

l'actualité chimique

Mensuel - Juin 2009 - N° 331

De la chimie sous les bras

Les nanomatériaux :
des solutions pour l'environnement
et l'énergie de demain ?



Société Chimique de France
Édité par la Société Chimique de France



Your Reliable Chemistry Partner



AtlanChim Pharma is a CRO proposing a great expertise in chemical synthesis of complex molecules from milligram scale to hundreds of grams scale.

A high-quality range of customized services

- Research collaboration
- Custom-made fine chemicals
- Site-specific stable isotope labelling
- Biological validation of synthesized molecules

Our devotion, the entire satisfaction of our customers thanks to :

- A team of 4 qualified and experienced PhDs
- 2 Scientific Directors, Pr Jacques Lebreton and Dr André Guingant
- A biology team (Atlantic Bone Screen company)



- An access to a full analytical park
- A fast and direct access to the scientific literature
- Suitable laboratory material for its researchers

ATLANCHIM PHARMA
2 rue de la Houssinière
44322 Nantes

Tel: +33(0)2 51 12 57 75
Fax: +33(0)2 51 12 57 70
contact@atlanchimpharma.com
www.atlanchimpharma.com

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

http://www.etage-13.com

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,

Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et

formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, A propos de :

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :

Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier

dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes,

E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma,

J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau, A. Ouali,

P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton,

F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner,

P. Vermeulin, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

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

Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juin 2009

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait

sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou

ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de

l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque

procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée

par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11

mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles

41, que les copies et les reproductions strictement réservées à

l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation col-

lective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et

les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2009 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

adhesion@stc.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)



Éditorial	2
La chimie, une ambition pour la France et l'Europe. Et si la morosité n'était pas une fatalité ?, par P. Rigny	2
Chroniques	3
<i>Communication de la chimie</i>	
La chimie déresponsabilisée..., par R.-E. Eastes	3
<i>Polémiques</i>	
Faut-il jeter l'indice h aux orties ?, par J.-C. Bernier	3
Chimie des aliments et du goût	5
La couleur des bouillons, par H. This	5
Comment ça marche ?	8
Antitranspirants et déodorants : de la chimie sous les bras, par J. Shen et V. Nardello-Rataj	8
Nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie	19
Les nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie, par S. Roualdès	19
Des nanoparticules métalliques supportées pour la dépollution de l'air, par J. Barrault, S. Valange, J.-M. Tatibouët, S. Thollon, N. Herlin-Boime, S. Giraud, J.-C. Ruiz, B. Fournel, B. Bergaya, J.-P. Joulin, N. Delbianco, Z. Gabelica et M. Daturi	20
Le piégeage et la détection de composés halogénés gazeux : utilisation d'éponges nanoporeuses et de réactions chimiques, par P. Banet, C. Cantau, C. Rivron et T.-H. Tran-Thi	30
Les membranes céramiques formées à partir de nanoparticules : une technologie au service de l'environnement, par J. Rose, J.-Y. Bottero, C. Levard, A. Masion, M.M. Cortalezzi, A.R. Barron et M.R. Wiesner	36
Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque, mythe ou réalité ?, par A. Slaoui et J.-F. Guillemoles	41
Industrie	49
L'industrie chimique en France : rétrospective et perspectives 2009, par J. Pelin et C. Herrero	49
En bref	54
Livres et médias	55
Manifestation	57
La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme. Compte rendu d'un spectateur dans une salle comble, par J.-C. Daniel	57
Agenda	62
Hommage	63
Étienne Roth (1922-2009)	63

Index des annonceurs

AtlanChim Pharma	2 ^e de couv.	Laboratoires Pierre Fabre	p. 56
CNRS Formation Entreprises	p. 7	Lhoist	p. 40
IFP	3 ^e de couv.	Matériaux 2010	encart
Institut de Recherches Servier	3 ^e de couv.	ORGA-LINK	p. 56
Kern & Sohn GmbH	encart	Total	4 ^e de couv.



Régie publicitaire : 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



La chimie, une ambition pour la France et l'Europe Et si la morosité n'était pas une fatalité ?

Nous vivons sous une raison professionnelle qui donne bien du souci. Chercheurs, nous voyons notre discipline mise à mal par les disciplines voisines : physiciens et biologistes la considéreraient comme juste bonne à leur fournir « du service », niant sa créativité propre ; enseignants, nous voyons se réduire les effectifs des étudiants en chimie, voire même le volume des cours de chimie ; industriels de la chimie, nous sommes accusés de tous les maux de l'environnement malgré la réorientation souvent réussie de nos activités ; citoyens, nous devons nous garder d'être les boucs émissaires des agressions réelles ou supposées à la santé auxquelles nous expose le XXI^e siècle.

Réunion originale — à l'invitation de la Fondation de la Maison de la Chimie — de toutes les professions de la chimie représentées au plus haut niveau, la journée du 18 mai 2009 devra sonner le glas de la passivité devant cette morosité. Sous le titre « La chimie, une ambition pour la France et l'Europe », son mot-clef était « ça suffit ! » et elle a d'emblée entrepris de bousculer les attitudes : nous ne voulons plus « défendre la chimie », nous voulons l'affirmer comme détentrice (voire principale détentrice) des *solutions* aux problèmes qui hantent les médias et les citoyens : la crise économique, celle des ressources, les risques opposés à l'environnement et la santé. Telle est la principale conclusion de la journée qui est maintenant consignée dans une charte par laquelle, « afin de faire de la chimie durable une ambition pour la France et l'Europe, les principaux acteurs de la chimie affirment leur volonté commune » et déclinent les lignes d'actions futures⁽¹⁾.

La charte sera un instrument puissant pour le lancement d'actions concrètes à entreprendre en commun par tous les acteurs, actions particulièrement nécessaires dans le domaine de la communication, qui se trouve en première ligne pour n'avoir pu éviter la difficile situation actuelle et sollicitée de se mobiliser en priorité pour la nouvelle dynamique en train de se créer.

Mais les affirmations ne suffiront pas toutes seules. Cela a été illustré par plusieurs intervenants : il ne faudrait pas accuser le monde extérieur de surdité, les chimistes doivent d'abord parler plus unis, plus fort, ils doivent « proposer » et proposer ensemble. Exemple : les normes ! Sur le bio, sur les additifs alimentaires, sur les déchets, sur la pollution... que les chimistes prennent les devants et « proposent ». Il ne suffit pas qu'ils soient de bons élèves : communauté qui maintenant prône le « responsable » et, de mieux en mieux le pratique, elle pourrait devenir celle qui montre la voie, celle qui définit les orientations scientifiques et industrielles.

Le tournant semble pris que toutes tendances confondues, unis autour de la charte, les chimistes entendent ces appels. Des actions vont naître, naissent déjà : un site dédié est créé⁽²⁾ ; un rendez-vous est pris pour l'an prochain pour rendre compte non pas la main sur le cœur mais avec déjà des résultats et pour jeter les bases d'un travail élargi, au-delà de la communauté des chimistes, à la société tout entière étendue au monde associatif.

Paul Rigny
Rédacteur en chef



(1) Les signataires de la charte sont (de gauche à droite sur la photo) : Olivier Homolle (président de la Société Chimique de France), Gérard Férey (membre de l'Académie des sciences, président du Comité National de la Chimie), Bernard Bigot (président de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie), Gilberte Chambaud (directrice scientifique de l'Institut de Chimie du CNRS), Bernard Chambon (président de l'Union des Industries Chimiques), Joël Moreau (président de la Fédération Gay-Lussac) et Maurice Leroy (président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie). Le document est mis en ligne sur le site⁽²⁾.

(2) www.ambitionchimie.eu

Communication de la chimie

La chimie déresponsabilisée...

Lorsque le chimiste affirme « *La Chimie est partout !* », c'est non seulement pour signifier qu'elle est capable d'expliciter la plupart des phénomènes naturels qui se jouent au niveau moléculaire, mais également pour rappeler que les productions de la chimie ont envahi nos vies et interviennent désormais, sans que l'on puisse s'en passer, dans la plupart de nos gestes quotidiens.

Pourtant, un certain malaise s'installe lorsque le citoyen, non automatiquement acquis à la cause de la chimie mais néanmoins honnête, s'inquiète du fait que ce « partout » désigne tout de même parfois des applications dont le chimiste aurait du mal à tirer fierté. Voilà donc la noble entreprise de la chimie qui souffre des usages malveillants, illicites et clandestins qui en sont faits...

Il en va de même lorsqu'à l'autre bout du monde, une fabrique d'insecticides mal entretenue enveloppe une ville entière d'un nuage de mort et tue en quelques heures des milliers de personnes. Voilà cette fois la chimie meurtrie par des problèmes socio-économiques et politiques, qui ne relèvent pourtant pas de ses prérogatives...

Les choses se compliquent encore lorsque des mouvements associatifs de défense de la santé publique attaquent ouvertement les « substances chimiques » présentes dans notre environnement et responsables des pollutions du même nom. Et voilà que les chauffages domestiques, les véhicules individuels et les éruptions volcaniques viennent polluer non seulement notre atmosphère, mais également l'image d'une chimie qui s'est contentée de nommer et d'analyser les polluants incriminés...

Dans tous les cas, le chimiste qui n'a pas participé à la synthèse de l'ypérite, qui ne faisait pas partie du Comité directeur de Union Carbide en 1984 et qui éteint toujours son moteur lorsque sa voiture est arrêtée, est heureusement hors de cause et peut avoir la conscience tranquille. Non, c'est **La** chimie qu'il faut défendre dans tous ces cas. En répétant qu'elle est une discipline scientifique belle et humaniste et, surtout, qu'elle n'est pas responsable des usages qui en sont faits !

Les solutions sont multiples et tout est permis pour assurer sa sauvegarde. Certains vont même jusqu'à proposer de supprimer

de notre vocabulaire la notion de « science appliquée » pour la remplacer par les « applications de la science »⁽¹⁾. Pour eux, la chimie ne serait « ni « les pesticides », ni « les additifs », ni « la pollution », ni les gaz de combat... Ceux qui soutiendraient de telles idées se tromperaient, et se tromperaient de combat, confondant la science et ses applications technologiques ou techniques »⁽²⁾...

Exclure les applications du périmètre de la science, voilà une manière radicale d'éviter tout risque qu'elle soit corrompue par les charlatans, les brigands, les incompetents et les ignorants. Et surtout un bon moyen d'éviter d'avoir à se préoccuper des usages qui en seront faits. La chimie, en tant qu'exploration de la matière par le pouvoir de l'esprit, en tant que confrontation entre l'Homme et la Nature, est pure et noble. Le reste ne la regarde pas ; c'est l'affaire de l'industrie, du politique ou du citoyen...

Sauf que... non. Ça ne marche pas ; ça ne marche plus. Plus du tout. Et c'est un peu trop facile. Stop... Rewind...

Que le grand Pasteur lui-même ait considéré comme nuisible le vocable de « sciences appliquées »⁽³⁾ n'implique ni que cette idée soit pertinente, ni qu'elle ne soit pas devenue nocive un siècle plus tard. Dans une économie et une humanité mondialisées, le chimiste doit être responsable. Responsable et préoccupé, attentif et actif. À l'égard de ce qu'il fait individuellement certes, mais également des conséquences, bonnes et mauvaises, des activités de sa communauté toute entière. C'est-à-dire des usages et des applications, justement, d'une science chimique intégralement inscrite dans un tissu économique, technologique, environnemental, et même politique et social, où tout se tient et tout est lié.

Libre à chacun de se façonner son épistémologie personnelle et de s'inventer une définition de la science réduite à ce qu'il veut. Sauf si, sous prétexte de la défense d'une chimie pure, cette conception porte en elle le germe d'une forme de déresponsabilisation des chimistes et risque, au surplus, de donner à la société l'image d'une chimie qui ne se soucie pas de ce qu'il advient de ce qu'elle produit de connaissances, de nouveaux matériaux et d'innovations technologiques.

Car la question n'est pas qu'épistémologique ; si la science réelle est ce qu'elle est, l'idée de science peut bien être révée en fonction des impératifs et des intérêts programmatiques ou normatifs du moment. Non, la question est aussi et surtout d'ordre sociétal et communicationnel, car la définition que les chimistes construisent de leur discipline conditionne à la fois leur propre sentiment de responsabilité et le regard que la société porte sur eux en retour.

Pour l'ensemble de ces raisons, nous affirmons avec force que toute tentative de définition de la chimie d'aujourd'hui se doit, absolument, d'y inclure « les pesticides, les additifs, la pollution et les gaz de combat ». Même au risque d'écorner les idées de pureté et de noblesse qu'on souhaiterait lui voir conserver.

Dans une vision moderne et réaliste de la science telle qu'elle se pratique au XXI^e siècle, nourrie d'intrications fortes avec la finance, la politique et la technologie, la conception réductrice d'une chimie qui ne serait pas « appliquée » et se situerait simplement en amont de ses applications nous semble de toute façon hautement contestable du point de vue épistémologique lui-même, ce que nous discuterons brièvement dans notre prochaine chronique⁽⁴⁾.

Mais nous nous interrogerons surtout sur la pertinence et l'origine de cette idée, largement partagée par notre communauté, d'une Chimie *une*, cohérente et homogène, écrite avec un C majuscule, qui transforme ses excès en contradictions internes et oblige les chimistes aux pires contorsions pour les justifier. « La » chimie existe-t-elle et est-elle une bonne idée ? Ne dit-on pas « les mathématiques » ?

Richard-Emmanuel Eastes,
le 18 mai 2009

(1) http://hervethis.blogspot.com/2009_02_01_archive.html

(2) Communiqué de presse de l'ouvrage *La sagesse du chimiste*, Hervé This, L'œil neuf, mars 2009.

(3) « *Souvenez vous qu'il n'existe pas de sciences appliquées mais seulement des applications de la science* », propos rapportés par Hervé This dans la référence citée en (1).

(4) Retrouvez l'intégralité de ces chroniques sur le blog *Parlez-vous chimie ?* : www.parlezvouschimie.org

Polémiques

Faut-il jeter l'indice h aux orties ?

Les universitaires français sont assez virevoltants. Il était de bon ton dans les années 80 de consulter discrètement les éditions papier du « citation index » pour savoir qui, et combien de fois, avait cité nos publications (et celles de nos collègues !), et proclamer que tout cela n'avait guère d'importance. Il a fallu quelques « tubes » tels que les zéolites en catalyse, la chimie supramoléculaire en organique, les supraconducteurs à haute Tc dans

le solide, les nanotubes de carbone en physique... qui vinrent par effet de mode submerger les initiateurs découvreurs par une avalanche de papiers telle une nuée de sauterelles s'abattant sur un champ vierge de la science. Puis vint la généralisation de « la toile » qui permit de s'apercevoir avec stupeur d'un nombre hallucinant de citations pour certaines publications et d'auteurs si prolifiques qu'il fallait imaginer des armées d'esclaves

enfermés nuit et jour dans les caves d'instituts pour assouvir leur soif d'écrire.

Les surfeurs français prenaient, bien après nos collègues américains ou anglais, conscience de l'importance qu'avait pris le comptage bibliométrique. Dans nos doctes assemblées des comités du CNRS ou de l'Inserm, on se mit à parler citations, d'abord sous le manteau, puis plus ouvertement avec l'accès généralisé au « web of science »

et la naissance de l'AERES, l'Agence nationale d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur. Passant d'un extrême à l'autre, les gouvernances élaborèrent des indicateurs écrits bibliométriques pour l'évaluation de « l'excellence » des universités, puis des unités et pire, des individus. C'est ainsi que dans une nouvelle religion numérique, s'instaurait le nouveau culte des « bibliométrophiles » s'agenouillant avec ferveur devant le chiffre magique : le « facteur h ».

Qu'est-ce que l'indice ou nombre « h » ? C'est le nombre h d'articles d'un auteur qui ont été cités au moins h fois chacun. Des diverses bases de citations dans le monde – Thomson ISI (la plus vaste et la plus sérieuse), Google Scholar, Scopus –, on peut extraire différents indices d'évaluation d'un chercheur :

- nombre total de publications qui mesure la productivité mais pas l'impact ;
- nombre de citations qui mesure l'impact mais dépend beaucoup des disciplines, du nombre de co-auteurs, du type d'article (synthèse, review, cours...);
- nombre de publications significatives, c'est-à-dire citées plus de x fois, qui a moins d'inconvénients mais souffre de l'arbitraire du choix de x ;
- nombre de citations des y papiers les plus cités, mais ici encore, comment choisir y ?

La facilité d'obtention de l'indice h par la base Thomson ISI, qui l'a d'ailleurs automatisée en 2006, et la fascination d'un chiffre obtenu en quelques secondes ont fait que les évaluateurs amateurs ont eu tendance à s'y fier, même s'il n'est pas fiable pour une évaluation individuelle.

En fait, il est raisonnable de prendre un peu de hauteur et d'examiner d'un œil tant soit peu critique les bases bibliométriques et ce qu'elles peuvent nous dire.

Tout d'abord, il est dangereux de comparer entre eux des chercheurs de disciplines différentes. Le *tableau I* illustre les habitudes des communautés : on y voit qu'il n'est pas raisonnable de comparer les citations, et donc le facteur h, d'un biologiste et d'un mathématicien, d'un médecin et d'un informaticien..., les habitudes des communautés étant caricaturalement différentes. Il faut ajouter qu'en médecine clinique, le nombre de co-auteurs et d'établissements étant souvent supérieur à 20, les citations de la discipline occupent près de 30 % de bases. Ces différences peuvent être gommées statistiquement si les extractions sont faites sur de très gros échantillons comme des pays pour une discipline ou des universités au plan national. Le *tableau II* compare quelques universités françaises pour la chimie (« top papers »). L'ordre de ce classement est assez conforme au classement mondial toutes catégories des universités : les trois premières plutôt scientifiques, techniques et médicales ; les deux dernières, pluridisciplinaires, avec une présence de la chimie plus faible et un indice d'impact inférieur à la moyenne mondiale.

Ce qui est globalement juste pour une forte population ne l'est plus forcément pour un individu. Un facteur d'impact n'est qu'un facteur d'impact, il est corrélé à la visibilité qui n'est pas l'excellence. D'où de nombreuses critiques sur le facteur h :

LES CHERCHEURS ET L'INDICE H ...



- il est corrélé avec l'âge ;
- il continue à augmenter même si le chercheur n'est plus actif ;
- il est largement sous-estimé pour les auteurs de livres (non pris en compte dans les bases) ;
- il ne met pas en valeur les contributions très importantes d'un chercheur ;
- les citations étant attribuées à l'ensemble des auteurs, on ne prend pas en compte leur nombre et les pratiques différentes suivant les domaines.

On pourrait aussi ajouter que le comptage ne distingue pas les citations négatives des positives.

Y a-t-il d'autres indicateurs ? *a index* : nombre moyen de citations pour les articles retenus dans le calcul de h ; *g index* : nombre d'articles dont la somme des citations est au moins égale à g^2 . D'autres essais plus sophistiqués ont été menés, notamment par les physiciens et les mathématiciens comme le « crown indicator » ou

le « top 5 % », comparant ce qui est comparable (année, domaine, type de document, nombre de citations d'un ensemble rapporté au plan mondial...). C'est évidemment plus complexe et se rapproche d'une « peer review » avec extractions à la main, définition des domaines et compensation des imprécisions des données.

Si votre facteur h n'est pas terrible et ne s'améliore pas, n'oubliez pas que ce n'est pas lui qui fait le chercheur, mais l'inverse. Consolez-vous aussi, car les prix Nobel saluent surtout les initiateurs et découvreurs d'un domaine nouveau, et nombre d'entre eux comme aussi les médailles Field n'ont pas un super indice h. Rappelez-vous aussi ce qu'écrivait Pierre Potier, l'un de nos meilleurs chimistes : « C'est dans les chemins de traverse qu'on trouve les meilleures pépites. » Donc tout espoir est permis et l'avenir vous appartient !

Jean-Claude Bernier,
vice-président de la SCF, le 30 avril 2009

Comment améliorer votre indice h ?

Conseils blasphématoires pour jeunes chercheurs...

- Toujours travailler en groupe de 5 à 6 personnes, si possible brillantes, avec au moins un collègue anglais ou américain ;
- Favoriser les grands domaines car il y a toujours corrélation entre le taux de citations et les grands domaines ;
- Éviter les travaux en marge du courant général ;
- Ne pas perdre son temps à écrire livres et ouvrages, faire plutôt des « reviews » ;
- Communiquer notamment dans les conférences et congrès internationaux ;
- Publier dans des journaux à fort indice d'impact et citer ces journaux abondamment ;
- Enfin vieillir !

Discipline	Mathématique	Informatique	Physique	Chimie	Médecine clinique	Biologie Biochimie
Nombre moyen de citations par publication	3,07	3,15	8,19	9,72	12	16,4

Tableau I

Universités	Publications (1998-2008)	Citations	Impact (Impact mondial moyen : 9,72)
a	3 566	72 344	20,29
b	4 428	52 970	11,96
c	3 495	43 993	12,59
d	752	6 524	8,68
e	653	5 416	8,29

Tableau II

La couleur des bouillons

Hervé This

Le bouillon de carotte semble piètre bombance... mais il réserve des surprises intellectuelles qui compensent largement son goût faible... que l'on peut toutefois augmenter à condition de disposer des clés du goût.



Le bouillon de carotte ? Rien de plus simple, semble-t-il : on épluche des carottes, on les coupe en rondelles, on les met dans de l'eau que l'on chauffe... Simple description, mais piètre protocole pour qui a la pratique de la science et sait, en conséquence, que l'on doit être en mesure de justifier toute particularité de la méthode expérimentale. Des carottes : de quoi s'agit-il ? Combien ? Des rondelles : de quelle taille ? De l'eau : laquelle ? Combien ? On chauffe : combien de temps et à quelle température ?

Oui, tout d'abord, dans une revue scientifique de bonne tenue, l'expression « bouillon de carotte » détonne, et il est exact que l'on devrait dire « solutions aqueuses obtenues par traitement thermique en solution aqueuse de racines de *Daucus carota* L. » [1]. Toutefois, on me passera l'expression, par souci de simplicité. D'autre part, il faut quand même signaler que la « recette » donnée initialement n'est pas une recette de cuisine : ce serait la moindre des choses, pour un cuisinier français, que de ne servir qu'un consommé de carottes, et non un bouillon de carottes, la différence étant dans la nature de la solution aqueuse utilisée, bouillon de volaille dans le premier cas, eau dans le second [2].

Cela dit, nous nous intéresserons ici moins au goût qu'à la couleur du bouillon... à cela près que le goût est une composante de la couleur, puisque l'on sent plus acides des vins légèrement teintés de vert par des colorants pourtant inodores et insipides [3], par exemple, ou bien que des professionnels de la dégustation du vin décrivent les vins par comparaison avec des objets de la même couleur : des objets de couleur rouge ou sombre pour décrire les vins rouges (griottes, framboise...) et de couleur claire pour décrire les vins blancs (lilas, havane, banane...) [4]. De fait, les cuisiniers ne sont pas étrangers à la pratique qui consiste à colorer les mets : certaines épices (safran, curry, rocou...) ou des extraits végétaux (le « vert » d'épinard, obtenu par broyage de feuilles puis séparation des pigments hydrophobes, par chauffage modéré) sont utilisés depuis

des siècles par les cuisiniers français. Les consommés n'échappent pas à la pratique : les livres de cuisine recommandent d'ajouter aux bouillons un demi-oignon roussi afin de leur communiquer une belle couleur ambrée.

Oui, car la couleur des bouillons – de carotte notamment – est paradoxale : les pigments de type caroténoïdes présents dans les carottes ne sont pas solubles dans l'eau [5] ! Pourquoi les bouillons auraient-ils alors une couleur ? Comment les bouillons de carotte auraient-ils une couleur orange ? Évidemment, la présence de doubles liaisons conjuguées sur les caroténoïdes (figure 1) fait penser au chimiste que ces molécules peuvent être sensibles à l'oxydation et à la chaleur, de sorte que des composés de dégradation pourraient passer en solution... mais que vaut cette intuition ? Et puis, si de tels produits passent en solution et viennent colorer le bouillon, il faut douter que la couleur du bouillon soit alors orange !

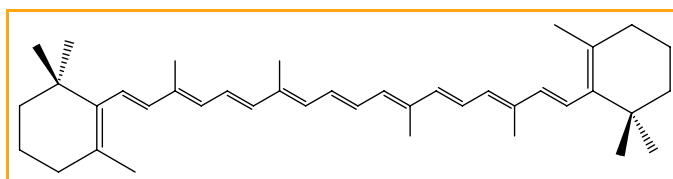


Figure 1 - Le β -carotène.

Le hasard sourit...

Toutes ces considérations nous « baladent », mais où irons-nous, ce mois-ci, dans cette rubrique affectée au Groupe français de chimie des aliments et du goût ? Je rappelle que cette rubrique n'est pas ma chronique, et je me réjouis que dans le numéro précédent, un collègue se soit lancé et ait proposé un texte – et j'invite les autres collègues à faire de même, évidemment !

Où allons-nous, donc ? Je veux montrer que des courbes de couleur souvent observées dans des publications scientifiques de science des aliments trouvent une explication toute évidente. Et les études que nous avons faites, dans l'équipe de gastronomie moléculaire, au cours de la thèse d'Anne Cazor et des études effectuées par quelques autres étudiants, nous serviront de support.

Puisque nos aliments sont principalement des tissus (végétaux ou animaux) traités thermiquement, soit dans l'air, soit en solution aqueuse, il était légitime que des études soient consacrées aux bouillons. Puisque la « gastronomie moléculaire » n'est pas de la « cuisine pour riches », en dépit de son nom – mais il faut rappeler que beaucoup d'entre nous confondent « gastronomie » avec « cuisine d'apparat », alors que le mot signifie en réalité « la connaissance raisonnée de tout ce qui se rapporte à l'être humain en tant qu'il se nourrit » [6] –, il était légitime que nous nous consacrons aux tissus végétaux les plus prosaïques : la carotte s'imposait.

De fait, l'idée de base était de comprendre quels composés sont extraits, au cours du traitement thermique, et surtout, comment ils sont extraits : la science est la recherche des mécanismes, et non seulement la caractérisation ! Dans la thèse mentionnée et dans diverses autres études effectuées par notre équipe, nous avons étudié ainsi les variations de composition des bouillons de carotte au cours du temps... lorsqu'un événement inattendu se produisit : un jour, deux demi-carottes qui « cuisaient » à reflux, dans de l'eau distillée, dans deux réacteurs voisins, montrèrent des couleurs différentes ! Pourtant, elles provenaient de la même carotte, fendue en deux dans le sens de la longueur – on savait que les diverses parties de la carotte, à la base ou au sommet, ont des compositions chimiques très différentes –, et elles étaient chauffées dans de l'eau maintenue à 100 °C, pendant le même temps.

Un effet lumineux

L'analyse [7] montra que la pénurie de chauffe-ballons adaptés nous avait conduits sur une piste : un des réacteurs était chauffé par un chauffe-ballon, alors que l'autre était dans un bain d'huile. Certes, les deux bouillons étaient à la température de 100 °C, mais l'un d'eux recevait plus de lumière que l'autre. Les doubles liaisons conjuguées des caroténoïdes auraient-elles été plus modifiées dans un cas que dans l'autre ?

Nous avons d'abord établi la « courbe de couleur » d'un bouillon de carotte (figure 2). La colorimétrie utilisée représente les couleurs mesurées dans un espace $L^*a^*b^*$, où L^* indique la luminosité, a^* représente l'axe rouge → vert, et b^* l'axe bleu → jaune [8]. Pour nos bouillons, la variation selon L^* est faible, et l'on observe une courbe spiralée dans le plan (a^*, b^*) , avec une évolution qui dure dix jours environ (ensuite, la spirale s'arrête).

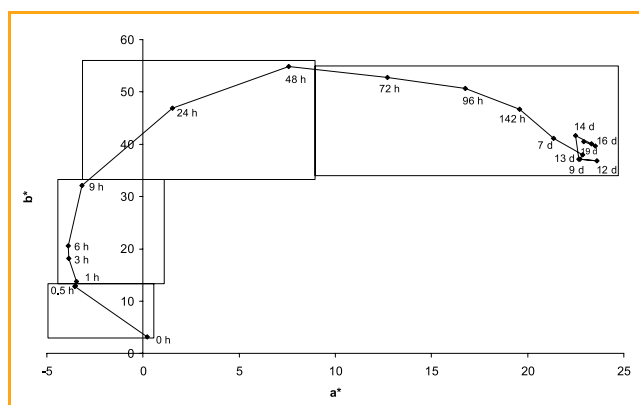


Figure 2 - La variation de couleur d'un bouillon de carotte.

Puis nous avons confirmé l'hypothèse de l'activation par la lumière en produisant des bouillons soit dans l'obscurité, soit éclairés, et en mesurant la couleur des bouillons, exprimée par les paramètres L^* , a^* et b^* .

Une courbe « naturelle »

Comment expliquer ces phénomènes ? Supposons qu'un premier composé C_1 , capable d'absorber la lumière, passe des tissus végétaux en solution. Si la couleur de ce composé à la saturation est décrite par un vecteur unitaire c_1 , de coordonnées (a_1^*, b_1^*) dans le plan (a^*, b^*) , alors la

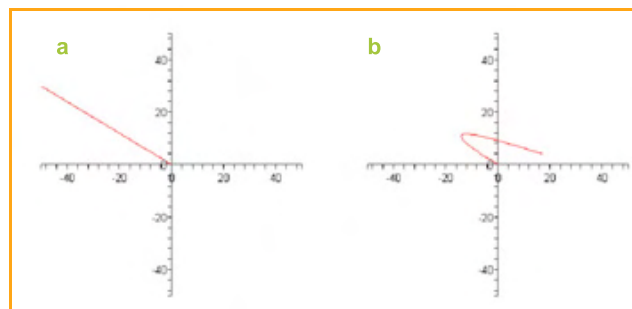


Figure 3 - a) L'extraction d'un composé qui absorbe la lumière conduit à un segment, dans le plan (a^*, b^*) ; b) La couleur d'une solution où deux composés apparaissent avec des vitesses différentes varie comme la couleur d'une solution où un premier composé qui s'introduit se dégrade en un second composé : une spirale est observée dans le plan (a^*, b^*) .

couleur d'une solution contenant une quantité m_1 de ce composé est décrite par :

$$C_1(t) = k \cdot m_1(t) \cdot c_1$$

où $v_1(t) = dm_1(t)/dt$ est la vitesse d'apparition du composé C_1 .

Quelle que soit la vitesse d'extraction, et même si cette vitesse varie avec le temps (on peut supposer que l'extraction est plus rapide au début du traitement qu'à la fin), un segment de droite doit être observé (figure 3a). Toutefois, si un second composé qui absorbe différemment s'extrait plus lentement, ou si le premier composé se dégrade en un second composé, alors une spirale doit être obtenue (figure 3b). En effet, dans le cas d'un composé C_1 introduit qui se transforme en un composé C_2 , la couleur totale est la somme :

$$C(t) = C_1(t) + C_2(t)$$

Si la cinétique d'extraction se fait selon une loi exponentielle décroissante (par exemple), cette équation conduit au système différentiel :

$$\frac{dm_1(t)}{dt} = e^{-t} - \frac{dm_2(t)}{dt}, \quad \frac{dm_2(t)}{dt} = \alpha m_1(t)$$

dont la solution est :

$$m_1(t) = \frac{(-a_1 + \alpha a_1)e^{-\alpha t}}{-1 + \alpha} + \frac{e^{-t}}{-1 + \alpha}$$

où α est une constante à déterminer. Avec la condition $m_1(0) = 0$, soit $a_1 = -1/(-1 + \alpha)$, on peut alors calculer :

$$m_2(t) = \frac{\alpha e^{-t} - a_1 e^{-\alpha t} + \alpha a_1 e^{-\alpha t} + a_2 - \alpha a_2}{-1 + \alpha}$$

Et c'est ainsi que l'on trouve ce à quoi l'on s'attendait : l'équation d'une spirale (figure 3b) !

Quels composés peuvent expliquer la spirale du bouillon de carotte ? Sachant que les tissus végétaux sont composés principalement de cellules « cimentées » par des pectines et que les pectines subissent la réaction de β -élimination (figure 4), il semblait plus logique de suivre la piste des pectines que celles des caroténoïdes ou de leurs résidus, les caroténoïdes restant de surcroît à l'intérieur d'organites, dans les cellules.

Cette réaction conduit à la libération d'acide galacturonique, incolore, mais dont les produits de dégradation sont puissamment colorés... avec, de surcroît,

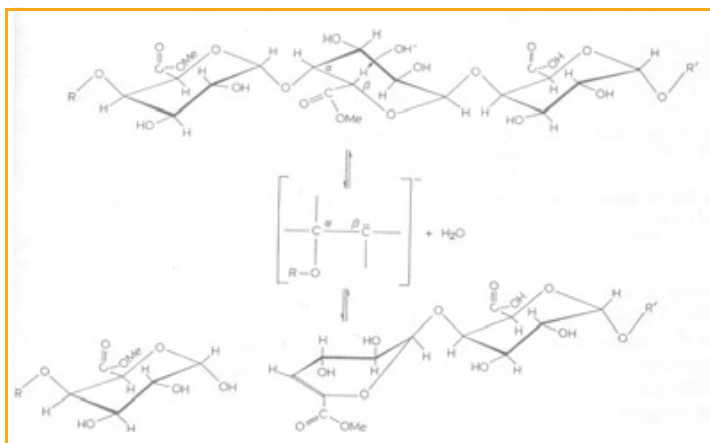


Figure 4 - La réaction de β -élimination des pectines engendre de l'acide galacturonique [9].

une courbe de couleur très semblable au segment initial observé pour la courbe de couleur des bouillons de carotte. D'autres arguments (mesures des variations de couleur dans des solutions tamponnées, études de bouillons où l'on extrait les carottes après la première phase, et que l'on traite ensuite dans l'obscurité ou dans la lumière, etc.) font penser que l'acide galacturonique et ses produits de dégradation sont responsables des variations de couleur, mais... permettez-moi une trivialité, des travaux restent nécessaires pour bien établir le fait.

Toute cette affaire est merveilleuse de plusieurs points de vue. D'une part, on comprend que les courbes en spirale sont présentes dans bien des cas. Mieux encore, on voit bien que de l'origine du plan (a^* , b^*) à la couleur finale, tous les chemins sont possibles, étant donné un nombre suffisant de composés. On voit aussi... que le chimiste peut se perdre dans les calculs, qui ne lui donneront pas la clé chimique de

son étude. D'autre part – et cela semble bien plus intéressant –, on ne saurait oublier de tirer les leçons de toute cette affaire : ce qui apparaît, c'est que l'on a fait de la chimie organique en solvant eau, et avec des molécules « alimentaires » de surcroît ! À une époque où l'on veut de la chimie verte, on est... servi !

Références

- [1] Cazor A., Deborde C., Moing A., Rolin D., This H., Sucrose, glucose and fructose extraction in aqueous carrot root extracts prepared at different temperatures by means of direct NMR measurements, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, **2006**, 54, p. 4681 (doi:10.1021/jf060144i).
- [2] Danjou J.-L., Masson Y., *La cuisine professionnelle : guide des techniques culinaires*, Éditions Jacques Lanore, **2003**.
- [3] Morrot G., Brochet F., La force des représentations dans la dégustation des vins, *Revue des œnologues*, **2000**, 97, p. 27.
- [4] Morrot G., Brochet F., Dubourdiou D., The color of odors, *Brain & Language*, **2001**, 79, p. 309.
- [5] Belitz M., Grosch W., *Food Chemistry*, Springer Verlag, **2000**.
- [6] Brillat-Savarin J.-A., *La physiologie du goût*, Paris, **1825**, chez l'auteur.
- [7] This H., Cazor A., Trinh D., Color evolution of aqueous solutions obtained by thermal processing of carrot (*Daucus carota* L.) roots: Influence of light, *J. of Food Science*, **2008**, 73(4), p. E176 (doi:10.1111/j.1750-3841.2008.00724.x).
- [8] Colantoni P., Color space transformations, **2003**, www.couleur.org/index.php?page=transformations
- [9] Keijbets M.J.H., Pilnik W., β -elimination of pectin in the presence of anions and cations, *Carbohydr. Res.*, **1974**, 33, p. 359.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>

Le CNRS | Annuaires | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

CNRS Formation Entreprises

du 1 octobre au 26 novembre 2009 à GIF-SUR-YVETTE (91) **RMN des macromolécules biologiques**

du 5 au 9 octobre 2009 à VILLEURBANNE (69) **Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse**

du 12 au 16 octobre 2009 à THIAIS (94) **Aspects fondamentaux de la microscopie électronique en transmission (MET) *Nouveau***

du 13 au 14 octobre 2009 à TALENCE (33) **Formation aux spectrométries Raman**

du 14 au 16 octobre 2009 à SOLAIZE (69) **Assurance qualité dans les laboratoires d'analyses ou d'essai**

du 16 au 20 novembre 2009 à CHATENAY MALABRY (92) **Initiation aux structures formées par les lipides et les tensioactifs : de la micelle aux émulsions**

du 23 au 25 novembre 2009 à MARSEILLE (13) **Caractérisation des solides poreux ou pulvérulents : aire spécifique et taille des pores**

du 23 au 25 novembre 2009 à GIF SUR YVETTE (91) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II**

Centre de ressources en formation
Un problème de formation particulier ?
N'hésitez pas à nous consulter :
- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr
- par téléphone au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

Antitranspirants et déodorants

De la chimie sous les bras

Juanshu Shen et Véronique Nardello-Rataj

Résumé Déodorants et antitranspirants sont des produits d'hygiène de grande consommation. Les premiers suppriment les odeurs corporelles dues à la décomposition de la sueur tandis que les seconds agissent au niveau des pores et empêchent une trop forte sécrétion des glandes sudorales. Le marché des antitranspirants est en pleine expansion. Les produits se présentent sous différentes formes galéniques : aérosols, sprays, sticks, roll-on ou billes, crèmes, gels, poudres. Les grandes sociétés de cosmétologie sont très actives en recherche dans ce domaine et de nombreuses formules existent sur le marché. Les agents antitranspirants les plus répandus sont les hydroxychlorures d'aluminium et la glycine tétrahydroxychlorure d'aluminium/zirconium.

Mots-clés Antitranspirant, déodorant, sueur, formulation, chlorhydrate d'aluminium, silicone.

Abstract **Deodorants and antiperspirants: chemistry under arms**
Deodorants and antiperspirants are staple personal care products. Deodorants reduce body odor caused by the bacterial breakdown of perspiration whereas antiperspirants, applied under arms, restrict the flow of perspiration from the eccrine and apocrine sweat glands to the skin surface. The market of deodorants and antiperspirants is still growing. There are several product forms including aerosols, sprays, sticks, roll-on, creams, gels, powders. Companies are very active in this research field in order to increase the performance but also the appearance of the products. Today's consumers not only demand high functional products but they expect products to be safe both for the body and the environment. Deodorants are usually alcohol-based and contain bactericidal agents. Aluminium chlorhydrates and aluminium zirconium complexes such as aluminium zirconium glycine tetrahydroxychloride are the most widely used antiperspirant agents.

Keywords Antiperspirant, deodorant, sweat, formulation, aluminium chlorhydrate, silicone.

Déodorants et antitranspirants sont des produits d'hygiène de consommation quotidienne [1]. Les déodorants suppriment l'action des microorganismes responsables de la décomposition de la sueur ou en masque l'odeur par complexation, fixation ou adsorption. Les antitranspirants, ou antiperspirants ou antisudoraux, qui sont égale-

ment déodorants, limitent la sécrétion sudorale. Les grandes sociétés se sont très vite intéressées à ce marché porteur et de nombreux produits sont aujourd'hui disponibles. Cependant, lutter contre la transpiration va plutôt à l'encontre d'un phénomène naturel qui a pour fonction de rafraîchir l'ensemble du corps. La peau joue en effet le rôle de thermostat et maintient le corps à une température constante de 37 °C en sécrétant, à travers les pores, un mélange d'eau et de sels : la sueur. En réalité, la sueur est inodore, mais sa décomposition par les bactéries de la peau peut parfois entraîner de mauvaises odeurs. Sécrotée de façon excessive, elle devient source de désagréments parfois pathologiques (1 % de la population est touchée par une sudation excessive appelée hyperhydrose). L'origine de ce dérèglement vient des glandes sudoripares qui sécrètent la sueur. Pour y palier, l'utilisation quotidienne de déodorants s'est répandue. De nos jours, on les distingue des formulations antitranspirantes dont le but est de limiter la sécrétion de sueur. Bien que nous transpirions sur toute la surface de la peau, les aisselles et les pieds constituent des zones de développement favorables aux odeurs de la sueur car mal ventilées, elles sont propices à la macération, responsable de l'apparition des bactéries puis du développement des mauvaises odeurs.



Odo-Ro-No : l'un des premiers déodorants commerciaux (1914). Premières publicités en noir et blanc et en couleur [2].

Le marché des déodorants et des antitranspirants

Le *tableau 1* montre l'évolution des déodorants et antitranspirants depuis la fin du XIX^e siècle [3]. Bon nombre



Arrid® Cream, l'ancêtre des antitranspirants (1934) [4].

d'innovations encore importantes aujourd'hui sont apparues dans les années 1960-70.

Les principaux leaders dans le domaine des déodorants et antitranspirants sont Unilever, Procter & Gamble, The Gillette Company (P&G depuis 2005), Colgate Palmolive, L'Oréal, avec une présence notable des entreprises asiatiques Shiseido, Kao et Lion (voir *annexe 1**). Ces produits représentent environ 10 % du marché des produits d'hygiène. Les antitranspirants représentaient seulement 20 % des ventes de déodorants en Europe il y a une dizaine d'années. Depuis, les Européens ont adopté le concept et le marché atteint aujourd'hui 70 %.

Parmi les différentes formes de produits – sticks, roll-on ou billes, aérosols ou sprays, gels transparents, crèmes et poudres –, chaque pays a ses préférences (voir *annexe 2**). En termes de consommation, chaque pays a également ses propres habitudes. En France, 82 % des femmes et 7 % des hommes utilisent un déodorant/antitranspirant, mais seulement 43 % de façon quotidienne. En général, leur consommation augmente chez les jeunes qui en sont les plus gros consommateurs.

Phénomène de transpiration et développement des odeurs

Lors d'un effort physique, tel qu'une activité sportive, la température corporelle augmente. Pour ne pas dépasser sa limite normale (37,2 °C), le corps doit procéder à un processus de thermorégulation : la transpiration. Au cours d'un footing par exemple, la perte de sueur peut atteindre 500 mL par heure à 20-22 °C.

Les glandes sudoripares et la sueur [5]

La transpiration ou sudation est l'évacuation de la sueur par les pores de la peau. Chez l'Homme, sa principale fonction est la régulation de la température du corps et l'évacuation des toxines. La sueur est un liquide sécrété par deux types de glandes sudoripares : les glandes eccrines et apocrines (voir l'anatomie en *annexe 3**).

- Dans les *glandes eccrines*, le canal excréteur débouche directement à la surface de la peau. Ces glandes (2 à 5 millions), réparties sur l'ensemble de la surface cutanée, fabriquent une sueur (≈ 6 mL/h par glande) composée d'eau à 99 % et de petites quantités d'acides aminés, de sels minéraux, d'acide lactique, d'urée et de NMF (« natural moisturizing factor »). Cette sueur, très riche en protéines et en lipides, est inodore et stérile au moment de la sécrétion.

- Les *glandes apocrines* sont associées à un follicule pileux, et ne deviennent fonctionnelles qu'à la puberté. Elles se situent dans les régions mal ventilées (aisselles, replis anogénitaux, nombril...), propices à la macération. Les microorganismes décomposent la sueur apocrine, d'aspect visqueux et laiteux, qui contient une quantité importante de mucopolysaccharides, protéines, lipides, fer et acide lactique, engendrant des odeurs plus ou moins fortes. La sécrétion apocrine est provoquée par des stimuli émotionnels ou par l'adrénaline, les glandes apocrines répondant beaucoup plus à des stimuli psychiques que thermiques.

Tableau I - Innovations et évolutions du marché des déodorants et antitranspirants.

1888	1 ^{er} déodorant : crème cireuse à base d'oxyde de zinc	Déodorant Mum
1890	Tampon de coton imbibé de chlorure d'aluminium aqueux	Apparition des antitranspirants sur le marché 1902 : Everdry ; 1914 : Odo-Ro-No
1934	Crème à base de sulfate d'aluminium	Arrid® Cream, 1 ^{ère} crème antitranspirante dont l'efficacité a été démentie plus tard
≈ 1940	Introduction de l'hydroxychlorure d'aluminium (ACH)	Formules nettement améliorées
≈ 1950	1 ^{er} roll-on déodorant à base de silicones	1 ^{ère} bonne formule en 1952
≈ 1960	1 ^{er} aérosol à base de phénosulfonate de zinc Aérosol à base d'hydroxychlorure d'aluminium	1 ^{ère} bonne formule déodorante en 1959 1 ^{ère} bonne formule antitranspirante en 1965
1964	Unilever (Rexona) lance le 1 ^{er} savon déodorant	Introduction de la notion de déodorant en France
1967	Unilever (Rexona) lance le stick, l'aérosol et la bille	Trois nouvelles formes révolutionnaires
≈ 1970	Développement des complexes aluminium-zirconium Interdiction des chlorofluorocarbures Interdiction des complexes Al-Zr dans les aérosols Nouvel actif : chlorhydrate d'aluminium activé (AACH)	Activité supérieure à l'ACH Gaz propulseur dans les aérosols Toxicité par inhalation probable Brevet Unilever – Modification géométrique de l'ACH
≈ 1980	Sels d'aluminium activés (AACH et AZAG) dans la plupart des formules d'antitranspirants	Activation thermique
1983	« Eau de toilette déodorante »	Axe (Unilever) arrive sur le marché français
2002	Technologie antitranspirante DTPA (diéthylène triamine pentaacétique acide)	Rexona (Unilever)

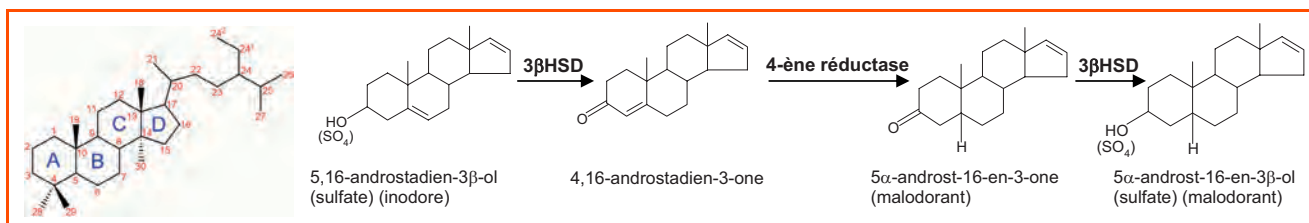


Figure 1 - Les stéroïdes : nomenclature et exemple de métabolisme.

La sueur eccrine est donc stérile et peu ou pas odorante lors de sa sécrétion et les odeurs corporelles sont essentiellement dues à la dégradation bactérienne de la sueur apocrine. Humidité, sécrétions sébacées, pilosité, hygiène et alimentation sont aussi responsables de ces odeurs. La transpiration consiste à évaporer de la vapeur d'eau venant des glandes sudoripares par l'intermédiaire des pores de la peau situés à la surface de l'épiderme. L'excrétion par les cellules de la glande sudoripare est due au transport actif du sodium du sang vers ces cellules par l'intermédiaire de la pompe à sodium. Le gradient osmotique ainsi créé entraîne une diffusion de l'eau avec les éléments non ioniques tels que l'urée, les acides aminés et l'ammoniac, au travers de la membrane de la cellule.

La flore bactérienne axillaire

La région axillaire (creux de l'aisselle) est l'endroit du corps où l'on trouve le plus de bactéries. Elle en contient une large gamme (~ 10⁶ cellules/cm²) dont la plupart sont des bactéries Gram⁺ [6]. Hommes et femmes possèdent un nombre similaire de bactéries mais avec quelques différences significatives au niveau de la composition [7]. La plupart des individus porte une flore prédominée par les espèces soit du genre *Staphylococcus*, soit du genre *Corynebacterium* [6a, 7]. Ces bactéries sont à l'origine de la formation de composés volatils et malodorants.

Mécanismes du développement d'odeurs

Les composés qui contribuent aux mauvaises odeurs axillaires comprennent des acides volatils à chaîne courte C₂-C₅ tels que l'acide isovalérique (H₃C)₂CHCH₂COOH, des acides 2-méthyl C₆-C₁₂ et 4-éthyl C₅-C₁₁, l'acide 3-méthyl-2-hexenoïque, des stéroïdes comme l'androstérol et la 5-α androsténone et des sulfanylalkanols [8].

Formation des stéroïdes

Les corynébactéries sont capables de métaboliser certains stéroïdes, les rendant malodorants. Elles peuvent être divisées en deux groupes selon leur capacité à métaboliser ou non des lipides, surtout les acides gras libres. Elles peuvent métaboliser beaucoup de précurseurs de stéroïdes par activité enzymatique dont les hydroxystéroïdes déshydrogénases (HSD) et les déshydrogénases (DH) des cycles A ou B [6a] (figure 1).

Formation des acides volatils

Les corynébactéries sont aussi capables de former des acides gras volatils (annexe 4*). Au niveau des aisselles, les acides gras provenant de l'hydrolyse des triglycérides du sébum et des lipides de la sueur apocrine sont soumis à l'action des lipases bactériennes. Ils sont ensuite transfor-

més en acides gras volatils par les corynébactéries. Les bactéries *Propionibacterium* et *Staphylococcus* peuvent aussi fermenter le glycérol et l'acide lactique en acides à chaîne courte (acides acétique et propionique). Les *Staphylococcus* peuvent convertir les acides aminés aliphatiques tels que la leucine en dérivés à chaîne courte méthylée (C₄-C₅) hautement malodorants comme l'acide isovalérique, traditionnellement associé à la note acide des mauvaises odeurs axillaires [8b].

Les bactéries peuvent également libérer les acides malodorants à partir de leur précurseur inodore par action enzymatique. Les acides 3-méthyl-2-hexenoïque et 3-hydroxy-3-méthylhexanoïque sont présents dans les sécrétions axillaires hydrolysées. Il a été montré que dans la sécrétion axillaire fraîche, ces deux acides malodorants sont liés de manière covalente à un résidu de glutamine [9]. Certaines espèces du genre *Corynebacterium* sont capables de former les deux acides à partir de leur précurseur *in vitro*. La réaction est un clivage enzymatique par la N-acylaminoacylase dépendante de Zn²⁺ de *Corynebacterium stratum* (figure 2).

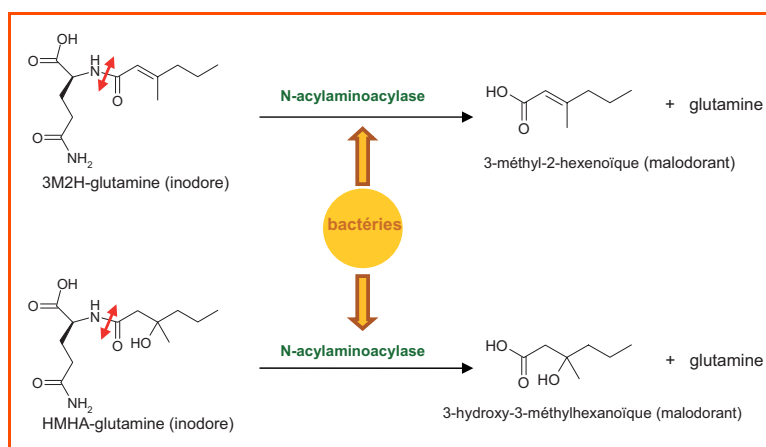


Figure 2 - Formation des acides 3-méthyl-2-hexenoïque et 3-hydroxy-3-méthylhexanoïque à partir de leur précurseur par réaction enzymatique des bactéries.

Formation des sulfanylalkanols

Les thiols sont aussi des composés malodorants. Quatre sulfanylalkanols ont été identifiés dans les sécrétions axillaires : le 3-sulfanylhexan-1-ol, le 2-méthyl-3-sulfanylbutan-1-ol, le 3-sulfanyl-pentan-1-ol et le 3-méthyl-3-sulfanylhexan-1-ol [8c]. Ces composés sont présents dans la sueur en faible concentration mais le très bas seuil de perception (pg/L) suggère leur contribution à l'odeur axillaire. Le 2-méthyl-3-sulfanylbutan-1-ol est initialement lié à un résidu de cystéine. Les différentes espèces de *Corynebacterium* isolées dans les aisselles sont capables d'hydrolyser cette liaison et de libérer le composé odorant (figure 3).

Formulation des déodorants et des antitranspirants

Les déodorants et les antitranspirants sont des traitements cosmétologiques pour lutter contre la transpiration. Les premiers n'ont pas d'action sur le volume sécrété mais empêchent la formation des odeurs en agissant sur la cause de la dégradation de la sueur apocrine tandis que les seconds réduisent le volume de sueur émise, sans toutefois la supprimer totalement.

Formulation des déodorants

Les actifs et leur mécanisme d'action

La majorité des déodorants comprennent des agents antimicrobiens et ont donc une action antiseptique. Ils agissent en détruisant les bactéries responsables de la formation des odeurs corporelles, sans pour autant modifier profondément la flore cutanée. Ces bactéricides peuvent être introduits en tant que vecteurs – c'est le cas de l'éthanol et du propylène glycol – ou en tant qu'additifs. Le composé le plus utilisé dans les déodorants (0,05-0,3 %) est l'Irgasan DP300® ou Triclosan, molécule développée dans les années 60, peu soluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques, excellent bactéricide non irritant et non sensibilisant, actif sur les bactéries Gram⁺ [10]. Il a remplacé l'hexachlorophène, excellent antiseptique aujourd'hui interdit pour avoir causé la mort de plusieurs nourrissons en 1972. D'autres déodorants, non antiseptiques, agissent soit en masquant les odeurs, grâce à des actifs du type lactate d'éthyle ou tartrate de diéthyle, soit en les complexant – c'est le cas par exemple du ricinoléate de zinc –, soit enfin en les adsorbant ou en les fixant, comme le font l'oxyde de zinc, le glycinat de zinc, les carbonates métalliques et les cyclodextrines [11].

Les sticks déodorants [12]

Il existe deux catégories de sticks déodorants : à base d'éthanol ou de propylène glycol. Ce sont des formules gélifiées à base de stéarate de sodium, permettant d'obtenir la forme solide et la transparence. Ils contiennent un agent antimicrobien ou bactériostatique (actif), un ou plusieurs humectants (propylène glycol, sorbitol, glycérol) qui empêchent la cristallisation du stéarate de sodium, un émoullient (myristate d'isopropyle, diméthicone copolyol ou PPG-3 myristyl éther) et des parfums. Les sticks à base d'éthanol offrent une application non collante et sèchent rapidement. Par contre, le volume de produit diminue au cours du temps en raison de l'évaporation de l'éthanol. Les sticks à base de propylène glycol ne présentent pas cet inconvénient. Cependant, le propylène glycol est collant lors de l'application, mais un bon choix des émoullients, des humectants et des gélifiants peut résoudre ce problème. Le stick déodorant « time-release » utilise les liposomes contenant les actifs qui se libèrent au fur et à mesure lors du contact avec la peau. Les principaux composants des sticks déodorants sont listés dans l'annexe 5* et le *tableau II* illustre un exemple de formule classique.

Les roll-on de type solution hydroalcoolique [1c]

Ce sont des solutions à base d'éthanol/eau. Un exemple de formule est donné dans le *tableau II*. La concentration élevée en éthanol (typiquement 55 %) garantit une action bactéricide et réduit le temps de séchage mais peut entraîner un effet piquant ou irritant. Cette formule ne contient pas de

bactéricide et utilise juste les parfums pour masquer l'odeur. L'huile de ricin hydrogénée PEG-40 permet la solubilisation des parfums et la diffusion du produit sur la peau. L'hydroxypropylcellulose est un agent de viscosité utilisé typiquement en solution hydroalcoolique. La viscosité doit être comprise entre 200 et 500 cPs pour assurer une bonne application par la bille.

Les roll-on de type émulsion [1c]

Ce sont des émulsions huile-dans-eau (H/E) : soit un actif soluble dans l'eau est incorporé dans une phase aqueuse et une phase huileuse émulsifiée joue le rôle d'émoullient, soit un actif soluble dans l'huile est utilisé et libéré quand l'émulsion est cassée lors de l'application. Ce type de formules est moins irritant que celles à base d'éthanol et plus compatible avec les additifs de soin de la peau. La formule présentée dans le *tableau II* contient deux composés huileux, la cyclo-méthicone (silicone volatile) et l'alcool gras propoxylé, capables de former un film fin et lubrifiant sur la peau. Le cétéareth-20 (hydrophile) et le cétéareth-2 (hydrophobe) sont utilisés pour émulsifier les huiles et ajuster la viscosité.

Les aérosols

Ce sont des solutions d'agents antimicrobiens. Les solvants les plus utilisés sont l'éthanol et/ou le propylène glycol. Les actifs sont solubilisés dans le solvant ou le propulseur liquéfié [12]. Le *tableau II* présente une formule classique. L'éthanol sert de solvant pour le triclosan et le parfum. Il donne une sensation de fraîcheur lors de l'application, mais il peut être irritant, extraire les lipides de la peau et la déshydrater. Pour réduire ces effets, des émoullients comme le propylène glycol ou le myristate d'isopropyle sont ajoutés.

Formulation des antitranspirants

De façon générale, un antitranspirant comprend des actifs antitranspirants, des fluides vecteurs ou des propulseurs d'aérosol, des structurants ou des émoullifiants, des agents modifiants de sensation et des parfums.

Les actifs antitranspirants et leur mode d'action [1]

Les actifs des antitranspirants sont principalement des sels d'aluminium (*tableau III*). Les plus utilisés sont les hydroxychlorures d'aluminium (ACH ou AACH si activés) et la glycine tétrahydroxychlorure d'aluminium/zirconium (AZG/ZAG ou AAZG/AZAG si activé).

La fonction antitranspirante du chlorure d'aluminium a été découverte à la fin du XIX^e siècle. Depuis, les chlorures d'aluminium au sens large n'ont cessé d'être utilisés. Cependant, tous n'ont pas la même efficacité. Le chlorure d'aluminium n'est à l'heure actuelle utilisé que dans les cas d'hyperhidrose (transpiration accrue) du fait de sa forte acidité. L'hydroxychlorure d'aluminium (ACH) est apparu dans les formules dans les années 40. En fait, il est moins actif que le chlorure d'aluminium, mais il est moins agressif aussi bien pour la peau que pour les textiles. Les poudres d'hydroxychlorure d'aluminium activées (AACH) sont aussi largement utilisées et peuvent apporter un gain d'efficacité de plus de 50 % par rapport aux sels non activés. Le ACH comprend une large distribution d'espèces polymères. Dans une solution diluée, l'activation est obtenue par un vieillissement thermique qui enrichit la distribution polymère en espèces plus actives. La famille des complexes d'aluminium/zirconium constitue une famille d'agents antitranspirants couramment utilisée. Une large gamme de produits est accessible en faisant

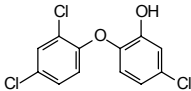
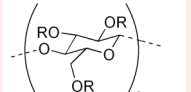
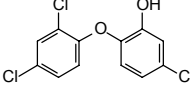
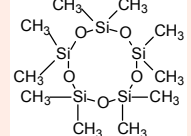
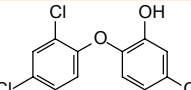
Tableau II - Exemples de formules de déodorants [1c].			
Ingrédients	% massique	Rôle	Structure chimique
Stick			
Triclosan	0,1	bactéricide	
Propylène glycol	80,1	vecteur/humectant	$H_3C-CHOH-CH_2OH$
Eau	11,0	vecteur	H_2O
Stéarate de sodium	8,0	gélifiant	$H_3C-(CH_2)_{16}-COONa$
Parfums	0,8	parfum	mélange complexe
Colorants	q.s.	colorant	-
UV absorbeur	q.s.	filtre UV	-
Roll-on de type solution hydroalcoolique			
Éthanol	55	bactéricide	CH_3CH_2OH
Hydroxypropylcellulose	0,4	agent de viscosité	 R = H or $CH_2CH(OH)CH_3$
Huile de ricin hydrogénée PEG-40	0,5	solubilisant et structurant	dérivé polyéthylène glycol de l'huile de ricin avec en moyenne 40 oxydes d'éthylène
Eau	42,1	vecteur	H_2O
Parfums	1,0	parfum	mélange complexe
Roll-on de type émulsion			
Triclosan	0,1	bactéricide	
Eau	80,7	phase aqueuse	H_2O
Cyclométhicone (cyclopentamer)	10,0	phase huileuse	
PPG-10 cétyl éther	5,0	phase huileuse	$H_3C(CH_2)_{14}CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ CH ₃ n ≈ 10
Cétéareth-20	2,2	émulsifiant hydrophile	$R(OCH_2CH_2O)_nOH$ R = 16-18, n ≈ 10
Cétéareth-2	0,5	émulsifiant lipophile	$R(OCH_2CH_2O)_nOH$ R = 16-18, n ≈ 2
Phenonip®	0,5	conservateur	mélange à base de phénoxy-éthanol et de parabènes
Parfums	1,0	parfum	mélange complexe
Aérosol			
Éthanol (dénaturé)	57,99	vecteur	CH_3CH_2OH
Hydrocarbures	40,00	gaz propulseur	butane, isobutane
Propylène glycol	1,5	vecteur	$H_3C-CHOH-CH_2OH$
Triclosan	0,01	bactéricide	
Parfum	0,5	parfum	mélange complexe

Tableau III - Principaux actifs antitranspirants.	
Actifs antitranspirants	Formules chimiques
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$
Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3$
Hydroxychlorure d'aluminium	$Al_2(OH)_5Cl$
Dihydroxychlorure d'aluminium	$Al_2(OH)_4Cl_2$
Sesquihydroxychlorure d'aluminium	$Al_2(OH)_{4,5}Cl_{1,5}$
Tri-, tétra-, penta- ou octahydroxychlorures d'aluminium et de zirconium	$Al_x(OH)_yCl_z \cdot Zr(OH)Cl$
Glycine tétrahydroxychlorure d'aluminium/zirconium	$[Al_4(OH)_{10}Cl_2 \cdot Zr(OH)Cl]NH_2CH_2COOH$

varier le rapport Al/Zr (de 2 à 10). Ces complexes ont été développés dans les années 70 et apportent une efficacité équivalente à l'ACH. Ces agents sont des ingrédients de choix pour toutes les formules très actives. Cependant, depuis la fin des années 70, leur utilisation dans les formulations d'aérosols est interdite en raison du risque d'inhalation. Ces sels d'aluminium/zirconium peuvent également être complexés avec différents composés. Le sel le plus couramment rencontré dans les formules anhydres est le complexe glycine-hydroxychlorure d'aluminium/zirconium (AZG/ZAG). L'utilisation de ces composés permet d'augmenter l'inhibition de la transpiration de 40 % par rapport à celle du ACH. Les AZG sont plus efficaces que l'ACH car ils s'hydrolysent plus en milieu acide, or le pH de la sueur est de 4-7, ce qui favorise l'hydrolyse d'AZG. De plus, les produits hydrolysés des ions Zr^{4+} présentent des ratios de charge/taille plus élevés et une vitesse d'hydrolyse plus importante que ceux des ions Al^{3+} [1c]. Aux États-Unis, la FDA (Food and Drug Administration) réglemente les différents agents antitranspirants autorisés. Ils sont considérés comme des médicaments et appartiennent à la législation OTC (« over-the-counter ») tandis que les déodorants sont désignés comme des produits cosmétiques.

Il existe de nombreuses théories sur le mode d'action des actifs antitranspirants [13]. L'aluminium et le zirconium permettent de réduire la transpiration en provoquant une obstruction mécanique du canal sudoripare, au niveau de sa partie hélicoïdale (l'acrosyringium [14], portion épidermique de la glande eccrine). Il est admis que l'actif antitranspirant précipite dans le canal au contact de l'eau en formant un gel de $[Al(OH)_3]_n$ et crée ainsi un bouchon obturant l'acrosyringium (annexe 6*). Les produits d'hydrolyse de l'ACH sont des polymères présentant un degré élevé de charges cationiques. La distribution polymère typique de l'ACH à 50 % en solution aqueuse montre 35 % de polycations d'une masse moléculaire moyenne de 8 000 g/mol, 60 % de polycations intermédiaires (\approx 5 000 g/mol), 3 % de polymères de masse moléculaire moyenne de 3 000 g/mol et 2 % d'oligomères et de monomères de moins de 2 000 g/mol [1b-c]. Plus la solution est diluée ou moins elle est fraîche, plus la dépolymérisation se produit et plus il y a de petites et moyennes fractions de « polymères ». En termes d'efficacité clinique, les « polymères » de grosse taille sont plus actifs que ceux de petite taille. Ceux de taille moyenne, très présents dans les solutions d'ACH diluées ou chauffées, sont plus efficaces que les espèces de plus petite et de plus grosse taille. En fait, l'efficacité des produits d'hydrolyse d'ACH qui obstruent les

pores sudoraux est liée à la taille moléculaire, au ratio charge/taille, et aux caractéristiques de la mobilité ou de la diffusion de ces espèces.

En 2002, après cinq ans de recherche, les chercheurs du Centre de Recherche Déodorant Mondial de Portsunlight en Angleterre mettaient au point la technologie révolutionnaire antitranspirante Rexona (Unilever) au DTPA ou acide pentaacétique diéthylène triamine (figure 4). Cette molécule limite le processus de reproduction des bactéries et dope l'efficacité des formules. Elle agit en chélatant les ions ferriques permettant la reproduction des bactéries.

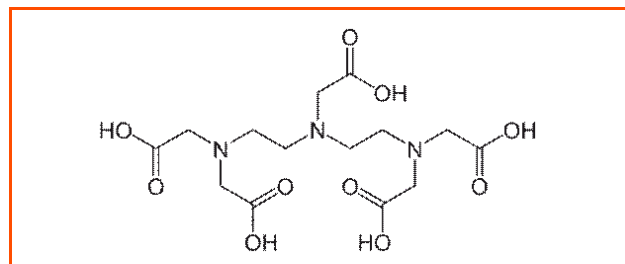


Figure 4 - Acide pentaacétique diéthylène triamine (DTPA).

Enfin, de nombreuses marques proposent aujourd'hui des antitranspirants naturels à base notamment de pierre d'alun. Ce composé minéral laisse sur la peau un film invisible de sels minéraux freinant le développement des bactéries responsables des odeurs désagréables. C'est un déodorant, antiseptique et cicatrisant de la peau après le rasage, utilisé depuis très longtemps et vendu comme produit naturel traditionnel. Bien que parfois revendiquée sans sel d'aluminium, la pierre d'alun naturelle, extraite de roches du Maroc, est un sel double d'aluminium et de potassium tandis que la pierre d'alun de synthèse, ou « ammonium alun », est fabriquée à partir de sels d'ammonium et d'aluminium. Quelle que soit son origine, elle contient donc des sels d'aluminium. Au-delà de ces considérations chimiques, rappelons qu'en 2006, la Commission de cosmétologie de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé (AFSSAPS) s'est prononcée en faveur de l'innocuité des produits cosmétiques contenant des sels d'aluminium. Les actifs antitranspirants, qu'ils soient des sels d'aluminium classiques ou de la pierre d'alun contenant elle-même intrinsèquement des sels d'aluminium, sont des actifs parfaitement sûrs au niveau de la sécurité des consommateurs.

Les sticks de type suspension anhydre [12]

Les sticks antitranspirants sont généralement des formules anhydres (température de fusion \approx 40 °C) contenant (voir annexe 7*) :

- des actifs antitranspirants en suspension (15-25 %). Il est important d'utiliser une poudre ultrafine qui facilite la dispersion et l'homogénéité de la suspension dans les gélifiants et les émoullients.
- des gélifiants (composés cireux, avec une température de fusion comprise entre 37,8 et 65,6 °C) dont le plus utilisé est l'alcool stéarylique. Il existe d'autres alcools gras, utilisés seuls ou en combinaison avec l'alcool stéarylique. Les sticks antitranspirants ne peuvent contenir, comme les sticks déodorants, de savons de sodium transparents en raison de l'acidité de l'ACH.
- des émoullients : la cyclométhicone est souvent utilisée. Les silicones cycliques sont volatiles et donnent une sensation soyeuse et sèche. Il existe de nombreux co-émoullients

Tableau IV - Formulations générales des antitranspirants.		
Rôle	% massique	Ingrédient
Stick de type suspension anhydre		
Antitranspirant	1-25	Sesquihydroxychlorure et hydroxychlorure d'aluminium
	1-20	Hydroxychlorures d'aluminium et de zirconium
	1-15	Chlorure d'aluminium
	1-8	Sulfate d'aluminium
Solvant	35-60	Dérivés de la méthicone : cyclométhicone, polyorganosiloxane
Émoulliant	1-15	Alcools gras, éthers, esters et dérivés solubles
Solidifiant	1-15	Haut point de fusion : paraffine, huile de castor hydrogénée, spermaceti, carnauba Bas point de fusion : acides et alcools gras saturés et insaturés
Agent sensoriel	1-5	Parfum, talc, silice, polyéthylène
Roll-on de type émulsion [15]		
Antitranspirant	1-25	Sesquihydroxychlorure et hydroxychlorures d'aluminium
	1-20	Hydroxychlorure d'aluminium et de zirconium
	1-15	Chlorure d'aluminium
	1-8	Sulfate d'aluminium
Solvant + co-solubilisateur	35-60	Eau déionisée, alcool
Émoulliant	0,5-3	Myristate d'isopropyle, monostéarate de glycérol, stéareth 2
Agent sensitive	3-7	
	< 2	Silice, starch aluminium, succinate d'octényle
Agent sensoriel		Parfum, talc, silice, polyéthylène
Aérosol de type suspension anhydre [16]		
Antitranspirant (poudre seulement)	1-25	Sesquihydroxychlorure et hydroxychlorure d'aluminium
Gaz propulseur	5-32	Propane, butane, isopropane, isobutane, azote, dioxyde de carbone
Agent de suspension	1-20	Bentonite, hectorite + activateurs (propylène carbonate, alcools : diméthiconol, éthanol)
Agent sensitif	1-20	Hydrocarbures volatiles ou non, polydiméthylsiloxane (cyclométhicones, diméthicones)
	1-5	Polyglycéryl 2 caprate, cétéaryl éthyl hexanoate, isopropyl myristate, isopropyl palmitate, propylène carbonate, polyglycéryl 2 caprate
Agent sensoriel	1-5	Parfum, talc

comme le PPG-14 butyl éther, non volatil, qui donne une sensation de glisse, ou les esters adipates (diisopropyl et dioctyl).

- d'autres additifs comme la silice pour la stabilité de la suspension, le dioxyde de titane pour la propriété blanchissante, le talc qui possède les deux propriétés précédentes, le butylhydroxytoluène qui est un antioxydant et les parfums. L'ajout d'un composé antibactérien n'est pas nécessaire car les sels métalliques possèdent cette propriété. Les additifs pour encapsuler les actifs et/ou les huiles de parfum sont l'amidon, la dextrine et les polysaccharides.

Le *tableau IV* présente la formulation générale d'un stick de type suspension anhydre et le *tableau V* donne un exemple de formule.

Ces sticks sont secs à l'application et très efficaces. Par contre, ils ont tendance à laisser des traces blanches sur la peau et les vêtements. Le toucher et la friabilité restent à améliorer.

Les roll-on de type suspension anhydre [12]

La composition d'un roll-on de type suspension anhydre est similaire à celle d'un stick de suspension anhydre avec une viscosité plus modérée (*annexe 8**). Il utilise donc moins

de cires de haute température de fusion. La silice, les silicates de magnésium aluminium, les bentonites, les hectorites et les argiles quaternisées permettent de contrôler la viscosité. Ils minimisent l'agglomération des actifs, maintiennent l'homogénéité de la suspension et assurent une longue conservation. La formule décrite en exemple dans le *tableau V* utilise une grande quantité de cyclométhicone comme vecteur et est donc relativement chère. C'est une formule douce et non irritante lors de l'application, mais elle a tendance à laisser des résidus blancs sur la peau [1c].

Les roll-on de type émulsion [12]

Les roll-on de type émulsion contiennent des ACH ou AZG sous forme liquide ou poudre. De nombreux composés sont utilisables en tant qu'épaississants, gélifiants et agents de viscosité comme la silice, les hectorites, les bentonites, les silicates d'aluminium et de magnésium, les argiles quaternisées. Ces roll-on utilisent aussi spécifiquement le monostéarate de glycéryle ou les esters et éthers de polyoxyéthylène avec des agents émulsifiants cationiques ou non ioniques, stables en milieu acide. Ils contiennent également des humectants dont le rôle est double : un rôle physique

Tableau V - Exemples de formules d'antitranspirants.

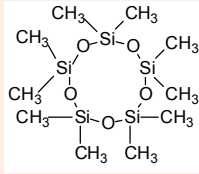
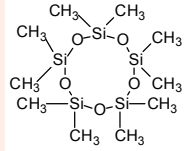
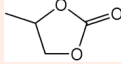
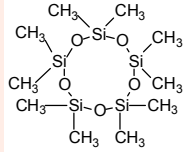
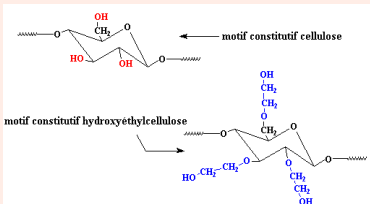
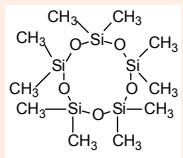
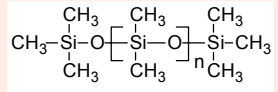
Ingrédients	% massique	Rôle	Structure chimique
Stick de type suspension anhydre			
Sesquihydroxychlorure d'aluminium	20	actif antitranspirant	$Al_2(OH)_4,5Cl_{1,5}$
Cyclométhicone	50	solvant/vecteur sensation de fraîcheur	
Alcool stéarique	13	agent structurant	$HO-(CH_2)_{17}-CH_3$
PPG-14 butyl éther	7	toucher/émollient	$H_3C(CH_2)_3[OCH(CH_3)CH_2]_nOH$ $n \sim 14$
Huile de ricin hydrogénée	6	toucher/émollient	$(CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH-$ $CH(CH_2)_7COO)_3(OC)_3H_5$
Talc	4	absorbant	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Roll-on de type suspension anhydre [1c]			
Hydroxychlorures d'aluminium et de zirconium	24	actif antitranspirant	$Al_xZr(OH)_yCl_z$
Cyclométhicone	67	solvant/vecteur fraîcheur	
Quaternium-18 hectorite	3	gélifiant/agent de suspension	mélange de chlorures d'ammonium quaternaire obtenus à partir d'acides gras issus du suif
Carbonate de propylène	1	gélifiant/agent de suspension	
Silice	0,3	agent de suspension	SiO_2
Parfum	1	parfum	mélange complexe
Roll-on de type émulsion [15]			
Hydroxychlorures d'aluminium et de zirconium	24	actif antitranspirant	$Al_xZr(OH)_yCl_z$
Eau	57	vecteur / solvant	H_2O
Stéareth 2	4	émulsifiant lipophile	$HO(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_{17}CH_3$ $n \sim 2$
Stéareth 21	4	émulsifiant hydrophile	$HO(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_{17}CH_3$ $n \sim 21$
Cyclométhicone	7	vecteur / fraîcheur	
Silice	1	agent de suspension	SiO_2
Talc	2,7	absorbant d'humidité	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Parfum	0,3	parfum	mélange complexe
Roll-on de type solution hydroalcoolique [1c]			
Hydroxychlorures d'aluminium et de zirconium activé (ZACH)	17,5	actif antitranspirant	$Al_xZr(OH)_yCl_z$
Éthanol	40	solvant volatil/vecteur	CH_3CH_2OH
Hydroxyéthylcellulose	0,5	épaississant	

Tableau V - Suite.			
Ingrédients	% massique	Rôle	Structure chimique
Propylène glycol	1,5	solubilisant	H ₃ C-CHOH-CH ₂ OH
Parfums	1,0	parfum	mélange complexe
Aérosol de type suspension anhydre [16]			
Hydroxychlorure d'aluminium	10	actif antitranspirant	Al ₂ (OH) ₅ Cl
Isobutane	75,5	gaz propulseur	H ₃ C-CH(CH ₃) ₂
Diméthiconol	0,4	émollient/toucher	H-[OSi(CH ₃) ₂] _n -OH
Hectorite modifiée hydrophobe	1,5	agent de suspension, argile	Na _{0,4} Mg _{2,7} Li _{0,3} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Cyclométhicone	10	solvant/vecteur	
Diméthicone	1	vecteur/fraîcheur	
Palmitate d'isopropyle	1	émollient	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOiPr
Parfums	0,1	parfum	mélange complexe

qui retarde la déshydratation et minimise la solidification de la bille de roll-on, et un rôle fonctionnel en tant qu'agent de conditionneur de la peau. On utilise souvent la glycérine (annexe 9*). La formule générale d'un tel roll-on est présentée dans le *tableau IV* et le *tableau V* en donne une formule complète [15].

Les roll-on en solution hydroalcoolique [1c]

Le *tableau V* donne un exemple de formule de roll-on antitranspirant en solution hydroalcoolique. La solution de ZACH est épaissie par l'hydroxyéthylcellulose afin d'optimiser la quantité induite par la bille lors de l'application. L'utilisation d'une faible quantité de propylène glycol évite de boucher la bille. Ce genre de formule offre une haute efficacité antitranspirante. De plus, l'application donne une sensation de fraîcheur due à l'évaporation de l'éthanol.

Les aérosols de type suspension anhydre [12] (voir annexe 10*)

Pour des raisons de sécurité, il faut qu'au moins 90 % des particules de ACH aient un diamètre supérieur à 10 µm. Le système de suspension anhydre poudre dans l'huile des aérosols utilise la technologie « taille du diamètre contrôlée ». La formule générale d'un aérosol antitranspirant est décrite dans le *tableau IV* et un exemple est donné dans le *tableau V* [16].

Les avantages de ce type d'antitranspirant sont sa facilité d'utilisation, l'aspect sec à l'application et l'absence de contact avec la peau. Mais les aérosols présentent une grande quantité de composés organiques volatils (COV) et leur « nuage » entraîne un effet sternutatoire (qui excite l'éternuement), les rendant moins efficaces que la forme de stick ou roll-on.

Les gels

Les formules de gels antitranspirants sont données dans l'annexe 11* [17].

Rôle des silicones dans la formulation des antitranspirants et des déodorants [3b, 18]

Les silicones sont utilisées dans les déodorants depuis les années 50 et dans les antitranspirants depuis les années 70. Les plus courantes sont les cyclométhicones sous forme tétra- et pentamère (*figure 5*).

Du fait de sa volatilité, la cyclométhicone est un ingrédient de choix pour les antitranspirants : elle s'évapore rapidement à température ambiante, donc encore plus rapidement au contact de la peau. Dans les formules, elle est utilisée à 10 % lorsqu'elle procure des effets sensitifs et jusqu'à 70 % lorsqu'elle joue le rôle de solvant. Utilisée comme fluide de base dans les sticks et aérosols antitranspirants, elle transporte les molécules actives sur l'épiderme, les dépose en un film fin, puis s'évapore en ne laissant aucun résidu. La majorité des sticks antitranspirants utilise les cyclométhicones comme solvant. Dans les aérosols, elles sont utilisées pour lubrifier les valves et le mécanisme de sortie des gaz. Contrairement aux autres solvants utilisés dans les antitranspirants, notamment les alcools, les silicones ne causent pas d'irritation et de

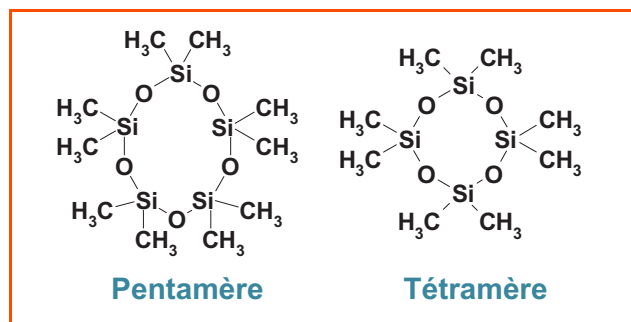


Figure 5 - Cyclométhicones.

sensibilisation de la peau. De plus, la faible chaleur de vaporisation des cyclométhicones leur permet de s'évaporer sans laisser une sensation de fraîcheur typiquement associée à l'eau et à l'éthanol. Par ailleurs, les silicones sont inodores, il n'est donc pas nécessaire de mettre des agents masquant leur odeur dans la formule. Une autre propriété intéressante est la sensation douce laissée sur la peau et leur tendance à former des films fins grâce à leur coefficient d'étalement élevé.

Les parfums dans la formulation des antitranspirants et des déodorants

Les deux rôles principaux du parfum dans les antitranspirants sont de masquer l'odeur de la base, rémanence, pour rassurer l'utilisateur sur l'efficacité du produit, et bien sûr de rendre le produit agréable. La formulation de ce parfum doit prendre en compte différents facteurs :

- la présence de bactéries, d'enzymes de la peau et l'augmentation graduelle des odeurs désagréables,
- l'agressivité des principes actifs (acides cationiques) qui contiennent des ions métalliques pouvant catalyser la destruction des ingrédients aromatiques,
- les faibles propriétés de solvation des bases antitranspirantes,
- l'odeur de base caractéristique des suspensions anhydres,
- la transparence de certaines formulations.

Un manque de stabilité peut engendrer un changement de couleur ou d'aspect, ou alors une modification de l'odeur initiale. Selon l'analyse faite par Quest, les parfums sont respectivement plus stables dans les aérosols antitranspirants que dans les sticks, les gels et les roll-on.

Impact des antitranspirants sur l'Homme et l'environnement

Les antitranspirants sont appliqués sur la peau de façon journalière pendant des années, mais quels en sont les effets nocifs ? Des doutes subsistent quant à l'innocuité des sels d'aluminium présents dans tous les antitranspirants sans que l'on ait la preuve formelle de leur toxicité. De nombreux articles de presse ou diffusés sur Internet avertissent que les antitranspirants et déodorants destinés aux aisselles sont à l'origine du cancer du sein. Ces rapports suggèrent que ces produits contiennent des substances nocives qui peuvent être absorbées à travers la peau ou pénétrer dans le corps à travers les plaies formées au cours du rasage. Les scientifiques de l'Institut National sur le Cancer américain (NCI) ainsi que d'autres importants organismes de recherche sur le cancer (Cancer Research UK, US Breast Cancer Alliance, American Cancer Society) n'ont connaissance d'aucune étude permettant de prouver le lien entre l'utilisation d'antitranspirants ou de déodorants et le développement ultérieur de cancer du sein. La FDA ne dispose également d'aucun travail de recherche validant cette théorie. Les résultats d'une étude sur la relation entre le cancer du sein et l'application de déodorants ou d'antitranspirants, publiée en 2002, n'ont montré aucune augmentation du risque de développement du cancer chez des femmes utilisant un antitranspirant ou un déodorant, même lors d'applications successives à l'utilisation d'un rasoir à main [19]. Ces conclusions résultent de l'interview de 813 femmes atteintes d'un cancer du sein et de 793 femmes n'ayant aucun antécédent de cancer du sein. Ils sont confortés par le fait que l'absorption percutanée de l'aluminium est faible. Quant à la possible implication des sels d'aluminium dans le développement de la maladie

d'Alzheimer, les résultats obtenus sont très contradictoires et par conséquent peu probants.

Les antitranspirants sont utilisés depuis longtemps, nous disposons donc d'informations de plus en plus complètes concernant leur sécurité. La plus importante restriction existante concerne l'utilisation des complexes d'aluminium/zirconium dans les aérosols. En effet, les particules de taille inférieure à 10 µm sont indésirables en raison d'un risque d'inhalation. C'est pourquoi, en 1977, la FDA a interdit l'utilisation des sels d'aluminium/zirconium dans les aérosols. En 1978, les États-Unis et le Canada ont joué un rôle important dans l'interdiction de certains gaz propulseurs dans les aérosols, les chlorofluorocarbures (CFC), qui contribuent à la dégradation de la couche d'ozone. Pour ce qui concerne les déodorants et les antitranspirants, les gaz utilisés actuellement sont des hydrocarbures. Dans les années 90, les autorités ont tenté d'apporter des solutions aux soucis environnementaux et écologiques en créant une nouvelle réglementation pour l'utilisation des composés organiques volatils (COV). C'est la Californie qui est à l'origine de cette réglementation et la législature d'État a approuvé les restrictions quant à l'utilisation de ces composés volatils dans les aérosols antitranspirants. Les hydrocarbures utilisés comme gaz propulseurs sont classés COV ; c'est pourquoi les restrictions concernant leur utilisation augmentent dans de nombreux pays [20]. Des propulseurs non volatils, tels que les hydrofluorocarbures (HFC) qui ont été développés comme gaz réfrigérant, sont maintenant disponibles pour une utilisation dans les aérosols. À titre d'exemple, le HFC 152a est cher, mais il est utilisé aux États-Unis pour réduire la quantité globale de COV contenue dans les propulseurs à base d'hydrocarbures. Il est également utilisé comme unique propulseur dans certains produits de luxe.

Innovations récentes et évolutions futures du marché des antitranspirants et des déodorants

Les antitranspirants sont présents sur le marché depuis une centaine d'années et la demande pour ce type de produit ne cesse de croître. Antitranspirants et déodorants représentent la part la plus importante de l'industrie des produits de soins corporels. Les recherches actuelles dans ce domaine concernent l'amélioration de la tolérance et des performances de ces produits de grande distribution. De nombreuses pistes sont explorées et visibles dans certains brevets. Les industriels cherchent à répondre aux attentes des clients, la première étant que les formules des antitranspirants ne laissent pas de traces sur la peau et les vêtements.

Concernant les sticks, la réduction du dépôt blanchâtre peut être obtenue en utilisant des alkyl ou aryl méthyl siloxanes, des diméthicones copolyols, des diméthicones, des huiles minérales ou encore des hydrocarbures branchés en C₁₆-C₁₈. Les aérosols antitranspirants ne laissant pas de dépôt blanchâtre visible peuvent être formulés avec des tensioactifs à base de silicones substituées par des groupements alkyles et polyéthers. Les sociétés s'attachent également à améliorer l'apparence de leurs produits en créant des formules « clear ». Ainsi, l'utilisation de sorbitol de dibenzylidène en présence de différents additifs permet d'obtenir des sticks « clear ».

Pour ce qui est des roll-on, des suspensions « clear » peuvent être obtenues en mettant en suspension le sel antitranspirant dans un solvant anhydre au sein duquel on fait



correspondre les indices de réfraction du sel et du solvant. Pour obtenir un antitranspirant de type suspension anhydre transparent, il faut que l'indice de réfraction du solvant soit assez proche de celui de l'actif antitranspirant (entre 1,46 et 1,56). Quelques exemples d'indice de réfraction de certains ingrédients sont présentés dans l'annexe 12*. Des formules de microémulsions « clear » peuvent être obtenues en associant le PEG-7-glycéril cocoate, le myristate d'isopropyle et la cyclométhicone. Des roll-on « clear » peuvent aussi être préparés en dissolvant le sel antitranspirant dans un alcool polyhydrique et en ajoutant des co-solvants comme le dibutylène glycol et l'hydroxydiméthylsiloxane ou diméthiconol.

Les recherches sont également guidées par les problèmes de tolérance cutanée et visent notamment à remplacer les sels d'aluminium et de zirconium par des composés moins irritants. Les sels de titane des acides carboxyliques ou hydrocarboxyliques ont un pouvoir antitranspirant et ne sont pas irritants. *A priori*, le nitrate de strontium pourrait également jouer le rôle d'agent antitranspirant dans les aérosols. Bien d'autres recherches ont été menées, mais il faut noter qu'à l'heure actuelle, très peu (voire aucune) des formules présentes sur le marché sont exemptes de sels d'aluminium ou de zirconium.

Références

* Les annexes sont téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à la présentation du présent article.

- [1] a) Martini M.-C., *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie*, Tec & Doc, **2003**, p. 217-226 ; b) *Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry*, D.F. Williams (ed), Blackie Academic & Professional, **1992** ; c) *Antiperspirants and Deodorants*, 2nd ed, *Cosmetic Science and Technology Series*, vol. 20, K. Laden (ed), CRC Press, **1999**.
- [2] Sivulka J., *Charm*, **2007**, <http://faculty.quinnipiac.edu/charm>
- [3] a) Abrutyn E.S., Katsoulis D.E., *Formulating antiperspirant products: issues for the 90s*, Dow Corning Corp. ; b) Kintish L., A clear advantage, *Soap Cosmetics Chemical Facilities* ; c) Carson H.C., *Household Personal Products Industry*, **1981**, 18, p. 33 ; d) Alexander P., Refreshing antiperspirant formulation developments, *Manufacturing Chemist.*, **1987**, 58, p. 51.
- [4] www.westburypharmacy.com

- [5] Bologna J.L., Jorizzo J.L., Rapini R.P., *Dermatology*, **2003**, Mosby Inc
- [6] a) Austin C., Ellis J., Microbial pathways leading to steroidal malodour in the axilla, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **2003**, 87, p. 105 ; b) Taylor D., Daulby A., Grimshaw S., James G., Mercer J., Vaziri S., Characterization of the microflora of the human axilla, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2003**, 25, p. 137 ; c) Rennie P.J., Gower D.B., Holland K.T., *In-vitro* and *in-vivo* studies of human axillary odour and the cutaneous microflora, *Br. J. Dermatol.*, **1991**, 124, p. 596 ; d) Gower D.B., Nixon A., Jackman P.J.H., Mallett A.I., Transformation of steroids by axillary coryneform bacteria, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **1986**, 8, p. 149 ; e) Leyden J.J., McGlinley K.J., Hölzle E., Labows J.N., Kligman A.M. The microbiology of the human axilla and its relationship to axillary odor, *J. Invest. Dermatol.*, **1981**, 77, p. 413.
- [7] Parekh J.C., Axillary odor: its physiology, microbiology and chemistry, *Cosmetics & Toiletries*, **2002**, 117, p. 53.
- [8] a) Nixon A., Jackman P.J.H., Mallett A.I., Gower D.B., Steroid metabolism by human axillary bacteria, *Biochem. Soc. Trans.*, **1984**, 12, p. 1114 ; b) James A.G., Hyliands D., Johnston H., Generation of volatile fatty acids by axillary bacteria, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2004**, 26, p. 149 ; c) Natsch A., Schmid J., Flachsman F., Identification of odoriferous sulfanylalkanols in human axilla secretions and their formation through cleavage of cysteine precursors by a C-S lyase isolated from axilla bacteria, *Chem. Biodivers.*, **2004**, 1, p. 1058.
- [9] Natsch A., Gfeller H., Gyax P., Schmid J., Isolation of a bacterial enzyme releasing axillary malodor and its use as a screening target for novel deodorant formulations, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2005**, 27, p. 115.
- [10] Meinike B.E., Kranz R.G., Lynch D.L. Effect of irgasan on bacterial growth and its adsorption into the cell wall, *Microbios.*, **1986**, 28, p. 133.
- [11] Charig A., Froeke C., Simone A., Eigen E., Inhibitor of odor producing axillary bacterial exoenzymes, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1991**, 42, p. 133.
- [12] Calogero A.V., Antiperspirant and deodorant formulation, *Cosmetics & Toiletries*, **1992**, 107, p. 63.
- [13] a) Shelley W.B., Horvath P.N., Experimental miliaria in man, II. Production of sweat retention anhidrosis and miliaria crystallina by various kinds of injury, *J. Invest. Dermatol.*, **1950**, 1, p. 9 ; b) Papa C.M., Kilgman A.M. Mechanisms of eccrine anhidrosis, II. The antiperspirant effect of aluminium salts, *J. Invest. Dermatol.*, **1967**, 49, p. 139.
- [14] Benohanian A., Antiperspirants and deodorants, *Clinics in Dermatology*, **2001**, 19(4), p. 398.
- [15] Brevet US 5575990, Antiperspirant roll-on compositions, Benfatto A., **1996**, Bristol-Myers Squibb Company.
- [16] Brevet US 3863005, Dual astringent composition, Mace Harry W., Presant F., **1975**, Aerosol Techniques.
- [17] Brevet US 6468512, Gel composition, Carmody W.J., **2002**, Avon Products.
- [18] DiSapio A.J., New approaches to antiperspirant and deodorant formulation, *Household & Personal Products Industry*, **1986**, p. 43.
- [19] Mirick D.K., Davis S., Thomas D.B., Antiperspirant use and the risk of breast cancer, *Journal of the National Cancer Institute*, **2002**, 94(20), p. 1578.
- [20] Boulden M.E., Low VOCs reformulation of personal care products, *Cosmetics & Toiletries*, **1992**, 107, p. 57.



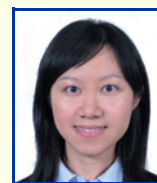
V. Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj

est professeur à l'Université de Lille 1*. Elle est chargée de la rubrique « Comment ça marche ? ».

Juanshu Shen

est cadre de recherche au Centre de recherche SEPPIC**.



J. Shen

* Université de Lille 1, Cité scientifique, Bât. C6, Équipe Oxydation et physico-chimie de la formulation, 59655 Villeneuve d'Ascq.

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr

** Pôle Hygiène & Soins, Centre de recherche - SEPPIC, 127 chemin de la Poudrerie, 81105 Castres.

Courriel : juanshu.shen@airliquide.com

Les nanomatériaux pour l'environnement et l'énergie

Stéphanie Roualdès, coordinatrice du dossier

La naissance des nanotechnologies ou nanosciences se situe dans les années 1980 avec l'invention des microscopes à force atomique et la découverte des fullerènes. Mais c'est vraiment une dizaine d'années plus tard qu'elles ont commencé à susciter un engouement qui ne se dément pas. Depuis le début du siècle, les travaux réalisés sur la préparation et la mise en forme de nanomatériaux s'avèrent particulièrement prometteurs dans de nombreux domaines, notamment ceux de l'environnement et de l'énergie.

Dans le domaine de l'environnement, le perfectionnement de méthodes de synthèse usuelles et l'émergence de nouvelles méthodes de préparation permettent aujourd'hui la mise au point de matériaux nanostructurés présentant des propriétés spécifiques intéressantes pour de nombreuses applications. En catalyse hétérogène par exemple (pour le traitement de l'eau ou de l'air), la conception et l'élaboration des catalyseurs solides sont déterminantes pour obtenir des matériaux mieux définis tant du point de vue de leur structure que de leur texture à la surface ou au sein desquelles les phases actives sont parfaitement dispersées. Des procédés de préparation peu usuels en catalyse, comme la pyrolyse laser, le dépôt de complexes organo-métalliques en phase vapeur (DLI-MOCVD) ou la synthèse en phase CO₂ supercritique, permettent aujourd'hui de mettre au point des nanomatériaux catalytiques plus homogènes, mieux dispersés, voire directement mis en forme, particulièrement performants pour l'abattement à grande échelle de composés organiques volatils (COV) oxygénés ou chlorés (incluant des hydrocarbures aromatiques), polluants bien connus de l'air. L'article de Joël Barrault *et al.* illustre cette application.

Une autre solution pour lutter contre la pollution aux COV consiste à les piéger et à les dégrader chimiquement dans des matériaux poreux de surfaces spécifiques d'adsorption élevées. De tels matériaux peuvent présenter des nanostructures ordonnées de taille homogène ou encore des structures hiérarchisées en tailles nanométrique (< 2 nm) et mésoscopique (entre 2 et 60 nm). Confinés dans les petits pores de ces matériaux, les polluants gazeux mis en contact avec un réactif aux interfaces solide-gaz voient leur réactivité exaltée. Les potentialités des matériaux nanoporeux et l'infinie richesse des réactions chimiques pouvant avoir lieu à l'interface gaz-solide sont présentées dans l'article de Thu-Hoa Tran-Thi *et al.* qui s'intéresse aux capteurs chimiques de chlore et de composés halogénés gazeux, gaz toxiques d'intérêt pour l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs.

L'approche issue des nanotechnologies qui vise à fabriquer des matériaux jusqu'à l'échelle moléculaire est également une véritable source d'inspiration pour le domaine de la synthèse membranaire. Les performances des membranes sont intimement liées aux matériaux qui les constituent. Le contrôle de l'architecture membranaire à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des membranes ayant une meilleure sélectivité, des coûts plus faibles, que ce soit pour le traitement de l'eau ou d'effluents par nanofiltration (considérée comme l'une des nanotechnologies pionnières). Les nanoparticules d'oxydes métalliques se révèlent parfaitement adaptées pour synthétiser des membranes céramiques de nanofiltration compétitives.

De plus, leur réactivité de surface les prédestine à l'élaboration de membranes réactives, voire catalytiques. Il existe différentes sortes de nanoparticules utilisées dans la synthèse de membranes céramiques, par exemple les nanoparticules de feroxane® étudiées dans l'article de Jérôme Rose *et al.*, qui apparaissent également comme des candidates de choix pour la préparation de membranes pour piles à combustible, source d'énergie propre à fort regain d'intérêt depuis quelques dizaines d'années.

Dans le domaine de l'énergie, la technologie photovoltaïque fait également figure de source d'énergie prometteuse. La technologie photovoltaïque actuelle à base de plaquettes en silicium mono- ou multicristallin est en pleine expansion, et sa continuation pourra être assurée par la deuxième génération de cellules utilisant des couches minces de silicium amorphe et dérivés (polymorphe, micro- ou polycristallin) ou à base de CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ou CdTe (tellure de cadmium). Pour le plus long terme, se prépare la troisième génération de cellules solaires, qui vise à une exploitation significativement meilleure du spectre solaire que celle obtenue par les cellules actuelles, pour un rendement accru. Les matériaux nanostructurés pourraient contribuer à atteindre cet objectif, tout en permettant une réduction significative des coûts de fabrication. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de ces matériaux est maintenant possible (on peut citer les cellules à colorants formées de structures mésoporeuses d'oxyde de titane), mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue encore un défi tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement. La question pourrait donc être de savoir si l'atteinte de très haut rendement par le biais des nanomatériaux est un mythe ou une réalité. Abdelilah Slaoui et Jean-François Guillemoles tentent d'apporter une réponse à cette question dans leur article.

De manière générale, les nanomatériaux apportent de nouvelles solutions pour la réalisation de matériaux et dispositifs. Leur utilisation permet de concevoir des procédés plus rapides pour la fabrication de matériaux divisés, couches minces ou membranes, ce qui permet d'amortir les équipements plus facilement. Compte tenu du fait que les nanomatériaux sont plus réactifs que les mêmes composés à l'état massif, on peut envisager des procédés à plus basse température. Ainsi les nanotechnologies ont le potentiel d'améliorer à la fois la fiabilité, l'efficacité et le coût de fabrication des matériaux et dispositifs tout en élargissant leurs domaines d'applications.



Stéphanie Roualdès

est maître de conférences à l'Université Montpellier 2*.

* Institut Européen des Membranes (IEM), Université Montpellier 2, CC047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.
Courriel : stephanie.roualdes@iem.univ-montp2.fr

Des nanoparticules métalliques supportées pour la dépollution de l'air

Joël Barrault, Sabine Valange, Jean-Michel Tatibouët, Stéphanie Thollon, Nathalie Herlin-Boime, Sophie Giraud, Jean-Christophe Ruiz, Bruno Fournel, Badreddine Bergaya, Jean-Pierre Joulin, Nadine Delbianco, Zelimir Gabelica et Marco Daturi

Résumé Les principaux objectifs du consortium NACACOMO (« Matériaux Nanocomposites, Catalyseurs pour la Conversion de Molécules organiques. Applications à l'environnement et à la chimie fine ») consistaient en la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation de matériaux solides et en l'évaluation des propriétés catalytiques de ces nouveaux composés conçus spécifiquement pour des applications sélectionnées, dont l'oxydation en phase gaz de composés organiques volatils. Cet article relate la mise au point de ces matériaux qui a résulté du perfectionnement de méthodes usuelles, mais aussi de nouvelles techniques de préparation ou de dépôt de phases actives sur des supports préformés. Il s'agissait de mettre à profit les technologies de préparation de solides maîtrisées par l'ensemble des partenaires du projet (dépôt MOCVD, pyrolyse laser, synthèse en phase CO₂ supercritique), afin de concevoir des catalyseurs plus homogènes, mieux dispersés, voire directement mis en forme, propriétés particulièrement importantes en catalyse hétérogène. L'élaboration de nanopoudres simples ou mixtes à base d'oxydes divisés (TiO₂) ou de métaux supportés (Pt, Pd) de grande surface spécifique a été réalisée, ainsi que le dépôt de ces poudres sur des mousses céramiques (TiO₂, zircone-alumine). D'autres systèmes catalytiques ont également été étudiés, tels que des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Rh, Ir) ou d'oxydes dispersés sur des mousses ou monolithes de type « nid d'abeille » de composition appropriée, ainsi que de nouveaux systèmes mono- ou bimétalliques à base d'argent.

Mots-clés Nanoparticules dispersées, DLI-MOCVD, pyrolyse laser, CO₂ supercritique, oxydation de composés organiques volatils.

Abstract **Synthesis of supported metallic nanoparticles and their use in air depollution**
The main objectives of the "NACACOMO" Consortium ("Nanomaterials: Catalysts for the Conversion of organic Molecules. Uses in fine chemicals and environment protection") consisted in generating novel catalysts composed of nanoparticles of metals (Pt, Pd, Ag...) and/or oxides (TiO₂...) stabilized and well distributed over the surface of a support (foams, ceramics), by monitoring both the particle size and the "coating" process itself, using new technologies: CVD, plasma-spray, laser pyrolysis, supercritical preparation, which were compared to conventional soft chemistry recipes. The most accurate characterization of particle morphology, local structure, texture, spatial arrangement but also of their reactivity, were achieved by privileging the utilization of various *in situ* methods. Details on formation mechanisms of a solid nanoparticle at the atomic level (nucleation, growth and particle (re)distribution over the support...) could be obtained in selected cases, with opportunities for scaling up and shaping. The (chemical) nature of the so-obtained nanomaterials was monitored for selected catalytic applications involving the development of environmental friendly processes, such as oxidation of VOC, with a priority for aromatics and chlorinated compounds.

Keywords Dispersed nanoparticles, DLI-MOCVD, laser pyrolysis, supercritical CO₂, volatile organic compounds oxidation.

En catalyse hétérogène, la conception et l'élaboration des catalyseurs solides sont déterminantes pour obtenir des matériaux mieux définis tant du point de vue de leur structure que de leur texture à la surface, ou au sein desquelles les phases actives sont parfaitement dispersées. En outre, la mise en forme de ces matériaux doit également être abordée dès que possible, afin de pouvoir envisager la transposition des résultats et des réactions à l'échelle industrielle. Nous décrivons ici des procédés de préparation peu usuels en catalyse, comme la pyrolyse laser, le dépôt de complexes organométalliques en phase vapeur (DLI-MOCVD*) ou la synthèse en phase CO₂ supercritique.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche intitulé NACACOMO, « Matériaux Nanocomposites, Catalyseurs pour la Conversion de Molécules organi-

ques. Applications à l'environnement et à la chimie fine », soutenu par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie. Le projet consistait d'une part en la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation de matériaux solides (catalyseurs), et d'autre part en l'évaluation des performances catalytiques de ces nouveaux composés conçus spécifiquement pour des applications dans les domaines de la chimie fine et sélective à haut rendement, du traitement de l'eau et du traitement de l'air (catalyse hétérogène d'oxydation).

Conformément aux objectifs, ces nouvelles voies d'accès ont conduit à des solides mieux définis à l'échelle nanométrique, tels que :

- des nanopoudres simples ou mixtes constituées d'oxydes divisés (TiO₂) ou de métaux supportés (Pt, Pd) de grande surface spécifique,

Lexique

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

CO₂ SC : CO₂ supercritique.

COV : composé organique volatil.

cps_i : nombre de cellules par unité de surface exprimée en pouce carré (« cell per square inch »).

DRX : diffraction des rayons X.

DLIMOCVD : dépôt chimique en phase vapeur couplé à un système d'injection liquide directe de précurseurs organo-métalliques (« direct liquid injection metal-organic chemical vapor deposition »).

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique (AES) à plasma induit par couplage inductif (ICP).

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB-FEG : microscope électronique à balayage équipée d'un canon à émission de champ (FEG).

MET : microscopie électronique à transmission.

ppi : nombre de pores par pouce (« pore per inch »).

- le dépôt de ces poudres sur des mousses céramiques (TiO₂, zircone-alumine),

- des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Rh, Ir) ou d'oxydes dispersés sur des mousses ou monolithes de type « nid d'abeille » de composition appropriée, ainsi que de nouveaux systèmes mono- ou bimétalliques à base d'argent.

Les propriétés catalytiques de ces matériaux ont ensuite été testées dans des réactions d'abatement de composés organiques volatils (COV) oxygénés ou chlorés (incluant des hydrocarbures aromatiques), choisis comme composés représentatifs des polluants de l'air. Il existe en effet des secteurs d'activité pouvant conduire à des émissions localisées (sources fixes) de polluants, qu'il est nécessaire d'éliminer à l'aide de procédés très performants impliquant la catalyse.

Nanomatériaux préparés par DLI-MOCVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques couplé à un système d'injection liquide (DLI-MOCVD*) s'est révélé être une technologie de premier choix puisqu'il permet de réaliser des couches minces nanostructurées dont la taille et la distribution des nanoparticules métalliques peuvent être contrôlées.

La synthèse de ces catalyseurs a été réalisée à pression atmosphérique ou sous vide, à une température de dépôt inférieure à 400 °C, au sein de structures complexes similaires aux supports utilisés dans le domaine du traitement des effluents gazeux (mousses, nids d'abeille céramiques) et sur support de silicium. Leurs propriétés ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques classiques et par spectroscopie infrarouge de molécules sondes adsorbées (IRTF*).

Technologie DLI-MOCVD : présentation, principe et solides préparés

Les catalyseurs nanostructurés ont été synthétisés en utilisant un dispositif d'injection et d'évaporation de précurseurs (liquides purs ou solutions), couplé à une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur (figure 1).

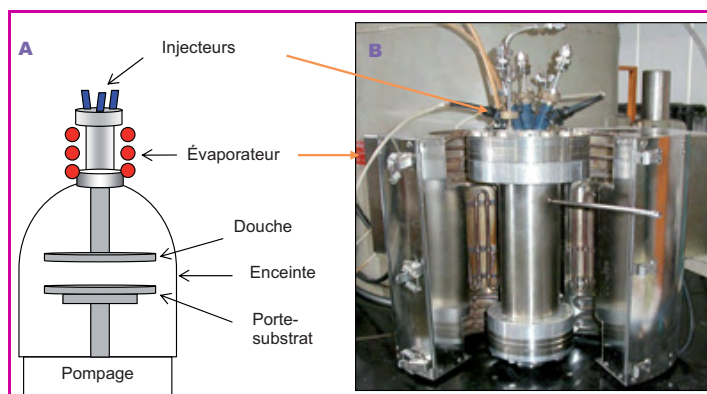


Figure 1 - A) Représentation schématique du dispositif expérimental DLI-MOCVD ; B) dispositif de vaporisation JIPELEC V4.

Des nanoparticules métalliques à base de métaux nobles ont été directement déposées sur substrats céramiques poreux (mousses Al₂O₃-ZrO₂ ou Al₂O₃-TiO₂, 20 à 40 ppi* ou nid d'abeille 400 cps_i*), à partir des précurseurs organométalliques décrits dans le *tableau I*. Les dépôts ont été réalisés dans les conditions suivantes (*tableau II*) : vide primaire (400-1 000 Pa), température de dépôt inférieure ou égale à 350 °C, présence d'un gaz réactionnel composé en majorité d'un gaz réactif oxydant (par exemple O₂, CO₂...) ou réducteur (H₂) et de diazote (N₂), débit total compris dans la gamme 100-400 cm³.min⁻¹, temps de dépôt compris entre 10 et 40 min, durée d'ouverture de l'injecteur et fréquence d'injection qui ont pris des valeurs entre 1 et 4 ce qui conduit à des débits de solution compris entre 0,5 à 2 g.min⁻¹.

Caractérisations physico-chimiques des dépôts réalisés par DLI-MOCVD

Quelques-unes des caractéristiques morphologiques (taille des particules et distance inter-particulaire) issues des observations MEB-FEG*, ainsi qu'une évaluation de la teneur en élément actif (taux de chargement) déposé sur le support (mousse ou nid d'abeille), déterminée par ICP-AES*, sont présentées dans le *tableau III*.

De façon générale, l'observation par MEB-FEG et par MET* des principaux systèmes catalytiques mis en œuvre par la voie CVD a montré que :

- dans le cas de la synthèse de rhodium et d'iridium, les conditions opératoires mises en œuvre n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules (temps de réaction trop longs et/ou débits liquides trop élevés) : les dépôts se présentent sous la forme de films continus dont la taille des cristallites reste néanmoins faible (inférieure à 40 nm) ;

Tableau I - Précurseurs organométalliques utilisés dans le cadre de l'étude.

Précurseur	Formule chimique	Alias	Fournisseur	Solubilité (mol.L ⁻¹)
Acétylacétonate de platine(II)	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Pt(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,03
Diméthyl(cyclooctadiène) platine(0)	(CH ₃) ₂ Pt(C ₈ H ₁₂)	Pt(cod)	STREM Chemicals	Xylène 0,025
Acétylacétonate de palladium(II)	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Pd(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,01
Acétylacétonate de rhodium(II)	Rh(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Rh(acac)	STREM Chemicals	Toluène 0,02
Acétylacétonate d'iridium(II)	Ir(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	Ir(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,02
Pivalate d'argent(I)	Ag(C ₅ H ₉ O ₂)	Ag(piv)	EPICHEM	Mésitylène 0,15

Tableau II - Principales conditions opératoires pour les dépôts monométalliques.

Dépôt	T _{évaporateur} (°C)	T _{substrat} (°C)	Pression (Pa)
Platine <i>Pt(acac)</i>	220	275-350	400-1 000
Palladium	220	275-300	600
Rhodium	220	300-350	400
Iridium	220	350	400
Argent	170	280-330	400-1 000

Tableau III - Principales caractéristiques morphologiques et dosages en éléments métalliques des dépôts.

Dépôt	Taille des particules (nm)	Distance interparticulaire (nm)	Taux de chargement (%)
Platine	5-50	5-20	0,02-0,8
Palladium	1-20	20-40	0,05-0,5
Rhodium	<i>film ?</i>	--	0,09-0,3
Iridium	<i>film ?</i>	--	0,07-0,15
Argent	10-200	10-50	0,015-0,3

- pour les systèmes monométalliques à base d'argent, de palladium ou encore de platine, une dispersion relativement homogène de nanoparticules a été obtenue sur des supports préformés tels que des mousses (zircone-alumine, oxyde de titane) ou des monolithes de type « nid d'abeille » (cordiérite).

À titre d'exemple, la *figure 2* présente les clichés de MEB-FEG du dépôt d'argent. Les conditions de ce dépôt permettent de modifier la taille des particules d'argent [1] :

- pour un dépôt d'argent réalisé sous H₂ et 20 % de O₂, le diamètre moyen des particules est compris entre 5 et 30 nm ;
- pour un dépôt d'argent réalisé sous 80 % de O₂, la taille des grains est légèrement plus importante : entre 8 et 50 nm.

Par ailleurs, les radiogrammes de diffraction de rayons X indiquent la présence d'argent sous forme métallique.

Tests catalytiques en élimination de COV

Oxydation catalytique en présence de catalyseurs métalliques à base de platine

Le *tableau IV* regroupe les résultats les plus représentatifs de catalyseurs à base de platine supportés sur mousse de zircone-alumine 20ppi, dans l'oxydation du méthanol (MeOH). Il apparaît que les dépôts de platine sont extrêmement actifs à basse température (conversion totale du méthanol entre 60 et 80 °C) et ce, pour une teneur en métal très faible (< 0,04 %). La conversion du méthanol en CO₂ est également très importante, par exemple de 97 % pour le der-

Tableau IV - Résultats catalytiques relatifs à la conversion du méthanol sur catalyseurs à base de platine (précurseur : Pt(acac)) déposé sur supports de zircone-alumine 20 ppi (la dilution du gaz réactif est effectuée dans l'azote).

Catalyseur (Pt)	Teneur en Pt (10 ⁻³ %)	Gaz réactif	T _{substrat} (°C)	Durée essai (min)	Conversion du MeOH	Conversion en CO ₂
PtCVD1	11	5 % H ₂	290	30	100 % à 80 °C	86 % à 80 °C
PtCVD2	4	80 % O ₂	340	10	91 % à 140 °C	49 % à 140 °C
PtCVD3	8	80 % O ₂	340	45	100 % à 110 °C	66 % à 100 °C
PtCVD4	10	80 % O ₂	350	60	100 % à 60 °C	97 % à 60 °C

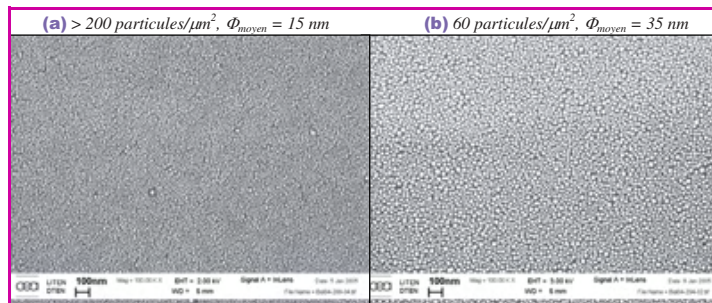


Figure 2 - Clichés MEB-FEG des nanoparticules d'argent : (a) 50 % O₂, (b) 75 % O₂.

nier des catalyseurs présentés. Pour les autres préparations, l'oxydation est incomplète et conduit également à la formation de monoxyde de carbone.

D'autre part, des tests catalytiques sur quelques catalyseurs à base de platine ont été effectués avec un COV* chloré, tel que le chlorobenzène. La *figure 3* présente le résultat obtenu avec le catalyseur codé PtCVD4, qui s'est révélé être le plus performant en oxydation totale du méthanol. Il apparaît que le dépôt de platine sur une mousse alumine-zircone présente d'excellentes performances en oxydation du chlorobenzène, largement supérieures à celles obtenues à partir du dépôt de platine par imprégnation sur le même support, et ce pour une teneur en platine bien inférieure. De plus, il est important de noter que seul le catalyseur à base de platine synthétisé par CVD n'engendre pas la formation de polychlorés (produits non souhaités, précurseurs de composés nettement plus toxiques, comme les dioxines).

Oxydation catalytique en présence de catalyseurs métalliques à base d'argent

Les résultats obtenus en oxydation totale du méthanol en présence de catalyseurs à base d'argent [1] sont regroupés dans le *tableau V*. Il apparaît que certains catalyseurs ne conduisent pas à une élimination totale du méthanol, même à température élevée (300 °C), alors que d'autres, élaborés en milieu oxydant ou réducteur dilué (les mieux dispersés), se révèlent très prometteurs, puisqu'actifs à basse température (120 °C) et relativement sélectifs en CO₂ (80 %). Ces paramètres opératoires semblent en effet favoriser la formation de petites particules d'argent en surface de la mousse céramique, résultat tout à fait remarquable pour la technologie DLI-MOCVD plus adaptée au dépôt continu de phase active sur support préformé.

Caractérisation des propriétés de surface par spectroscopie infrarouge

Les tests réactionnels effectués sur les catalyseurs préparés par MOCVD ont montré des résultats très prometteurs pour les échantillons à l'argent déposé sur plaque de silicium. Pour caractériser ces solides, diverses molécules sondes ont été utilisées, parmi lesquelles le monoxyde d'azote a permis de mettre en évidence certaines propriétés de réactivité. En effet, il a été montré que ce système constitué de nanoparticules métalliques, de taille contrôlée et bien dispersées, catalysait l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, et cela à température ambiante. Les espèces adsorbées de type nitrosonium, nitrite et

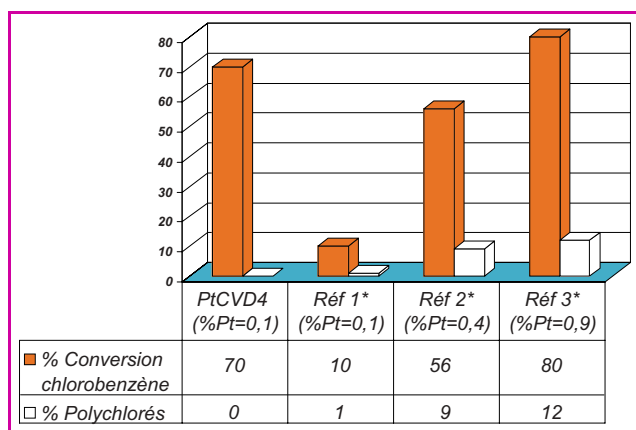


Figure 3 - Résultats catalytiques en conversion du chlorobenzène à 300 °C en présence de catalyseurs de platine déposés par voie CVD et imprégnation (*) sur supports de zircone-alumine 20 ppi.

nitrate (indiquées comme intermédiaires dans les réactions de transformation des oxydes d'azote) ont également été identifiées.

Par ailleurs, des résultats intéressants ont également été observés sur des catalyseurs au platine. Un mécanisme dissociatif de NO a été détecté à une température relativement basse sur des échantillons réduits. Ce résultat suggère un potentiel important de ces matériaux dans des applications de réduction sélective des NOx, laissant entrevoir des perspectives importantes pour des applications industrielles.

Les caractérisations des propriétés de surface des échantillons ont ainsi non seulement apporté des informations déterminantes sur la composition superficielle des solides, et donc sur les propriétés catalytiques, mais elles ont également permis de découvrir de nouvelles applications inattendues pour certains échantillons.

Conclusions

La synthèse de nanoparticules mono- et bimétalliques à base de Ag, Pt, Pd, Ir et Rh a été réalisée par la voie CVD assistée d'un système d'injection liquide des précurseurs organométalliques. Les résultats ont montré que les performances de la phase active métallique déposée dépendent non seulement de la sélection de précurseurs adéquats, mais également de la maîtrise des relations entre les paramètres de synthèse, la structure, la morphologie et l'activité catalytique des matériaux composites finaux. La maîtrise des conditions de dépôt CVD constitue un point crucial dans le procédé d'élaboration de nanoparticules métalliques dispersées supportées, ce qui permet, dans une seconde étape, de moduler la morphologie et la concentration des agrégats métalliques au sein des supports céramiques, éléments conditionnant l'efficacité catalytique des systèmes.

Nanomatériaux préparés par pyrolyse laser

Principe de la méthode de synthèse par pyrolyse laser et état de l'art

La pyrolyse laser repose sur l'interaction entre un précurseur gazeux ou liquide et un laser CO₂, et nécessite donc une résonance entre le spectre d'émission du laser et

le spectre d'absorption d'au moins un des réactifs. Par transfert collisionnel, l'énergie du réactif excité par la radiation laser est transmise à l'ensemble du système réactif, qui voit sa température augmenter très rapidement. Une « flamme » incandescente peut être observée dans la zone d'interaction réactifs/laser. Après dissociation des précurseurs, des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempage en sortie de flamme. Cette chute brutale de température arrête la croissance des particules. Les nanopoudres sont ensuite collectées sur des barrières filtrantes sur lesquelles elles se présentent sous forme de dépôt (figure 4).

Les principales caractéristiques de cette méthode sont :

- l'obtention de poudres de grande pureté et le contrôle de la composition chimique, via un choix approprié des précurseurs chimiques. En effet, lors de la pyrolyse, il n'y a aucun contact avec les parois du réacteur et seule la pureté des réactifs régit la pureté des poudres synthétisées ;
- le contrôle de la puissance laser permet de contrôler la température de réaction, donc la croissance des grains et le type de structure (amorphe/cristallin) ;
- un temps de réaction court (1-100 ms) permet d'obtenir des solides présentant une surface spécifique élevée (50 à 500 m².g⁻¹) et dont la taille des grains est ajustable dans la gamme de 10 à 60 nm (distribution en taille de particules généralement étroite).

Synthèse et caractérisation de nanopoudres métal-TiO₂

Pour les études comportant une phase métallique, le choix du support s'est porté sur une phase TiO₂ qui présente un meilleur comportement que SiO₂ face aux agressions chimiques et thermiques. Pour obtenir des nanopoudres composites de type métal-TiO₂, la démarche suivie a toujours consisté à mélanger un précurseur contenant l'élément métallique (acétylacétonate) au TTIP (isopropoxyde de titane, Ti(OC₃H₇)₄), et à utiliser ce mélange directement dans le générateur d'aérosol de type pyrosol [2-3].

Composites Pd-TiO₂

L'acétylacétonate de palladium a été dissous dans un mélange de xylène et d'éthylacétate, puis cette préparation a été mélangée au TTIP. La solution résultante a été chauffée

Tableau V - Résultats catalytiques relatifs à la conversion du méthanol en présence de solides à base d'argent sur mousses zircone-alumine 20 ppi.

Catalyseur (Ag)	Teneur (10 ⁻³ %)	Gaz réactif	T _{substrat} (°C)	Durée essai (min)	Conversion du MeOH	Conversion en CO ₂
AgCVD1	260	80 % O ₂	330	30	64 % à 300 °C	18 % à 300 °C
AgCVD2	110	80 % O ₂	300	60	100 % à 200 °C	70 % à 200 °C
AgCVD3	170	10 % H ₂	330	60	100 % à 120 °C	80 % à 120 °C
AgCVD4	275	20 % O ₂	330	60	100 % à 130 °C	76 % à 130 °C

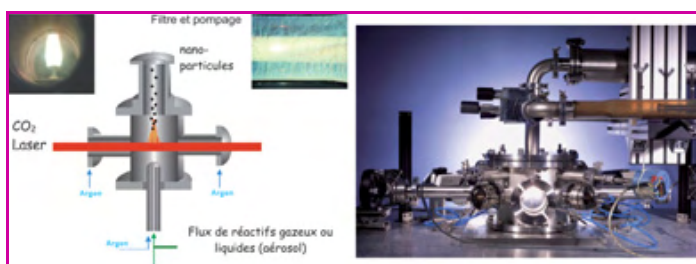


Figure 4 - Schéma de principe de la pyrolyse laser et photo du montage expérimental.

Tableau VI - Concentration en métal dans la solution et dans les poudres.

*M/(M+TiO₂) exprimé en pourcentage massique.

Échantillon	Concentration* du métal dans la solution	Concentration* du métal dans la poudre	S _{BET} m ² .g ⁻¹
TiPdO2	1	1,8	98
TiPdO3	1,5	1,3	104
TiPdO5	0,5	0,4	66

à 45 °C pour favoriser la solubilisation, avant d'être introduite dans le pyrosol.

Le *tableau VI* montre qu'en utilisant le pyrosol, la teneur en métal contenue dans la poudre est du même ordre de grandeur que celle présente dans la solution. Par ailleurs, la surface spécifique des poudres composites est appréciable, de l'ordre de 100 m².g⁻¹. L'évaluation des propriétés catalytiques de la nanopoudre codée TiPdO3 en oxydation du chlorobenzène indique que ce composé est particulièrement actif, tout en produisant très peu de composés polychlorés (*tableau VII*). La très bonne activité développée par le composite Pd-TiO₂ élaboré par pyrolyse laser pourrait s'expliquer par une interaction et/ou dispersion favorable du palladium sur le support de TiO₂ et constitue ainsi une originalité par rapport aux travaux publiés. Concernant la réaction d'élimination du méthanol, les échantillons TiPdO3 et TiPdO5 conduisent tous deux à une conversion totale du méthanol à 120 °C, avec une production en CO₂ supérieure à 95 %.

Tableau VII - Conversion du chlorobenzène, sélectivité en CO₂ et conversion en produits polychlorés (PhCl₂₊) après 6 h de réaction à 350 °C.

Échantillon	Sélectivité en CO ₂ (%)	Conversion du chlorobenzène (%)	Conversion en PhCl ₂₊ (%)
Pt-Al ₂ O ₃ (éch. de référence)	76	81	3,8
Pd/TiO ₂	88	100	3,5

Composites Pt-TiO₂

Les synthèses des composites platine-TiO₂ ont été effectuées en plusieurs séries en utilisant une procédure et des conditions expérimentales proches de celles décrites précédemment. Le *tableau VIII* indique également que la concentration métallique au sein de la poudre est en bon accord avec celle de la solution et ce, même pour des concentrations en platine élevées. La surface spécifique des composites varie de 90 à plus de 120 m².g⁻¹. Cette évolution correspond à un net changement de taille concernant à la fois les supports et les nanoparticules de Pt, comme cela a été observé par microscopie électronique. La taille des particules du composite codé TiPtOC17 est de l'ordre de 7 nm et les mesures de chimisorption de H₂, en bon accord avec les observations MET, mettent en évidence des

particules de platine de l'ordre de 1 à 2 nm. La dernière colonne du *tableau VIII* présente les résultats obtenus en conversion du méthanol, plus particulièrement la température de réaction pour obtenir une conversion du méthanol en gaz carbonique de 50 %. On constate que la modification des conditions de préparation, qui influence directement la surface du support et la dispersion du platine, a un effet déterminant sur l'activité du catalyseur [4]. De plus, si l'on compare ces résultats à ceux des composites Pt-TiO₂ obtenus par imprégnation (teneur en Pt 0,5 %), on constate que la dernière série de poudres synthétisées directement par pyrolyse laser a une activité plus importante que celle d'un catalyseur de même teneur en platine déposé sur un oxyde de titane, lui-même obtenu par pyrolyse laser.

Enfin, ces matériaux se sont également révélés actifs et sélectifs dans la conversion du chlorobenzène.

Mise en forme des catalyseurs : dépôt de nanopoudres (M-TiO₂) préparées par pyrolyse laser sur supports céramiques

Principe

Le dépôt des nanopoudres à base de platine et de palladium synthétisées par pyrolyse laser a ensuite été réalisé sur des supports préformés (mousses céramiques fournies par la société CTI-SA). Pour cela, des suspensions généralement aqueuses, de concentration appropriée de nanopoudres obtenues par pyrolyse laser, ont été préparées. La stabilité des suspensions a été déterminée par mesure du potentiel zêta. Plus précisément, les valeurs de mobilité électrophorétique permettent de déterminer les zones de plus grande stabilité. Il est ainsi possible de déterminer le pH du point iso-électrique (pH_{ie}) pour lequel la charge nette de la particule est nulle. À ce pH, les particules flocculent très rapidement, ce qui rend possible leur récupération aisée par sédimentation [5].

Après traitement aux ultrasons, les suspensions stables obtenues sont utilisées pour le dépôt par immersion d'un monolithe. Le dépôt est ensuite séché à l'air libre, puis activé à une température comprise entre 250 à 550 °C, afin d'améliorer l'adhérence et la cohésion du dépôt.

Préparation, dépôt et caractéristiques des composites mis en forme

Les dépôts ont été effectués dans des suspensions optimisées de poudres de composites Pd-TiO₂ (réf. TiPdO3) et Pt-TiO₂ (réf. TiPtOC19) préparées par pyrolyse laser, sur mousse d'alumine-zircone (20 ppi) et sur cordiérite de type « nids d'abeille » (200 cps), tous deux recouverts d'un « washcoat » (dépôt en couche) d'alumine de grande surface spécifique.

Les suspensions sont préparées dans l'eau, avec un taux de charge en poudre de 100 g par litre d'eau. Le dispersant (Dolapix CA) ainsi que le liant (Optapix G1387) sont ajoutés dans les proportions respectives de 4 et 18 % en masse par rapport à la masse de nanopoudre introduite dans la suspension. L'homogénéité de la suspension est obtenue par un passage au mélangeur « turbulat » avec des billes en

Tableau VIII - Principales conditions de synthèse et caractéristiques des composites Pt-TiO₂ : effet de la focalisation du laser.

Échantillon	Puissance laser incidente (W)	Puissance laser absorbée (W)	% Pt sol. (Pt/Pt-TiO ₂)	% Pt poudre (Pt/Pt-TiO ₂)	S _{BET} 400 °C/3 h air (m ² .g ⁻¹)	T à 50 % de conv. de MeOH (°C)
TiPtOC1	650 (non foc.)	130	0,5	0,5	92	80
TiPtOC17	650	60-70	0,5	0,18	122	45

zirconium pendant au moins une heure. Les dépôts ont été réalisés par immersion des monolithes dans les suspensions préparées. La figure 5 montre l'accroissement linéaire de la masse de dépôt en fonction du nombre d'imprégnations, quel que soit le volume du support (figure 5a) ou le type de support céramique, mousse ou nid d'abeille (figure 5b).

La poudre de composite Pt-TiO₂ a également été déposée sur des mousses et structures nids d'abeille. Dans ce dernier cas, trois immersions dans la suspension permettent de déposer une quantité équivalente à celle préconisée en général pour ce type de catalyseur, à savoir une quantité telle que la teneur en métal soit comprise entre 0,7 et 1,4 g par litre de monolithe.

Les éprouvettes ont ensuite été traitées thermiquement sous air à 460 °C pendant trois heures. L'aspect des mousses avant et après l'enduction des nanopoudres de Pd-TiO₂ est présenté figure 6. Il apparaît que le dépôt de la nanopoudre présente une bonne adhérence.

La microstructure des mousses est présentée figure 7. La figure 8 confirme que le dépôt de Pd-TiO₂ recouvre toute la surface de la mousse et que les grains conservent leur taille nanométrique après le traitement thermique.

Caractérisation des propriétés catalytiques de Pd-TiO₂ déposé sur une mousse de zirconium-alumine, lors de la conversion du méthanol

La figure 9 montre que l'activité catalytique en conversion du méthanol d'un catalyseur en poudre Pd-TiO₂ (réf. : TiPdO₃) est semblable à celle de catalyseurs de type monolithe comportant la même quantité de Pd-TiO₂ (même précurseur). Les performances catalytiques des nanopoudres ne sont donc pas modifiées après leur immobilisation sur des supports céramiques [6]. Deux essais ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité de l'étape d'enduction.

Cette partie de l'étude a permis de montrer que des nanopoudres métal-TiO₂ d'une grande homogénéité pouvaient être obtenues par pyrolyse laser, conduisant à des propriétés catalytiques originales dans l'oxydation de divers COV. De plus, ces phases actives peuvent être facilement déposées sur divers monolithes de composition appropriée sans modification de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leurs propriétés catalytiques, ce qui est particulièrement important pour envisager une application réelle.

Nanomatériaux préparés en milieu supercritique

État de l'art : synthèse minérale en milieu CO₂ supercritique

Le CO₂ supercritique (SC) est un milieu adapté pour l'élaboration de nanomatériaux possédant des caractéristiques

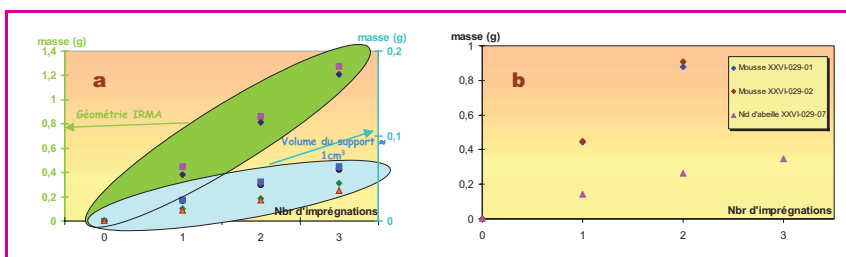


Figure 5 - Évolution de la masse de dépôt en fonction du nombre d'imprégnations dans les suspensions a) composite Pd-TiO₂ et b) composite Pt-TiO₂.



Figure 6 - Aspect des mousses avant et après le dépôt de nanopoudres de Pd-TiO₂.

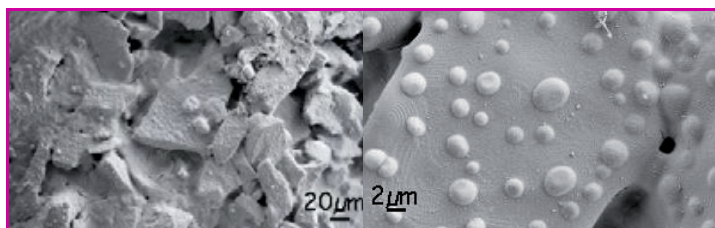


Figure 7 - Microstructure du support céramique en alumine-zirconium sur lequel est déposé un « wash coat » d'alumine de grande surface spécifique.

originales. Par ajustement des conditions opératoires, il permet de contrôler la morphologie des poudres obtenues et d'abaisser la température de formation des phases cristallines. Ce milieu favorise donc la synthèse de matériaux de surface élevée et une grande dispersion des centres actifs.

Récemment, la synthèse de dioxyde de titane a été réalisée par procédé sol-gel en milieu CO₂ SC*. Lors de cette étude, un hydroxyde de titane sous forme amorphe avec une surface spécifique comprise entre 400 et 490 m².g⁻¹ a été obtenu sous une pression de 30 MPa.

L'élaboration de matériaux par cette méthode apparaît ainsi comme une alternative à de nombreuses méthodes traditionnelles (broyage de poudres, atomisation, méthode



Figure 8 - Microstructure des dépôts de Pd-TiO₂ (TiPdO₃) à différents grossissements.

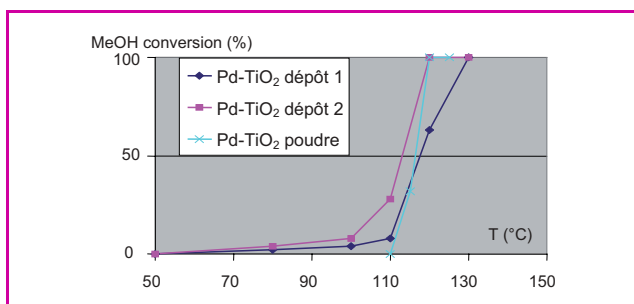


Figure 9 - Activité catalytique de dépôts de Pd-TiO₂ sur mousse et de la nanopoudre correspondante.

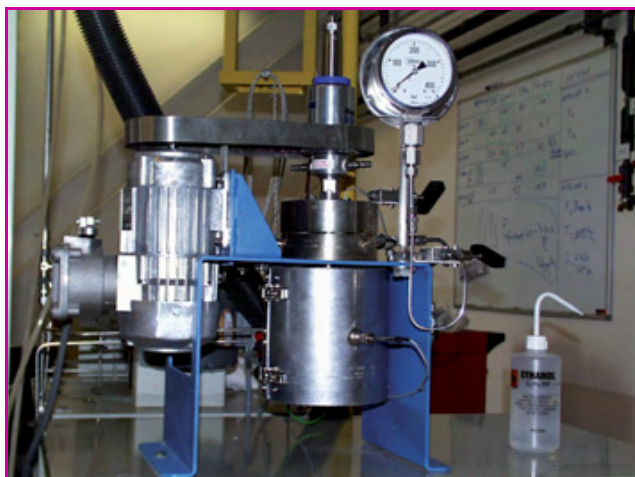


Figure 10 - L'autoclave agité.

sol-gel, etc.). D'autre part, l'imprégnation en milieu supercritique est un procédé d'élaboration de couches minces. La détente du mélange précurseurs/fluide supercritique provoque la précipitation du composé sur le substrat macroporeux. Des films de silice ou d'oxydes mixtes d'yttrium, baryum et cuivre ont été réalisés. Cette technologie permet, grâce aux propriétés de transport du fluide supercritique, d'imprégner des pièces macroporeuses de géométries complexes (mousses céramiques, monolithes de type nid d'abeille...).

Synthèse en milieu CO₂ supercritique : présentation et dispositif

La photographie d'un réacteur agité de laboratoire est présentée sur la figure 10 et une représentation schématique de l'appareillage utilisé est donnée figure 11. Il s'agit d'un réacteur en acier inoxydable, agité mécaniquement, d'un

volume interne de 1 litre et dont les conditions maximales de travail sont de 600 °C et 40 MPa. Ce réacteur fonctionne en « mode batch »⁽¹⁾, impliquant l'introduction des précurseurs organométalliques dans le réacteur avant leur modification par hydrolyse. Aucun soutirage n'est effectué pendant la réaction. L'autoclave est équipé de deux lignes d'alimentation distinctes. La première permet l'introduction depuis un stockage externe du CO₂, qui est d'abord liquéfié avant d'être pompé, puis préchauffé. La seconde ligne permet l'apport d'eau par l'intermédiaire d'une pompe chromatographique (Waters Pump 515), autorisant un débit d'injection compris entre 0,01 et 10 mmL.min⁻¹ sous une pression maximale de 40 MPa. La pression dans l'autoclave est maintenue par une vanne à pointe haute pression. Le temps de contact est fixé à 5 min. La détente du milieu réactionnel est réalisée par échappement vers l'évent, soit après passage du flux au travers d'un étage de séparation à effet cyclone.

Synthèse de l'oxyde de titane en phase supercritique et dépôt de palladium

La synthèse est réalisée par réaction entre un précurseur organométallique, le tétraisopropoxyde de titane, et l'eau dans le CO₂ supercritique. La réaction à basse température (50 à 200 °C) conduit à la formation d'hydroxyde de titane, alors qu'une plus haute température (250 °C) permet d'obtenir directement le TiO₂ sous une forme cristallisée. Les réactions ainsi mises en jeu sont l'hydrolyse et la condensation du tétraisopropoxyde de titane en présence d'eau. Le produit de la réaction, l'hydroxy-oxyde de titane, est un composé solide qui précipite dès sa formation. L'alcool formé après l'hydrolyse ainsi que l'excès de précurseur sont séparés du milieu réactionnel lors de la détente du CO₂.

Remarque : la formation de TiO₂ peut être obtenue soit par un post-traitement thermique, soit par chauffage in situ lors de la réaction.

La taille des pores des phases TiO₂ élaborées en phase CO₂ SC augmente de manière significative avec la température. Cette évolution des diamètres des pores peut être justifiée par l'augmentation du coefficient de diffusion des solutés dans le solvant. En effet, la décroissance de la masse volumique avec la température augmente l'agitation moléculaire et diminue la viscosité. Jusqu'à une température de 200 °C, le matériau est amorphe. Il développe une surface spécifique de l'ordre de 410 m².g⁻¹ (méthode BET⁽²⁾) et un volume poreux de 0,25 cm³.g⁻¹. L'essai réalisé à 250 °C conduit à l'obtention d'oxyde de titane sous forme anatase. Ce matériau cristallisé développe une surface spécifique de 112 m².g⁻¹ et un volume poreux inchangé à 0,24 cm³.g⁻¹.

L'observation par microscope électronique à balayage révèle des poudres d'hydroxyde de titane formées d'agglomérats de l'ordre du micron, composés d'une sous-structure de grains nanométriques.

Le produit obtenu à 50 °C et 30 MPa est composé de particules sphériques relativement homogènes et agglomérées dont la taille des cristallites est comprise entre 15 et 30 nm. Les particules sont regroupées en agrégats de plusieurs centaines de nanomètres. La taille des particules obtenues à des températures plus élevées (150 et 250 °C) n'est pas modifiée de manière importante. En revanche, une forte diminution de la surface spécifique est observée en raison de la densification du solide correspondant à l'apparition de cristallites d'anatase (250 °C). Ceci peut être justifié par la très grande réactivité du matériau liée à la faible taille des particules élémentaires. On assiste alors à un compactage causé

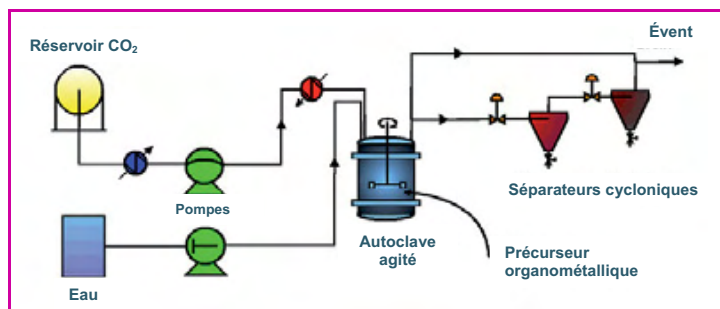


Figure 11 - Schéma de principe du banc d'essai de synthèse en phase supercritique.

Tableau IX - Résultats des tests catalytiques des composites Pd/TiO₂ dans la réaction de conversion du méthanol.

T (°C)	0,5 % TiO ₂ /Pd Degussa		0,5 % TiO ₂ /Pd SC (250 °C-300 bar)		0,5 % Ti(OH) ₄ /Pd SC (200 °C-300 bar)	
	MeOH (%)	CO ₂ (%)	MeOH (%)	CO ₂ (%)	MeOH (%)	CO ₂ (%)
50	0	0	0	1	0	0
60	6	3	24	2	3	0
70	100	93	100	100	100	90

par la cristallisation du solide en phase anatase.

L'imprégnation de palladium a été effectuée par la méthode conventionnelle et les supports suivants ont été utilisés : TiO₂ Degussa P25 : 50 m².g⁻¹, 0,27 cm³.g⁻¹ ; TiO_x(OH)_y obtenu en milieu SC (200 °C, 300 bar) : 409 m².g⁻¹, 0,23 cm³.g⁻¹ ; TiO₂ obtenu en milieu SC (250 °C, 300 bar) : 112 m².g⁻¹, 0,23 cm³.g⁻¹.

Propriétés catalytiques des composites Pd/TiO₂ dans la conversion du méthanol

La conversion du méthanol a été choisie pour évaluer les performances catalytiques des composites Pd/TiO₂ ; les résultats sont rassemblés dans le *tableau IX*. Une conversion totale du méthanol est obtenue pour les trois catalyseurs à 70 °C. Les performances catalytiques de ces matériaux sont donc significatives et ce, pour une température relativement basse. Le TiO₂ phase anatase élaboré en milieu SC est néanmoins le plus performant, puisque le méthanol est complètement transformé en gaz carbonique.

En outre, des catalyseurs contenant une teneur plus faible en métal (0,1 %) ont été également préparés à partir de TiO₂ Degussa P25 : 50 m².g⁻¹, 0,27 cm³.g⁻¹ ; et de TiO₂ obtenu en milieu SC (250 °C, 300 bar) : 112 m².g⁻¹, 0,23 cm³.g⁻¹. Les résultats sont consignés dans le *tableau X*. La conversion totale du méthanol apparaît à 70 °C pour le TiO₂ anatase élaboré en milieu SC, alors qu'elle nécessite 80 °C pour le catalyseur commercial. Les performances catalytiques du TiO₂ SC sont donc également très intéressantes à un pourcentage de palladium très faible (0,1 %).

Les résultats catalytiques (conversion du méthanol) montrent donc que l'élaboration d'hydroxyde ou d'oxyde de titane en milieu CO₂ SC, suivie d'une étape d'incorporation des métaux nobles par mécano-synthèse, conduit à des performances catalytiques comparables, voire supérieures à celles obtenues avec des supports connus, et ceci pour des concentrations en métaux nobles très faibles (0,1 %).

Synthèse d'oxyde de titane en phase supercritique et dépôt in situ de Pd et Pt

La synthèse des nanoparticules catalytiques Pd(Pt)-TiO₂ a été réalisée en « batch » à une pression de 30 MPa, sous une température variant entre 100 et 300 °C. Il s'agit d'une élaboration de catalyseurs biphasiques supportés par hydrolyse puis condensation d'un alcoxyde de titane (tétraisopropoxyde

de titane, Ti(OiPr)₄) et d'une solution d'un précurseur de palladium (nitrate) ou de platine (acétylacétate), en milieu CO₂ SC. Les principales caractéristiques des poudres obtenues sont présentées dans le *tableau XI*.

Lors d'études précédentes sur la synthèse d'hydroxy-oxyde de titane [7-8], il a été observé que la taille des pores augmentait de manière significative avec la température. Cette évolution des diamètres des pores a été justifiée par l'augmentation du coefficient de diffusion des solutés dans le solvant. Dans la présente étude, il apparaît que la taille des pores et le volume poreux restent stables à une température d'élaboration qui se situe entre 50 et 200 °C. Cette stabilité peut être justifiée par le dépôt de palladium ou de platine à la surface des particules d'hydroxy-oxyde ou d'oxyde de titane lors de la diminution de la masse volumique du CO₂ avec la température. D'autre part, nous obtenons un matériau cristallin de structure anatase dès 200 °C, avec une surface spécifique de l'ordre de 400 m².g⁻¹, identique à la surface obtenue dans le cas de l'hydroxy-oxyde de titane (en phase amorphe) seul pour des concentrations en métaux nobles relativement faibles (Pd-TiO₂ 0,5 % en masse de Pd).

Ces résultats indiquent donc que le dépôt *in situ* de palladium ou du platine en milieu CO₂ SC a une influence notable sur la température de cristallisation du TiO₂ (abaissement de la température de cristallisation du TiO₂ anatase de 50 °C). D'autre part, la surface spécifique diminue

Tableau X - Résultats catalytiques en conversion du méthanol en présence des phases TiO₂/Pd 0,1 %.

T (°C)	0,1 % TiO ₂ /Pd Degussa		0,1 % TiO ₂ /Pd SC (250 °C-300 bar)	
	MeOH (%)	CO ₂ (%)	MeOH (%)	CO ₂ (%)
50	0	0	0	1
60	4	0	6	2
70	10	1	100	82
80	100	78		

Tableau XI - Caractéristiques des poudres Pd(Pt)-TiO₂ obtenues par synthèse directe (CO₂ SC 30 MPa).

Métal	Temp. synthèse (°C) (densité CO ₂)	Teneur en métal noble (%)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Diamètre de pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Nature du substrat	
Pd	50 (870 kg.m ⁻³)	0,01	470	1,9	0,31	TiO _x (OH) _y amorphe	
		0,1	350	2,8	0,11	idem	
		0,5	460	3,3	0,39	idem	
	150 (520 kg.m ⁻³)	0,01	460	1,6	0,15	TiO _x (OH) _y amorphe	
		0,02	405	1,9	0,08	idem	
		0,1	219	2,9	0,05	idem	
		200 (390 kg.m ⁻³)	0,01	296	1,6	0,23	anatase
			0,02	257	3,7	0,27	anatase
	300 (285 kg.m ⁻³)	0,1	194	3,6	0,25	anatase	
		0,5	410	2,9	0,21	anatase	
		0,1	60	9,4	0,19	anatase	
	Pt	100 (662 kg.m ⁻³)	0,1	360	2,7	0,10	TiO _x (OH) _y amorphe
0,1			60	13,4	0,20	anatase	

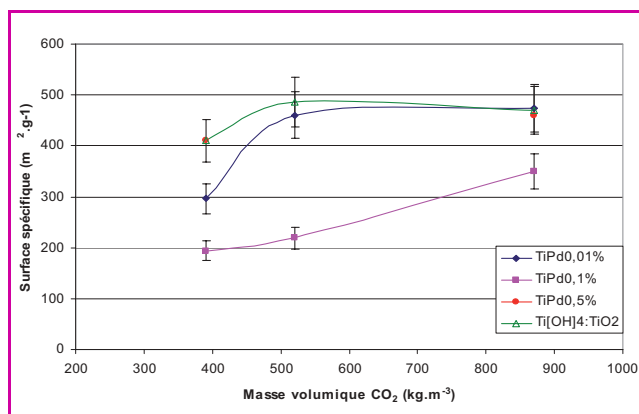


Figure 12 - Influence de la densité du CO₂ SC sur la surface spécifique des solides.

fortement avec l'augmentation de la température de synthèse (60 m².g⁻¹ à 300 °C). L'influence de la masse volumique du CO₂ SC sur la surface spécifique développée par les composés peut être facilement visualisée sur la figure 12. À une pression constante de 30 MPa, la surface spécifique maximale est atteinte pour une masse volumique de CO₂ de 500 kg.m⁻³. Ce maximum n'est cependant pas atteint avec une concentration en palladium de 0,1 % en masse.

L'observation des échantillons au microscope électronique révèle la présence de poudres agglomérées (agrégats de quelques centaines de nanomètres), quelle que soit la concentration en métal noble (figure 13). La taille des particules formant ces agrégats est comprise entre 15 et 30 nm. La poudre à 0,5 % en masse de palladium semble plus homogène (les agrégats sont pontés) que les poudres avec des concentrations en métal noble plus faible (0,01 et 0,1 % en masse). Cette cristallisation dès 200 °C en phase anatase a été confirmée par les analyses DRX*.

Par ailleurs, des dépôts de Pd-TiO₂ de 0,1 % en masse de palladium ont été réalisés sur une mousse céramique Al₂O₃/ZrO₂. Ces supports présentent une structure macroporeuse de manière à minimiser les pertes de charge consommatrices d'énergie. Une telle réalisation implique obligatoirement une imprégnation des parois de la mousse en profondeur, afin de favoriser un échange en volume et une optimisation de la surface spécifique. De plus, l'imprégnation doit être stable à haute température afin d'éviter un décollement de la couche active.

Le dépôt de la couche active catalytique Pd-TiO₂ (7 %) a été réalisé en « batch » pendant 15 min à 30 MPa et 300 °C. L'observation par microscopie électronique révèle un dépôt à la surface et à l'intérieur de la structure macroporeuse. Cette couche active obtenue par imprégnation en milieu CO₂ SC du support Al₂O₃/ZrO₂ semble homogène et recouvre totalement la granulométrie du support.

Cette étude a montré que le CO₂ SC constitue un milieu adapté à l'élaboration de composés catalytiques Pd(Pt)-TiO₂. La synthèse de ces catalyseurs a été réalisée sous pression de CO₂ à 30 MPa, sous une température variant entre 50 et 300 °C. Le dépôt de métaux nobles en milieu CO₂ SC a une influence notable sur la température de cristallisation du TiO₂ (abaissement de la température de cristallisation du TiO₂ en phase anatase de 50 °C). La surface BET obtenue (410 m².g⁻¹) est très importante pour un composé cristallisé type TiO₂ en phase anatase. Les résultats catalytiques des matériaux de type Pd(Pt)-TiO₂ synthétisés *in situ* montrent une très bonne réactivité pour

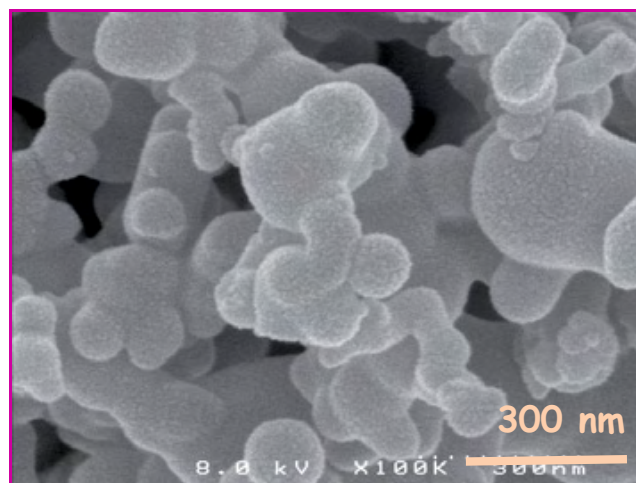


Figure 13 - Vue en microscopie électronique à balayage des poudres Pd-TiO₂ 0,5 % en masse de palladium, synthétisées en phase supercritique à 200 °C et 30 MPa.

une faible concentration de métaux nobles (0,1 %). En effet, la poudre Pt-TiO₂, à 0,1 % en masse de platine, élaborée à 300 °C et de structure TiO₂ anatase est très performante, car la conversion du chlorobenzène est de 92 %, la sélectivité en CO₂ de 93 % et le pourcentage de polychlorés formés est très faible (1,5 %). Les caractérisations effectuées jusqu'à présent nous conduisent à penser que ces performances résultent d'une modification des propriétés électroniques du platine lorsque la phase mixte Pt-TiO₂ est de type anatase.

Conclusion

Résultats obtenus à l'échelle du laboratoire avec des catalyseurs sous forme de poudres

Des métaux nobles (Pt, Pd) déposés sur oxyde de titane peuvent conduire à des catalyseurs particulièrement performants pour l'oxydation du méthanol par rapport à des catalyseurs de référence. Il en est de même pour l'oxydation de composés chlorés. Nous avons même observé que dans ce cas, l'optimisation du support et de la teneur en métal permettait d'éviter la formation de composés polychlorés indésirables. De plus, les catalyseurs à base d'argent, lorsque la dispersion du métal est significative, présentent une activité remarquable par rapport aux solides conventionnels. En effet, pour chaque famille de catalyseurs préparée selon les nouvelles techniques mises en œuvre, une comparaison des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés catalytiques a été réalisée. Tous les solides préparés n'ont pas eu les propriétés attendues ; cependant, une première optimisation des procédés, jusqu'à présent utilisés pour d'autres applications, a permis d'augmenter leurs performances parfois au-delà de celles de systèmes connus. En outre, la reproductibilité des préparations et des expériences de catalyse a été examinée, ainsi que la stabilité des catalyseurs en cours de réaction. On a pu ainsi observer qu'à l'échelle du laboratoire, les matériaux retenus avaient les propriétés requises pour les applications envisagées.

Mise en forme des catalyseurs

Les catalyseurs résultant de l'enduction de mousses céramiques par certaines des nanopoudres précédentes (Pt/TiO₂)

conduisent aux mêmes propriétés catalytiques. Le dépôt n'a donc pas modifié les performances des nanopoudres, ce qui permet d'envisager la préparation de catalyseurs industriels. Le dépôt direct des précurseurs catalytiques par DLI-MOCVD sur des mousses céramiques préformées permet également d'obtenir des solides directement utilisables en réacteurs catalytiques. Les propriétés de ces petits monolithes sont aussi assez semblables à celles des poudres.

En conclusion, les travaux réalisés sur la préparation et la mise en forme de matériaux catalytiques s'avèrent particulièrement prometteurs dans le domaine de la dépollution de l'air ainsi que dans d'autres domaines. En effet, l'obtention de catalyseurs prêts à l'emploi, soit en une étape (MOCVD), soit en deux étapes (« washcoat » de nanopoudres sur mousses ou monolithes) est clairement démontrée et les techniques mises en œuvre sont parfaitement transposables à plus grande échelle.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (MINEFI) du soutien financier apporté au Consortium NACACOMO dans le cadre des projets PERFORMANCES. En outre, ils ont particulièrement apprécié les discussions fructueuses avec Michel Mussino (chef de la division Matériaux Avancés/DGE). Ils remercient également Guillaume Loupias, pour son aide dans la préparation des échantillons par enduction,

Yvette Dextre, pour les caractérisations MEB-FEG de ces mêmes échantillons, Hicham Maskrot, pour la synthèse des matériaux par pyrolyse laser, Aurore Michaux, pour la synthèse des matériaux en milieu CO₂ supercritique, Fabien Can, pour les caractérisations des échantillons par spectroscopie de molécules sondes adsorbées, et Erwan Guélou, pour la réalisation des tests catalytiques d'élimination des composés organiques volatils.

Notes et références

- (1) *Mode batch* : réacteur statique (fermé), par opposition au réacteur dynamique (ouvert et continu).
- (2) *Méthode BET*, de Brunauer, Emmet et Teller.
- (1) Thollon S., Luc F., Barrault J., Guelou E., Valange S., Daturi M., Brevet français assigné au CEA-CNRS, PCT FR2005/003264, 23/12/2005.
- (2) Pignon B., Maskrot H., Leconte Y., Reynaud C., Herlin-Boime N., Guyot Ferreol V., Pouget T., Tranchant J.F., Gervais M., Coste S., *Eur. J. of Inorg. Chem.*, **2008**, 208, p. 883.
- (3) Maskrot H., Thèse de l'Université de Tours, **2006**.
- (4) Maskrot H., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C., Guelou E., Pinard L., Valange S., Barrault J., Gervais M., *Catalysis Today*, **2006**, 116, p. 6.
- (5) Hunter R.J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, Londres, **1981**.
- (6) Giraud S., Loupias G., Maskrot H., Herlin-Boime N., Valange S., Guelou E., Barrault J., Gabelica Z., *J. European Ceramic Society*, **2007**, 27, p. 931.
- (7) Papet S., Thèse de l'Université de Montpellier 2 - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, **2000**.
- (8) Reverchon E., Gaputo G., Corraera S., Cesti P., *J. of Supercritical Fluids*, **2003**, 26(3), p. 253.



J. Barrault



S. Valange



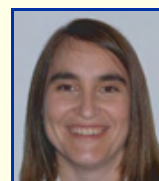
J.-M. Tatibouët



S. Thollon



N. Herlin-Boime



S. Giraud



J.-C. Ruiz



B. Fournel

Joël Barrault (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS (catalyse et chimie pour le développement durable), **Sabine Valange**, maître de conférences à l'Université de Poitiers (synthèse de matériaux catalytiques à porosité hiérarchisée), et **Jean-Michel Tatibouët**, directeur de recherche CNRS (catalyse assistée par plasma, applications à l'environnement et aux nouvelles énergies), au LACCO (Laboratoire de catalyse en chimie organique), UMR CNRS 6503¹.

Stéphanie Thollon est ingénieur, chef de projet dans le domaine des matériaux (MO-CVD) au CEA-DRT de Grenoble².

Nathalie Herlin-Boime est responsable d'équipe dans le domaine des matériaux (pyrolyse laser) au CEA-IRAMIS de Saclay³.

Sophie Giraud est ingénieur dans le domaine des matériaux au CEA-DEN de Saclay⁴.

Jean-Christophe Ruiz est ingénieur et **Bruno Fournel**, chef de projets, au CEA de Marcoule, R & D Fluides supercritiques⁵.

Badreddine Bergaya est directeur général du CRT Plasma Laser⁶.

Jean-Pierre Joulin est président directeur général et **Nadine Delbianco**, directrice générale adjointe, de Céramiques Techniques Industrielles (CTI-SA) à Salindres⁷.

Zelimir Gabelica est professeur de chimie minérale à l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse, Laboratoire LPI-GSEC⁸.

Marco Daturi est professeur à l'ENSICAEN, LCS, UMR CNRS 6506 (caractérisations de matériaux par spectroscopie infrarouge *in situ* et *operando*)⁹.



Z. Gabelica



J.-P. Joulin



M. Daturi

¹ LACCO, UMR CNRS 6503, ESIP, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers.

Courriel : joel.barrault@univ-poitiers.fr

² CEA Grenoble DRT/DTNM/LTS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.

³ CEA, IRAMIS, Service des photons, atomes et molécules, Laboratoire Francis Perrin (CEA-CNRS URA 2453), Bât. 522, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

⁴ CEA, DEN, SRMA, 91191 Gif-sur-Yvette.

⁵ CEA Marcoule DTCD/SPDE/LFSM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.

⁶ CRT Plasma Laser, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2.

⁷ CTI-SA, La Resclause, route de Saint-Privat, 30340 Salindres.

⁸ LPI-GSEC, ENSCMu, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse.

⁹ CNRS-LCS, UMR 6506, ENSICAEN, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen.

Le piégeage et la détection de composés halogénés gazeux

Utilisation d'éponges nanoporeuses et de réactions chimiques

Philippe Banet, Christophe Cantau, Charles Rivron et Thu-Hoa Tran-Thi

Résumé La littérature est riche de matériaux poreux, élaborés selon le procédé sol-gel, présentant des surfaces spécifiques d'adsorption élevées, propices au piégeage de composés gazeux, et notamment des composés organiques volatils (COV). Ces matériaux ont le plus souvent une large distribution de taille de pores avec une répartition spatiale aléatoire. Toutefois, certains peuvent présenter des nanostructures ordonnées de taille homogène ou encore des structures hiérarchisées en tailles nanométrique (< 2 nm) et mésoscopique (entre 2 et 60 nm). L'utilité de telles organisations et la possibilité de transposer des réactions chimiques en solution dans ces milieux confinés sont étudiées dans cet article, notamment pour une application en tant que couches sensibles pour des capteurs chimiques de polluants gazeux. Des exemples de capteurs chimiques de gaz toxiques d'intérêt pour l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs, élaborés au laboratoire, sont présentés pour illustrer les potentialités des matériaux nanoporeux et l'infinie richesse des réactions chimiques pouvant avoir lieu à l'interface gaz-solide.

Mots-clés Capteur chimique, matériaux nanoporeux, nanostructures, chlore, bromure d'alkyle, détection optique.

Abstract Nanoporous sponges and proven chemical reactions for the trapping and sensing of halogenated gaseous compounds

The literature is well illustrated with examples of porous materials elaborated *via* the sol-gel process, which display high adsorption surface area suitable for the trapping of volatile organic compounds (VOC). Very often, the porous network of these materials is randomly distributed in terms of pore size. However, some materials can display very ordered nanostructures with uniform pore sizes or hierarchical structures with microscopic (< 2 nm) and mesoscopic (2-60 nm) domains. The utility of such organized media and the possibility of reproducing liquid phase chemical reactions in these confined environments are here discussed with regards to their potentiality as sensitive layers of chemical sensors for the detection of gaseous pollutants. To illustrate the potentiality of the porous materials and the importance of the chemical reactivity at gas-solid interfaces, an example of a chemical sensor which detects chlorine, a toxic industrial gas encountered in microelectronics and semiconductor industries, will be given.

Keywords Chemical sensors, nanoporous materials, nanostructures, chlorine, alkyl bromide, optical detection.

Le laboratoire Francis Perrin développe des capteurs chimiques très sélectifs pour la mesure des polluants gazeux dans les domaines de la qualité de l'air, de la surveillance des travailleurs et de la sécurité. Récemment dans *L'Actualité Chimique*, nous avons montré la mise au point d'un détecteur de formaldéhyde, un polluant cancérigène et ubiquiste de l'air intérieur [1]. Nous nous intéressons ici à certains polluants gazeux générés dans l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs lors de la fabrication des composants électroniques. Celle-ci comprend en effet de nombreuses étapes dans lesquelles entrent en jeu des séquences de traitements physiques ou chimiques tels que l'oxydation des surfaces, le dépôt de masques, la gravure chimique ou par plasma, le dopage par diffusion ou par implantation ionique, le dépôt chimique ou encore la métallisation... pour ne pas toutes les citer. De nombreux gaz et produits chimiques toxiques volatils sont utilisés dans ces procédés. Parmi ceux-ci, on retrouve fréquemment des acides (HCl, HF, HNO₃, CH₃COOH) ou gaz (dichlore Cl₂ et composés fluorés) servant d'agents de gravure, les dérivés du bore utilisés comme dopants pour l'implantation ionique (BBR₃, BCl₃,

BF₃...), des décapants organiques de résines photosensibles (phénol, trichlorobenzène, perchloréthylène, éthanolamine, triéthanolamine...). Entre chaque étape, un nettoyage et une vérification de la propreté de la chambre de traitement sont réalisés pour assurer la plus grande pureté des composants. Il est nécessaire dans ce cas de pouvoir détecter des traces résiduelles de produits chimiques à des concentrations de quelques ppb à quelques dizaines de ppb.

Outre l'aspect « vérification des procédés », il est également nécessaire de protéger les travailleurs, notamment de risques éventuels de fuite ou lors des opérations de nettoyage des équipements (filtres, pompes à huile). Actuellement, pour la vérification des procédés, la méthode de détection employée est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ces appareils sont suffisamment sensibles et sélectifs mais coûteux et par ailleurs difficilement transportables d'une chambre de traitement à une autre. Pour protéger les travailleurs d'une éventuelle fuite, des capteurs électrochimiques avec une sensibilité avoisinant le ppm sont utilisés comme systèmes d'alarme. Il existe donc un réel

besoin de détecteurs portables, rapides, sélectifs, sensibles et peu coûteux.

Depuis ces trois dernières années, au sein de notre équipe, nous nous sommes intéressés à la détection de divers composés halogénés gazeux toxiques, dont Cl_2 et BX_3 ($X = \text{F}$ et Cl) [2-3]. Nous détaillerons principalement le travail réalisé pour la détection du chlore gazeux, et en particulier les stratégies qui nous ont amenés à choisir des matériaux amorphes, nano- ou mésostructurés, couplés à des réactions chimiques spécifiques pour une détection sélective et rapide du polluant.

Technologies existantes et commercialisées : état de l'art

Les technologies permettant la mesure sélective de Cl_2 dans la gamme sub-ppm ne sont pas nombreuses :

- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique sensible (~ 10 ppb) et sélective, mais elle est coûteuse et difficilement transportable d'une chambre de traitement à analyser à une autre.
- L'ionisation de Cl_2 suivie d'une mesure de mobilité des ions est une méthode déjà commercialisée qui permet d'atteindre une très bonne sensibilité (~ 10 ppb). Les inconvénients de cette méthode résident essentiellement dans l'utilisation de particules ionisantes, l'encombrement et le coût élevé de l'appareil.
- La détection directe et sélective du Cl_2 gazeux par son absorbance dans l'UV (350 nm) est l'une des méthodes les plus rapides car basée sur une détection optique. Cependant, le faible coefficient d'absorption de Cl_2 ($70 \text{ mol}^{-1} \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) impose un parcours optique important et de ce fait, le système le plus compact, commercialisé par Ocean Optics, utilisant une cavité repliée (25 m de parcours optique), reste encore volumineux (80 cm de long) pour un poids contraignant de 11,5 kg.

• Certains réactifs colorés (tubes Draeger + pompe) permettent d'atteindre une sensibilité de 200 ppb mais ne fonctionnent que dans une gamme limitée d'humidité relative (25 à 65 %) et ne sont pas sélectifs.

• D'autres travaux de la littérature mentionnent des seuils de détection sub-ppm (180 ppb) avec l'exploitation des propriétés résistives des films minces de phtalocyanine ou avec des systèmes électrochimiques, mais ces systèmes ne sont pas sélectifs.

Les limites de ces systèmes nous ont amenés à proposer une alternative : des capteurs chimiques à transduction optique.

Alternative proposée : capteurs chimiques à transduction optique

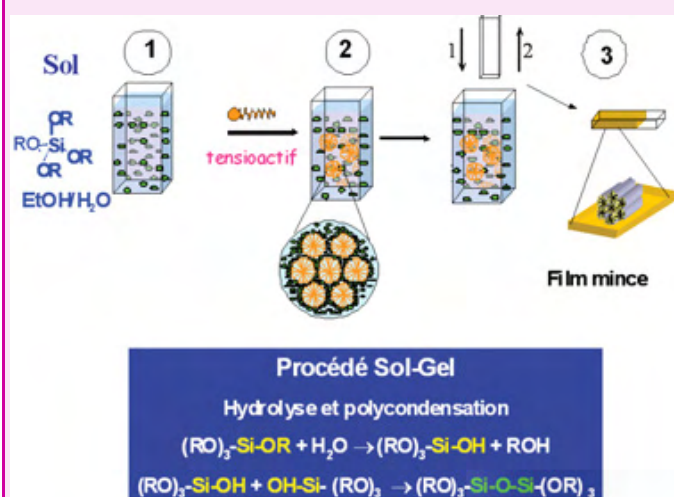
Le principe d'un capteur chimique repose sur le phénomène de reconnaissance moléculaire entre une molécule-sonde et un polluant-cible et la transduction de cette dernière en un signal mesurable. Le capteur chimique est donc constitué d'une couche sensible formée d'un matériau poreux encapsulant des molécules-sonde et les modes de transduction peuvent être électriques, électrochimiques, piézoélectriques ou encore optiques. La stratégie développée au laboratoire Francis Perrin pour l'élaboration de capteurs chimiques *sensibles, sélectifs* et *rapides* repose sur l'utilisation de :

- matériaux « *éponge* » poreux synthétisés selon le procédé sol-gel à partir de précurseurs de silice, des alcoxydes de silicium (voir encadré 1). Ce procédé permet de doper la matrice de molécules-sonde lors de la synthèse. Ces matrices hybrides *transparentes* sont préparées sous forme de films minces : elles peuvent être amorphes, nanostructurées ou mésostructurées de type MTS (mésoporeux aux tensioactifs structurants). Une première sélectivité peut être obtenue en jouant sur la taille des pores : de petits pores permettent d'éliminer des interférences

Encadré 1

Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel permet à partir de précurseurs en solution (sol) d'obtenir à température ambiante des matrices rigides (gel) poreuses (voir figure). Ces matériaux présentent de nombreux avantages : ils offrent de grandes surfaces spécifiques d'adsorption (450 à $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparables à celles du charbon actif et propices au piégeage de grandes quantités de polluant gazeux ; ils sont transparents, faciles à mettre en œuvre et inertes vis-à-vis de leur environnement. Par ailleurs, le procédé sol-gel est peu coûteux et permet non seulement la réalisation de nombreux édifices poreux avec des distributions de taille de pores contrôlées, mais aussi des méthodes de dopage appropriées pour l'obtention de concentrations élevées de molécules-sondes.



Les étapes de l'élaboration d'un film mince de silicate dopé d'ions bromure.

(1) Une solution pré-hydrolysée contenant le précurseur, le tétraéthoxysilane (TEOS), l'eau et HCl avec les proportions molaires 1 TEOS / 3 EtOH / 5×10^{-5} HCl / 1 H_2O est préparée.

(2) Une seconde solution obtenue par dissolution du surfactant dans un mélange d'éthanol et eau avec un excès d'HCl est ajoutée à la première. La composition finale du sol devient 1 TEOS / 20 EtOH / 5 H_2O / 0,004 HCl / x surfactant ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3$). La solution est laissée à maturation à température ambiante pendant 4 jours. Dans l'étape 2, le surfactant est un halogénure d'alkyltriméthylammonium et peut être remplacé par du KBr.

(3) Les films minces de silicate dopés de Br^- sont formés par trempage des substrats de quartz dans le sol et retrait à vitesse constante (« dip-coating ») (épaisseur : 180-200 nm par face).

potentielles avec des polluants de taille égale ou supérieure à celle du benzène ;

• molécule-sonde capable de réagir spécifiquement avec le polluant-cible et possédant :

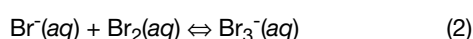
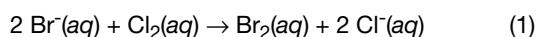
- un coefficient d'extinction molaire ϵ (ou section efficace d'absorption) élevé pour permettre un suivi de sa disparition au cours de sa réaction avec le polluant-cible par des mesures d'absorbance,
- une grande réactivité avec le polluant-cible avec formation d'un produit dont le spectre d'absorption diffère de celui des réactifs pour un suivi de la croissance du produit au cours de l'exposition,
- un rendement quantique de fluorescence élevé lorsque la détection est basée sur des mesures de fluorescence ;

• méthodes de transduction optique pour une détection rapide : il s'agira selon le cas de mesures de variation d'absorbance ou de fluorescence.

Application à la détection du chlore gazeux

Quelles molécules-sonde ?

En partant du principe que certaines réactions dans la phase liquide pourraient être transposées à l'interface solide-gaz, nous avons choisi d'étudier les réactions bien établies de réduction du chlore par des halogénures de métaux alcalins. Lorsque l'on fait buller du chlore Cl_2 gazeux dans une solution aqueuse de bromure de potassium (KBr), on forme $\text{Br}_2(\text{aq})$ et $\text{Br}_3^-(\text{aq})$ dans la solution, selon les réactions suivantes :



et en présence d'un excès de Cl_2 :



Au cours du temps, tous les $\text{Br}^-(\text{aq})$ sont consommés au profit de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et la réaction se poursuit avec la formation de $\text{BrCl}_2^-(\text{aq})$ selon :



Cette succession de réactions peut être aisément illustrée expérimentalement (figure 1). Les colorations sont

visibles à l'œil nu car les espèces créées en solution absorbent en partie dans le visible (bande d'absorption large) (tableau 1) et leurs concentrations sont ici très élevées. Les propriétés optiques de l'espèce Br_3^- sont particulièrement intéressantes : Br_3^- absorbe intensément dans un domaine de longueur d'onde différent de celui de Br^- (cf tableau 1). Il est donc attrayant de mettre à profit ces propriétés pour la mise au point d'un capteur chimique de Cl_2 basé sur la détection de Br_3^- . De plus, si les réactions en solution sont soumises aux règles des équilibres chimiques, en revanche à l'interface solide-gaz, en absence de solvant, ces équilibres n'entrent plus en jeu.

Tableau I - Propriétés optiques des gaz et espèces halogénées en solution.

Espèce chimique	Domaine d'absorption (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à λ_{max} (nm)	Réf.
Br^-	150-220	$13\,000 \pm 600$ (197,6)	[4]
Br_2	330-630	175 (390)	[5]
Br_3^-	200-450	$40\,900 \pm 400$ (266)	[4]
BrCl	190-290 et 300-550	70 ± 6 (343)	[5]
BrCl_2^-	200-450	$51\,000 \pm 5\,000$ (240)	[6]
Br_2Cl^-	200-520	$24\,000 \pm 2\,000$ (258)	[4]
Cl_2	250-475	70 ± 2 (325)	[5]

Par ailleurs, les concentrations de chlore que nous cherchons à détecter sont beaucoup plus faibles (de quelques ppb au ppm), mais nous disposons de méthodes de détection optique plus sensibles que l'œil humain.

Quelle couche sensible pour le capteur chimique ?

Nous avons vu précédemment que la couche sensible d'un capteur chimique est composée d'une matrice poreuse qui contient la molécule-sonde, que la détection du Cl_2 est basée sur la mesure de la formation de Br_3^- à partir de Br^- (équations 1 et 2) et que la formation d'une mole de Br_3^- nécessite la consommation d'une mole de Cl_2 et de trois moles de Br^- . Il faut donc une grande concentration de bromure dans la couche sensible pour retrouver dans le film mince une densité d'ions bromure équivalente à celle d'une solution concentrée de bromure de potassium. Différentes possibilités nous sont offertes, comme l'utilisation d'halogénures de polymères organiques cationiques, ou encore l'insertion d'halogénures de métaux alcalins ou d'halogénures d'ammonium quaternaires dans nos matrices poreuses. Notre choix s'est porté sur ces deux dernières solutions avec l'utilisation de matrices poreuses structurées de polymères hybrides organiques inorganiques à base de silice ($-\text{SiO}_2-$), élaborées selon le procédé sol-gel (voir encadré 2) et dans lesquelles les halogénures d'alkyltriméthylammonium, le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) et le diBDCM (dibromure de décaméthonium) sont à la fois des agents structurants et des molécules-sonde capables de réagir avec le chlore. Dans ces matrices poreuses rigides, la diffusion des gaz est plus rapide que dans celles des composés polymères organiques qui subissent un gonflement au cours du temps.

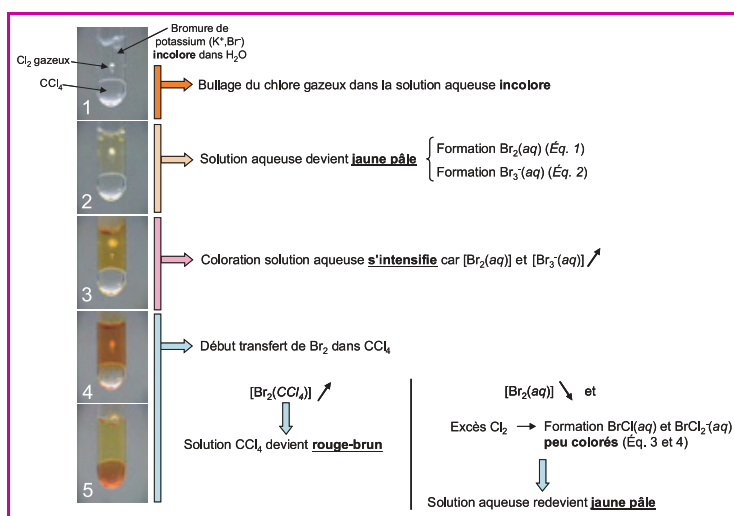


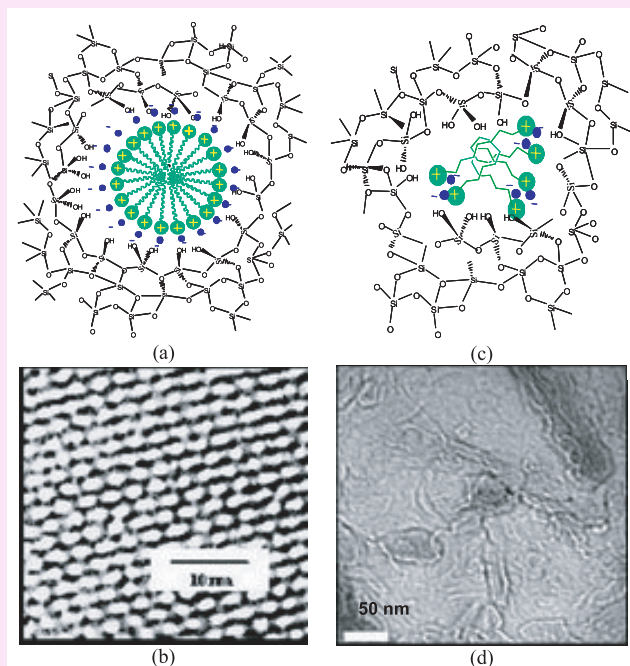
Figure 1 - Formation de Br_2 , Br_3^- , BrCl et BrCl_2^- dans la phase aqueuse et transfert de Br_2 vers CCl_4 au cours du bullage de Cl_2 gazeux dans la solution aqueuse de bromure de potassium (1 mol.L^{-1}).

Encadré 2

Synthèse de films minces poreux structurés par voie sol-gel

Depuis la découverte des matériaux silicatés mésoporeux à porosité ordonnée par les chercheurs de la Mobil Research and Development Corporation [i], les molécules amphiphiles de tensioactifs, composées d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un groupement fonctionnel ou d'une tête polaire, ont été largement utilisées comme agents structurants pour produire des matériaux avec des structures organisées de pores, de type hexagonal, cubique ou lamellaire. Parmi ceux-ci, les halogénures d'alkyltriméthylammonium, et plus particulièrement le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), ont été les agents structurants les plus étudiés de la littérature [ii].

Un exemple de matrices à porosité organisée selon une structure 3D-hexagonale, obtenu avec le CTAB, est montré avec le cliché MET (microscopie électronique à transmission). Le film ayant été calciné pour enlever la partie organique, on observe bien l'empreinte sphérique laissée par les micelles de CTAB formées dans le sol et conservées lors du tirage et séchage du film (figure b). D'autres, en revanche, comme les molécules de dibromure de décamméthonium (diBDCM), constituées d'une longue chaîne carbonée avec deux têtes polaires, ne s'associent pas en micelles en solution. Elles s'agrègent par enchevêtrement des chaînes du fait de la tendance du repliement de la chaîne, d'où leur appellation de molécules bolaformes** [iii]. Elles subsistent dans le film silicaté comme le montre le cliché MET (figure d). Du fait de la dispersion des agrégats de diBDCM, on s'attend à ce que la densité des ions Br^- (cercle bleu : figure c) dans les films de diBDCM soit plus faible que dans les films de CTAB. Cette différence devrait fortement influencer sur la réactivité au Cl_2 et la formation de Br_3^- .



À gauche : (a) Représentation schématique d'une micelle de bromure de CTAB dans un squelette amorphe de silicate. Les ammoniums quaternaires chargés positivement sont représentés par des cercles verts avec une charge + en jaune. Les ions bromures sont représentés en bleu. (b) Cliché MET* du film correspondant présentant une porosité mésostructurée de symétrie 3D-hexagonale. Les cercles blancs correspondent aux empreintes laissées par les micelles de CTAB, après enlèvement de ces dernières par calcination du film (rapport CTAB/Si = 0,1). À droite : (c) Représentation schématique d'un agrégat de molécules de diBDCM dans une matrice amorphe de silicate. Les ammoniums quaternaires chargés positivement sont représentés par des cercles verts avec une charge + en jaune. Les ions bromures sont représentés en bleu. (d) Cliché MET du film correspondant dopé de diBDCM (1,67 mol.L⁻¹).

* L'image MET a été réalisée par D. Grosso du Laboratoire de chimie de la matière condensée de l'Université Pierre et Marie Curie.

** Bola vient de *boleadoras* : arme constituée de plusieurs boules reliées par des cordes, utilisée pour la chasse aux oiseaux en Amérique du Sud.

[i] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **1992**, 359, p. 710.

[ii] a) Besson S., Gacoin T., Ricolleau C., Jacquiod C., Boilot J.-P., Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, p. 404 ; b) Sanchez C., Soler-Illia G.D.A.A., Ribot F., Grosso D., Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, p. 1131.

[iii] Johnson J.R., Fleming R., On the micellar properties of bolaform electrolytes in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79(21), p. 2327.

Propriétés optiques des films minces dopés au CTAB et au diBDCM

Les films dopés au CTAB présentent une porosité organisée selon une structure 3D-hexagonale. Cette structuration est liée au comportement micellaire du CTAB (encadré 2). Les films obtenus sont optiquement transparents mais absorbent dans l'UV du fait de la présence des micelles de CTAB (absorption de l'ion Br^- à 190-205 nm). La figure 2 présente les spectres d'absorption des films minces de silicate dopé au CTAB (épaisseur : 180-200 nm par face).

Tout comme le CTAB, le diBDCM absorbe dans l'UV (absorption des ions Br^-) et l'absorbance des films varie aussi linéairement en fonction du rapport molaire diBDCM/Si (figure 2).

Exposition des films dopés au chlore gazeux

Le dispositif de préparation des mélanges gazeux permet d'ajouter une quantité contrôlée de Cl_2 (2 ppm dans de l'azote sec) soit à de l'azote sec ou humidifié, soit à de l'air ambiant humide du laboratoire contenant les polluants

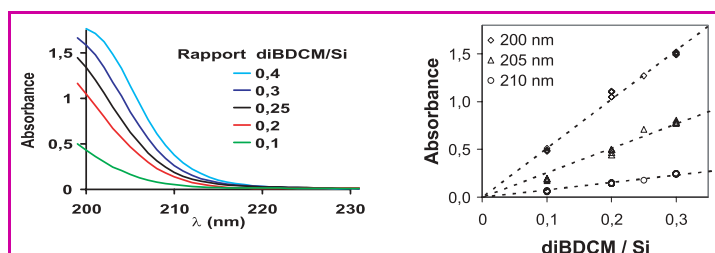


Figure 2 - Spectres d'absorption de films minces dopés de diBDCM (à gauche) et variation de l'absorbance du diBDCM dans un film en fonction du rapport molaire diBDCM/Si (à droite).

L'épaisseur par face variant de 160 à 190 nm, les valeurs d'absorbance ont été normalisées pour une même épaisseur totale de 360 nm (2 faces). Avec ϵ (205 nm) = $4\,400 \pm 500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, la concentration de diBDCM varie de 1,67 à 5,05 mol.L⁻¹.

usuels de l'air intérieur (figure 3). On peut faire varier les concentrations de Cl_2 entre 2 ppb et 1 ppm, le flux du mélange gazeux entre 20 mL.min⁻¹ et 1 L.min⁻¹ et l'humidité relative (HR) du mélange entre 0 et 100 %.

Les films dopés déposés sur des substrats de quartz de dimensions 15 x 8 x 1 mm sont insérés dans une cellule à

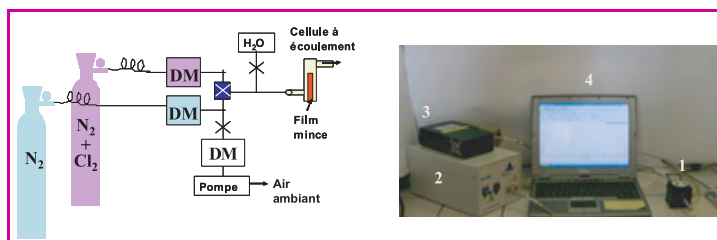


Figure 3 - À gauche : Représentation schématique du dispositif de génération de mélanges gazeux. DM : débitmètre massique. À droite : Dispositif de détection comprenant (1) un porte-cellule à écoulement muni d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'une entrée optique reliée à la source lumineuse UV-visible (2) et d'une sortie optique reliée par fibre optique à un spectrophotomètre miniature (3). Ce dernier est relié à un ordinateur portable (4).

écoulement. Cette dernière est maintenue dans un porte-cellule muni d'une entrée/sortie de gaz et d'entrée/sortie optiques reliées par des fibres optiques respectivement à une source lumineuse et un spectrophotomètre miniature Ocean Optics. L'ensemble de détection et d'acquisition des données est piloté par ordinateur.

Exposition à un flux continu

Dans une première expérience, un film dopé de diBDCM ($1,67 \text{ mol.L}^{-1}$) est exposé à un flux constant (500 mL.min^{-1}) d'azote contenant 190 ppb de Cl_2 . La formation de Br_3^- est immédiatement observée par son absorbance à 270 nm qui croît avec le temps d'exposition (figure 4).

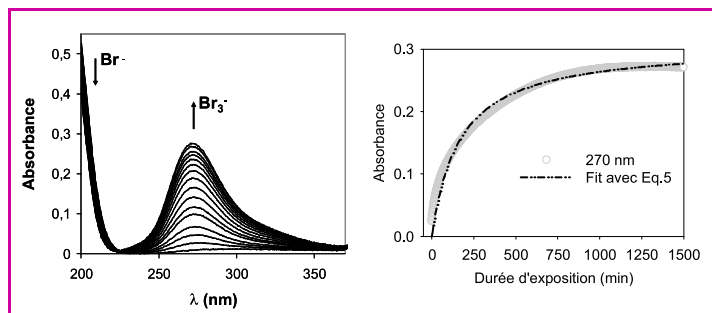


Figure 4 - À gauche : Variation spectrale observée lors de l'exposition d'un film dopé de diBDCM ($1,67 \text{ mol.L}^{-1}$) à un flux constant (500 mL.min^{-1}) de $\text{N}_2 + \text{Cl}_2$ (190 ppb). Humidité relative ~ 0 ($[\text{H}_2\text{O}] \sim 600 \text{ ppb}$). À droite : Cinétique de croissance de l'absorbance de Br_3^- à 270 nm (—). La courbe atteint un plateau lorsque le réactif est entièrement consommé.

Pour pouvoir quantifier la concentration de Cl_2 , il est nécessaire de connaître la vitesse de formation de Br_3^- . À partir des réactions 1 et 2 et avec l'hypothèse de l'existence d'un régime quasi stationnaire pour la formation et disparition de Br_2 , on obtient :

$$[\text{Br}_3^-]_t = \frac{[\text{Br}^-]_0}{3} \left(1 - \frac{1}{1 + 3k_1[\text{Br}^-]_0[\text{Cl}_2]_t} \right) \quad (5)$$

avec $[\text{Br}^-]_0$: concentration initiale de diBDCM dans le film ; $[\text{Cl}_2]$: concentration des molécules de Cl_2 piégées dans la matrice ; k_1 : constante de vitesse de réaction de Cl_2 avec Br^- .

Le bon ajustement des données expérimentales avec la courbe obtenue par l'équation 5 corrobore le modèle cinétique proposé. Br_3^- est bien formé via la réaction de Cl_2 avec le diBDCM à l'interface solide-gaz dans la matrice solide. La vitesse de formation de Br_3^- peut être obtenue à

partir de la pente initiale de la courbe à $t = 0$. Elle est proportionnelle à la concentration de Cl_2 selon :

$$\text{Pente}_{(t=0)} = k_1[\text{Br}^-]_0^2[\text{Cl}_2] \quad (6)$$

Pour déterminer la pente à l'origine, il n'est pas nécessaire d'exposer le capteur sous un flux continu de polluant. Dans les expériences qui suivent, le capteur est exposé à des impulsions brèves de mélange gazeux. Pour déterminer des valeurs de pente à l'origine, la valeur de $[\text{Br}^-]_0$ variant avec le nombre d'impulsions, nous tiendrons compte de la consommation du diBDCM au cours de temps.

Exposition à des impulsions brèves de mélange gazeux

Lorsqu'un film dopé de diBDCM (diBDCM/Si = 0,2, soit $3,2 \text{ mol.L}^{-1}$) est exposé à des impulsions de mélange gazeux contenant du chlore pendant 20 s, on observe une augmentation immédiate de l'absorbance à 270 nm correspondant à Br_3^- . Entre chaque impulsion, ce signal disparaît avec l'introduction de l'air humide du laboratoire (figure 5). Chaque cycle de mesure dure 5 min et chaque film dopé de diBDCM peut être utilisé pour 5 à 30 mesures suivant la teneur de polluant dans le mélange gazeux et le débit utilisé, jusqu'à la consommation quasi totale de Br^- .

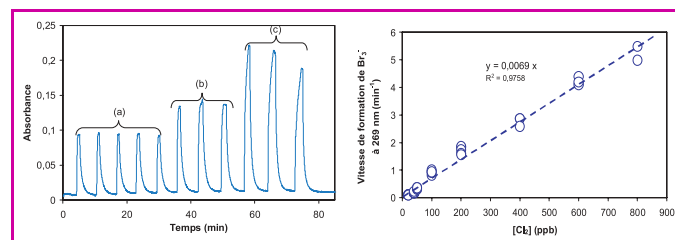


Figure 5 - À gauche : Variation de l'absorbance à 270 nm lors de l'exposition d'un film dopé de diBDCM (diBDCM/Si = 0,2) à des impulsions de mélange gazeux de N_2 contenant Cl_2 à 50 (a), 100 (b) et 200 ppb (c). Durée des impulsions : 20 sec, flux : 500 mL.min^{-1} . Entre chaque impulsion, le capteur est exposé à de l'air humide du laboratoire. À droite : Courbe de calibration obtenue à partir de la détermination des valeurs des pentes à l'origine pour chaque exposition.

La détermination des valeurs des pentes à l'origine pour chaque exposition permet d'établir une courbe de calibration en fonction de la concentration du chlore dans le mélange gazeux.

Effet de l'humidité sur la détection

La vapeur d'eau est connue pour être l'interfèrent majeur des détecteurs de chlore. Très souvent, leur domaine de fonctionnement est restreint à 65 %, voire 40 % d'humidité relative (HR). Avec nos capteurs, on observe une diminution progressive de la vitesse de réaction de Cl_2 avec le diBDCM à partir de 40 % HR. Au-delà de 80 % HR, il est impossible de détecter le Cl_2 à une concentration de 20 ppb. L'utilisation en amont d'un piège d'humidité (à base de CaCl_2) permet de résoudre cet inconvénient et d'augmenter la gamme de détection de faibles teneurs jusqu'à 100 % HR.

Exposition des films dopés de CTAB au chlore gazeux

Du fait de la très grande concentration de Br^- dans la couronne de micelle de CTAB (encadré 2), Br_2 est formé en grande quantité et la compétition entre les réactions 2 et 3 a lieu au profit de la dernière qui se poursuit avec la formation

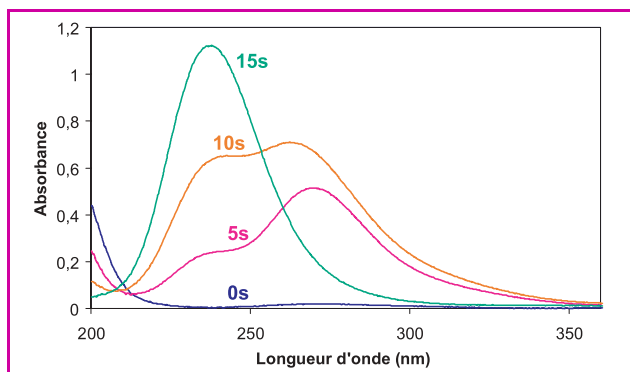


Figure 6 - Évolution spectrale à $t = 0, 5, 10$ et 15 sec d'un capteur dopé de CTAB (CTAB/Si = 0,2) exposé à un flux impulsif (20 sec) d'un mélange gazeux de N_2 contenant 1 ppm de Cl_2 ; flux : $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

de $BrCl_2^-$ selon l'équation 4. Dès l'exposition du capteur à un flux impulsif (20 sec) de Cl_2 de concentration supérieure à 1 ppm, nous observons la formation quasi immédiate de $BrCl_2^-$ et une consommation totale des ions Br^- présents dans le film en 15 sec (figure 6). Le seuil de passage de Br_3^- à $BrCl_2^-$ est de 1 ppm lorsque le flux est de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la durée d'exposition de 20 sec. Ce seuil peut être fixé en modulant l'apport de Cl_2 , par changement de la vitesse du flux en fonction de la concentration « alerte » de Cl_2 désirée.

Ainsi, pour la surveillance de l'exposition des travailleurs au chlore, nous pouvons envisager un multicapteur comprenant un premier film dopé de diBDCM pour la mesure de faibles teneurs de chlore et un second film dopé de CTAB pour la fonction alerte.

Perspectives de la méthodologie : utilisation d'autres halogénures d'alkyle pour la détection de gaz dihalogénés

Après cet exposé sur les bromures de trialkylammonium, le lecteur doit certainement se demander si d'autres réactions d'oxydoréduction connues de la phase liquide peuvent être transférées vers la phase solide, en particulier pour la détection des autres gaz dihalogénés comme I_2 et Br_2 . En effet, il est bien connu que le potentiel de réduction des dihalogènes décroît graduellement de F_2 à I_2 . On peut ainsi détecter I_2 et Br_2 en utilisant un film nanoporeux dopé d'iodure d'alkyle et discriminer ces deux gaz par les produits formés, soit I_3^- ou I_3^- et IBr_2^- , respectivement pour I_2 et Br_2 . Si nous devons mesurer la proportion de I_2 , Br_2 et Cl_2 dans un mélange gazeux, l'utilisation d'un multicapteur muni de trois films dopés respectivement d'ions iodure, bromure et chlorure le permettrait, moyennant la connaissance des propriétés optiques des diverses espèces mises en jeu, telles que I_3^- , IBr_2^- , ICl_2^- , Br_3^- , $BrCl_2^-$ et Cl_3^- . Les propriétés de ces espèces sont déjà connues en solution et nous avons démontré qu'elles sont également formées dans les matrices nanoporeuses.

Conclusion

Avec les capteurs chimiques de chlore et de composés halogénés gazeux, nous avons montré que de nombreuses

réactions ayant lieu dans la phase liquide pouvaient être avantageusement transposées aux interfaces solide-gaz avec une réactivité exaltée des réactifs due à leur confinement dans des pores de taille nanométrique. Par ailleurs, nous avons également mis en exergue, avec le diBDCM et le CTAB, les conditions pour lesquelles l'obtention de matrices nanostructurées et de molécules-sonde organisées revêt toute son importance pour une métrologie de faibles teneurs de chlore ou pour la mise au point d'une fonction alerte.

Remerciements

Les auteurs remercient le CEA et le CNRS pour leur soutien financier qui a permis le recrutement de Philippe Banet, Christophe Cantau et Charles Rivron.

Références

- [1] Tran-Thi T.-H. *et al.*, Détecter les polluants dans l'air et dans l'eau, *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309, p. 62.
- [2] Banet P., Porterat D., Lepetit F., Tran-Thi T.-H., Efficient probes for a fast detection of chlorine at ppb level, *Sensors & Transducers*, **2007**, 83(9), p. 1541.
- [3] Banet P., Legagneux L., Hesemann P., Moreau J.J.E., Nicole L., Quach A., Sanchez C., Tran-Thi T.-H., Hybrid nanostructured films doped with DBM as new selective sensors of BF_3 , *Sensors & Actuators B*, **2008**, 130, p. 1.
- [4] Wang T.-X., Kelley M.D., Cooper J.N., Beckwith R.C., Margerum D.W., Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5872.
- [5] Beckwith R.C., Wang T.-X., Margerum D.W., Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, p. 995.
- [6] Chiappe C., Del Moro F., Raugi M., Equilibria and UV-spectral characteristics of $BrCl$, $BrCl_2^-$ and Br_2Cl^- species in 1,2-dichloroethane - Stereoselectivity and kinetics of the electrophilic addition of these species to alkenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, p. 3501.



P. Banet



C. Cantau



C. Rivron



T.-H. Tran-Thi

Philippe Banet est maître de conférences au Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI), Université de Cergy Pontoise¹.

Christophe Cantau est post-doctorant à l'Institut de chimie de la matière condensée (ICMCB), Bordeaux².

Charles Rivron est assistant-ingénieur CNRS et **Thu-Hoa Tran-Thi**, directrice de recherche CNRS, au Laboratoire Francis Perrin, Gif-sur-Yvette³.

¹ Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI), Université de Cergy Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95031 Neuville-sur-Oise Cedex.

Courriel : philippe.banet@u-cergy.fr

² ICMCB-CNRS, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

Courriel : cantau@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

³ CEA-Saclay, DSM/DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA CEA-CNRS 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : charles.rivron@cea.fr, thu-hoa.tran-thi@cea.fr

Les membranes céramiques formées à partir de nanoparticules

Une technologie au service de l'environnement

Jérôme Rose, Jean-Yves Bottero, Clément Levard, Armand Masion,
María M. Cortalezzi, Andrew R. Barron et Mark R. Wiesner

Résumé Les membranes commercialisées depuis ces 50 dernières années connaissent un regain d'intérêt depuis une dizaine d'années. Elles peuvent être utilisées au niveau industriel pour des séparations liquides, solides ou gazeuses à l'échelle microscopique. Malgré tous les avantages des membranes céramiques par rapport aux membranes organiques, leur développement a été relativement long, à cause notamment des difficultés de synthèse et des coûts élevés. Les nanoparticules d'oxydes métalliques se révèlent parfaitement adaptées pour synthétiser des membranes céramiques car elles présentent différents avantages (petite taille, réactivité de surface). Cet article présente quelques exemples de nanoparticules utilisées dans la synthèse des membranes céramiques, telles les nanoparticules de ferroxane® obtenues par réaction d'un minéral à base de fer et d'acide acétique. Les membranes céramiques ainsi synthétisées sont adaptées à l'ultrafiltration et leur réactivité de surface leur permet de traiter certains polluants solubles. Elles apparaissent de plus comme des candidates de choix pour les piles à combustible.

Mots-clés Membrane céramique, réactivité de surface, nanoparticules, oxyhydroxydes de fer, environnement, traitement de l'eau, ultrafiltration.

Abstract **Ceramic membranes formed from nanoparticles: an environmental technology**
Membranes, which are used commercially for the last 50 years, are more and more employed since the last ten years. They can be used at the industrial level for liquid, solid or gaseous separations down to the microscopic scale. In spite of all the advantages of the ceramic membranes (chemical stability, resistance in organic solvents, extreme pH, of high pressures) with regard to organic membranes, their development has been quite long mainly due to strong synthesis difficulties and high cost to produce crack and defect free membranes. Metallic oxides nanoparticles show themselves perfectly adapted to synthesize ceramic membranes, with various advantages. Their small size allows to realize membranes with very reduced sizes of pores. Moreover their high surface reactivity may enable the synthesis of reactive membranes or even catalytic membranes. This paper presents some examples of nanoparticles used in the synthesis of ceramic membranes like the Ferroxane® nanoparticles obtained by reaction of an iron base mineral and acetic acid. All the characterizations indicate that the obtained membranes are adapted to the ultrafiltration. But the most important point concerns their surface reactivity allowing them to sorb certain soluble pollutants. Furthermore they appear as candidates of choice for fuel cells.

Keywords Ceramic membranes, surface reactivity, nanoparticles, iron oxyhydroxides, environment, water treatment, ultrafiltration.

Un nouveau pas dans la technologie des membranes

Utilisation des membranes

Près d'un demi-siècle après l'invention des membranes polymères, ou plus exactement des membranes semi-perméables, cette technologie connaît un regain d'intérêt depuis une dizaine d'années. Elles peuvent être utilisées au niveau industriel pour des séparations liquides, solides ou gazeuses à l'échelle microscopique [1]. Les techniques de séparation membranaires peuvent remplacer des systèmes conventionnels de séparation (comme la distillation, l'adsorption, la centrifugation, le traitement chimique...) et permettent des économies d'énergie et/ou des baisses significatives de coût. Certaines membranes sont utilisées pour le dessalement de l'eau de mer en vue de sa

consommation comme eau potable ; dans l'industrie alimentaire, elles peuvent séparer les bactéries du lait par exemple ; en pétrochimie, elles sont utilisées pour recycler les huiles usagées, etc. Dans le cas du traitement des eaux, de plus en plus d'installations emploient les membranes. Ce rapide aperçu des utilisations possibles des membranes prouve qu'il s'agit d'une technologie de choix dans le domaine de l'environnement.

Avantages des membranes céramiques

Les membranes organiques sont les plus couramment utilisées, principalement car leur prix d'achat est moins élevé. Cependant, les membranes céramiques présentent de nombreux avantages :

- elles sont chimiquement plus stables que les membranes organiques, ce qui leur confère une résistance à des solvants organiques et des pH extrêmes ;

- elles supportent de hautes pressions et températures, nécessaires dans le cas de procédés de stérilisation (industrie alimentaire, pharmaceutique...);
- elles sont également résistantes aux dégradations microbiennes.

Tout cela leur permet d'avoir une durée de vie plus longue et augmente leurs domaines d'applications par rapport aux membranes organiques.

Malgré tous ces avantages, le développement des membranes céramiques a été relativement long, à cause notamment des difficultés de synthèse et des coûts élevés pour produire des membranes sans défaut ou discontinuité (synonyme de fracture...), et avec une distribution étroite de la taille des pores. Les plus communément employées sont des oxydes métalliques tels que TiO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 .

Synthèse de membranes céramiques

Les céramiques sont produites traditionnellement *via* des réactions à l'état solide, qui nécessitent de hautes températures et des temps de réaction relativement longs. En effet, la technique utilisée est souvent la technique dite de frittage, qui consiste à réaliser un dépôt sous pression et à chauffer les échantillons dans des autoclaves (combinaison de pression et température). Les réactions de frittage permettent la transformation minéralogique des particules initiales, assurant leur « soudure » pour réaliser une membrane. Au niveau minéralogique, il s'agit souvent de transformer des oxyhydroxydes en oxydes.

Les procédés sol-gel constituent une voie de synthèse « basse température » pour ces composés. Ils semblent être de loin les procédés les plus favorables pour élaborer des films poreux avec des macro- méso- ou nanopores (pour la micro-, l'ultra- et la nanofiltration respectivement), une grande pureté et des particules de composition uniforme [2].

Généralement, la voie de synthèse sol-gel est un procédé qui transforme une solution colloïdale (particules de 1 nm à 0,4 μm) en un gel grâce à des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alkoxydes métalliques ou de sels métalliques dans des alcools ou dans l'eau. De nombreux additifs sont indispensables pour obtenir des solutions colloïdales avec une dispersion homogène. Il s'agit de liants (polyvinyl butyrol...) et de plastifiants (modifiant la viscosité, polyéthylèneglycol...) qui sont ajoutés pour former des gels avec des propriétés données. Au niveau physico-chimique, il s'agit de contrôler à la fois l'homogénéité en taille des précurseurs et leur niveau de dispersion. L'ajout des liants et des plastifiants joue à la fois sur la force ionique des solutions, la modification de la charge de surface des précurseurs inorganiques, ainsi que sur la viscosité des suspensions. Le but est d'obtenir un gel le plus homogène possible.

Tout cela permet d'obtenir après calcination des gels, des membranes céramiques de porosité désirée.

Le principal inconvénient de cette technique réside dans l'utilisation de solvants organiques, acides forts (HNO_3), liants, plastifiants, car certains de ces produits se retrouveront dans les résidus de combustion, tel l'acide nitrique par exemple qui formera des NO_x . De plus, ce procédé reste délicat à cause des difficultés rencontrées pour contrôler la taille des colloïdes durant les réactions d'hydrolyse/condensation. Il faut savoir qu'une modification de la taille des précurseurs durant l'hydrolyse a une influence sur le gel et se répercute donc sur les propriétés de la céramique.

Membranes, nanoparticules et nanotechnologies

La naissance des nanotechnologies ou nanosciences se situe dans les années 1980-85 avec l'invention des microscopes à force atomique et la découverte des C60. Mais c'est vraiment une dizaine d'années plus tard que les nanotechnologies ont commencé à susciter un engouement qui ne se dément pas.

En ce qui concerne les techniques de séparation membranaires, le terme de nanofiltration est apparu assez tôt, avant même l'éclosion des nanotechnologies. D'ailleurs, à la lecture d'articles détaillant cette montée en puissance des nanotechnologies, la nanofiltration est souvent oubliée alors qu'elle peut être considérée comme une des nanotechnologies pionnières. Néanmoins, l'approche issue des nanotechnologies qui vise à fabriquer des matériaux jusqu'à l'échelle moléculaire est une véritable source d'inspiration pour le domaine de la synthèse membranaire. Le contrôle de l'architecture membranaire à l'échelle nanométrique permettrait d'obtenir des membranes ayant une meilleure sélectivité et des coûts plus faibles, que ce soit pour le traitement de l'eau ou d'effluents. De nouveaux matériaux pourraient être utilisés conjointement aux membranes pour créer de nouveaux réacteurs membranes/nanomatériaux. Des membranes multifonctionnelles qui peuvent simultanément séparer, réagir ou détecter sont possibles. Les nanotechnologies ont ainsi le potentiel d'améliorer à la fois la fiabilité et l'efficacité des membranes, tout en élargissant leurs domaines d'applications.

Fabrication de membranes utilisant des nanomatériaux

Les performances des membranes sont intimement liées aux matériaux qui les constituent. La composition des membranes va déterminer directement leurs propriétés comme le taux de réjection (la sélectivité), la propension à se colmater, la résistance mécanique et leur réactivité. La composition peut aussi conditionner les géométries des éléments de filtration qu'il est possible ou pas de réaliser. Bien sûr, tout cela impacte le coût des membranes. Il est dès lors peu surprenant que la création de nouveaux nanomatériaux ouvre la porte à de nouvelles approches de synthèse des membranes. Les nanomatériaux semblent être utilisés dans trois cas :

- dans le premier cas, des nanoparticules servent de matériel de base à la fabrication de membranes ;
- pour le second, des nanomatériaux sont employés pour renforcer les propriétés de membranes existantes ;
- enfin, il s'agit d'utiliser les nanomatériaux pour « façonner » les membranes lors de leur synthèse.

Dans cet article, nous ne détaillerons que le premier cas.

Approche « bottom-up »

Dans certains cas, les membranes peuvent être (presque) entièrement fabriquées à partir de produits issus de la chimie de synthèse. L'utilisation de nanoparticules comme précurseurs des membranes plutôt que des procédés sol-gel a certains avantages sur les procédés de synthèse, comme par exemple celui de diminuer la température de frittage (calcination).

Les membranes minérales ont été fabriquées à partir d'un grand nombre de nanoparticules. Commercialement, il existe des membranes à base d'oxydes métalliques

comme Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 [3]. Néanmoins, il est possible de fabriquer des membranes en utilisant d'autres nanoparticules, notamment des particules d'or ou de silice.

Dans bien des cas, la fabrication des précurseurs membranaires nanométriques utilise les techniques du sol-gel ou de précipitation. Dans tous les cas, il s'agit de partir de solutions ayant une dispersion à l'échelle atomique pour former par croissance les nanoparticules. Comme cela a été mentionné précédemment dans le cas des procédés sol-gel, la synthèse d'une suspension de nanoparticules parfaitement monodisperse et ayant des tailles contrôlées nécessite un nombre d'étapes important et pour lequel le passage à l'échelle pilote peut s'avérer délicat. Néanmoins, la littérature concernant la synthèse de nanoparticules devient extrêmement abondante.

Approche « top-down »

Il existe cependant une alternative à l'approche « bottom-up ». En effet, les travaux de l'équipe du professeur Barron (Université de Rice, Houston, Texas) ont permis de mettre au point un procédé qui utilise les « métal-oxanes », dont les premiers ont été les « alumoxanes », comme précurseurs de céramiques [4-5].

Si les alumoxanes sont connus depuis 1958 [6], les récents travaux de l'équipe Barron ont montré que ces particules ont la structure de la boehmite ($\gamma\text{Al-OOH}$) et sont complexées en surface par des ligands organiques (acides carboxyliques) (figure 1).

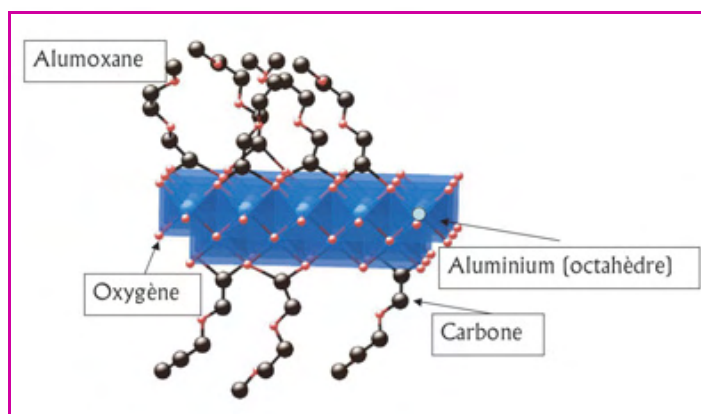


Figure 1 - Structure schématique des alumoxanes avec un cœur de boehmite et une surface organique.

Le principe de la synthèse des alumoxanes est en fait inverse par rapport au système sol-gel. Alors que pour le sol-gel il s'agit de faire croître les particules à partir d'une solution de monomères ou clusters métalliques (d'où les difficultés de contrôler la cinétique et la taille des colloïdes durant la croissance), il s'agit ici de partir d'un minéral $\gamma\text{Al-OOH}$ (boehmite). Celui-ci est mis en solution en présence d'un acide carboxylique qui va « disloquer-dissoudre en partie » la structure du minéral et former des particules d'environ 40 à 200 nm : les alumoxanes. Ces composés représentent des précurseurs de céramique et sont stables. Ils sont aisément transformés en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par thermolyse « douce » (à basse température). L'intérêt de l'utilisation des alumoxanes comme précurseurs de membranes est double : - tout d'abord ce procédé permet une diminution drastique de rejets toxiques : élimination de l'utilisation de HNO_3 et de solvants organiques, réduction des sous-produits de la combustion des plastifiants et liants ;

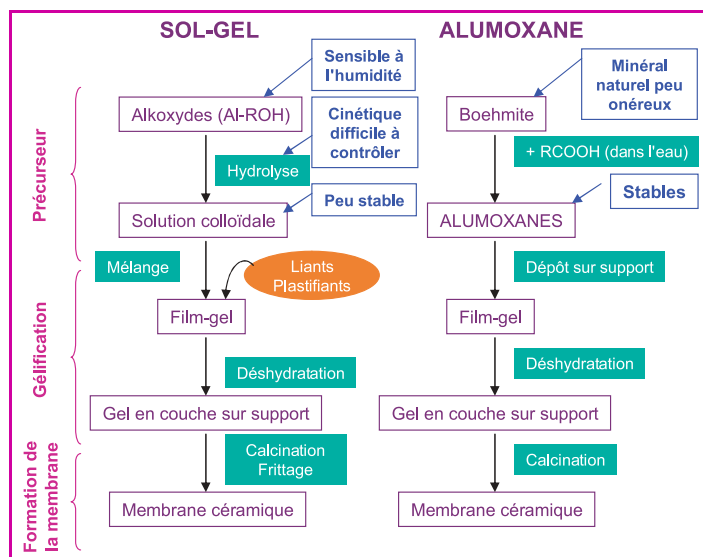


Figure 2 - Comparaison des procédés sol-gel et alumoxane pour la synthèse de membranes.

- ce procédé est « flexible », c'est-à-dire qu'il laisse de grandes possibilités pour la synthèse de membranes céramiques. On peut aisément doper les alumoxanes avec les métaux de transition ou les lanthanides⁽¹⁾ afin d'obtenir des céramiques ayant de nouvelles propriétés.

Enfin, outre la possibilité d'élaborer des membranes céramiques, les alumoxanes ont connu un grand succès dans l'industrie pour d'autres utilisations [7] : comme adjuvant pour les peintures, anti-transpirants (déodorants en gel), supports pour colloïdes métalliques, catalyse...

La figure 2 met en évidence les avantages du procédé de synthèse de céramiques à base d'alumoxanes par rapport aux procédés sol-gels.

Une fois les nanoparticules obtenues, il s'agit de les déposer sur un support poreux (figure 3). L'ensemble subit ensuite une calcination afin de transformer l'oxyhydroxyde d'aluminium en oxyde. Dans le cas de l'aluminium, il faut atteindre une température d'au moins 900 °C. La taille des pores de la membrane est directement liée à celle des nanoparticules utilisées lors du dépôt. Les pores correspondent en effet à l'espace libre entre les nanoparticules : plus les nanoparticules sont petites, plus la taille des pores de la membrane sera réduite.

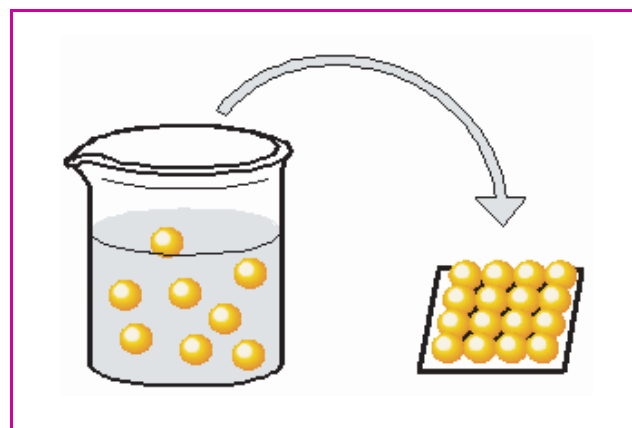


Figure 3 - Dépôt de nanoparticules sur un support : les pores de la future membrane correspondent à l'espace libre entre les particules.

Bien évidemment, même si cette technique semble plus simple que le procédé sol-gel, il existe néanmoins des difficultés. La principale concerne le contrôle de la taille des alumoxanes. L'équipe Barron a montré que la nature du ligand organique pouvait influencer la taille des nanoparticules finales. Des mono-acides carboxyliques R-COOH ayant des chaînes méthylées R plus ou moins longues aboutissaient à des alumoxanes de tailles différentes. Il semble que l'acide acétique permette d'obtenir les objets les plus petits. L'effet cinétique ne paraît pas primordial : en quelques heures, la taille n'évolue plus. Il est important ensuite de sélectionner les nanoparticules les plus fines. Cela est réalisable par centrifugation, ce qui permet d'éliminer les grosses particules ayant peu ou pas réagi et de conserver dans le surnageant les nanoparticules à utiliser.

Le principe développé par l'équipe Barron a été étendu à d'autres éléments comme le fer. Le développement de membranes à base d'oxyde de fer n'avait jamais été réalisé et pourtant, les propriétés des oxydes de fer vis-à-vis des oxydes d'aluminium peuvent procurer des propriétés intéressantes aux membranes formées. En effet, le fer est un élément peu polluant et l'on peut envisager son utilisation dans le traitement des eaux où ses propriétés photo-dégradantes peuvent être particulièrement intéressantes. De plus, les oxyhydroxydes de fer sont moins solubles que leurs analogues alumineux et résistent donc mieux à des solutions corrosives ou des solutions à des pH plus extrêmes.

Dans le cas du fer, il s'agit de choisir comme minéral de départ la lépidocrocite (γ -FeOOH), un oxyhydroxyde de fer ayant la structure de la boehmite. Après réaction avec un acide carboxylique, la « dislocation » a bien lieu (confirmée par diffraction des rayons X). L'insertion de l'acide acétique entre les feuillettes d'octaèdres de fer est responsable de ce clivage (*figure 4*), fragilisant ainsi les minéraux qui pourront par érosion ou rupture former des particules de très petite taille. L'analyse des particules par diffusion de la lumière indique que leur taille passe de quelques dizaines de μm à 60-100 nm lorsque la lépidocrocite a réagi avec l'acide organique pour former des ferroxanes®.

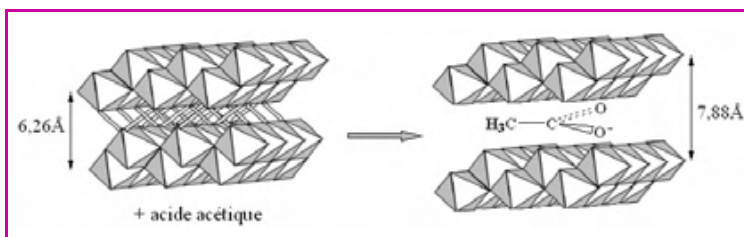


Figure 4 - Mécanismes de clivage des feuillettes de la lépidocrocite.

Différents types de membranes ont été réalisés, mais les plus efficaces sont issus d'une imprégnation de supports alumineux ou siliceux (*figure 5*). Un point capital à noter concerne la température de calcination : dans le cas des ferroxanes®, la transformation en oxyde a lieu pour des températures de 300 à 400 °C, ce qui représente un gain conséquent en énergie.

Les membranes formées à partir de ferroxane® ou d'alumoxane ont des propriétés de filtration assez similaires, même si la taille des pores des membranes alumoxanes est un peu plus faible (*tableau I*). Le flux obtenu à 0,7 bar pour les ferroxanes® est de $5,9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. La caractérisation des membranes alumoxanes et ferroxanes® les classe dans la catégorie des membranes d'ultrafiltration.

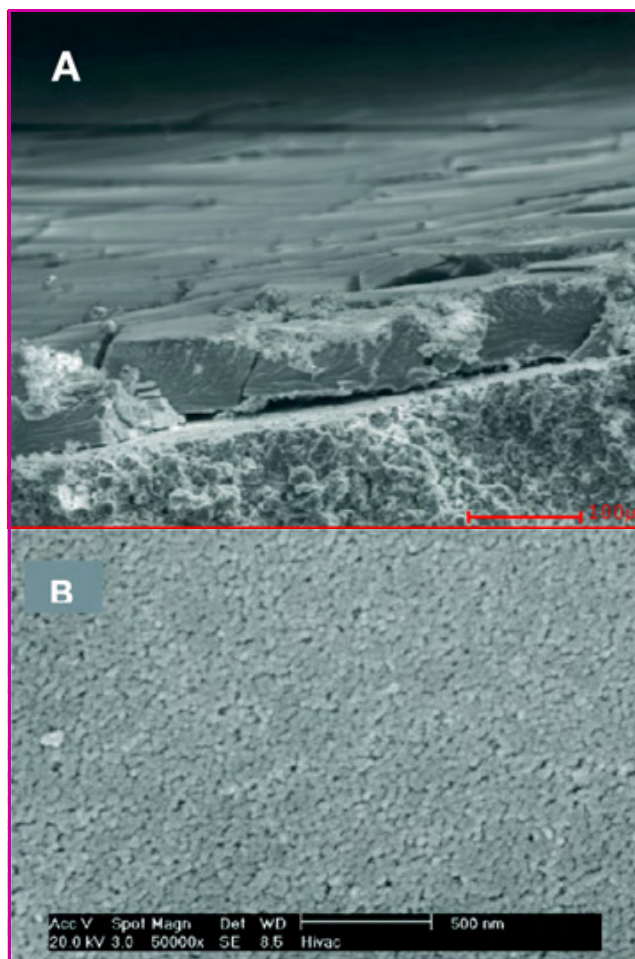


Figure 5 - A) Interaction entre le support alumineux et la membrane ferroxane® ; B) Membrane ferroxane®.

Ainsi l'utilisation des « métal-oxanes » pour créer des membranes céramiques permet de réduire la quantité de solvants toxiques et l'énergie nécessaires à leur formation. De plus, l'utilisation de nanoparticules de taille « sur mesure » et leur dépôt sur des supports adaptés présentent un degré élevé de contrôle de la structure des membranes formées après frittage. La versatilité de ces produits peut être utilisée pour contrôler finement la distribution de la taille des pores.

Mais une application inattendue des membranes ferroxanes® a récemment été mise en évidence : il s'agit de leur utilisation potentielle dans les piles à combustible [8]. À la différence de nombreuses membranes céramiques, qui malgré de très bonnes résistances mécaniques, thermiques et chimiques ne présentent que de très faibles conductivités protoniques (10^{-6} à 10^{-3} S/cm), les membranes ferroxanes® atteignent des valeurs supérieures à 10^{-2} S/cm . Avec de telles valeurs, il s'agit de membranes ayant un fort potentiel de

Tableau I - Comparaison des alumoxanes et des ferroxanes®.

	Alumoxanes	Ferroxanes®
Taille des particules	28 nm	60-100 nm
Taille des pores (à partir de la filtration de dextran de différentes masses moléculaires (min : env. 40 000 daltons))	10-20 nm	22-28 nm

développement, qui ont permis un véritable saut technologique comparées aux membranes issues des procédés classiques sol-gel. Les membranes ferroxanes® possèdent des performances proches des membranes utilisées à l'heure actuelle (Nafion®) (tableau II).

Tableau II - Valeurs représentatives des conductivités protoniques des membranes d'oxydes avec celle du Nafion® (membrane utilisée dans les piles à combustible).

Matériau	Conductivité S/cm (à 100 % d'humidité relative et à 20 °C)
Nafion®	0,06 à 0,09
SiO ₂	10 ⁻⁶ à 10 ⁻³
(SiO ₂ -P ₂ O ₅)	9,4 x 10 ⁻³
Sol-gel Al ₂ O ₃	6 x 10 ⁻⁴
Alumoxane	6,7 x 10 ⁻⁴
Ferroxane®	0,03

Perspectives industrielles

À l'heure actuelle, le développement des membranes formées à partir de nanoparticules reste confiné au niveau des laboratoires. Même si des brevets existent [9], l'application de ce type de membranes reste conditionnée par les coûts de fabrication en comparaison aux membranes organiques. Néanmoins, il est clair que le prix du traitement de l'eau ou le recyclage d'effluents augmentera dans l'avenir et ce type de produits trouvera sans doute des applications industrielles. Il faut néanmoins souligner que comme tout nanomatériau, les producteurs devront s'assurer de l'innocuité de ce type de membrane vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine.

Note et références

- (1) Le dopage est effectué en mélangeant une solution d'acétylacétate de métal (ou de lanthanide) à une solution d'alumoxanes.
- [1] Bailey D.A., *Characterization of alumina membranes derived from alumoxanes*, Mémoire de Master of Science, Rice University, Houston, Texas, 1998.
- [2] Hsieh H.H., *New Membrane Materials and Processes for Separation*, K.K. Sirkar, D.R. Loyd (eds), America Institute of Chemical Engineering, New York, 1998, Vol. 84.
- [3] Wiesner M.R., Barron A.R., Rose J., Membrane processes, *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*, Mc Graw Hill, Wiesner and Bottero Ed., 2007.
- [4] Landry C.C., Davis J.A., Apblett A.W., Barron A.R., *J. Matter. Chem.*, 1993, 3, p. 597.
- [5] Landry C.C., Pappé N., Mason M.R., Apblett A.W., Tyler A.N., MacInnes A.N., Barron A.R., *J. Matter. Chem.*, 1995, 5, p. 331.
- [6] Andrianov K.A., Zhdanov A.A., *J. Polym. Sci.*, 1958, 30, p. 513.
- [7] Apblett A.W., Alisen C.W., Barron A.R., Synthesis and characterization of triethylsiloxy substituted alumoxanes: their structural relationship to the mineral boehmite and diasporite, *Chem. Mater.*, 1992, 4, p. 167.
- [8] Tsui E.M., Cortalezzi M.M., Wiesner M.R., Proton conductivity of an iron oxide membrane derived from ferroxane nanoparticles, *J. of Membrane Science*, 2007, 306(1-2), p. 8.
- [10] Brevet ferroxane : Barron A., Cortalezzi M.-M., Rose J., Wiesner M., Organic acid-FeOOH (ferroxane) particles and ferroxane-derived ceramics and ceramic membrane, 2003, 03732078.5-2111-US0302101.

Pour en savoir plus

- Rose J., Fidalgo M.M., Moustier S., Magnetto C., Jones C.D., Barron A.R., Wiesner M.R., Bottero J.-Y., Synthesis and characterisation of carboxylate-FeOOH nanoparticles (Ferroxane(r)) and Ferroxane-derived ceramics, *Chemistry of Materials*, 2002, 14, p. 621.
- Tsui E.M., Cortalezzi M.M., Wiesner M.R., Proton conductivity of an iron oxide membrane derived from ferroxane nanoparticles, *J. of Membrane Science*, 2007, 306(1-2), p. 8.
- Wiesner M.R., Barron A.R., Rose J., Membrane processes, *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*, Mc Graw Hill, Wiesner and Bottero Ed., 2007.



J. Rose



J.-Y. Bottero



C. Levard



A. Masion

Jérôme Rose (auteur correspondant) et **Jean-Yves Bottero** sont directeurs de recherche CNRS, **Clément Levard**, doctorant, **Armand Masion**, chargé de recherche CNRS, au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE), Université Aix-Marseille¹.

Maria M. Cortalezzi est professeur assistant au Department of Chemical Engineering, Buenos Aires Institute of Technology, Argentine².

Andrew R. Barron est



A.R. Barron



M.M. Cortalezzi



M.R. Wiesner

professeur au Department of Chemistry, Rice University, Houston³. **Mark R. Wiesner** est professeur au Civil and Environmental Engineering, Duke University, Durham⁴.

- ¹ CEREGE, Université Aix-Marseille, Europôle de l'Arbois, 13090 Aix-en-Provence.
Courriel : rose@cerege.fr
<http://nano.cerege.fr>
- ² Department of Chemical Engineering, Buenos Aires Institute of Technology, Buenos Aires, Argentine.
- ³ Department of Chemistry, Rice University, Houston TX 77005 (États-Unis).
www.rice.edu/barron
- ⁴ Civil and Environmental Engineering, Duke University, Durham, NC 27708 (États-Unis).
<http://wiesner.cee.duke.edu>



Internships Engineers

THE CORPORATE RESEARCH CENTER OF LHOIST, one of the leaders in the production of lime and dolomite for the industry, based in Nivelles (Belgium), is made up of approximately 35 people, structured primarily by industrial application, each type of application, typically representative of an industry served by the group. R&D Engineers work in close interaction with their equivalent in Product Development. The Corporate Research Center includes a Laboratory / Technical Assistance team and a Documentation, Patents & Licensing team, both providing support across all applications / industries. In addition, the Nivelles center interacts closely with smaller research units, one based in Germany, the others in the US and Brazil.

Over the last few years a series of improvement initiatives have been defined and implemented in order to evolve towards a more modern, innovative and entrepreneurial R&D organization.

We are looking at offering internship opportunities to scientific students especially coming from abroad so as to enhance multicultural exchanges.

Interested? All cvs should be addressed to marie-france.weichselbaum@lhoist.com

You will find more information on the group on www.lhoist.com



Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque

Mythe ou réalité ?

Abdelilah Slaoui et Jean-François Guillemoles

Résumé

La technologie photovoltaïque actuelle à base de plaquettes en silicium mono- ou multicristallin est en pleine expansion, et sa continuation pourra être assurée par la deuxième génération de cellules utilisant des couches minces de silicium ou de composés II-VI et I-III-VI₂. Pour le plus long terme, se prépare la troisième génération de cellules solaires, qui vise à une exploitation significativement meilleure du spectre solaire que celle obtenue par les cellules actuelles. Les matériaux nanostructurés pourraient contribuer à atteindre cet objectif. Cet article rappelle l'état de l'art des cellules inorganiques en plaquettes ou en couches minces, et passe ensuite en revue les différents concepts impliquant des nanomatériaux inorganiques pour la réalisation de structures photovoltaïques. En particulier, sont décrites les structures impliquant des puits quantiques pour l'augmentation de l'absorption des photons et la séparation des charges, et les structures qui utilisent des boîtes quantiques comme les cellules tandem, à bande intermédiaire métallique, à génération d'excitons multiples ou à porteurs chauds. Enfin, les cellules à conversion de photons qui emploient des nanomatériaux pour modifier le spectre solaire avant son interaction avec la cellule absorbante sont évoquées. Les résultats expérimentaux, chaque fois qu'ils sont disponibles, sont montrés et discutés.

Mots-clés

Nanomatériaux, confinement, photovoltaïque, cellules solaires.

Abstract

Nanostructured solar cell materials for high efficiency photovoltaics: dream or reality?

Today's photovoltaic technology, based on mono or multicrystalline silicon wafer is growing at a fast pace. Such a growth can be sustained by a second generation of solar cells, based on thin semi-conducting films of Si, II-VI or I-III-VI₂. On a long term perspective, a third generation of photovoltaic devices is being prepared, that aims at a better use of the solar spectrum than what is currently achieved. This is something nanostructured materials might help to achieve. This paper presents the state of the art of wafer-based or thin film solar cells (inorganic materials) and the various concepts using inorganic nanomaterials for the elaboration of solar cells. More specifically, are described structures putting to use either quantum wells (to improve photon absorption and carrier collection) or quantum dots (as in new types of tandem cells, metallic intermediate band, multiple exciton or hot carrier solar cells) or nanomaterials that can also be used to adapt the incident solar spectrum before it is harvested by the solar cell. Experimental results, whenever available, are presented and discussed.

Keywords

Nanomaterials, confinement, photovoltaic, solar cells.

La forte demande en énergie et le tarissement des sources conventionnelles, associés au réchauffement climatique annoncé, ont été depuis longtemps des facteurs très motivants pour le développement de cellules photovoltaïques plus performantes et pour trouver des procédés innovants permettant de réduire drastiquement leur coût de fabrication (voir encadré 1). Une revue donnant l'état de l'art et les perspectives peut être consultée par les spécialistes [1].

La première génération de cellules solaires utilisant des plaquettes en silicium montées en module est actuellement mature, et les progrès concernent essentiellement la réduction du nombre d'étapes à leur fabrication (via l'automatisation par exemple) et la réduction du coût de la matière première (silicium charge). Plus de 95 % des modules installés sur les champs et les toits utilisent des cellules solaires en silicium cristallin. Une deuxième génération de capteurs est basée sur les couches minces de matériaux semi-conducteurs simples (silicium amorphe et microcristallin) ou

composés (cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS), tellure de cadmium (CdTe)...). Des progrès importants ont été observés ces dernières années tant sur le rendement de conversion que sur la fiabilité, accompagnés par le développement d'équipements appropriés à cette filière. Compte tenu du peu de matière utilisée et des technologies associées, le coût rendement/puissance généré est fortement orienté vers la baisse par rapport à la filière dominante (< 1 €/W), mais un développement industriel est encore nécessaire. En augmentant le rendement drastiquement, la troisième génération de cellules photovoltaïques, associée éventuellement à la deuxième, prétend encore réduire le coût par un facteur 2 à 3 !

Pour atteindre des rendements de conversion importants, le composant photovoltaïque doit contourner la limite Shockley-Queisser* des composants à simple bande interdite qui limite le rendement à 31 ou 41 % suivant le rapport de concentration. En effet, d'un point de vue purement thermodynamique, le rendement de Carnot* associé à la conversion de l'énergie solaire pourrait en principe approcher

95 % [2]. Cependant, le rendement de conversion d'énergie des dispositifs réels à base d'un seul matériau semi-conducteur atteint péniblement 25 % [3] : à chacune des étapes de la conversion photovoltaïque, plusieurs pertes sont associées qui en limitent le rendement (voir encadré 2).

Le choix du matériau semi-conducteur, caractérisé par sa largeur de bande interdite (ou gap) et son coefficient d'absorption aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire, est primordial. Ainsi, un semi-conducteur à large gap absorbera les photons les plus énergétiques et générera une tension de sortie importante. *A contrario*, un semi-conducteur à faible gap conduira à l'absorption de beaucoup plus de photons visibles et infrarouges, conduisant à un courant plus élevé mais à une tension plus petite. Il en résulte une valeur optimale de la bande interdite autour de 1,2 eV [4-5]. Par ailleurs, les photons très énergétiques cèdent l'excès de leur énergie au réseau atomique sous forme de chaleur, et ce en des temps très brefs ($\sim 10^{-12}$ s), alors que les

photons dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur sont totalement perdus pour la conversion. En tenant compte uniquement de ces différentes considérations, le rendement de conversion théorique limite a été estimé à 31 % pour un simple matériau semi-conducteur à gap optimum sans concentration du rayonnement solaire. Plusieurs dispositifs photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs simples (silicium, germanium) ou composés (GaAs, CdTe...) sont fabriqués. Leurs performances et les perspectives sont rappelées brièvement dans la première partie de cet article.

Dépasser le rendement théorique limite exige des composants photovoltaïques à plusieurs niveaux d'énergie permettant de couvrir la plus large partie du spectre solaire. Il y a plusieurs approches et concepts pour réaliser éventuellement ces composants, dont certains font intervenir les nanomatériaux ou la nanostructuration, comme nous le verrons plus loin.

Encadré 1

Fonctionnement d'une cellule solaire

Tout matériau, molécule ou solide inorganique, tient sa cohésion de la mise en commun des électrons des orbitales atomiques par les atomes constituants. L'interaction des orbitales atomiques définit les niveaux d'énergie accessibles aux électrons. Pour les réactions chimiques, comme pour la conversion photovoltaïque, les orbitales frontières (plus hauts niveaux occupés : HOMO pour les molécules ou bande de valence pour les solides inorganiques non métalliques, et plus bas niveaux non occupés : LUMO des molécules et bande de conduction des solides) jouent un rôle prépondérant. La séparation énergétique entre le dernier niveau occupé et le premier niveau libre s'appelle le « gap » du matériau (terminologie d'origine anglo-saxonne). Le gap correspond donc à l'énergie minimale que doit avoir un photon pour promouvoir un électron d'un niveau occupé à un niveau vide. Les photons solaires ont une énergie comprise entre 0,5 et 3 eV. Les matériaux utiles à la conversion photovoltaïque sont des semi-conducteurs, dont le gap se situe dans le même domaine énergétique. Le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau s'appelle niveau de Fermi en physique du solide. Un semi-conducteur « riche en électrons », de potentiel chimique électronique élevé, sera dit de type n. À l'inverse, un semi-conducteur pauvre en électrons sera dit de type p. On peut moduler continûment le caractère n ou p de nombreux semi-conducteurs par des réactions d'oxydoréduction ou par dopage avec des impuretés respectivement riches (donneurs) ou pauvres (accepteurs) en électrons.

La conversion photovoltaïque est avant tout la transformation « chimique » du rayonnement incident en excitation des électrons du matériau convertisseur selon la réaction :



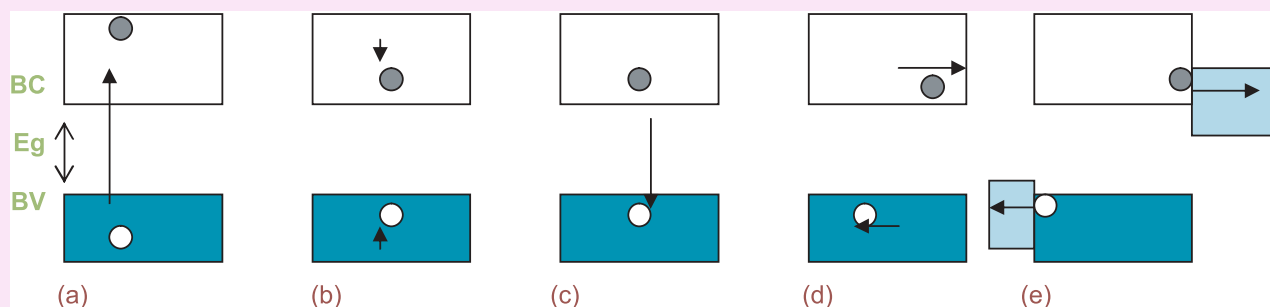
où $h\nu$ est un photon solaire, e^- un électron sur un niveau excité (LUMO ou bande de conduction donc) et h^+ la lacune électronique (ou « trou ») sur le niveau à partir duquel l'électron a été promu (HOMO ou bande de valence). Suit la collecte de l'énergie libre emmagasinée par les électrons. L'excitation élémentaire du système électronique (« exciton ») est constituée par une paire électron/trou, qui possède une petite énergie de liaison.

La conversion photovoltaïque optimale exige que quatre étapes successives soient efficaces :

- l'absorption de tous les photons d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur,
- la création d'une forte population de paires électron/trous,
- la séparation de ces excitons et leur déplacement libre,
- la collecte des porteurs par les contacts électriques appropriés.

L'absorption d'un photon dont l'énergie est significativement supérieure au gap conduit à la création d'une paire électron/trou fortement excitée. Elle va alors rapidement perdre de l'énergie pour se « thermaliser » à une énergie voisine de celle du gap.

Si elle ne se recombine pas (processus de retour à l'équilibre de l'exciton), cette paire peut se dissocier (ce processus est très efficace dans les semi-conducteurs, beaucoup moins dans les matériaux organiques), les porteurs de charges peuvent migrer et éventuellement être collectés aux électrodes.



Processus de conversion photovoltaïque dans un semi-conducteur de gap E_g .

BC et BV sont respectivement les bandes d'états de conduction et de valence. L'axe vertical représente les énergies, l'axe horizontal la position spatiale. (a) Création d'une paire électron/trou par absorption d'un photon ; (b) thermalisation de la paire ; (c) recombinaison de la paire ; (d) dissociation de la paire et migration des porteurs de charge ; (e) collecte des porteurs aux contacts électriques.

Encadré 2

Spectre solaire et ingénierie de la bande interdite d'un semi-conducteur

Le gap est la caractéristique principale d'un semi-conducteur. Pour les applications photovoltaïques, il détermine en grande partie les performances que l'on peut espérer du matériau (figures a et b).

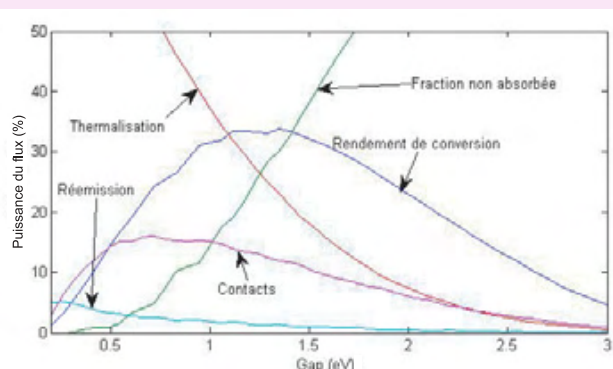


Figure a - Rendement d'une cellule idéale (sous un spectre solaire AM 1.5G) et des différentes pertes en fonction du gap du matériau absorbeur.

Pour de petits gaps (< 1 eV), les pertes se font essentiellement par thermalisation de l'excès d'énergie des photons. Pour les grands gaps ($> 1,5$ eV), la perte principale vient du grand nombre de photons non absorbés. Notons en outre deux autres pertes : la recombinaison de paires électrons/trous, dont l'essentiel se fait par réémission d'un photon dans les matériaux optimaux, et la récupération de l'énergie libre des porteurs de charges aux contacts, inférieure au gap.

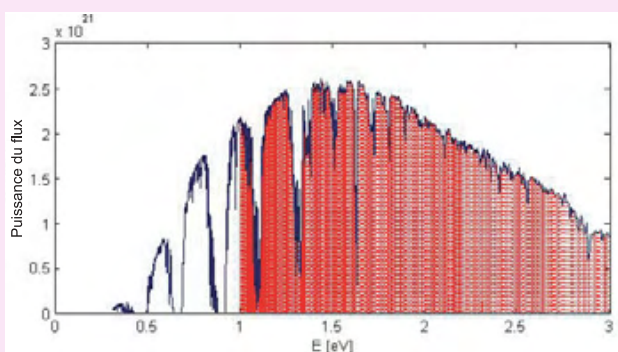


Figure b - Densité de puissance spectrale du flux solaire standard (AM 1.5G*).

La partie hachurée indique ce qui peut être récupéré par un semi-conducteur de gap 1 eV.

D'autres stratégies visant le haut rendement font intervenir la nanostructuration de semi-conducteurs composés d'éléments des groupes II-VI, III-V ou IV-IV. En effet, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le confinement quantique. Ainsi par exemple, la largeur de la bande interdite peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal, ce qui permet d'absorber et convertir plus de photons et/ou générer plus de porteurs. Les matériaux peuvent être structurés sous forme de nanotubes ou nanofils, de puits ou de boîtes quantiques. Les dispositifs photovoltaïques peuvent être des cellules à tandem, à bande intermédiaire, à conversion photonique ou à porteurs chauds. Théoriquement, ils sont susceptibles de permettre des rendements de conversion supérieurs à 40 %. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de ces structures est maintenant possible, mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue

encore un défi, tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement. La question pourrait donc être de savoir si l'atteinte de très hauts rendements par le biais des nanomatériaux est un mythe ou une réalité. C'est l'objet de la deuxième partie de cet article où nous décrirons les concepts de cellules « à nanomatériaux » et présenterons leurs potentiels et limites.

Les semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge, Se...) ou binaires (III-V de type GaAs ou II-VI de type CdTe), mais en faisant des alliages (solutions solides) de ces binaires qui ont pour la plupart d'excellentes propriétés et cristallisent dans la structure sulfure de zinc blende, on peut varier continûment le gap des ternaires obtenus entre 0 et 4 eV. Une autre manière de changer le gap d'un semi-conducteur est de réaliser des nanostructures telles que des puits quantiques par exemple. Un puits quantique est un puits de potentiel confinant une particule dans deux dimensions de l'espace. Cette particule est en général un porteur de charge dans un solide, tel qu'un électron ou un trou. Le puits quantique s'obtient alors en réduisant la dimension du solide dans une des directions de l'espace (confinement 2D) en dessous d'une valeur proche de la longueur d'onde de Broglie de la particule (typiquement quelques dizaines de nanomètres). Une des conséquences les plus importantes du confinement est la discrétisation des énergies possibles pour la particule, donnant lieu à des bandes d'énergie. L'autre effet de confinement est d'augmenter le gap car la relation d'incertitude de Heisenberg impose une quantité de mouvement non nulle à un électron localisé (et d'autant plus grande qu'il est localisé).

Des puits quantiques peuvent parfois se former de manière « naturelle » dans certains matériaux artificiels, comme les cristaux inorganiques ou molécules organiques. Cependant, dans la très grande majorité des cas, ils sont obtenus par une structuration volontaire et très précise des matériaux utilisés à l'échelle du nanomètre.

Un confinement 1D peut être obtenu avec un fil quantique, 2D avec un puits quantique, 3D avec une boîte quantique.

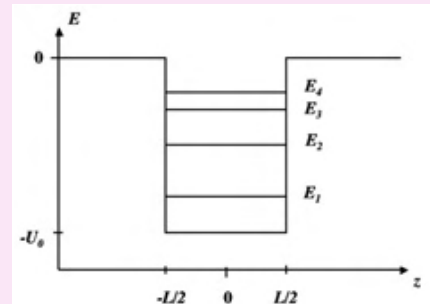


Figure c - Schéma des niveaux énergétiques d'un puits quantique.

Alors que le niveau énergétique du bas de la bande de conduction d'un semi-conducteur massif est donnée par $-U_0$ par rapport à un niveau de référence (ici celui du matériau servant à faire la barrière), le confinement des électrons change la distribution des niveaux permis aux électrons qui deviennent discrets (E_1, E_2, \dots) comme dans un atome, contrairement au matériau massif pour lequel les niveaux d'énergie forment un continuum.

encore un défi, tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement. La question pourrait donc être de savoir si l'atteinte de très hauts rendements par le biais des nanomatériaux est un mythe ou une réalité. C'est l'objet de la deuxième partie de cet article où nous décrirons les concepts de cellules « à nanomatériaux » et présenterons leurs potentiels et limites.

Les cellules photovoltaïques conventionnelles : état de l'art et apport des nanotechnologies

Depuis la fabrication de la première cellule photovoltaïque au silicium à Bell Laboratoires en 1955 pouvant convertir la lumière du soleil en puissance électrique, on a pu noter des progrès notables en termes de recherche sur les matériaux et l'architecture des cellules et

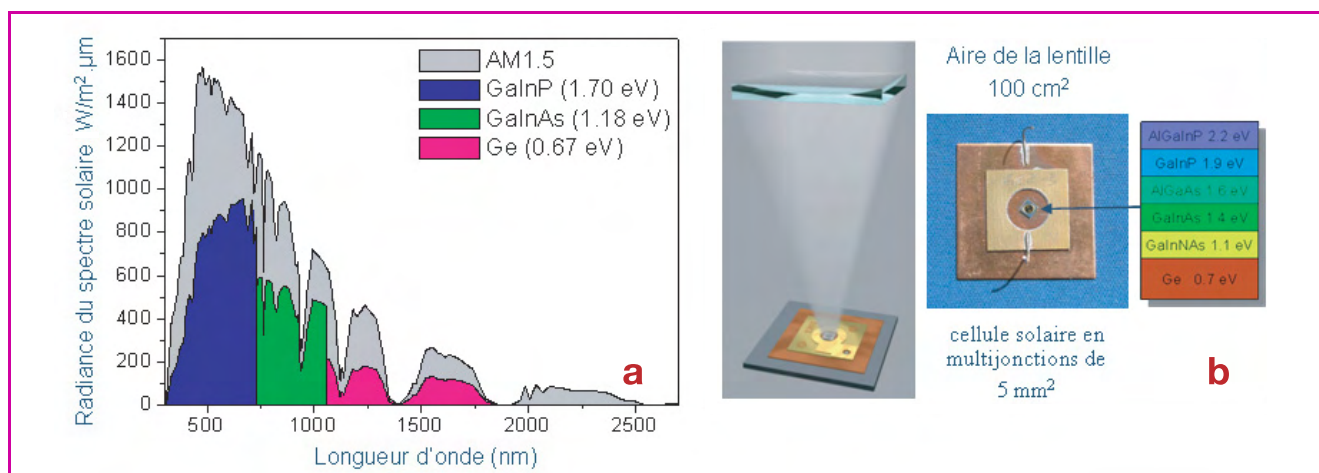


Figure 1 - (a) Spectre solaire AM1.5 et spectres d'absorption de différents semi-conducteurs utilisés dans les cellules à multi-jonctions ; (b) Schéma d'une cellule tandem empilant plusieurs semi-conducteurs de différentes largeurs de bande interdite, la cellule et son environnement, la cellule sous éclaircissement à concentration à travers une lentille.

modules photovoltaïques pour des applications terrestres, au point que les meilleurs résultats actuels en laboratoire (25 % de rendement pour le Si cristallin, 27 % pour GaAs) sont assez proches des limites théoriques. Plusieurs recherches ont ainsi pu être menées sur les cellules sur silicium cristallin ou amorphe, cellules à base de chalcogénures et autres composés, et plus récemment sur les cellules organiques, à colorants ou hybrides. En fait, les cellules à base de silicium cristallin, avec des rendements de plus que 20 % sur des grandes surfaces, dominent largement le marché du photovoltaïque. Cependant, leur coût élevé – en grande partie lié au coût de la matière première – a permis le développement de cellules en couche mince à base de silicium amorphe et dérivés (polymorphe, micro- ou polycristallin) ou à base de CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ou CdTe (tellure de cadmium). Les premières ont l'avantage d'être peu chères mais présentent des rendements de conversion faibles (< 10 %), alors que les secondes permettent des rendements élevés (> 16 %) mais leur développement à très grande échelle (au-delà d'une capacité installée de 20 TW environ) pourrait être limité par la rareté de l'indium ou du tellure ; aussi des solutions de substitution sont-elles en cours d'étude.

Depuis quelques années sont apparues également les cellules à colorants – principalement des structures mésoporeuses d'oxyde de titane baignant dans un électrolyte liquide – qui se démarquent par la simplicité de fabrication, le faible coût et un rendement convenable (~ 11 %). Le remplacement de l'électrolyte liquide par des gels permettra d'éviter les problèmes d'étanchéité et donc de fiabilité. Plus récemment, grâce au développement remarquable des diodes lumineuses organiques (OLED), des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère ou petites molécules sont en plein essor, et les progrès en termes de rendement de conversion et de stabilité sont notables [6]. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à l'article de Daniel Lincot publié dans le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* consacré aux matériaux [7].

De manière générale, les nanomatériaux apportent de nouvelles solutions pour la réalisation des matériaux et dispositifs. Leur utilisation permet de concevoir des procédés plus rapides pour la fabrication de couches minces, et donc d'amortir les équipements plus facilement. Comme les nanomatériaux sont plus réactifs que les mêmes

composés à l'état massif, on peut envisager des procédés à plus basse température. Enfin, les nanoparticules peuvent être générées en grandes quantités et à bas coût par des procédés de type génie chimique, par exemple en solution aqueuse, ce qui permet d'envisager des méthodes de synthèse des semi-conducteurs radicalement différentes. Les nanomatériaux présentent donc déjà un apport non négligeable aux filières actuelles en couches minces.

Malgré les progrès importants en termes de rendement sur les cellules à simple bande interdite, on est loin du rendement thermodynamique limite théorique (*encadré 2*). Les opportunités offertes par la nanotechnologie et la nanoscience prétendent pouvoir fournir les modèles physiques pour s'approcher de cette limite. Les concepts, expériences et facteurs limitant seront décrits ci-après.

Vers les cellules photovoltaïques à base de nanomatériaux inorganiques

Les deux principaux mécanismes de perte dans les cellules à simple gap sont l'incapacité à absorber des photons dont l'énergie est plus faible que celle de la bande interdite ou gap, et la thermalisation des photons d'énergie supérieure au gap (voir *encadrés 1 et 2*). À eux deux, ces mécanismes sont à l'origine de 50 % des pertes dans les cellules conventionnelles telles que celles sur silicium. La solution est de multiplier les niveaux d'énergie (au lieu de 1) pour convertir efficacement plus de photons. Plusieurs approches peuvent être appliquées : augmenter le nombre de jonctions, générer des charges multiples par des photons de grande énergie ou absorber les photons de faible énergie, et capturer les charges avant leur thermalisation. Nous expliciterons les différentes possibilités qui impliquent des nanomatériaux, en rappellerons leur principe et en donnant quelques exemples de réalisation quand ils existent.

Cellules solaires à multi-jonctions ou tandem

L'utilisation de multiples niveaux d'énergie pour absorber les différentes parties du spectre solaire (*figure 1a*) peut être appliquée à différents matériaux et composants. Par exemple, le principe de la cellule à multi-jonctions est l'empilement de plusieurs cellules de gaps décroissants (*figure 1b*), chacune optimisée pour une partie différente

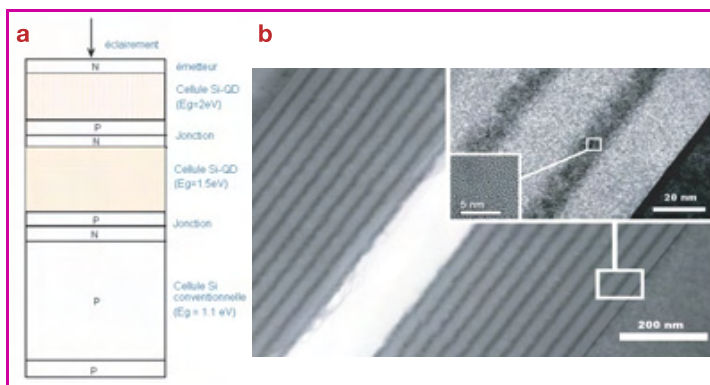


Figure 2 - (a) Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » ; (b) Image en section obtenue par microscopie électronique en transmission montrant le réseau de couches alternées de films de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium. Les couches de nitrure de silicium contiennent des nanoparticules (ou boîtes quantiques, QD) de silicium. C'est la démonstration vers la réalisation de la structure (a).

du spectre solaire. Le rendement limite théorique de telles structures dépend du nombre de sous-cellules dans le composant. Pour 1, 2, 3, 4 et ∞ sous-cellules, le rendement de conversion est respectivement de 31, 42,5, 48,6, 52,5 et 68,2 % sous un soleil*, et 40,8, 55,5, 63,2, 67,9 et 86,8 % sous très forte concentration*. Ainsi, le rendement augmente avec le nombre de sous-cellules dans les deux cas, mais le gain apporté par chaque sous-cellule supplémentaire décroît en fonction de $1/n$ [8].

Le plus haut rendement expérimental par cette approche est obtenu avec des monocristaux en semi-conducteurs III-V (combinant un élément de la colonne IIIb et de la colonne Vb de la classification périodique). La croissance monolithique de l'empilement est effectuée par procédés d'hétéro-épitaxie, consistant en une reproduction de la structure cristalline et du paramètre de maille lors de la croissance, même en changeant de matériau. En utilisant par exemple une triple jonction en GaIn/GaInAs/Ge [9] obtenue par épitaxie à jet moléculaire (MBE), il a été possible d'atteindre sous concentration un rendement supérieur à 40 % sous 240 soleils, avec un potentiel vers 50 % en cas de maîtrise parfaite de la croissance et adaptation de courants de sortie des cellules connectées en série. Le schéma de la structure est montré sur la *figure 1b*. Ce progrès a ainsi été possible grâce au contrôle très précis des jonctions tunnel dont les dimensions sont nanométriques et qui assurent le passage du courant d'une sous-cellule à l'autre sans pertes. Augmenter le nombre de cellules imposera des contraintes supplémentaires sur ces jonctions nanométriques, mais c'est le prix à payer pour un rendement très élevé. Cependant, compte tenu de leur coût de fabrication lié essentiellement au type de matériaux (semi-conducteur III-V) et de méthodes (MBE...), ces cellules ne sont attractives économiquement que pour une utilisation sous concentration.

Ce concept devrait pouvoir être étendu à des systèmes moins chers et plus exploratoires. Le plus excitant pourrait être les tandems à base de silicium, combinant Si en couche mince et Si nanocristallin pour tirer avantage du confinement quantique (*figure 2*). L'ingénierie de la bande interdite peut se faire en utilisant des puits quantiques (QW pour « quantum well ») ou boîtes quantiques (QD pour « quantum dots ») en silicium de différentes dimensions insérés dans des couches de diélectriques (*figure 2b*) tels que SiO₂, SiN ou SiC [10]. Le concept exploite la propriété physique de la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction de la taille,

dans le domaine nanométrique, grâce au confinement quantique. Pour des QW ou QD très rapprochés, une vraie mini-bande énergétique est formée, créant effectivement un matériau à plus grand gap. Pour des QD de 2 nm (QW de 1 nm), un gap effectif de 1,7 eV peut être obtenu, idéal pour une cellule tandem sur silicium.

Les avantages évidents sont de ne pas utiliser de produits toxiques ou rares, d'employer les technologies de la microélectronique et de faciliter le recyclage. Les films diélectriques contenant les nanoparticules peuvent être formés par pulvérisation ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi d'un recuit à des températures élevées pour cristalliser les QD par exemple. Les QW en silicium peuvent être formés par croissance CVD en utilisant comme catalyseur des métaux tel l'or. Des calculs ont montré que ce type de cellules pourrait fournir des rendements dépassant 50 % dans le cas de trois terminaux, bien supérieurs à la valeur théorique optimale de 29 %. Plusieurs études sont encore en cours pour valider le concept et concernent l'ingénierie des procédés (maîtrise de la taille, de la densité, des distances...), la réduction des défauts de structure et la fabrication des cellules.

Cellules solaires à niveaux intermédiaires

L'approche consiste à introduire un ou plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite tels qu'ils absorbent les photons de faible énergie, en parallèle avec le fonctionnement normal de la cellule à simple gap. Ces sous-bandes absorbantes additionnelles peuvent exister sous forme de niveaux d'énergie discrets ou sous forme d'une bande continue semi-métallique, isolée des bandes de conduction et de valence de la cellule principale. Un tel composant a le même rendement théorique limite que celui d'une cellule tandem à trois niveaux (63 % sous concentration maximale, 48 % sous un soleil).

Parmi les tentatives de réalisation des cellules à niveaux intermédiaires, on peut citer l'utilisation de multiples puits quantiques (QWSC) [11]. La *figure 3* montre un schéma du diagramme de bande d'une cellule incluant les deux puits quantiques. Ces puits sont des couches de quelques nanomètres d'épaisseur d'un matériau à faible énergie de

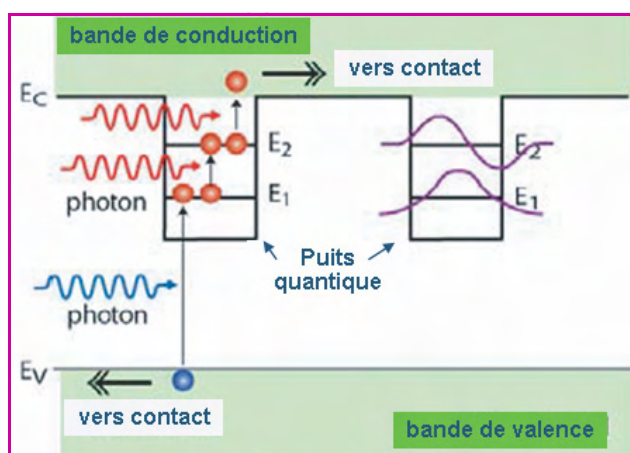


Figure 3 - Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à puits quantiques.

Dans un semi-conducteur de grand gap est inséré un réseau de semi-conducteur d'épaisseur nanométrique et de plus faible gap. Les photons de plus faibles énergies que celle de la bande interdite du semi-conducteur principal seront absorbés et généreront également des porteurs de charges électrons et trous.

bande interdite (BI) dans un matériau à grande énergie de BI. Ceci étend l'absorption de la structure en dessous de l'énergie gap du matériau massif puisque ces photons de plus faibles énergies peuvent également générer des paires électrons/trous. Plusieurs structures ont été réalisées expérimentalement (par MBE par exemple), en particulier par insertion de multicouches nanométriques de matériaux InGaAs, InAsP ou InGaAsP séparées par des couches nanométriques de matériau InP ou GaAs. Cependant, l'apport attendu en rendement est très faible, en partie à cause de la différence d'accord de maille cristalline entre les multicouches qui induit des défauts cristallographiques. Pour palier en partie à ce problème de croissance, mais également pour améliorer la probabilité de transition des porteurs et réduire la recombinaison radiative, des structures plus compliquées où les contraintes sont compensées consistant en des puits quantiques à différentes bandes interdites ont été fabriquées en faisant varier les matériaux ou la composition pour un même matériau [12]. Les travaux récents sont orientés vers le développement de structures photovoltaïques à base de boîtes quantiques [11] qui permettent d'espérer un gain à la fois en tension et en courant, par des effets soit de « bande intermédiaire », soit de « porteurs chauds », décrits plus loin.

Dans le cas particulier où les boîtes quantiques sont suffisamment proches spatialement les unes des autres, leurs fonctions d'onde respectives se recouvrent (figure 4b), et dans le cas d'hétérojonction de type II, cela donnera naissance à une bande métallique intermédiaire à moitié pleine. Ainsi, des photons de plus faible énergie pourraient facilement être absorbés et donc participer à la création de porteurs supplémentaires, pourvu que la recombinaison (ou processus inverse de la génération) soit totalement annihilée. Des rendements dépassant 55 % sont alors théoriquement possibles en choisissant correctement la position de l'énergie de la bande intermédiaire, elle-même contrôlée par les propriétés des boîtes quantiques. Les rendements de ces structures sont même bien supérieurs à ceux attendus de la structure tandem à plusieurs semi-conducteurs de différentes bandes interdites. Le choix des matériaux adéquats d'une part et la réalisation effective d'une telle structure d'autre part sont les facteurs clés de la réussite d'un tel concept, qui pourrait révolutionner le développement des cellules photovoltaïques de demain.

Cellules solaires à multi-génération de charges

Obtenir plus qu'un exciton (paire électron/trou) à partir d'un seul photon d'excitation est le rêve de tout « photovoltaïcien » ! C'est le concept de multi-génération

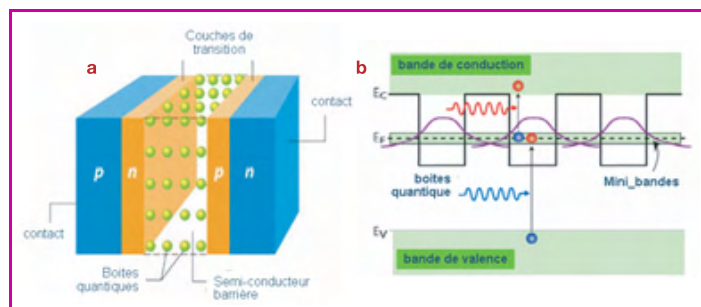


Figure 4 - (a) Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques; (b) Structure de bande en présence de boîtes quantiques suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde (figurées en violet) se chevauchent, donnant naissance à une bande métallique intermédiaire.

d'excitons (MEG). Ceci a été montré très récemment dans le cas de l'excitation d'une boîte quantique par un photon de grande énergie. En effet, dans un QD, le confinement des porteurs combiné à la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous engendre une augmentation importante du taux des processus Auger*. Ainsi un photon de très grande énergie va créer un premier exciton, et l'énergie qu'il cède lors de sa désexcitation est fournie au système pour générer un autre exciton, qui en se désexcitant fournit son énergie pour créer un exciton, qui... (figure 5). Ce procédé a été observé après excitation par un seul photon dans le cas de QD de PbS, PbSe, PbTe, CdSe ou InAs, avec génération de jusqu'à huit excitons !

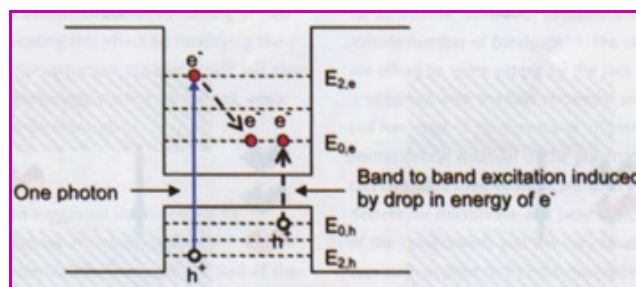


Figure 5 - Multi-génération de porteurs dans les boîtes quantiques (QD).

Un photon de grande énergie est absorbé à un niveau élevé d'énergie dans le QD, qui décroît alors en deux ou trois paires électrons/trous (également appelées excitons) au premier niveau d'énergie. L'énergie est conservée mais la conservation du moment est relaxée.

Beaucoup plus intéressant est que la multi-génération d'excitons a été observée pour la première fois sur silicium. Cette découverte est un pas gigantesque vers la réalisation de cellules photovoltaïques de 3^e génération, avec des rendements potentiels de 42 % sous un soleil. Cependant, il reste encore à voir comment rendre par exemple ces nanoparticules de silicium compatibles avec d'autres matériaux, et surtout comment dissocier efficacement les excitons en charges élémentaires (électron et trous) et les amener jusqu'aux contacts.

Cellules à conversion photonique

Les principales difficultés avec les cellules à bande intermédiaire et à multi-génération sont qu'elles exigent d'excellentes propriétés optiques et électriques pour réduire les recombinaisons non radiatives et permettre le transport des porteurs de charges. La séparation de ces fonctions en éléments distincts dans un même composant pourrait faciliter la fabrication des cellules. D'autre part, la principale limitation des rendements photovoltaïques provient de la nature polychromatique du spectre. Ainsi potentiellement, la modification du spectre solaire incident pourrait permettre à une cellule standard d'atteindre un très haut rendement. Le problème est alors de créer un composant qui absorbe un photon d'énergie égale à au moins deux fois celle du gap du semi-conducteur utilisé et émette deux photons incidents dans la cellule (« down-converter » ou DC), ou qui absorbe au moins deux photons d'énergie inférieure à celle du gap et émette un photon d'énergie au-dessus du gap (« up-converter » ou UC) (figure 6). Dans les deux cas, les photons résultant ont une énergie juste au-dessus de la bande interdite du semi-conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement. Ainsi, aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire,

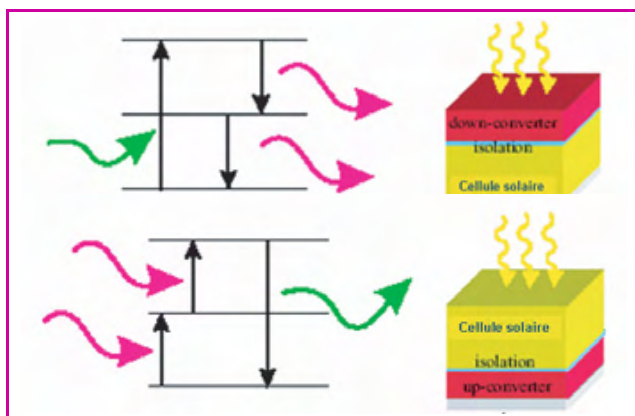


Figure 6 - Principe de la modification du spectre par down- et up-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules.

contrairement au cas des cellules à impuretés [13] ou à bande intermédiaire [14] ; il n'y a pas non plus réalisation d'une structure compliquée comme les cellules tandem [9] ou à puits [15-16] ou boîtes quantiques [17-18], mentionnées précédemment. D'un point de vue purement théorique, les approches DC et UC semblent très prometteuses [2-3] puisque des rendements de 35-40 % sous concentration ont été calculés. Cependant, il existe peu de développements expérimentaux impliquant des nanomatériaux.

La couche DC est placée sur la face avant d'une cellule standard et peut rehausser le courant en convertissant les photons ultraviolets (UV) en plusieurs photons visibles. Cependant, le concept DC exige que plus de photons visibles soient émis que de photons de grande énergie absorbés, c'est-à-dire que le rendement quantique externe doit être supérieur à 1. Des rendements quantiques élevés (mais encore inférieurs à 1) sont mis en évidence par des matériaux luminescents. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de concentrateur à base de pointes quantiques (QD) [19]. Ces structures QD sont des cristaux semi-conducteurs de tailles nanométriques à partir desquelles la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par leur taille due au confinement quantique [20]. Ainsi, l'utilisation d'une couche contenant des QD en CdSe (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium multicristallin a montré une augmentation du courant de circuit de ~ 28 % et un rehaussement relatif du rendement de ~ 6 % [21] dans le cas d'un rayonnement AM1.5 diffus*. Pour des raisons de neutralité chimique, le silicium poreux (p-Si) peut être un bon choix pour le concept DC appliqué aux cellules Si car il permet d'atteindre des rendements quantiques externes en photoluminescence relativement élevés (1 à 10 %) [22]. Il a été utilisé par le passé mais son principal défaut est l'instabilité du rendement de photoluminescence à température ambiante. D'autre part, une structure inhomogène et de piètres propriétés mécaniques réduisaient fortement l'intérêt de p-Si pour les applications pratiques [23]. Cette luminescence dans le silicium poreux a cependant relancé l'étude intensive de films transparents comprenant des nanocristaux de silicium [24]. Ainsi, des analyses de photoluminescence à température ambiante sur des couches ncSi-SiO₂ (nc pour nanocristaux) obtenues par pulvérisation ont mis en évidence des spectres émettant fortement dans le visible quand elles sont excitées à la lumière UV. Les ncSi peuvent être fabriqués *ex situ* à partir de silicium poreux réduit en poudre et placés dans une suspension liquide siliceuse SiO₂ avant d'être déposés par

centrifugation sur la cellule solaire, ou *in situ* par dépôt de couches de nitrure de silicium (SiN_x:H) riches en silicium et recuit thermique pour assurer la démixtion [25]. Par ailleurs, la multi-génération d'excitons discutée précédemment peut également être adaptée à produire une couche DC.

Cependant, comme excéder l'unité est difficile mais certainement pas impossible, les recherches se sont focalisées sur le concept UC. Placée en dessous d'une cellule conventionnelle, une couche UC peut rehausser fortement le courant, transformant les photons de faible énergie qui sont normalement non absorbés. Comme la couche UC n'interfère pas avec la radiation lumineuse arrivant sur la face avant, même une faible efficacité d'UC engendre un faible courant et donc un rendement plus élevé. Les couches UC les plus usuelles contiennent des terres rares telles que l'erbium. La couche UC est souvent une matrice (telle que ZnO, TiO₂...) dopée par l'erbium. L'absorption de photons à 1 500 nm par l'erbium engendre une émission d'up-conversion de photons à 980 nm, au-dessus du gap du silicium. Une faible mais mesurable augmentation de courant a été détectée par ce principe. Cependant, l'étroite largeur de bande d'absorption ne permet pas à ce jour d'obtenir des gains en rendement significatifs.

Cellules solaires à porteurs chauds

Une autre option pour augmenter le rendement est de permettre l'absorption d'un grand nombre de photons énergétiques et de collecter les porteurs photogénérés avant qu'ils ne se thermalisent – c'est-à-dire qu'ils donnent une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur (émission de phonons). Le concept sous-jacent à ces cellules est de ralentir la vitesse de refroidissement des porteurs photoexcités et d'assurer leur collecte, alors qu'ils sont encore à des grandes énergies (« chauds »). En plus d'un matériau absorbant qui ralentit le taux de relaxation des porteurs, une cellule à porteurs chauds doit permettre l'extraction de porteurs du composant vers les contacts qui n'acceptent qu'un domaine d'énergie étroit (contacts à énergie sélective), comme illustré sur la figure 7.

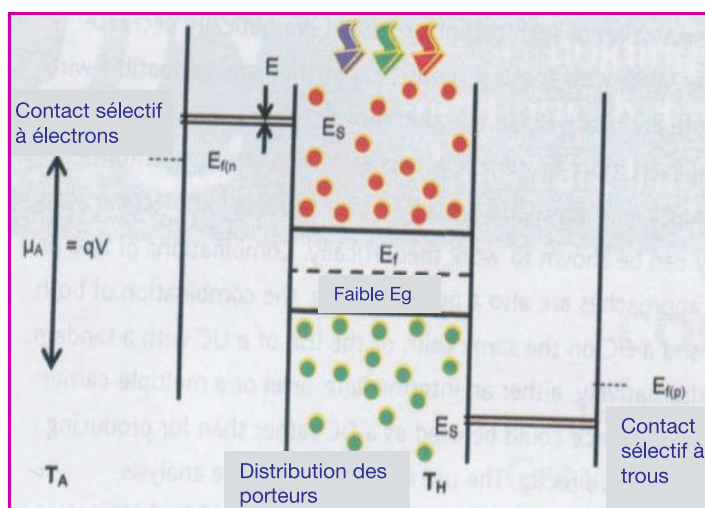


Figure 7 - Diagramme de bandes d'énergie d'une cellule à porteurs chauds. Les photons solaires sont absorbés dans la partie centrale où se forme un gaz d'électrons chauds (à une température différente de celle du réseau). Leur excédent d'énergie cinétique leur permet d'être récupérés à une énergie supérieure à celle du bord de bande de conduction (pour les électrons) ou de valence (pour les trous). La sélectivité en énergie du contact est la condition pour que la distribution de porteurs chauds ne chauffe pas les contacts, qui doivent rester à la température la plus basse possible.

Encore une fois, la nanotechnologie, et en particulier les nanocristaux de silicium, peuvent apporter leur contribution via la discrétisation (voir encadré 2, figure c) des niveaux d'énergie due au confinement quantique. Ces Si-QD peuvent servir pour les « contacts sélectifs ». Concernant les matériaux absorbants, les semi-conducteurs GaN et InN ont pu montrer quelques propriétés quant à la relaxation très lente des porteurs. Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et cela prendra du temps avant que les cellules à porteurs chauds ne soient disponibles.

Dans un tel dispositif, les porteurs générés dans l'absorbeur ne se thermalisent pas instantanément avec le réseau à la température T_A mais forment de manière transitoire un gaz d'électrons et de trous « chauds » [26] : leur distribution correspond à une température $T_H > T_A$. Si ces porteurs peuvent être collectés rapidement via un niveau étroit en énergie (figure 7), le flux de chaleur avec les contacts sont minimaux et la transformation de l'énergie cinétique du gaz chaud en énergie potentielle électrique est optimale [27]. Le système fonctionne en fait comme un élément thermoélectrique idéal, et c'est l'un des concepts les plus élégants proposés actuellement.

Les calculs de la limite de rendement donnent des valeurs très proches de celles obtenues avec un dispositif multi-jonctions contenant une infinité de cellules, chacune adaptée à une fraction du spectre, et ce quelle que soit la concentration [28] et pour un dispositif de conception beaucoup plus simple : il s'agit donc en quelque sorte du dispositif ultime de conversion de l'énergie solaire.

Aucune cellule à porteurs chauds n'a encore été réalisée ; cependant, des mesures de vitesse de thermalisation de porteurs chauds ont été faites dans les semi-conducteurs usuels et les métaux.

Les mesures dans les semi-conducteurs usuels montrent que les porteurs chauds se thermalisent en quelques picosecondes. Deux faits importants ont été découverts dans les années 90 : le temps de thermalisation, qui doit correspondre au temps caractéristique d'émission de phonons, est fortement influencé à la fois par le niveau d'injection (i.e. l'intensité de l'excitation lumineuse) et par des effets de confinement. Il apparaît donc que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans des nanostructures à un niveau suffisant d'illumination. Si l'on prend en compte la thermalisation des porteurs dans les modèles de cellule à porteur chauds, on obtient des rendements pratiquement atteignables qui pourraient dépasser 50 % sous concentration dans des matériaux technologiquement accessibles.

La valeur de 50 % de rendement correspond à une faisabilité à la limite des possibilités actuelles. Enfin, le rendement de conversion est très sensible à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques meV, car ils introduisent alors une perte thermique par transfert de chaleur. Plus que la vitesse de thermalisation, la réalisation de contacts efficaces risque d'être le point délicat dans la fabrication de ces dispositifs.

Conclusions

L'implication des nanomatériaux et nanotechnologies dans le domaine de la conversion photovoltaïque en est encore à ses balbutiements. En effet, au contraire de certaines applications en électronique ou optique pour lesquelles les nanomatériaux sont déjà une réalité (mémoires non volatiles, diodes électroluminescentes...), cela demandera encore du temps pour que les structures nanométriques soient capables

à la fois d'absorber efficacement la radiation lumineuses, de la convertir en excitons, puis d'assurer l'extraction des charges après leur séparation. Plusieurs composants utilisent la flexibilité unique offerte par les nanofils et les boîtes quantiques pour assurer ces fonctions. Plusieurs années de recherche et développement sont encore nécessaires pour assurer une ingénierie des nanostructures afin qu'elles deviennent une réalité technologique et industrielle. C'est un défi et une gageure pour tous les chercheurs et ingénieurs afin de permettre aux cellules photovoltaïques à base de nanomatériaux de passer du rêve à la réalité.

Notes et références

- * Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans l'annexe téléchargeable librement sur Internet (www.lactualitechimique.org, page liée à l'article).
- [1] Advanced materials for inorganic photovoltaics, R.T. Collins, A. Slaoui (eds), *MRS Bulletin*, mars 2007, 32(3).
 - [2] En considérant le Soleil comme la source chaude à 6 000 K et la Terre comme source froide à 300 K, c'est le rendement d'un cycle de Carnot. Un raisonnement plus rigoureux donne une valeur limite de 93,3 % dans ces conditions.
 - [3] Green M.A., Emery K., King D.L., Hishikawa Y., Warta W., Solar cell efficiency tables (version 28), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2006, 14, p. 455.
 - [4] Shockley W., Queisser H.J., Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, p. 510.
 - [5] Würfel P., *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
 - [6] Organic photovoltaics, S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G.E. Jabbour (eds), *MRS Bulletin*, janv. 2005, 30(1).
 - [7] Lincot D., Matériaux pour la conversion photovoltaïque, *L'Act. Chim.*, N° spécial « Les matériaux : du fondamental aux applications », mars 2002, p. 144.
 - [8] Green M.A., *Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Efficiency at Low Cost*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
 - [9] Karam N.H. et al., IEEE TED-46, 1999, p. 2116.
 - [10] Conibeer G. et al., *Thin Solid Films*, 2005, 654, p. 51.
 - [11] Nozik J., Photovoltaic for the 21st Century, *Proc. of ECS*, Washington, 2001.
 - [12] Kiravittaya S. et al., *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 2001, 68, p. 89.
 - [13] Green M.A., *Proceeding of 16th European Photovoltaic Conference* (Glasgow, mai 2000).
 - [14] Luque A. et al., *Sol. Energy Materials & Sol. Cells*, 2005, 87, p. 467.
 - [15] Barnham K.W.J., Duggan G., *J. Appl. Phys.*, 1990, 67, p. 3490.
 - [16] Kiravittaya S. et al., *28th IEEE PVSC*, 2000, p. 818.
 - [17] Nozik J., Photovoltaic for the 21st Century, *Proc. of ECS*, Washington, 2001.
 - [18] Aroutinian V. et al., *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, p. 2268.
 - [19] Chatten A.J., Barnham K.W.J., Buxton B.F., Ekins-Daukes N.J., Malik M.A., *Proc. WPEC3*, 2003.
 - [20] Gaponenko S.V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, 1998.
 - [21] Van Stark W.G.J.H., *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, p. 151117.
 - [22] Hirschman K.D. et al., *Nature*, 1996, 384, p. 338.
 - [23] Stalmans L. et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, 58, p. 237.
 - [24] Švrček V., Slaoui A., Muller J.-C., *3rd World Conf. on PV Energy Conversion*, Osaka, Japon, mai 2003.
 - [25] Zerga A., Carrada M., Amann-Liess M., Slaoui A., *Physica E*, 2007.
 - [26] L'émission de phonons est typiquement de 0,1 ps dans les semi-conducteurs usuels.
 - [27] Ross R.T., Nozik A.J., *J. Appl. Phys.*, 1982, 53, p. 3813.
 - [28] Green M.A., *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer, Berlin, 2003.



A. Slaoui

Abdelilah Slaoui

est directeur de recherche CNRS et responsable du groupe Photovoltaïque, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, InESS-CNRS-ULP, Strasbourg*.

Jean-François Guillemoles

est directeur de recherche CNRS et responsable du projet « Photovoltaïque-Haut rendement », Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP), CNRS-EDF-ENSCP, Chatou**.



J.-F. Guillemoles

* InESS-CNRS-ULP, 23 rue du Loess, BP 20 CR, 67037 Strasbourg Cedex 2.
Courriel : abdelilah.slaoui@iness.c-strasbourg.fr

** IRDEP, UMR 7174, CNRS-EDF-ENSCP, EDF R & D, 6 quai Watier, 78401 Chatou Cedex.
Courriel : jf-guillemoles@enscp.fr

L'industrie chimique en France

Rétrospective et perspectives 2009

Jean Pelin et Catherine Herrero



L'industrie chimique : un secteur diversifié

Par sa structure, comme par la variété de ses produits, l'industrie chimique est un grand secteur aux multiples visages. La gamme de produits issus de ses usines est très large et s'adresse à l'ensemble des marchés industriels et aux consommateurs finaux comme les ménages. Les produits sont classés par grandes catégories qui répondent à des logiques économiques et techniques différentes :

Produits de la chimie de base

Produits pétrochimiques, matières plastiques, autres intermédiaires organiques, gaz industriels, produits inorganiques, engrais...

L'UIC : une organisation professionnelle représentative

L'Union des Industries Chimiques (UIC) regroupe 1 200 entreprises (dont 80 % de PME) et s'appuie sur un réseau diversifié de 17 UIC régionales, de 17 syndicats sectoriels traitant des questions spécifiques à chaque grande famille de produits et du LENICA (syndicat regroupant une vingtaine de sociétés internationales de l'industrie chimique). Ce réseau est renforcé par la présence de dix fédérations et syndicats associés, soit co-signataires de la convention collective nationale des industries chimiques, soit liés économiquement aux industries chimiques.

L'UIC représente les industriels de la chimie aux niveaux régional, national, mais aussi européen et mondial. Elle est dans ce cadre un membre important du Cefic (Conseil européen de l'industrie chimique), au sein notamment de groupes de travail, et de l'ICCA (Organisation professionnelle internationale de la chimie).

L'UIC est également membre du MEDEF au titre des fédérations professionnelles. Elle s'attache à faire prendre en compte, chaque fois que cela est nécessaire, les besoins et attentes spécifiques des industriels de la chimie en France.

• www.uic.fr

Toutes ces activités correspondent à des volumes de production élevés et des procédés de fabrication en peu d'étapes de réaction. Les principales matières premières utilisées sont le pétrole, et son dérivé le naphta, le gaz naturel. Ce sont des matières premières encore facilement disponibles aujourd'hui mais qui font l'objet de fortes spéculations.

L'orientation prise vers l'utilisation de matières premières renouvelables non fossiles est très forte mais nécessite un ensemble de restructurations profondes de l'outil industriel et commercial des entreprises.

Spécialités chimiques

Polymères de spécialités, tensio-actifs, solvants, additifs de formulation, catalyseurs...

Ces spécialités possèdent des propriétés bien définies en fonction d'un usage spécifique. La relation client/fournisseur est de fait importante. Les volumes sont plus faibles et les prix unitaires plus élevés. L'innovation est un facteur clé pour le développement du secteur et constitue un enjeu majeur de réussite et de compétitivité pour les entreprises du secteur.

Produits chimiques pour la consommation des ménages

Savons, parfums, produits cosmétiques, produits d'entretien...

Ces produits sont souvent proches des spécialités mais leurs modes de commercialisation diffèrent totalement car ils sont directement vendus à l'utilisateur final, soit en grandes surfaces, soit en magasins spécialisés. En général, ils nécessitent donc des approches marketing spécifiques.

L'industrie chimique en France

Une des toutes premières industries chimiques au monde

L'industrie chimique en France maintient son rang de 5^e producteur mondial, après les États-Unis, la Chine, le Japon et l'Allemagne. En 2007, son chiffre d'affaires a représenté 4,1 % des ventes mondiales (voir encadré 1).

Entre 2003 et 2007, l'industrie chimique mondiale a profité d'un cycle en hausse porté par la bonne tenue du commerce mondial, liée en particulier au développement des pays émergents. Néanmoins, dès la fin 2007, la production mondiale – évaluée à près de 1 820 milliards d'euros en 2007 – a manifesté des signes de ralentissement suite à la dégradation de l'économie américaine.

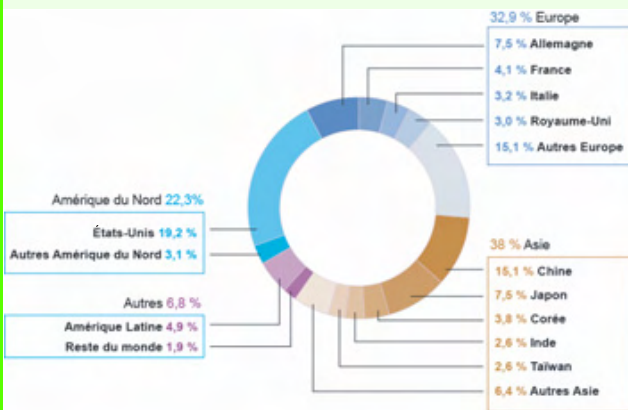
Encadré 1

L'industrie chimique en France en chiffres

Chiffres 2008 (périmètre produits chimiques hors pharmacie) :

- 182 140 salariés,
- chiffre d'affaires de 85,8 milliards d'euros dont 45,4 réalisés à l'exportation,
- balance commerciale excédentaire de 6,8 milliards d'euros,
- 3,1 milliards d'euros d'investissements dont 16 % consacrés à la protection de l'environnement et à la maîtrise des risques,
- réduction de 45 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) entre 1990 et 2005.

5^e producteur chimique dans le monde et 2^e en Europe



Production chimique mondiale 2007 hors pharmacie : 1 819,7 milliards d'euros.

Sources : CEFIC, associations nationales.

Un acteur important de la chimie en Europe

Au sein de l'Europe (UE27), la France conserve depuis plusieurs décennies sa position de 2^e pays producteur après l'Allemagne. En 2007, elle a réalisé plus de 15 % des ventes de la chimie européenne. En termes d'emplois, elle a représenté près de 16 % des effectifs en Europe, se situant ainsi au deuxième rang des employeurs après l'Allemagne et devant l'Italie.

Un rôle capital dans l'économie française

Située en amont de nombreuses autres industries, l'industrie chimique est un secteur clé en France. Elle contribue ainsi au développement des autres activités manufacturières et participe donc à la croissance de l'économie.

Sa valeur ajoutée se traduit également par les innovations en développement de nouveaux produits et de procédés qu'elle fournit. Elle apporte ainsi des réponses à la société pour affronter les grands défis actuels et futurs en termes de santé, de protection de l'environnement ou encore de sécurité.

Bilan 2008 de l'industrie chimique en France : un retournement brutal de l'activité au 4^e trimestre

Une industrie centrale pour l'économie qui subit les répercussions des difficultés de ses clients

Très dépendante de la conjoncture économique nationale et internationale, car fournisseur de la quasi-totalité des

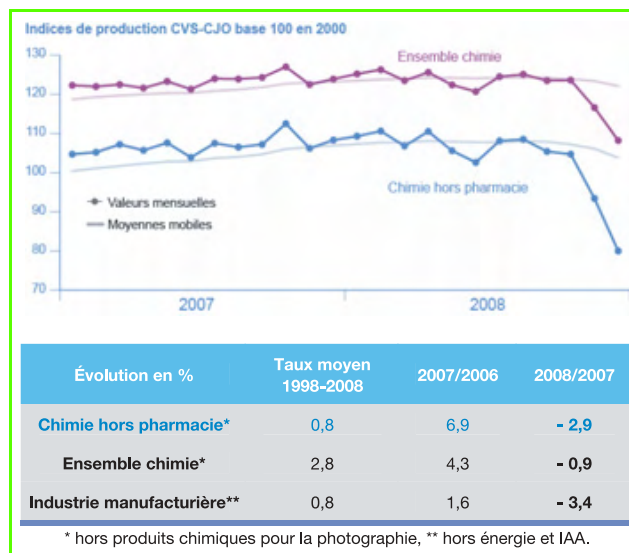


Figure 1 - L'effondrement de la production chimique au 4^e trimestre 2008.

Chute des carnets de commandes et fort déstockage en fin d'année (source : Insee).

autres secteurs industriels, l'industrie chimique est entrée dans un cycle de ralentissement dès fin 2007 et a subi la détérioration brutale de son environnement au dernier trimestre 2008. Les crises financière et immobilière et leur propagation à la sphère économique, les difficultés de grands secteurs industriels clients – automobile, construction, sidérurgie, textile, services – ont entraîné une dégradation d'une ampleur inattendue de la production chimique en fin d'année (figure 1).

En moyenne annuelle, la production de l'industrie chimique a ainsi enregistré un recul de 2,9 % en volume en 2008 par rapport à 2007, soit son plus fort repli sur la dernière décennie. La chute a été particulièrement brutale sur le dernier trimestre – baisse de l'ordre de 14 % au 4^e trimestre par rapport au précédent –, avec l'effondrement de la demande en produits chimiques.

Par ailleurs, depuis six ans, l'industrie chimique est confrontée à un renchérissement régulier du coût de l'énergie et des matières premières, qui a connu une phase aiguë à la mi-2008. Les industriels de la chimie ont pu, avec plus ou moins de facilité et de temps, répercuter une partie de ces hausses dans leurs prix de vente, et ceci au moins jusqu'au 3^e trimestre 2008. Mais le contexte récessif entraînant aussi la chute des prix des matières premières, il a été plus difficile de profiter de l'allègement des coûts, les clients demandant la baisse des prix de vente. Les marges et les résultats des entreprises en ont pâti pour garder les parts de marché.

Tous les moteurs de la croissance de l'industrie chimique sont en berne

La demande intérieure a aussi beaucoup ralenti avec une baisse de la demande des ménages et des grandes industries clientes. Après avoir soutenu le secteur pendant plusieurs années, la contribution de la demande intérieure totale à la croissance de la production chimique a nettement diminué pour devenir négative en 2008. Le fléchissement de la demande mondiale associé aux effets de l'appréciation de l'euro a limité les exportations (+ 1,8 % en valeur par rapport à 2007 seulement). Mais en parallèle, la morosité de la demande domestique a davantage réduit les importations (+ 0,5 %).

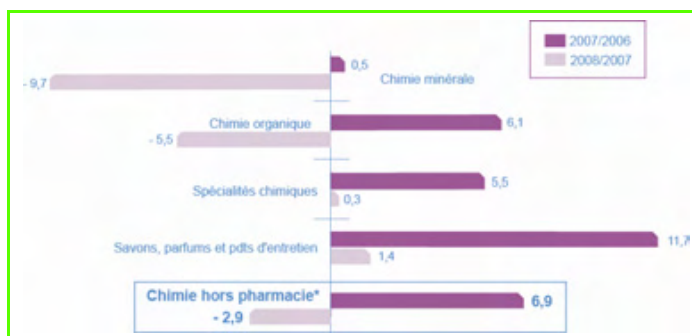


Figure 2 - Évolution de la production en volume en moyenne annuelle, en %, selon les secteurs.

* hors produits chimiques pour la photographie. Source : Insee.

Au total, la contribution du commerce extérieur est redevenue positive.

La chimie de base, secteur le plus durement touché

La récession 2008 a touché de façon différenciée les secteurs de l'industrie chimique. Les plus affectés ont été ceux de la chimie de base (-23 % au dernier trimestre 2008 par rapport au précédent), même si certains secteurs plus en aval de la filière ont également souffert, en particulier les spécialités chimiques en amont des marchés récessifs (automobile, construction, bâtiment...) (figure 2). D'autres activités ont résisté et se sont maintenues car présentes sur des marchés porteurs tels que l'aéronautique, l'électronique, la pharmacie ou la phytopharmacie.

Sous l'effet de la baisse de la demande et du déstockage massif et imprévu de la part des clients, de nombreuses sociétés ont procédé à des fermetures d'usines (deux à quatre semaines en fin d'année) ou à des arrêts partiels.

Maintien d'un solde positif des échanges malgré le ralentissement du commerce mondial

En 2008, les échanges extérieurs de produits chimiques ont ralenti, avec néanmoins une amélioration de la balance commerciale (figure 3). Plusieurs facteurs se sont accumulés pour réduire les échanges : baisse de la demande mondiale, faiblesse de la demande intérieure française et force de l'euro face au dollar (au moins jusqu'à l'automne), limitant la compétitivité des exportations françaises.

53 % des ventes sont à destination des marchés étrangers

Les exportations ont progressé de 1,8 % en valeur par rapport à 2007, pour s'établir à 45,4 milliards d'euros, soit

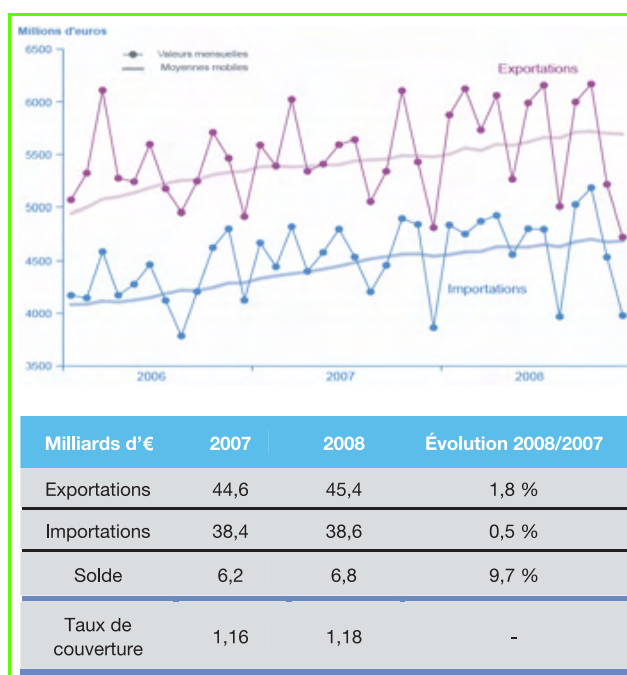


Figure 3 - Échange de produits chimiques hors pharmacie en 2008. Sources : Douanes.

53 % des ventes. En moyenne annuelle, les importations ont nettement moins bien performé, affichant une hausse de 0,5 % par rapport à 2007 et se maintenant autour de 38,6 milliards d'euros.

Le marché intérieur a continué de progresser mais la part des importations sur ce marché a atteint 49 % contre plus de 51 % en 2007.

La balance commerciale positive a ainsi augmenté pour atteindre 6,8 milliards d'euros en 2008 contre 6,2 l'année précédente. L'infléchissement des importations a permis une très légère progression du taux de couverture (1,18 en 2008 après 1,16 en 2007) (figure 3).

Forte de ses positions sectorielles en France, l'industrie chimique domine également les marchés à l'export. En effet, les secteurs de la chimie organique, des spécialités et des savons, parfums et produits d'entretien sont les principaux postes exportés en 2008. Les exportations ont atteint respectivement 42 % des ventes totales à l'étranger, 26,4 % et 24,7 % en 2008. De fait, les exportations ont été directement exposées à la détérioration de la demande internationale même si elles ne l'ont pas ressentie avec la même intensité (tableau I).

À l'importation, le profil est un peu différent. La répartition sectorielle des achats de produits chimiques par la France s'est faite au profit des produits de la chimie organique

Tableau I - En dépit de son positionnement sur certains secteurs, la France n'a pu échapper à la contraction du commerce mondial. Échanges extérieurs de l'industrie chimique en France par secteur (en millions d'euros). Source : Douanes.

Année 2008	Exportations		Importations		Solde	
	2008/2007	2008/2007	2008/2007	2007	2008	
Chimie minérale	3 135	10,5 %	6 455	26,6 %	- 2 259	- 3 320
Chimie organique	19 036	0,3 %	18 074	-6,6 %	- 364	962
Spécialités chimiques	11 989	- 0,3 %	10 637	0,3 %	1 430	1 352
Savons, parfums, produits d'entretien	11 192	4,6 %	3 427	2,3 %	7 357	7 766
Chimie hors pharmacie	45 352	1,8 %	38 592	0,5 %	6 163	6 760

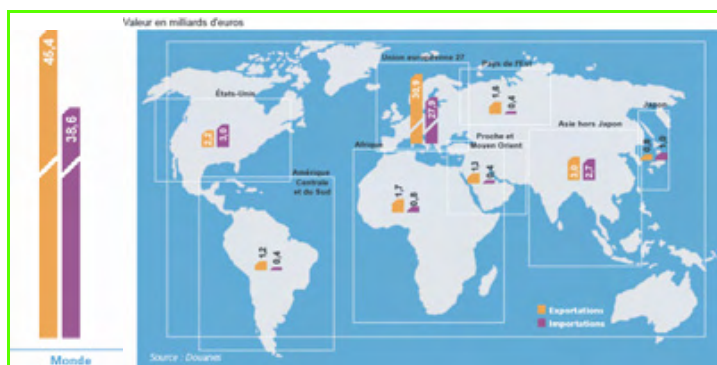


Figure 4 - Échange extérieurs de produits chimiques de la France par zone géographique.
L'Union européenne a concentré plus de 70 % des échanges en 2008.
Source : Douanes.

(47 % des importations), puis des spécialités chimiques (27,6 %) et de la chimie minérale (16,7 %), les savons et parfums ne représentant que 9 % des achats à l'étranger.

L'Union européenne est la principale zone d'échanges de produits chimiques pour la France

En 2008, plus de 68 % des exportations de produits chimiques ont été vendues à l'UE27, la France lui en achetant jusqu'à 72 % de ses approvisionnements. Ces liens commerciaux issus d'une proximité géographique ont permis de contrer l'impact des variations de taux de change et de limiter les coûts de transports (figure 4).

Interruption de la hausse des prix fin 2008

En 2008, les prix de vente de l'industrie chimique ont progressé de 8,5 % en moyenne contre 2,7 % en 2007 (figure 5). Ils ont connu une hausse ininterrompue entre octobre 2007 et octobre 2008 (+ 12,8 % en glissement annuel) mais se sont ensuite installés sur une tendance en

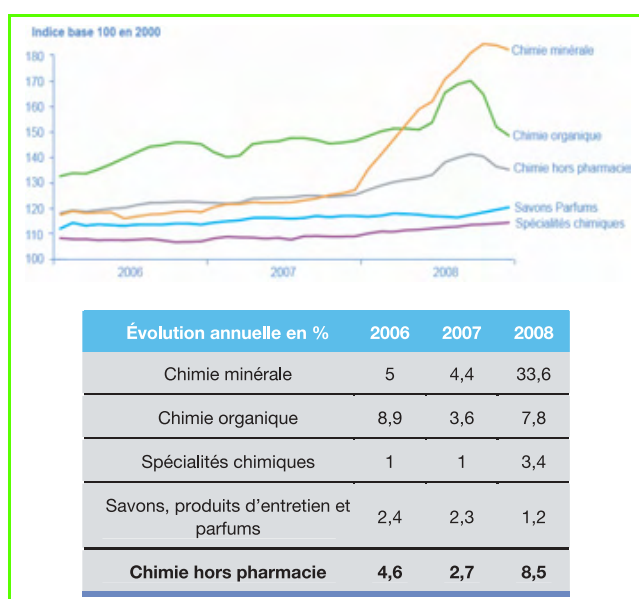


Figure 5 - Prix de vente industriels de l'industrie chimique en France.
Source : Insee.

Encadré 2

2009 : une année très difficile

- Les industriels n'ont aucune visibilité pour les mois à venir
- L'environnement extérieur reste très dégradé début 2009 :
 - pas de reprise de la demande
 - poursuite du mouvement de déstockage sur le 1^{er} trimestre
- L'industrie chimique subit avec un effet retard l'aggravation de la situation de ses secteurs clients
- Réduction des capacités de production
- Report des investissements

Industrie chimique, évolution en volume	2007	2008	2009 prévision
France	6,9 %	- 2,9 %	- 7 %
Union européenne	2,2 %	- 4,1 %	↘

Sources : CEFIC, UIC.

baisse. Cette rupture a traduit le ralentissement des prix de la chimie organique, qui lui-même reflétait avec plus ou moins de décalage celui des cours des produits pétroliers (pétrole et naphtha).

2009 : une année très difficile

En début d'année 2009, le climat des affaires en France ou en Europe se situe à un bas niveau. Même s'ils se dégradent moins fortement, tous les indicateurs de conjoncture continuent de signaler une conjoncture défavorable dans la zone euro et les différents pays européens (voir encadré 2). Les stocks de produits finis sont jugés avoir diminué mais les carnets des commandes sont toujours en baisse.

L'environnement conjoncturel très dégradé continuera d'affecter l'industrie chimique en 2009

Le 1^{er} trimestre 2009 devrait se traduire par une nouvelle détérioration de la production chimique en France qui pourrait atteindre - 30 % en volume par rapport au même trimestre de 2008. Globalement sur le 1^{er} semestre, la baisse serait de - 20 %, l'industrie chimique subissant avec un effet retard – dû à son positionnement amont – l'aggravation de la situation économique dans tous ses secteurs clients.

Au total, l'année 2009 pourrait être marquée par une nouvelle diminution d'au moins 7 % en volume, avec toutefois des situations très contrastées suivant les secteurs. Des groupes diversifiés ou présents dans la pharmacie, la phytopharmacie ou l'alimentaire pourraient mieux résister. Par ailleurs, si l'on ne voit pas de signes de reprise au travers notamment d'une reconstitution des stocks, la situation deviendra inquiétante.

Outre des mesures de chômage partiel, des plans de sauvegarde de l'emploi pourraient alors être mis en place si la situation perdurait au-delà du 1^{er} semestre.

Les effectifs de la chimie – 182 140 personnes en 2008 – ont tendanciellement reculé de 1,5 % par an depuis 1995 mais la baisse s'est accentuée à 3 % en 2008. En fonction de l'évolution de la situation, le taux de repli pourrait être de l'ordre de 5 % en 2009 (soit environ - 9 000 emplois).

Encadré 3

Dix mesures pour que l'industrie chimique sorte renforcée de la crise

- **Un programme d'investissements pour accélérer la transition vers une industrie chimique durable**
 - Un plan ambitieux de 1,3 milliard d'euros d'investissements doit être directement soutenu par les pouvoirs publics. Ce plan permettra d'accélérer la lutte contre le changement climatique, de préserver l'environnement et de poursuivre la démarche d'amélioration continue de la sécurité industrielle.
- **Un accès à l'énergie compétitif et durable**
 - Mise en place immédiate du consortium EXELTIUM¹ pour les industriels électro-intensifs à grande consommation et maintien de l'accès à l'électricité à des prix compétitifs pour les PME/ETI² électro-intensives (trouver une alternative au TARTAM³)
 - Mise en place d'accès directs aux fournisseurs internationaux de gaz naturel par une participation à l'exploitation des infrastructures dédiées.
- **L'amélioration des infrastructures**
 - Développement du réseau de pipelines pétrochimiques.
 - Des transports compétitifs avec le relèvement immédiat pour le transport routier du poids total en charge autorisé à 44 et 50 tonnes en multimodal.
 - Optimisation du fonctionnement des infrastructures portuaires, fluviales, routières et ferroviaires (nouvelle plate-forme intermodale).
- **Faire de la réglementation un outil de développement industriel**
 - Priorité absolue donnée à la mise en oeuvre des PPRT⁴, en tenant compte des spécificités du territoire.
 - Établissement de financements relais pour certaines dépenses liées à REACH (redevances, coûts d'élaboration des dossiers d'enregistrement...), en particulier pour les PME.
 - Suspension de toute nouvelle initiative réglementaire, tant aux niveaux français qu'europpéen, pendant au moins deux ans.
- **Le maintien des emplois et des compétences**
 - Adaptation du dispositif de chômage partiel pour une plus longue durée avec la mise en oeuvre simultanée d'actions de formation pour renforcer les compétences.

¹ EXELTIUM est un consortium qui rassemble les entreprises « électro-intensives » les plus grandes consommatrices d'électricité en France pour la fourniture à long terme de l'électricité.
² ETI : entreprise de taille intermédiaire, c'est-à-dire moins de 5 000 personnes.
³ TARTAM : tarif réglementé transitoire d'ajustement du marché.
⁴ PPRT : Plan de prévention des risques technologiques.

La crise va conduire à des reports de projets d'investissement

La dernière enquête réalisée en septembre 2008 par l'Union des Industries Chimiques (UIC) a révélé que l'effort d'investissement, qui restait encore soutenu à mi-2008 (+ 10 % en valeur par rapport à 2007), devait subir un fort coup de frein en 2009. Compte tenu de la dégradation de la situation, le report des dépenses d'investissement pourrait être de l'ordre de 30 % si la baisse actuelle d'activité se limitait au 1^{er} semestre 2009, soit un report de 1 milliard d'euros de dépenses. Par ailleurs, beaucoup d'entreprises n'engageraient que des investissements de maintien, de sécurité et de protection de l'environnement.

Faire face aujourd'hui pour être prêt demain

Dans ce contexte difficile, il devient urgent de mettre en oeuvre les réformes structurelles indispensables pour améliorer la compétitivité de l'industrie chimique.

L'UIC propose dix mesures, d'application immédiate ou de moyen terme, pour que l'industrie chimique en France sorte renforcée de la crise sans précédent qu'elle traverse actuellement. Elle pourra ainsi assurer son rôle stratégique d'acteur du développement durable que lui demande la Commission européenne (« High Level Group on Chemicals ») (encadré 3).



J. Pelin

Jean Pelin est directeur général et **Catherine Herrero**, responsable des Affaires économiques, Union des Industries Chimiques (UIC)*.



C. Herrero

* Union des Industries Chimiques, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
 Courriels : jpelin@uic.fr, cherrero@uic.fr

Nominations

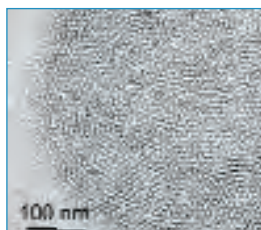
Deux nouveaux chimistes académiciens

Depuis fin 2008, deux nouveaux chimistes font partie des 246 membres de l'Académie des sciences : **Jean-Paul Behr** (section de Chimie), directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de chimie génétique, Faculté des sciences de pharmacie à Illkirch) et **Didier Roux** (Intersection des applications des sciences), directeur de la recherche et du développement de Saint-Gobain (La Défense). Ils présenteront leurs travaux sous la coupole de l'Institut de France le 16 juin prochain.

• www.academie-sciences.fr

Recherche et développement

Des nanomatériaux pour la catalyse par voie aérosol



Particule de LAB vue en microscopie électronique à transmission. Le réseau très poreux de ces matériaux est visible par l'alternance périodique des zones claires et sombres.
© Clément Sanchez.

Les zéolithes, catalyseurs à base d'aluminosilicates utilisés actuellement pour le raffinage du pétrole, présentent un réseau de micropores de diamètre généralement inférieur à 1 nm. Depuis plus de 40 ans, un matériau équivalent aux zéolithes mais présentant des pores plus grands est activement recherché pour valoriser au mieux les très importants stocks d'hydrocarbures lourds constitués de grosses et très grosses molécules. C'est chose faite par une équipe du Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (UPMC/CNRS/Collège de France) qui, en collaboration avec des chercheurs de l'Institut Français du Pétrole, vient de mettre au point un nouveau procédé de mise en forme par voie aérosol permettant d'obtenir des particules de catalyseurs mésostructurées dont on peut faire varier à volonté la taille des pores entre 4 et 50 nm. Pour synthétiser ces matériaux nommés LAB (« Large pores Aluminosilicates préparés en voie Basique »), ils utilisent un spray pour former un brouillard à partir d'une solution contenant les précurseurs de silice, d'aluminium et d'agents structurants organiques. Transportés par un flux d'air vers une zone chaude où le

solvant (principalement de l'eau) s'évapore, les agents inorganiques et structurants contenus dans les microgouttes s'assemblent alors spontanément pour former, en quelques secondes, une poudre sèche présentant une structure périodique organisée à l'échelle du nanomètre. Cette trempe physico-chimique permet de « geler » des compositions nouvelles ou des états métastables qui ne sont pas accessibles par précipitation. Dans une seconde étape, la calcination des agents organiques permet de produire des microsphères de catalyseurs présentant des parois acides amorphes avec un réseau à la fois micro- et mésoporeux. Contrairement aux synthèses classiques par précipitation de poudres, ce procédé ne demande qu'un nombre limité d'étapes, fonctionne en continu, permet une récupération aisée du produit et engendre peu de déchets. Les catalyseurs ainsi préparés présentent d'exceptionnelles activités catalytiques, et leur activité est maintenue bien plus longtemps que celle des zéolithes classiques. Il est possible de plus d'insérer dans la structure des nanoparticules ou des fonctions organiques donnant accès à toute une gamme de catalyseurs innovants aux propriétés encore inexplorées.

• Pour en savoir plus : www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/sanchez.htm

Péga S., Boissière C., Grosso D., Azaïs T., Chaumonot A., Sanchez C., Direct aerosol synthesis of large-pore amorphous mesostructured aluminosilicates with superior acid-catalytic properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, doi:10.1002/anie.200805217, 2009.

Enseignement et formation

XXV^e Olympiades nationales de la chimie : les filles à l'honneur



Le trio gagnant des épreuves scientifiques 2009 : de gauche à droite Anaïs Muhr (3^e), Sarah Gayot (1^{ère}) et Bertrand Caron (2^e).

Le 3 avril dernier, la Maison de la Chimie accueillait la cérémonie de remise des prix de la 25^e édition des ONC. 2 124 lycéens, encadrés par 450 professeurs, ont participé au concours cette année autour du thème « Chimie et agro-ressources ». Les Olympiades

rapprochent le monde de l'enseignement et celui de l'industrie et permettent à de nombreux jeunes d'aborder la chimie sous un angle très différent, d'avoir une formation complémentaire et de susciter certaines vocations. Les 42 lauréats régionaux du concours scientifique se sont affrontés durant deux jours autour de trois épreuves^[1] : un entretien collectif (avec des sujets touchant l'extraction de substances naturelles et leurs applications, la terre et les sols, le bois et le papier), une conférence-questionnaire (qui portait sur l'apport de la chimie dans les progrès effectués ces 40 dernières années pour l'augmentation des rendements de production de la céréale de base de l'alimentation des occidentaux : le blé), et une épreuve expérimentale (extraction de bétuline à partir de l'écorce du bouleau et titrage du cuivre(I) dans de la bouillie bordelaise commerciale). Cette année exceptionnellement, les trois premiers lauréats ont reçu leur prix des mains de Xavier Darcos, ministre de l'Éducation nationale : le premier prix est revenu à **Sarah Gayot** (Lycée Auguste Renoir, Limoges), qui sera reçu en novembre sous la coupole du Sénat pour y recevoir une médaille. Notons que c'est la première fois qu'une jeune fille gagne la finale des ONC. Le second est **Bertrand Caron** (Lycée Louis Thuillier, Amiens) et la troisième, **Anaïs Muhr** (Lycée Notre-Dame de Saint-Sigisbert, Nancy). Tous nos chimistes de demain et les équipes pédagogiques des cinq premiers ont reçu des chèques allant de 50 à 1 500 euros grâce aux nombreux partenaires (notamment la SCF, le CNRS, l'UIC, l'UdPPC, la Fondation de la Maison de la Chimie ou encore Arkema, BASF, ExxonMobil et Rhodia...). Certains découvriront *L'Actualité Chimique* durant une année.

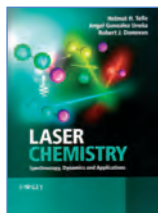
Cinq équipes de 1^{ères} ont participé parallèlement à une épreuve de projet d'action de communication, le sujet devant s'inscrire dans les problématiques de la chimie actuelles. Le 1^{er} prix a été attribué à Houlsane Yahaya et Hanifa Kassime du lycée de Petite Terre de Pamandzi (Mayotte) pour leur présentation de « La banane de Mayotte »^[1].

[1] Izbicki M., Schwob M., Les XXV^e Olympiades nationales de la chimie, *Le Bup*, 2009, 914(103), p. 583.

• www.olympiades-chimie.fr

Et n'oubliez pas de consulter les actualités sur le site www.lactualitechimique.org !

Livres



Laser chemistry Spectroscopy, dynamics and applications

H.H. Telle, A.G. Ureña, R.J. Donovan
502 p., 72 €
John Wiley & Sons, 2007

Depuis la mise en évidence de l'effet laser en 1960, les lasers sont progressivement devenus des outils irremplaçables pour les chercheurs dans de nombreuses disciplines. Qu'en est-il plus précisément dans le domaine de la chimie ? C'est à cette question que veut répondre ce livre qui s'adresse plus particulièrement aux étudiants de master de chimie. Il sera également très utile aux doctorants et chercheurs mettant en œuvre les techniques laser dans leurs travaux, mais tout particulièrement à ceux qui s'intéressent aux aspects fondamentaux de la chimie. Le cœur de l'ouvrage est en effet consacré aux progrès considérables qu'ont permis les lasers ultra-rapides dans la compréhension de la réaction chimique, ouvrant ainsi la voie à un nouveau domaine, la femtochimie, dont les lettres de noblesse furent acquises lorsque le prix Nobel récompensa les travaux d'Ahmed Zewail en 1999 pour sa remarquable contribution à ce domaine.

L'ouvrage est divisé en sept parties, elles-mêmes subdivisées en chapitres. Les trois premières parties sont consacrées aux concepts et techniques de base. La première partie constitue une excellente introduction aux principes de fonctionnement des lasers. La deuxième expose clairement les techniques spectroscopiques impliquant les lasers. Quant à la troisième partie, elle rappelle les notions de base d'optique, d'instrumentation et de traitement du signal qui ne sont pas spécifiques de l'emploi des lasers en chimie. Sachant que l'on trouve des informations similaires dans beaucoup d'ouvrages d'enseignement, cette partie aurait pu être omise au profit d'un allègement de l'ouvrage, imposant par son nombre de pages.

Les parties 4 à 6 constituent le cœur de l'ouvrage et relèvent principalement de la femtochimie. La partie 4 est dédiée aux réactions de photodissociation, de photoionisation, et d'une façon générale

aux processus monomoléculaires en phase gazeuse, alors que la partie 5 est consacrée aux réactions bimoléculaires également en phase gazeuse. Les réactions à l'interface gaz-solide et dans les clusters font l'objet de la partie 6. Enfin, la dernière partie rassemble une sélection d'applications des lasers : environnement et autres applications analytiques dans l'atmosphère, contrôle des procédés industriels (impliquant des combustions), applications en biologie et en médecine.

Les trois auteurs travaillent dans des domaines voisins qui relèvent principalement de la réactivité chimique en phase gazeuse et à l'interface gaz-solide. Il en résulte que ces domaines, traités avec une grande qualité, sont néanmoins privilégiés au détriment des investigations en phase condensée. Six pages sont consacrées à des réactions dans des cages de solvant de taille variable (clusters) étudiées par la technique des jets moléculaires. Le transfert de proton impliquant le 1-naphtol dans des clusters d'ammoniac est certes intéressant, mais les nombreuses études en phase liquide du transfert de proton à l'état excité sont totalement ignorées. Le photochimiste sera également frustré de ne rien trouver sur la dynamique de solvation en phase liquide, la photoisomérisation, le transfert d'électron et bien d'autres processus à l'état excité. Il manque également la spectroscopie dans des matrices solides à basse température (spectroscopie Shpol'skii par exemple).

En ce qui concerne les techniques laser, un déséquilibre semblable est à noter ; l'ouvrage couvre très bien toutes les techniques relatives à la dynamique réactionnelle et à la chimie analytique en phase gazeuse, mais n'aborde pas celles qui relèvent des solutions : absorption transitoire pico- et femto-seconde, fluorescence résolue en temps (fluorimétrie impulsométrique et de phase, up-conversion de fluorescence).

De même, les applications décrites à la fin de l'ouvrage concernent essentiellement la phase gazeuse, à l'exception du dernier chapitre dédié à des exemples d'application, au demeurant bien choisis, en médecine et en biologie.

Les qualités pédagogiques des auteurs sont indéniables : les explications sont claires, et les schémas particulièrement bien conçus. *Laser Chemistry* peut être considéré comme un ouvrage de référence pour l'emploi des lasers en chimie, mais seulement pour les réactions chimiques en phase gazeuse

et à l'interface gaz-solide, ainsi que pour les applications analytiques des lasers en phase gazeuse.

Bernard Valeur



La sagesse du chimiste

H. This
131 p., 13,50 €
Collection « Sagesse d'un métier »
L'œil neuf éditions, 2009

« *Et si la pratique d'un métier était aussi un parcours initiatique, un chemin vers la connaissance de soi et du monde ?* »

Ce questionnement est à l'origine de la collection « Sagesse d'un métier » qui, par des textes courts, entend donner accès à des mondes divers. C'est notre collègue Hervé This qui en signe la dernière parution et d'emblée s'interroge : le chimiste est-il sage ou fou de « transformer la matière » et l'auteur de se lancer dans l'aventure ? Le ton est donné. Entre la sagesse attendue du scientifique et la folie reconnue de la science sans conscience, entre le sage labeur et le grain de folie qui mène à l'invention, l'auteur nous « invite à cheminer et à découvrir les fleurs au bord du chemin... parce que la chimie est belle. »

Par petites touches, l'auteur commence à broser son tableau. La chimie est une science, une science expérimentale, qui étudie les atomes, les molécules et leurs réactions. Pour aller plus loin, il appelle à l'aide « *l'Histoire et les histoires, petites et grandes, humbles et grandioses...* » C'est au travers d'anecdotes, par exemple nos ancêtres découvrant fortuitement la transformation du sable en verre, ou les mages chaldéens la distillation du vin et l'ivresse, qu'Hervé This nous rappelle que la chimie est née d'abord de l'empirisme et du feu. Mais la science n'est pas la technologie, même si elle donne lieu à des applications.

L'auteur s'attache donc à montrer comment la chimie apprit à maîtriser, nommer et transformer la matière, la naissance de la science avec les grands pionniers – admirons Lavoisier, Faraday... –, l'hypothèse atomique, l'importance des « manipulations » bien faites, l'avènement de la chimie moderne et quelques-uns des noms qui s'y rattachent. Il n'oublie pas d'évoquer à quoi ressemble la vie quotidienne dans les laboratoires,

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



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

N° 915 (juin 2009)

- Électrolyse et interprétation cinétique de l'ordre des réactions électrochimiques, par A. Khyati, M. Boumahaza.

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



ORGA-LINK
Synthèse organique à façon

DES CHIMISTES A VOTRE SERVICE

Resynthèses. Scale-up.
Projets de recherche sous contrat (FTE).
Produits témoins, impuretés, métabolites.
Séries d'analogues. exemplifications.
Analyses structurales. Extractions, ...

POUR ACCOMPAGNER VOS RECHERCHES

Agrément CIR 2009-2010

(Avantages fiscaux - Crédit Impôt Recherche)

Laboratoire + Kilolab : du mg au kg
Réacteurs jusqu'à 20L
Températures : -80°C à +300°C
Réactions sous pression jusqu'à 50 bars

ORGA-LINK SARL – Christophe DUPONT, Directeur
1 Rue Amédée Gordini 78114 Magny-Les-Hameaux
Tel./Fax : 01-30-52-84-70 ; Mob. : 06-75-31-61-15
E-mail : contact@orga-link.com ; Web : www.orga-link.com

Laboratoires Pierre Fabre

Une recherche de pointe pour développer
les soins de demain

PIERRE FABRE MÉDICAMENT

PIERRE FABRE ONCOLOGIE

PIERRE FABRE DERMATOLOGIE

OUCHAT

ACERVA

AVÈRE

ELDRAHÉ

CAITINE

ELANCYL

PIERRE FABRE

EGYDUM

INCORATCH

ELISANES



MÉDICAMENT SANTÉ FAMILIALE DERMO-COSMÉTIQUE



Pierre Fabre
de la santé à la beauté

Contact : Direction de la Communication et de la Stratégie • Tél. 05 63 71 44 00
www.pierre-fabre.com

l'évolution des méthodes, le rôle récent des mathématiques. Il définit les frontières car, si elle fait souvent appel à la physique et revendique des succès en biologie, la chimie est une discipline à part entière. Et pour que le lecteur ne reste pas sur sa faim, H. This n'élude évidemment pas les différences entre cuisine et chimie : l'une produit des mets, l'autre des connaissances.

Ce petit livre sans prétention s'adresse à un large public. Il entend illustrer plus qu'instruire et devrait faire entendre au plus grand nombre qu'au-delà du chiffon rouge des pesticides et des explosions, la chimie est d'abord création : de connaissances, de nouveaux objets. Nos collègues scientifiques devraient y trouver des repères sur la spécificité de la chimie et des chimistes. Car il ne faut pas s'y tromper : au travers des anecdotes, ce sont les points durs de la discipline que l'auteur nous a présentés et qui font sans doute l'originalité du texte. Enfin, le livre refermé, que dire de l'auteur ? Un cuisinier, un gourmet, Hervé This ? Certes, un spécialiste de gastronomie moléculaire ? Vous approchez. Mais d'abord un chimiste. Fou et sage. Et fier de l'être.

Annette Tardieu

À signaler



La chimie agricole de Justus Liebig

M. Blondel-Mégrelis

368 p., 32 €

Éditions du CTHS, 2009

Paru en Allemagne en 1840, ce livre est considéré comme l'ouvrage fondateur de l'agriculture moderne. Maintes fois réédité au XIX^e siècle, ce plaidoyer vigoureux pour l'étude et l'emploi des méthodes de la chimie, nécessaires aux progrès, est ici présenté et annoté avec soin par M. Blondel-Mégrelis.

Pierre Curie

Correspondances

K. Blanc

736 p., 40 €

Éditions Monelle Hayot, 2009

Pierre-Gilles de Gennes

Gentleman physicien

L. Plévert

304 p., 23 €

Collection « Regards »

Belin, 2009

La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme

Compte rendu d'un spectateur dans une salle comble

Jean-Claude Daniel

La Fondation de la Maison de la Chimie organise périodiquement des colloques scientifiques sur le thème : « **Chimie et...** ». L'objectif est de mettre en avant le rôle central de la chimie dans de nombreux domaines technologiques qui constituent notre environnement familier, et de permettre la rencontre et les échanges entre scientifiques, chercheurs universitaires et industriels travaillant dans ces domaines. Les conférences et débats sont aussi ouverts à la presse et à un large public, notamment scolaire et universitaire, au-delà du cercle des scientifiques et des professionnels spécialisés, afin de permettre à chacun de mieux connaître le rôle de la chimie dans ces domaines, dans le passé, actuellement et ce que l'on peut envisager dans l'avenir. Le 22 octobre 2007 avait lieu le premier colloque intitulé : « La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme ».

Organisé en collaboration avec la Fédération Française des sciences de la Chimie (FFC), le CNRS et l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer), ce colloque – comme l'a précisé dans son introduction Bernard Bigot, président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie – s'était donné pour objectif une réflexion autour de trois grandes thématiques :

- l'apport de la chimie dans la compréhension du fonctionnement de la mer et des écosystèmes marins,
- les ressources du milieu marin et leur exploitation par l'Homme,
- la chimie au service de la mer.

Les principaux problèmes ont été exposés et abordés globalement par trois conférenciers plénières en matinée. Chacun des trois grands thèmes a ensuite été décliné plus en détails dans des sessions spécifiques qui se sont déroulées en parallèle l'après-midi (voir le programme en *annexe*).

Les grandes questions

Les océans occupent 70 % de la superficie du globe et jouent un rôle majeur sur le climat et l'équilibre de notre planète. Selon Jean-Yves Perrot, président directeur général de l'Ifremer, si la chimie peut parfois être considérée comme une menace pour cet élément essentiel à la vie que sont les océans, il faut rappeler que les sciences chimiques fournissent aussi des outils précieux pour en comprendre le fonctionnement et nous aider à exploiter raisonnablement certaines de ses ressources pour les besoins de l'humanité.

Les océans, leur fonctionnement et leur rôle sur le climat de la planète

Grâce aux données recueillies depuis une dizaine d'années dans le cadre des programmes internationaux, on a acquis une connaissance globale de la planète et de son océan au présent et au passé : par exemple, on peut reconstituer le couvert végétal des océans et des continents, et décrire en remontant dans le temps les variations

climatiques. On peut maintenant espérer prédire le devenir de la planète et de ses océans en fonction de certaines perturbations potentielles.

- **L'océan est un milieu physique** obéissant aux lois de la mécanique des fluides. Sa dilatation, observable par satellite, a une action directe sur le niveau des mers.

- **L'océan est aussi un milieu chimique**, composé d'eau et de sels essentiellement. On peut cartographier la teneur en sels et en particulier en sels nutritifs (nitrates), faisant ainsi apparaître de grandes hétérogénéités de composition

« ... les sciences chimiques fournissent [...] des outils précieux pour comprendre le fonctionnement et nous aider à exploiter certaines [...] ressources [des océans] ».

(grande richesse en nitrates dans la zone antarctique). Les différences de salinités, alliées aux différences de températures, jouent sur la densité des masses d'eau et sont à l'origine de la *circulation thermohaline* de l'eau des

océans (*figure 1*). Les eaux, froides et salées, plongent dans les zones polaires et descendent au fond des océans en courants froids ; elles se réchauffent sous les tropiques et donnent des courants chauds de surface. On estime qu'une molécule d'eau fait le circuit entier en environ 1 000 ans !

- **L'océan est en interaction permanente avec la lithosphère** (peau rocheuse de la Terre, continentale ou océanique) : il est ainsi « nourri » par les apports chimiques

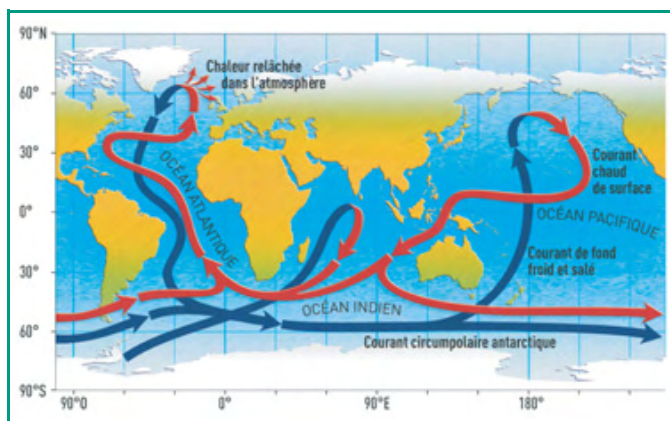


Figure 1 - La circulation thermohaline. © Sylvie Dessert.

de l'activité hydrothermale des dorsales actives, mais aussi depuis les zones littorales par les fleuves qui y déversent des matières en provenance de la lithosphère terrestre.

- **L'océan est enfin le support d'activités biologiques** sensibles aux variations climatiques. Le climat étant directement relié à la teneur en CO_2 de l'atmosphère, **l'océan influence le climat par sa capacité à dissoudre du CO_2 atmosphérique**. Il fonctionne vis-à-vis de celui-ci comme une pompe physique, du fait de la solubilité dans l'eau du CO_2 , plus grande dans les eaux froides que dans les eaux chaudes, mais aussi comme une pompe biologique, le phytoplancton fixant le CO_2 dans les eaux chaudes de surface. Le CO_2 est entraîné par la circulation thermohaline dans les eaux profondes, avec le même temps de séjour que les molécules d'eau, de l'ordre de 1 000 ans.

Le milieu océanique profond

Le milieu « abyssal », à plus de 1 000 m de profondeur, couvre les deux tiers de la planète et son volume est supérieur à plus de dix fois celui des terres émergées. Il y fait nuit (la lumière ne pénètre pas à plus de 300 m), il y fait froid (la température est inférieure à 4 °C), la pression est élevée (1 atm par 10 m de profondeur). En absence de photosynthèse, la biomasse y est très faible ; la seule matière organique qui alimente la chaîne alimentaire provient de la zone de surface, d'où elle descend par gravité tout en se dégradant.

Ce milieu fonctionne comme un égout, réceptacle des cadavres et des déjections de la zone éclairée de l'océan. Malgré ces conditions défavorables, on y découvre une très grande biodiversité et la prolifération de certaines espèces sur de courtes périodes durant lesquelles de la matière organique nutritive est présente. Le nombre d'espèces animales inconnues présentes serait du même ordre de grandeur que celui des espèces déjà répertoriées sur la planète.

Encore très peu connu, il attire aujourd'hui l'attention des scientifiques comme du public en raison de la découverte des sources hydrothermales et des activités de chimiosynthèse qui y sont associées, mais aussi sur le plan pratique en raison des ressources minérales et organiques qui y ont été découvertes.

Les sources hydrothermales

Depuis leur première découverte en 1977, au large des Galápagos, on a identifié de nombreuses « cheminées » sous-marines dénommées « fumeurs » (figure 2) qui émettent un fluide chaud dont la température peut atteindre 350 °C. Elles sont localisées sur les dorsales océaniques, à partir desquelles la croûte océanique se forme puis dérive avec les plaques tectoniques voisines. Leur origine est attribuée à la pénétration de l'eau de mer dans les crevasses qui se développent au cours du refroidissement du magma. Après réaction avec le magma, un fluide très riche en gaz dissous (méthane, CO, CO_2 , hélium, hydrogène...) et éléments normalement peu présents dans l'eau de mer (Li, Mn, Fe, Ba, Cu, Zn, Pb...) remonte vers la surface et jaillit localement en geysers. Les sulfures polymétalliques précipitent lors du mélange avec l'eau de mer pour former des édifices pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres autour des cratères.

Au voisinage de ces sources hydrothermales existent des écosystèmes particuliers qui constituent **de véritables oasis** où la biomasse est extrêmement élevée. On y trouve des *archaebactéries extremophiles* et il y prolifère une faune adaptée à ces milieux instables, agressifs, dont la température est très fluctuante et peut dépasser 100 °C. Certains animaux semblent avoir l'aptitude à réguler la

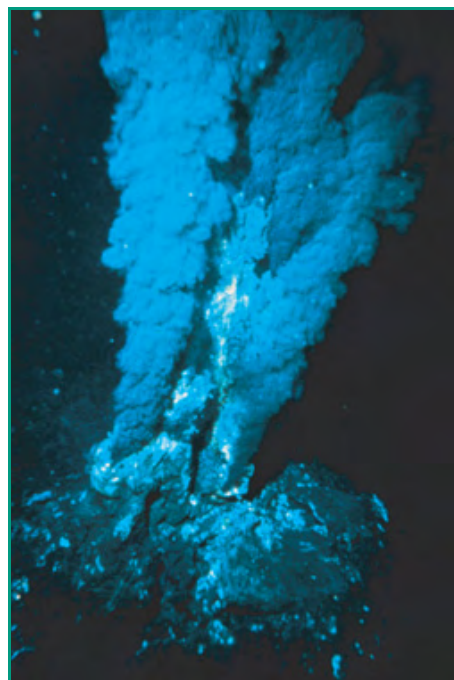


Figure 2 - Le spectacle extraordinaire de fumeurs dans les abysses.

température dans leur proche environnement ou à vivre en symbiose avec des bactéries oxydantes qui leur permettent de respirer, qui se nourrissent du CO_2 qu'ils rejettent et qui les protègent de la toxicité du milieu environnant.

Chimiosynthèse en eau profonde

En absence de lumière, la formation de matière organique ne peut se faire par photosynthèse mais par un processus « chimique » indépendant des photons. Cette chimiosynthèse fait intervenir l'action de bactéries oxydantes sur des substrats comme l'hydrogène sulfuré SH_2 et le méthane CH_4 . L'oxydation ménagée de ces produits est la source d'énergie qui supplée l'absence de photon pour transformer le CO_2 en matière organique (sucres), comme c'est le cas pour la photosynthèse. La présence d'animaux capables de fixer le SH_2 et le CO_2 et vivant en symbiose avec ces bactéries (cas du *Riftia pachyptila*) facilite grandement ce processus.

Tout cela amène à s'interroger sur l'aptitude des milieux hydrothermaux à fabriquer des molécules prébiotiques et sur leur rôle quant à l'origine de la vie sur la planète.

L'océan est-il sensible aux activités humaines (aux perturbations « anthropiques ») ?

On observe une très importante augmentation de la concentration en CO_2 dans les océans depuis le début de l'ère industrielle. On estime que 40 % de ce CO_2 « anthropogénique » est accumulé dans l'océan austral.

L'augmentation de la concentration en CO_2 entraîne inévitablement une baisse de pH et de la concentration en carbonate de calcium. La question est donc d'en mesurer la conséquence sur les récifs coralliens et les petits crustacés qui entrent dans la chaîne alimentaire via les animaux marins supérieurs. Ces derniers auront-ils le temps de s'adapter pour faire face à cette perturbation ?

Pour abaisser la concentration atmosphérique en CO_2 , on a imaginé deux options :

- Voie 1 : « fertiliser » les océans avec du fer, de façon à augmenter leur teneur en chlorophylle et favoriser le

développement du phytoplancton. Cela revient à activer la « pompe biologique ».

- Voie 2 : injecter au fond des océans le CO₂ anthropogène issu des centrales thermiques par exemple. Dans des conditions de pression élevées, on espère ainsi confiner le CO₂ sous forme d'hydrate liquide, plus dense que l'eau de mer, au fond des fosses océaniques pendant quelques millénaires.

Ces deux options ont fait l'objet d'expérimentations. La première voie a donné les résultats escomptés : dans tous les essais, l'ajout de fer dans les eaux de surface de l'océan favorise la photosynthèse et le pompage du CO₂ atmosphérique par les algues microscopiques.

Une expérience d'injection de CO₂ a été réalisée au large de la Californie. On a ainsi pu démontrer sa faisabilité. Des simulations ont montré que la séquestration au fond des mers des six milliards de tonnes de carbone transformés actuellement par l'Homme en CO₂ entraînerait une baisse du pH des eaux de surface de 0,1 unité au bout de 500 ans et de 0,5 unité au bout de 1 000 ans. Des expériences de microbiologie ont par ailleurs montré les effets néfastes d'une concentration élevée en CO₂ sur la faune marine et les bactéries. Quant à la stabilité de ces poches artificielles, elle reste à démontrer.

Malgré leur efficacité prouvée à très court terme, ces techniques restent donc très discutables pour leurs effets à long terme. Le vide juridique actuel concernant l'exploitation des océans en dehors de zones territoriales et l'absence de convention internationale (seul l'océan austral est protégé) permet cependant la poursuite d'expérimentations. Des projets japonais prévoient ainsi des épandages très intenses de CO₂ au fond des océans.

Surveillance, analyse et gestion des risques de pollution chimique des océans

Ce sujet est extrêmement complexe car il est nécessaire de prendre en compte la très grande diversité des molécules réputées dangereuses (5 000 dont 2 000 transitent par voie maritime) mais aussi leur concentration : certains oligoéléments sont nécessaires au développement de la vie mais sont toxiques à forte dose.

On note que les grandes catastrophes maritimes n'ont impliqué que des produits naturels (hydrocarbures) déversés accidentellement en grandes quantités. Il est en fait plus difficile et beaucoup plus coûteux de détecter et de traiter des pollutions chroniques où il faut rechercher des traces de molécules toxiques (parfois de femtogrammes par litre). Les sources de pollution sont généralement éloignées du lieu où a été fait le prélèvement et difficiles à localiser, comme l'illustre par exemple la pollution des eaux de la Gironde par le cadmium des mines de zinc du Bassin de Decazeville.

Cela implique de développer des approches préventives (Évaluation des risques chimiques pour l'environnement et classification des substances – REACH) ainsi que des approches rétrospectives, impliquant une surveillance constante de la qualité des eaux.

Les études actuelles portent surtout sur les contaminants persistants tels que le *t*-Bu₃Sn (TBT), l'atrazine, les dioxines, le furane, les PCB, le DDT, les dérivés bromés (retardateurs de flammes) qui sont interdits depuis plusieurs années mais parfois encore en usage (c'est le cas des PCB dans les transformateurs encore en service) ou stockés dans les sédiments côtiers (sables et vase).

En France, la surveillance du littoral est confiée à plusieurs réseaux institutionnels d'observation tels que le

Réseau national d'observation (RNO) et le Service d'observation en milieu littoral (SOMLIT).

Grâce à la mise en place par le RNO de méthodologies spécifiques telles que l'utilisation de bivalves (huîtres, moules) pour concentrer les contaminants et déterminer leur concentration dans les eaux en des points particuliers, on a pu établir une cartographie de la concentration en PCB, DDT, Cd... le long des côtes européennes. L'analyse de prélèvements par carottages dans les sédiments permet de dater leur apparition et d'apprécier leur taux en fonction du temps.

Grâce à l'expérience accumulée depuis trente ans, on dispose aujourd'hui de quelques modèles numériques pour simuler la distribution de ces contaminants dans le milieu aquatique.

Le réseau SOMLIT a réalisé une cartographie des quantités de nitrate rejeté par les eaux fluviales. En Bretagne, où ce taux est particulièrement élevé, on a ainsi constaté une corrélation entre le taux de nitrate et le taux de diatomées dans le microphytoplancton.

Mais en fait, il est encore très difficile de prévoir le devenir des espèces contaminantes et, sauf dans des cas très particuliers, de faire une corrélation entre la contamination chimique et l'évolution des espèces.

Un autre problème très actuel concerne la découverte, dans certaines zones littorales, de concentrations notables en molécules utilisées dans les cosmétiques et les médicaments (médecine humaine ou vétérinaire). Par exemple, on a décelé 250 µg/L de paracétamol dans la calanque de Cortiou, où débouchent les égouts de Marseille. Le devenir et les effets de telles molécules sont sources d'interrogations... et d'inquiétudes !

Quelles ressources peut-on espérer des océans ? Comment les exploiter ?

Tout comme pour l'énergie, l'accès à des ressources minérales est essentiel pour le développement des sociétés industrialisées. L'envolée des besoins et donc des cours des matières premières dont les métaux ces dernières années, est à l'origine d'une recherche intensive de nouveaux gisements. Dans ce contexte, l'exploration de l'énorme domaine vierge que constituent les océans est considérée avec de plus en plus d'intérêt. Parmi toutes les ressources potentielles, ce sont plus particulièrement les encroûtements cobaltiques, les sulfures hydrothermaux, les nodules métalliques, les hydrates de méthane et l'hydrogène d'origine naturelle, sur lesquels on porte actuellement le plus d'attention. La formation de ces gisements est en effet liée à des processus spécifiquement sous-marins qui n'ont pas d'équivalent sur les continents émergés.

Les encroûtements ferromanganésifères riches en cobalt sont présents à des profondeurs comprises entre 400 et 4 000 m, surtout dans les dorsales océaniques et les zones où les courants ont empêché le dépôt de sédiments. Ils forment des pavages pouvant atteindre quelques dizaines de centimètres d'épaisseur. La teneur maximale de ces encroûtements en cobalt peut être de 1,7 %. Une teneur moyenne de 0,5 à 1 % dans de vastes zones océaniques fait de ces encroûtements la source de cobalt potentiellement la plus riche connue, tant sur terre qu'au fond des mers. Les eaux territoriales de la Polynésie française sont particulièrement riches. Outre le cobalt, ces gisements contiennent beaucoup de nickel (jusqu'à 1,1 %) et de platine

(jusqu'à 1,1 ppm). On y trouve aussi des terres rares (0,1 à 0,3 %), surtout du cérium.

De nombreuses campagnes de recherche et de prospection ont été organisées par les grands pays (États-Unis, Allemagne, France, Chine, Japon, Russie...) mais on ne dispose pas encore de cartographie détaillée. La recherche et le développement concernant les méthodes de détection et les techniques d'extraction n'en sont qu'à leurs débuts. Il semble bien que ce soit la zone Pacifique central-Polynésie qui ait les plus grandes chances de succès pour une éventuelle exploitation.

Les sulfures hydrothermaux sont des sulfures polymétalliques déposés au voisinage des sources hydrothermales, anciennes ou encore en activité. Ces gisements sur le plancher marin peuvent atteindre des tailles considérables (jusqu'à 100 millions de tonnes). On a recensé une centaine de champs hydrothermaux sur les dorsales atlantique ou pacifique et l'on dispose depuis très récemment de cartographies à haute résolution permettant d'y localiser les dépôts. Leur composition est variable selon leur situation géographique et leur emplacement par rapport à la source dont ils sont issus. Ils contiennent souvent de fortes concentrations de cuivre (chalcopyrite), de zinc (sphalérite) et de plomb (galène), avec en plus de l'or et de l'argent. Des concentrations très élevées d'or (jusqu'à 230 g par tonne et une moyenne de 26 g par tonne pour 40 échantillons analysés) ont récemment été trouvées dans un gisement situé dans les eaux territoriales de la Papouasie-Nouvelle-Guinée. La société anglo-canadienne Nautilus Minerals Inc. a obtenu un permis d'exploitation dans cette région pour 2010.

Les nodules polymétalliques se présentent sous la forme de petites boules de couleur brun-noir, de la taille du poing, reposant sur le fond entre 4 000 et 6 000 m de profondeur (figure 3). On en trouve dans tous les océans mais c'est dans la ceinture est-ouest de la partie sud du Pacifique Nord, connue comme la « Horn zone », qu'ils sont particulièrement abondants. C'est dans cette zone que la plupart des groupes miniers ont déjà travaillé et que des permis ont été attribués à plusieurs nations dont la France (contrat de 15 ans sur 75 000 km² de concession).

Le problème de leur genèse n'est pas éclairci et diverses théories, qualifiées de « minérales » et « biologiques », s'opposent dans les débats entre spécialistes. La vitesse de croissance des nodules est de l'ordre du centimètre par quelques millions d'années et l'âge des nodules de l'océan Pacifique central est estimé à 2 ou 3 millions d'années.



Figure 3 - Des boules au fond de la mer, riches en métaux. © Ifremer.

La plupart des nodules sont formés de couches plus ou moins concentriques correspondant aux phases successives de croissance autour d'un « noyau » souvent microscopique pouvant être un débris d'ancien nodule, un débris rocheux (basalte, calcaire, etc.), ou même une dent de requin ! Les couches sont formées d'hydroxydes de manganèse et de fer plus ou moins cristallisés. Les mieux cristallisés sont les plus riches en Mn, Ni et Cu, alors que les autres sont riches en Fe et Co. Le Ni et le Cu sont, soit adsorbés sur les oxydes de Mn, soit incorporés dans leur réseau cristallin, remplaçant ainsi les sites Mn²⁺. Les analyses chimiques montrent des compositions telles que : Mn (30 %), Fe (6 %), Ni (1,35 %), Cu (1,25 %), Co (0,25 %), Al (2,90 %).

Une estimation économique de l'exploitation du gisement concédé à la France fait apparaître une bonne rentabilité potentielle, du même ordre que celles qui sont associées à l'extraction du nickel en Nouvelle-Calédonie et du manganèse au Gabon. On n'envisage pourtant pas pour l'instant d'aller plus loin en raison du temps qu'implique la préparation d'une exploitation sous-marine, du manque d'éléments convaincants sur la faisabilité des techniques proposées et sur leur impact environnemental.

Les hydrates de méthane. Sous certaines conditions de température et de pression, la glace peut piéger des molécules de gaz en formant une sorte de cage. Les composés résultants sont des hydrates de gaz ou encore des clathrates (figure 4). Peuvent ainsi être stockées dans ces cages cristallines de grandes quantités de gaz tels que le CO₂, le H₂S et le CH₄. Dans le cas de l'hydrate de méthane, la fonte de 1 cm³ de cette glace libère jusqu'à 164 cm³ de méthane !

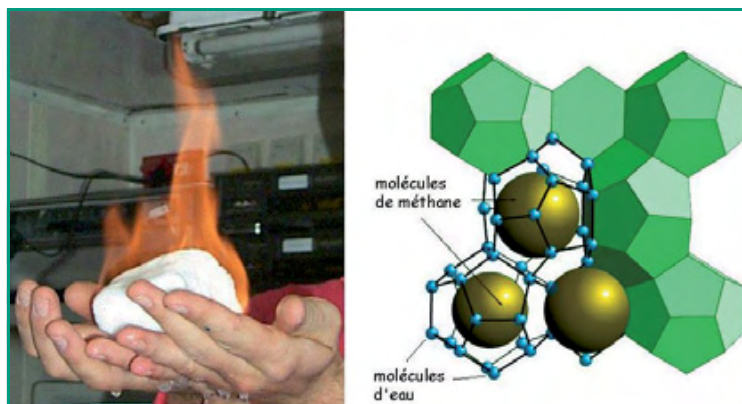


Figure 4 - Des molécules de méthane enfermées dans des cages de molécules d'eau : les hydrates de méthane. Ces « glaçons » ont la particularité de se consumer à l'air libre. © CNRS.

On estime aujourd'hui que les hydrates de méthane des fonds océaniques contiennent deux fois plus en équivalent carbone que la totalité des gisements de gaz naturel, de pétrole et de charbon connus.

Leur formation est attribuée à l'action des bactéries anaérobies qui transforment le CO₂ en méthane et l'importante quantité de matière organique contenue dans les sédiments marins. Dans une zone de température et de pression bien définie, ce méthane se combine aux molécules d'eau pour former l'hydrate de méthane.

On retrouve les hydrates de méthane en milieu océanique, principalement à la marge des plateaux continentaux, mais aussi, à plus faible profondeur, dans les régions très froides comme dans l'Arctique, et sur terre dans les permafrosts, c'est-à-dire dans cette couche du sol qui

reste gelée en permanence, même durant les périodes de dégel en surface. L'une des grandes craintes engendrées par le réchauffement climatique est la libération d'énormes quantités de méthane consécutive à une élévation de quelques degrés dans ces zones.

L'exploitation de ces gisements se heurte à de gros problèmes car le dragage ou le pompage des sédiments risque de déstabiliser rapidement les hydrates et de libérer dans l'atmosphère des quantités considérables de méthane dont l'effet de serre est 35 fois celui du CO_2 .

Une exploitation pilote a été mise en place au Canada (Mackenzie Bay) mais a été arrêtée au bout de 15 jours avec une conclusion négative sur la rentabilité. Le Parlement allemand s'est opposé au lancement de telles opérations ; par contre, des usines pilotes seraient envisagées au Japon et des projets sont annoncés en Chine.

L'hydrogène naturel. Comme indiqué précédemment, le long des dorsales océaniques, la fracturation de la croûte permet à l'eau de pénétrer jusqu'au « manteau » où elle réagit avec les roches « péridotites » de cette partie du globe comprise entre le noyau et la croûte. Ce processus, dit de *serpentinisation*, entraîne une augmentation de volume des roches, les repoussant physiquement à l'affleurement, qui s'accompagne de dégagements gazeux importants au niveau des « fumeurs ». Dans cette réaction exothermique qui peut induire localement une température très élevée, l'eau est réduite à l'état d'hydrogène moléculaire et le Fe(II) oxydé en Fe(III) sous forme de magnétite. L'hydrogène produit en grande quantité réagit ensuite avec le CO_2 libéré des minéraux et présent dans l'eau de mer, pour générer d'abord du méthane, puis des hydrocarbures plus lourds, selon une réaction de type Fischer-Tropsch catalysée par des éléments tels que le nickel, le cobalt et le chrome présents et enrichis dans les roches du manteau.

L'évaluation quantitative de cette source naturelle d'hydrogène et surtout des possibilités d'exploitation est actuellement en cours.

La figure 5 montre la composition du gaz qui s'échappe d'un fumeur du site Rainbow exploré par l'Ifremer au large des Açores. Le débit et la composition de ce gaz sont restés constants depuis la découverte du site en 1997.

Pour conclure

Si les connaissances sur le milieu marin et son fonctionnement ont énormément progressé ces dernières années, on est encore bien loin de connaître avec précision les incidences des perturbations que peuvent apporter les

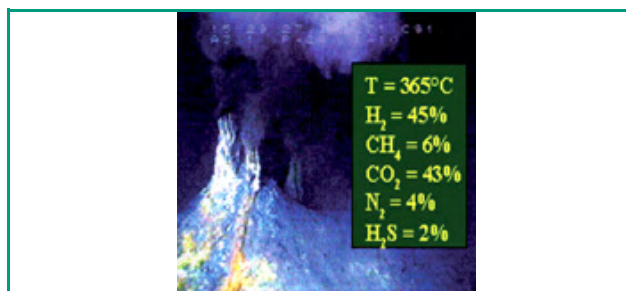


Figure 5 - Fumeur du site Rainbow. © Ifremer.

activités humaines sur l'équilibre des écosystèmes complexes et très fragiles qui peuplent les océans. Les ressources que recèle le milieu océanique se révèlent considérables et leur exploitation peut apparaître comme une réponse aux inquiétudes que soulève l'épuisement des gisements terrestres. La grande question aujourd'hui concerne la façon dont les divers gisements marins recensés peuvent être exploités dans des conditions économiques acceptables, et surtout sans risque majeur pour l'environnement. On semble aujourd'hui encore loin de réalisations concrètes.

*L'auteur de ce compte rendu, qui n'a aucune expertise sur ces questions, s'est efforcé de rapporter les points qui lui ont paru les plus marquants et les plus passionnants parmi ceux évoqués dans les conférences plénières et pendant la première partie de la session sur « Les ressources de la mer au service de l'Homme ». Pour plus d'informations, plus de détails et une analyse plus pertinente des diverses questions abordées, il ne peut que vous recommander de tourner les pages du livre La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme**, où vous attendent les explications des spécialistes et explorateurs des océans !*

* voir sur le site www.lactualitechimique.org, page liée au présent article (fichier pdf téléchargeable librement).

** Hors série de la collection « L'Actualité Chimique – Livres » éditée par EDP Sciences et dont la parution est prévue cet été.



Jean-Claude Daniel

* Courriel : jeanclaudedaniel3@free.fr



29 juin-3 juillet 2009

1^{ère} Rencontre annuelle de la prévention et de la gestion du risque chimique

Paris

REACH, SGH/CLP, FDS, scénario d'exposition...

- http://www.editions-ti.com/Formation/Risques_chimiques/conference_risques_chimiques.pdf

2-5 août 2009

7th ICHC

International conference on history of chemistry

Sopron (Hongrie)

- <http://www.chemhist2009.mke.org.hu>

2-7 août 2009

IUPAC 42nd congress Chemistry solutions

Glasgow (Royaume-Uni)

- <http://www.iupac2009.org>

3-7 août 2009

ICAAP09

11th International congress on amino acids, peptides and proteins

Vienne (Autriche)

- <http://www.meduniwien.ac.at/ICAAP09>

23-27 août 2009

Montréal 2009

8th World congress of chemical engineering

Montréal (Canada)

- <http://www.wcce8.org>

30 août-4 septembre 2009

18th IMSC

International mass spectrometry conference

Bremen (Allemagne)

- <http://www.imsc-bremen-2009.de>

31 août-4 septembre 2009

DFT09

13th International conference on the applications of density functional theory in chemistry and physics

Lyon

- <http://www.dft09.org>

2-5 septembre 2009

3rd ECCLS

European conference on chemistry for life sciences

Frankfurt am Main (Allemagne)

- <http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5582.htm>

3-4 septembre 2009

Ipemtech 2009

Industrial partnering event in microencapsulation technologies

Nantes

- <http://www.ipemtech.eu>

6-9 septembre 2009

AMMM Symposium

3rd International symposium on advanced micro and mesoporous materials

Albena (Bulgarie)

- <http://micro2009.innoslab.com>

6-9 septembre 2009

15th RSC-SCI medicinal chemistry symposium

Cambridge (Royaume-Uni)

- <http://www.confsec.co.uk/conferences/15MCS%202009/Index.htm>

6-10 septembre 2009

Diamond 2009

20th European conference on diamond, diamond-like materials, carbon nanotubes and nitrides

Athènes (Grèce)

- <http://www.diamond-conference.elsevier.com>

6-10 septembre 2009

Euro Analysis 2009

Innsbruck (Autriche)

- <http://www.euroanalysis2009.at>

6-10 septembre 2009

Eurocorr 2009

Corrosion from the nanoscale to the plant

Nice

- <http://www.efcweb.org>

6-11 septembre 2009

ESOR XII

12th European symposium on organic reactivity

Haïfa (Israël)

- <http://www.congress.co.il/esor09>

13-18 septembre 2009

ISHHC XIV

International symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis

Stockholm (Suède)

- http://www.chemsoc.se/sidor/KK/ISHHC_XIV

15-18 septembre 2009

HTMC-13

13th International IUPAC conference on high temperature materials chemistry

Davis (CA, États-Unis)

- <http://neat.ucdavis.edu/HTMC-13>

19-20 septembre 2009

Chemical biology in drug discovery

Cambridge (MA, États-Unis)

- <http://www.nature.com/natureconferences/nchembio2009>

20-22 septembre 2009

5th European silicon days

Vienne (Autriche)

- <http://www.mmsconferencing.com/eod09/organosilicon.php>

20-24 septembre 2009

ISPAC 22

Polycyclic aromatic compounds

Charleston (SC, États-Unis)

- <http://www.ispac.org>

20-25 septembre 2009

Génie des réacteurs catalytiques École thématique CNRS

Fréjus

- <http://www.lgpc.fr/Ecoles-thematiques/2009>

20-25 septembre 2009

ICAM 2009

11th International conference on advanced materials

Rio de Janeiro (Brésil)

- <http://www.icam2009.com>

23-25 septembre 2009

Photomed 2009

Médicaments photoactivables, photochimiothérapie

Limoges

- <http://www.gdr-photomed.cict.fr/spip.php?article85>

30 septembre-1^{er} octobre 2009

Training course on polymer durability

Aubières

30 years experience on degradation and stabilization of polymers/blends and composites

- <http://www.cnep-ubp.com>

18-22 octobre 2009

JFJPC10

10^e Journées francophones des jeunes physico-chimistes

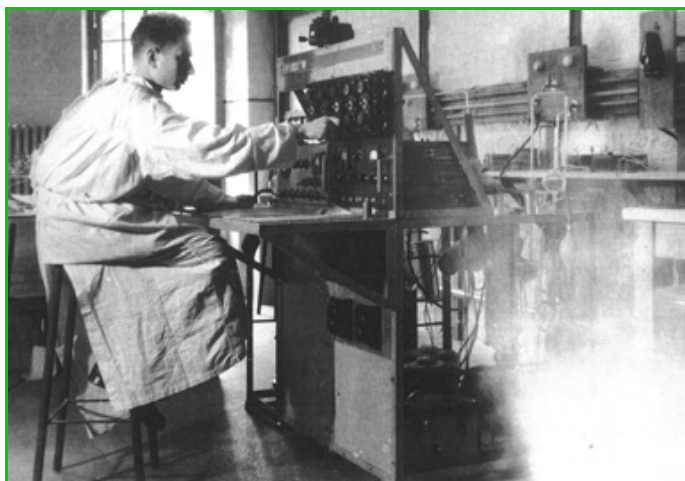
Ambleteuse

- <http://lasir.univ-lille1.fr/jfjpc10>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.scf.fr>, rubrique **Manifestations**.

Étienne Roth (1922-2009)

Pour rappeler la richesse et l'originalité de la carrière d'Étienne Roth, le mieux est de lui donner la parole. Il a en effet rédigé en 1985 une courte notice qui présente sa démarche scientifique dans toute son originalité, et dont la rédaction lumineuse garde toute son actualité.



Dans le laboratoire de Harry Thode, en 1947-48.

« Mes contacts avec le CEA⁽¹⁾ commencent au début de 1946, dans les anciens locaux de la Gestapo, avenue Foch, qui sont maintenant les appartements des ambassadeurs d'Israël. Le CEA y avait alors son siège. Jules Guéron qui dirige la chimie générale, à qui je suis adressé par le professeur Prettre de Lyon (ce dernier m'a abrité dans son laboratoire pendant la guerre), me reçoit : « *Pour l'avenir de son industrie, de ses recherches, de sa défense, la France a besoin de l'énergie atomique.* »

Cinq minutes plus tard, j'ai accepté d'entrer au CEA, après l'X, le 1^{er} octobre suivant, et sors en saluant. À la même époque, mes camarades Trocheris, Horowitz, Bloch envisagent aussi d'entrer au CEA, mais plus tard, par d'autres voies, et en physique.

J'avais demandé à compléter ma formation en Amérique. Après un stage dans le laboratoire de Francis Perrin au Collège de France où j'étudie la spectrométrie de masse à côté de l'appareil de Cartan, et où je côtoie Thirion, je suis envoyé chez Harry Thode au Canada, pour construire des spectromètres de masse destinés à l'analyse de l'eau lourde. Construits en neuf mois, montés dès 1948 dans le fort de Châtillon, eux (et leurs descendants) permettront de mettre au point des procédés industriels de fabrication d'eau lourde et de faire des recherches originales.

Par un amusant retour des choses, nos appareils reproduits et commercialisés par Thomson-CSF seront utilisés par l'AECL (Atomic Energy of Canada Ltd) dans les années 60. Le procédé NH_3H_2 que je propose pour des productions d'eau lourde compétitives de 20 à 70 tonnes par an est mis en œuvre en 1967 en France, à Mazingarbe, et employé dans deux usines construites aux Indes par les industriels associés au CEA pour l'étude que je dirige. Et l'offre de Sulzer (Suisse) à l'Argentine, pour une usine de 200 t par an basée sur ce procédé, l'emporte sur les offres canadiennes en 1981.

Grâce à la finesse de nos mesures, nous étudions les petites variations de concentration de deutérium naturel en vue de bien choisir l'emplacement d'éventuelles usines d'eau lourde. Ces variations suscitent des recherches plus fondamentales : dans l'étude des calottes polaires, elles renseignent sur l'accumulation des glaces, la climatologie. Nous sommes intéressés à ces études par les expéditions polaires françaises, et soutenus par Hubert Curien, qui a connu notre laboratoire comme conseiller scientifique du CEA et, devenu directeur du CNRS, nous confie une RCP (recherche coopérative sur programme) qui sert de cadre à la collaboration entre le CEA et les autres organismes participant à ces recherches.

Sollicités par l'Office national de la météorologie (ONM) d'étudier la formation de la grêle, nous établissons un modèle de la croissance des grêlons, demeuré classique, grâce à leur analyse isotopique point par point.

Cette étude est émaillée d'incidents savoureux : passage de grêlons à la douane, surtout visite à Harold Urey ; je viens lui exposer notre modèle, sans me dire bonjour ni me laisser parler, il demande « *Roth, en quoi croyez-vous que la Lune soit faite ?* » Ainsi interpellé, je m'intéresse à ce problème et quelques années plus tard propose à la NASA des études sur les premiers échantillons lunaires, qui sont acceptées.

Une méthode originale d'analyse du tritium a été mise au point pour ces travaux. Grâce à elle, la recherche fondamentale rend à la technologie nucléaire des services équivalents à ceux qu'elle en a reçus. En effet, le réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin (ILL) doit éliminer le tritium qui se forme dans son eau lourde, avant qu'il ne gêne l'exploitation. La transposition du procédé d'analyse à la séparation de quantités de tritium 10^{12} fois supérieures permet de résoudre le problème, sans étude ni essai

- Naissance le 5 juin 1922
- École polytechnique (promotion 1942)
- Docteur ès sciences en 1960
- Entre au CEA le 1^{er} octobre 1946 : chef de section, puis des services des Isotopes stables (1968), chef du département de Recherche et Analyse (1971), adjoint au directeur de la division de Chimie (1980)
- « Visiting Scientist » au Brookhaven National Laboratory (E.-U.) de 1957 à 1958
- Chargé de cours au Conservatoire national des arts et métiers (1961), puis professeur titulaire de la chaire de Chimie appliquée à la science et à l'industrie nucléaire (1963)
- Auteur d'environ 200 articles scientifiques, de plusieurs livres et traités spécialisés
- Nombreuses charges dans les sociétés scientifiques nationales et internationales
- Lauréat de l'Académie des sciences (1969)
- Chevalier de la Légion d'Honneur et Commandeur des Palmes académiques (1975).

complémentaire. L'atelier de détritiation construit à l'ILL y fonctionne sans incident depuis 1971. Ce succès est suivi en 1981 par l'adoption de notre procédé par Ontario Hydro qui construit, suivant les brevets CEA, la plus importante installation civile de séparation de tritium.

De la mise en eau lourde de ZOE, en décembre 1948, aux études actuelles sur le tritium et les matériaux tritigènes sur des réacteurs de fusion, j'aurais surtout travaillé dans le domaine des isotopes légers et de leurs applications parfois médicales, si la mise au point dans les laboratoires que je dirigeais des analyses des isotopes de l'uranium et du plutonium, la participation à la découverte du phénomène d'Oklo et à son étude, la séparation photochimique pratique d'un isotope du mercure, bien d'autres recherches et « last but not least », mon enseignement au Conservatoire national des arts et métiers ne m'avaient aussi occupé.

Pour mener à bien tous ces travaux, je devrais citer de trop nombreux collaborateurs, aussi je n'évoquerai que trois noms choisis parmi ceux ayant pris leur retraite : Nief, qui fut associé à la découverte d'Oklo, Dirian, qui partagea avec Lefrançois de CdF Chimie et moi un grand prix de l'Académie des sciences pour la mise au point du procédé NH_3H_2 , Duchezlard, le premier de nos techniciens en spectrométrie de masse.

J'évoquerai surtout l'influence quotidienne qu'exerça, les premières années, Jules Guéron, avec qui s'établirent par mon mariage des liens familiaux, les personnalités attachantes de ses collaborateurs H. Hering et Andrée Deloyers qui l'avaient connu à Londres pendant la guerre, des rencontres tumultueuses avec Dautry, pittoresques avec Kowarski, fraîches avec Guillaumat. »

Ayant maintenu des contacts réguliers avec les isotopistes canadiens et américains depuis l'époque de ses missions en Amérique, et participé à plusieurs conférences de recherche Gordon sur les isotopes stables et les effets isotopiques dans les sciences chimiques et biologiques qui se tenaient aux États-Unis, Étienne Roth savait que les travaux menés aux États-Unis et en Europe présentaient des complémentarités. Il prit l'initiative d'organiser une conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques qui eut lieu en juin 1999 à Carry-le-Rouet et permit des rencontres importantes entre isotopistes du monde entier. Le succès de cette conférence fut à l'origine de la création de la Société Française des Isotopes Stables (SFIS) à l'automne 2000, à laquelle il sut donner les bases solides qui ont construit l'estime dont elle jouit aujourd'hui dans la communauté scientifique. Il joua un rôle actif dans les trois premières « Journées françaises des isotopes stables »,

organisées en 2000 à Nancy, en 2002 à Nantes et en 2004 à Paris. Il suscita la création des « après-midis scientifiques » de la SFIS qui ont lieu deux fois par an depuis 2001. Président d'honneur très actif, Étienne Roth créa aussi la *Lettre de la SFIS*.

Par ailleurs, le Commissariat à l'Énergie Atomique a créé en 2001 un prix scientifique qui porte son nom et qui est décerné chaque année par l'Académie des sciences.

Son enthousiasme et sa curiosité restèrent intacts, malgré les vicissitudes de l'âge*. Sa présence restera vivante dans le souvenir de tous, et nos collègues roumains lui sont en particulier reconnaissants d'avoir maintenu les contacts dans les années difficiles.

Le prix scientifique qui porte son nom viendra chaque année le remettre en mémoire.

* Son dernier article « Faut-il abandonner les poids atomiques standards ? », est paru dans *L'Actualité Chimique* en avril dernier (329, p. 30).

(1) NDLR : Concernant l'histoire du CEA, nous pouvons vous indiquer les livres de Bertrand Goldschmidt (chimiste, il a travaillé pour le CEA de 1946 à la fin des années 70 ; il a été en particulier à la tête des relations internationales du CEA à partir de 1953) : *Pionniers de l'atome* (1987, Éditions Stock) ; *Le complexe atomique – Histoire politique de l'énergie nucléaire* (1980, Fayard) ; *Les rivalités atomiques – 1939-1966* (1967, Fayard) ; *L'aventure atomique – Ses aspects politiques et techniques* (1962, Fayard).

Vous pourrez également consulter la thèse de Matthew Adamson : Commissariat of the atom: the expansion of the French nuclear complex, 1945-1960, avril 2005, et 1945-1995, le CEA a cinquante ans, *Les défis du CEA*, sept.-oct. 1995, 41.





www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?



Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !



Innovier les énergies

L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les technologies et matériaux du futur dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement. Il apporte aux acteurs publics et à l'industrie des solutions innovantes pour une transition maîtrisée vers les énergies et matériaux de demain, plus performants, plus économiques, plus propres et durables.

IFP
1 et 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France
Tél. : +33 1 47 52 60 00 - Fax : +33 1 47 52 70 00 - www.ifp.fr



IFP-Lyon
Rond point de l'échangeur de Solaize
BP 3 - 69360 Solaize - France
Tél. : +33 4 78 02 20 20 - www.ifp.fr



www.servier.fr

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

- 20 000 collaborateurs
- Près de 3 000 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- 25 % du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 33 projets de molécules sont actuellement en Développement, en particulier dans les domaines suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie
- 27 nouveaux projets de Recherche couvrent également ces axes thérapeutiques
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 85 % des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires pour 2008 de 3,7 milliards d'euros
- SERVIER contribue à la hauteur de 29 % à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique

Complémentarité naturelle

Et si recherche scientifique et ressources naturelles s'unissaient pour le meilleur et pour l'avenir ?



Pour que le développement d'aujourd'hui ne compromette pas celui de demain, Total a défini ses enjeux de Recherche et Développement autour de 4 axes principaux : la connaissance des ressources fossiles et renouvelables en vue de leur exploitation, la fiabilité et l'efficacité de ses installations, la compétitivité des produits et leur adaptation aux besoins du marché, la maîtrise de l'impact de ses activités sur l'environnement. Aussi entre 2008 et 2013, Total mobilise 7,5 milliards de dollars en R&D, plus de 4 000 chercheurs travaillant dans 22 centres de recherche dans le monde et compte près de 600 partenariats actifs avec d'autres grands groupes industriels, des universitaires ou des organismes spécifiques de recherche. www.total.com

L'énergie est notre avenir, économisons-la !

Notre énergie est votre énergie



TOTAL