des ébauches d'expériences qui n'aboutissent tout au plus qu'à grouper des principes immédiats, dans un autre ordre que celui où ils étaient naturellement [...]. Une substance est-elle difficile à attaquer par un véhicule ! et veut-on en enlever jusqu'aux dernières portions solubles dans ce véhicule, on devra alors se servir de la méthode pratiquée avec tant de succès, par M. Chevreul (sic), et qui consiste à élever à volonté le point d'ébullition du liquide, en comprimant ses vapeurs au moyen d'un ajutage fort simple, adapté à la machine de Papin ordinaire ». Il est encore question du digesteur de Chevreul dans ce *Journal* en 1820. Cependant, on constate que les alcaloïdes sont facilement extraits à froid et en quantité par l'éther et l'eau acidulée ; on élimine les matières colorantes par l'alcool chaud, point n'est besoin de recourir à la marmite de Papin. En 1870, il est encore fait référence au distillateur de Chevreul pour extraire au laboratoire l'osséine et la gélatine des os. Nous n'avons trouvé aucune autre mention de son usage.

Les lumières du passé

Hélène Metzger (1889-1944), historienne de la chimie, a laissé sur les recherches historiennes de Chevreul un avis autorisé et élogieux [9]. La plupart de ces travaux sont publiés dans le *Journal des Savants* sous prétexte de comptes rendus d'ouvrages, C'est ainsi qu'à propos des *Recherches expérimentales sur la végétation* par Georges Ville (1853), Chevreul fait paraître neuf articles entre 1855 et 1859. Le dernier est une histoire de l'analyse organique [10]. Au sujet de Venel (Gabriel François, 1723-1775), l'auteur des articles de Chimie dans l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert, il est « le premier » dit Chevreul, « avant Lavoisier », a avoir « distingué nettement », dans son *Essai sur l'analyse des végétaux*, « l'analyse organique immédiate de l'analyse organique élémentaire ». Il donne cette

définition : « L'analyse organique est immédiate lorsqu'il s'agit de séparer des matières organiques leurs principes dits immédiats, parce que ce sont les premiers corps que l'on retire des plantes et des animaux, sans qu'on puisse admettre qu'ils aient subi quelque altération ». Il justifie l'utilité de l'histoire des sciences : « Peut-être, en outre, (mon résumé) montrera-t-il clairement et l'impossibilité d'apprécier d'une manière précise la valeur des travaux scientifiques qui n'ont pas subi l'épreuve du temps, et la nécessité, pour juger les anciens travaux, de s'aider de la science actuelle afin de se rendre un compte exact de l'influence qu'ils recevaient de l'esprit scientifique dominant à l'époque de leur exécution, de sorte qu'en définitive il nous paraît vrai de dire que, si les lumières de la science actuelle sont propres à éclairer l'histoire du passé, celle-ci, à son tour, par la lumière qu'elle nous renvoie, établit entre la science du passé et la science contemporaine des relations pleines d'intérêt. »

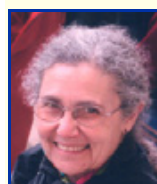
Son digesteur distillatoire, oublié et renaissant dans l'ASE n'est-il pas un bon exemple en faveur de cette thèse ?

L'auteur remercie Sacha Tomic, professeur de physique-chimie au lycée et ancien membre du club Histoire de la chimie, pour lui avoir communiqué le premier schéma du digesteur de Chevreul.

Un extrait de cette communication a été présenté à Forum Labo en mars 2004 (p. 86).

Notes et références

- * Les lecteurs intéressés par les biographies des savants cités pourront consulter le *Dictionary of Scientific Biography*, sous la direction de C.C. Gillispie, Scribner & Sons, New York, 1970-1980.
- [1] LARA, Toulouse, Comparaison de la méthode d'extraction accélérée par solvant (ASE) avec la méthode d'extraction polyvalente dite de Mestres pour l'extraction des pesticides dans diverses matrices, Colloque européen « Solvent selection for pesticide residue analysis », Angers, 6-10 oct. 1997.
 - [2] Gervaise Y., SGS Laboratoire Crepin, Optimisation des techniques d'extraction de résidus de pesticides dans les matrices grasses, *ibid.*
 - [3] Delaire L., DGCCRF (Service de la répression des fraudes), Extraction par solvant sous pression à haute température : application à la recherche de contaminants dans les denrées alimentaires, Forum Labo 2004, p. 88.
 - [4] Chevreul M.E., Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 141 ; *Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle, Première partie*, **1815**, t. 1, p. 375 ; *Seconde partie*, **1815**, t. 1, p. 427 ; *Schweigger Journ.*, **1816**, XVI, p. 323.
 - [5] Chevreul M.E., Sur une substance nouvelle obtenue du savon de graisse de porc et de potasse, *Ann. Chim.*, **1813**, LXXXVIII, p. 225 ; Examen chimique du savon de graisse de porc et de potasse, *Ann. Chim.*, **1815**, XCIV, p. 80 ; De la saponification de la graisse de porc, et de sa composition, *Ann. Chim.*, **1815**, XCIV, p. 113.
 - [6] Duval C., Duval R., *Dictionnaire de la chimie et de ses applications*, 3^e éd., Technique & Documentation, 1978, p. 224 et 971.
 - [7] *Procès-verbal des séances de l'Académie des sciences*, **1812-1815**, 5, p. 300 et 346-347.
 - [8] Fournier J., Découverte des alcaloïdes, des marqueurs pour l'histoire de la chimie organique, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, **2001**, XLIX, 331, p. 315.
 - [9] Metzger H., *Eugène Chevreul, historien de la chimie*, Archeion, 1932, XIV, p. 6-11.
 - [10] Chevreul M.E., Examen précédé de considérations sur différents ouvrages d'agriculture et sur différentes recherches relatives à l'agriculture et à la végétation des XVIII^e et XIX^e siècles, *Journal des Savants*, **1858**, p. 108, 642, 706 et 764.



Josette Fournier

est professeur retraitée de chimie organique*.

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

Les journées de simulation numérique 2005

Paris, 2-3 juin 2005

Organisées par une équipe de sept personnes, dont quatre de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP), les 11^{es} journées de simulation numérique se sont déroulées à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Elles étaient consacrées cette année à la matière condensée et à la confrontation des simulations et des résultats d'expériences, lorsque ces expériences sont réalisables.

Résumé des communications orales

Étienne Balan (IMPMC, Paris) : combinaison du calcul *ab initio* du tenseur diélectrique du minéral avec une modélisation macroscopique de l'absorption du rayonnement infrarouge, afin d'analyser l'organisation et la composition chimique des minéraux hydratés et finement divisés rencontrés à la surface de la Terre. Les spectres d'argiles du groupe de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et du groupe des serpentines $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ ont été ainsi déterminés.

Claude Chachat (Orsay) : présentation d'un vaste panorama des simulations de spectres RMN et RPE (spectres RPE de radicaux, biradicaux, ions paramagnétiques de spin 1/2 en matrice rigide), et calcul en phase liquide des largeurs de raie en fonction des coefficients de diffusion.

Jean-Pierre Crocombette (SRMP CEA, Saclay) : simulation par dynamique moléculaire du passage d'un état ordonné cristallin à un état désordonné dans le zirconate de lanthane, de structure pyrochlore, sous l'effet d'une irradiation (figure 1).

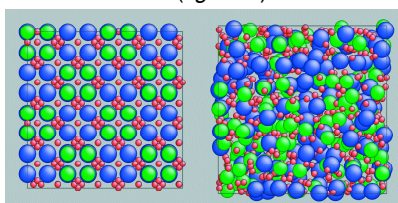


Figure 1 - Sous l'effet d'une accumulation de défauts ponctuels (paires de Frenkel), le zirconate de lanthane $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ passe d'une structure atomique cristalline (à gauche) à une structure amorphe (à droite) (atomes de Zr en bleu, La en vert et O en rouge).

Anthony Dyan (LPCS, Paris) : calcul de la structure électronique de molécules d'intérêt biologique par des méthodes semi-empiriques. Traditionnellement, le temps de calcul nécessaire à la diagonalisation de la matrice de Fock et à la reconstruction de la matrice-densité varie comme le cube de la taille du système : $O(N^3)$. Le

caractère creux des matrices rencontrées et l'algorithme « suite de problèmes quadratique » (SPQ) permettent de ramener le temps de calcul à $O(N)$ et d'aborder des molécules de grande taille.

Denis Grebenkov (Paris-Sud, Orsay) : modélisation de la « diffusion restreinte » de l'oxygène dans un « labyrinthe tridimensionnel » schématisant l'arbre bronchique.

Anne Hemeryck (LAAS, Orsay) : présentation des calculs *ab initio* de la réaction d'une molécule d'oxygène sur une surface de silicium. Les résultats contribuent à la modélisation de la croissance de l'oxyde de silicium à partir de silicium pur et d'oxygène.

Laurent Joly (PMCN, Lyon) : étude de la distribution des charges électriques avec formation de double couche dans une solution aqueuse au voisinage de la surface d'un solide. À l'échelle nanométrique, la description des effets électrocinétiques au moyen des lois de l'hydrodynamique macroscopique est insuffisante et doit être complétée par des simulations de dynamique moléculaire.

Cindy Lee Rountree (DRECAM CEA, Saclay) : modélisation de la morphologie et de la propagation d'une fissure dans la silice amorphe à l'aide de simulations de dynamique moléculaire impliquant des dizaines de millions d'atomes.

Adrien Lerbret (LDSMM, Lille) : étude par dynamique moléculaire, à plusieurs températures et concentrations, des solutions aqueuses de tréhalose, de sucrose et de maltose, pour contribuer à la compréhension des mécanismes de « bioprotection » par des disaccharides.

Franck Moulin (LPM, Besançon) : introduction d'une méthode auto-cohérente de calcul du dipôle induit sur un nanotube de carbone par les molécules d'eau environnantes pour simuler l'interaction de nanotubes de carbone avec des molécules d'eau par dynamique moléculaire. Cet effet est significatif pour les molécules d'eau adsorbées sur son enveloppe ou localisées à l'intérieur du tube.

Gérard Parlant (LSDSMS, Montpellier) : mise en œuvre de la méthode des trajectoires quantiques de Robert Wyatt, basée sur la formulation hydrodynamique de Bohm de la mécanique quantique. Cette approche a permis de mettre au point une méthode de dynamique mixte combinant des trajectoires classiques et des trajectoires quantiques.

Virginie Quequet (LSI, Palaiseau) : calcul des énergies totales du titane et du dioxyde de titane dans leurs différentes formes cristallines à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En corrigeant les pseudo-potentiels de l'auto-interaction électronique, la stabilité relative des deux phases anatase et rutile de TiO_2 est conforme à l'expérience.

Vincent Reboud (INSP, Paris) : résolution des équations de Maxwell dans un matériau appelé cristal photonique, doté d'une double périodicité spatiale car constitué de silicium percé d'un réseau de trous remplis de silicium dopé à l'erbium.

Thomas Roussel (CRMN, Marseille) : recherche sur le stockage de l'hydrogène. En utilisant la méthode de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, il simule l'incorporation du carbone sous forme vapeur dans les microporosités de zéolithes. Diverses structures de carbone sont obtenues en fonction de la taille et de la topologie des pores de la zéolithe.

Jelena Sjakste (LSI, Palaiseau) : étude par une méthode quantique *ab initio* du couplage électron-phonon et de la diffusion inter-vallées dans l'arséniure de gallium ou le phosphure de gallium (GaAs, GaP) (les semi-conducteurs présentant des minima locaux appelés vallées de la bande de conduction des électrons).

Hans-Christian Weissker (LSI, Palaiseau) : mise en œuvre de la DFT dépendante du temps pour simuler la fonction diélectrique et le spectre de diffusion inélastique des rayons X par le silicium.

La simulation numérique rend de grands services dans des disciplines scientifiques très variées, de l'astrophysique à la physique des particules élémentaires, en passant par la géologie, la mécanique des fluides, la physique des plasmas et la chimie. Dans chacun de ces domaines, les praticiens de la simulation numérique ont probablement d'autres occasions de rencontrer des spécialistes dont les intérêts scientifiques sont proches des leurs. En d'autres termes, le champ d'application de la simulation numérique est devenu immense et il est naturel de le fractionner en champs plus petits. Le risque est évidemment que la « fertilisation croisée » entre les disciplines progresse plus lentement.

• <http://www.ccr.jussieu.fr/jsnum/>

Edgar Soulié



Marius Chemla (1927-2005)

C'est avec beaucoup d'émotion que nous avons appris la disparition du professeur Marius Chemla, survenue le 3 juillet 2005. Nous souhaitons, par ces quelques mots, rendre hommage à la mémoire de celui qui vient d'être si rapidement enlevé à notre respectueuse amitié et à la profonde admiration de ses élèves.

Diplômé en 1949 de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, il a tout d'abord commencé sa carrière en tant que chercheur au CNRS et a soutenu sa thèse de doctorat ès sciences en 1954, sous la direction du professeur Joliot-Curie. Successivement nommé maître de conférences à la faculté d'Orsay en 1963, professeur sans chaire à Orsay en 1966 et professeur à la faculté de Paris en 1967, il y prend alors la direction du Laboratoire d'électrochimie, qui deviendra sous sa houlette une unité de recherche associée au CNRS.

Il n'est pas de notre propos de retracer ici exhaustivement la carrière si bien remplie de notre maître. C'est surtout ses éminentes qualités de cœur et d'esprit que nous aimerions évoquer.

En regardant le versant professionnel de sa personnalité, c'est évidemment sa vivacité d'esprit et sa persévérance qui émergent en premier. Ce sont d'ailleurs ces qualités qui, jointes à une grande culture scientifique, l'ont fait choisir, à l'âge d'à peine trente ans, par le professeur Frédéric Joliot-Curie pour diriger l'équipe de chimie nucléaire de son laboratoire au Collège de France. Nomination hautement méritée, car il s'illustre dans ce poste par la production du premier gramme d'isotopes séparés du lithium dans notre pays : résultat d'un travail acharné dans des conditions précaires dans les sous-sols du Collège, mais surtout résultat d'une intuition de génie qui lui a fait tenter une expérience, à l'encontre de toutes les idées reçues de l'époque, en séparant les isotopes sans séparer les éléments. Phénomène maintenant bien reconnu dans le monde scientifique sous le nom d'effet Chemla, phénomène sur lequel travaillent encore de nombreux chercheurs, certains ayant même consacré toute leur activité scientifique à cette étude. Ce phénomène est maintenant expliqué par les méthodes de simulation de la mécanique statistique, mais c'est lui qui en avait découvert l'existence et qui en avait proposé une explication quantitative qui s'est révélée pertinente.

Il aurait pu lui aussi rester dans ce domaine passionnant et, c'est là un autre aspect de sa personnalité, il aimait explorer de nouvelles voies et ouvrir de nouvelles perspectives. Certainement par vocation, mais aussi peut-être par sens du devoir pour dispenser à ses élèves un enseignement concret, valorisant et ouvrant sur de larges débouchés dans le domaine industriel. C'est ainsi qu'il a apporté une contribution importante à la préparation de l'aluminium et du fluor en résolvant des problèmes fondamentaux sur lesquels des équipes de recherche industrielle butaient depuis de nombreuses années. Nous évoquons très brièvement, et

peut-être incomplètement, la liste de ses activités, depuis son intérêt pour la production d'isotopes séparés du bore et du lithium, le stockage de l'énergie, la protection des métaux, l'emploi des isotopes en chimie biologique et industrielle, jusqu'à ses récents travaux concernant l'électrochimie du silicium qu'il menait avec brio il y encore quelques mois.

Tous les étudiants qu'il a formés en électrochimie gardent de lui le souvenir d'un professeur remarquable, ayant toujours le souci de trouver l'exemple le plus approprié pour illustrer ses propos et de donner les applications industrielles qui en découlent. C'est certainement pourquoi nombre des anciens élèves de la formation doctorale qu'il a créée occupent aujourd'hui des postes clés, à la fois dans le domaine de la recherche académique, mais aussi dans le domaine de l'industrie. On dénombre même un général parmi eux...

Tout ce bouquet d'activités ne doit pas faire oublier ses qualités d'homme et de patron. Après le décès du professeur Joliot-Curie, il a dû, à son corps défendant, consacrer beaucoup de temps à de fastidieuses tâches administratives en se dévouant pour son équipe et, plus généralement, pour la communauté scientifique. On notera qu'il a été de nombreuses années directeur de l'UER de chimie physique de notre université, membre de nombreux conseils au sein de celle-ci. Au plan national, il fut membre du Comité national du CNRS et du Conseil supérieur des universités.

Le professeur Chemla a toujours œuvré pour la promotion de l'électrochimie, notamment en organisant des congrès dédiés à cette discipline (Journées d'électrochimie en 1983, 3rd International symposium on molten salts chemistry and technology en 1991), en créant, au sein de la Société Française de Chimie, le groupe Électrochimie, dont il fut le premier président.

Au cours de sa carrière, il reçut diverses distinctions : Grand prix Pierre Süe de la SFC (1984), lauréat de l'Académie des sciences (1987), chevalier de l'Ordre des palmes académiques, chevalier de l'Ordre national du mérite.

Malgré la polyvalence de ses tâches, il restait proche du travail expérimental, et il a toujours apporté par ses conseils avisés et pertinents une importante contribution aux travaux communs. Il avait en outre une grande capacité d'écoute et une très large ouverture d'esprit. Quelle que soit parfois la violence de l'orage des discussions, il n'en gardait nulle trace de rancune, amenant ainsi l'interlocuteur à reconnaître ses torts en son for intérieur et à repartir sur des bases apaisées. C'était un homme de cœur sur lequel on pouvait compter.

En ces moments difficiles, nous pensons aussi à sa femme, ses trois filles et ses neuf petits enfants et pleurons avec eux la perte de celui qui les entourait de sollicitude et d'affection. A ses enfants et petits enfants, nous disons qu'ils ont eu un père et un grand-père dont ils peuvent être fiers.

Didier Devilliers, Frédéric Lantelme et Pierre Turq
UPMC Paris, Laboratoire LI2C (UMR 7612)

La SFC et la rédaction de L'Actualité Chimique s'associent à la peine de sa famille, de ses collègues et amis.