

# L'actualité chimique

Mensuel - Novembre 2009 - N° 335

## Écologie et enseignement Un cycle de vie pour la matière minérale



**Et aussi :**  
**La sécurité des substances chimiques**  
**De la chimie verte en un "click"**



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France





## Imaginatif. Innovant.

### Un laboratoire de dermatologie unique en son genre.

- Un investisseur de tout premier plan en recherche dermatologique
- Une R&D de pointe à vocation internationale
- Exclusivement dédié à l'innovation thérapeutique, correctrice et esthétique

Leader mondial en dermatologie, Galderma va plus loin pour offrir des solutions thérapeutiques innovantes permettant aux médecins d'améliorer la santé des patients.

Galderma R&D - Les Templiers - 2400, Route des Colles - 06410 BIOT

**GALDERMA**

Committed to the future  
of dermatology



www.galderma.com



**Programme doctoral de chimie et génie chimique  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)**  
Prof. Prof. Pierre Vogel, Directeur,  
Email pierre.vogel@epfl.ch • Tél. : +41 21 693 9371

Le programme doctoral de chimie et de génie chimique (EDCH) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) forme par la recherche académique les inventeurs de demain dans toutes les sciences moléculaires s'agissant de la matière vivante ou non. La recherche est animée par 40 groupes de recherche indépendants qui collaborent entre eux et avec de nombreux centres de recherche en Suisse et à l'étranger. Les domaines de recherche présentés ci-dessous caractérisent notre programme doctoral. Les chimistes, les biochimistes, les biologistes et les ingénieurs deviennent des experts dans le design et la fabrication de substances sophistiquées qui sont les clés des technologies de demain en utilisant les méthodes de la chimie préparative, du génie chimique, de la biologie et des biotechnologies. Des chimistes, des physiciens, des informaticiens et des mathématiciens trouvent des thèmes de chimie théorique et computationnelle leur donnant les outils pour prévoir les propriétés des molécules du futur et interpréter les réactions de la Nature. Nous accueillons également des stagiaires du Master (M1, M2) qui apprennent à fourbir leurs armes de chercheurs. Notre programme doctoral offre une palette très étendue de cours de haut niveau, cours à l'EPFL ou extra-muros. Un partenariat privilégié avec l'Ecole Polytechnique de Palaiseau permet à nos doctorants de se former par les cours post-grades en chimie moléculaire qui sont donnés à Palaiseau chaque année d'avril en juin.

#### Domaines de recherche principaux :

Chimie biologique et biophysique •  
Biotechnologie et ingénierie biologique • Chimie  
organique • Ingénierie chimique • Catalyse  
homogène et hétérogène • Biochimie et Chimie  
computationnelle • Chimie inorganique et  
macromoléculaire • Nanotechnologies • Chimie  
physique et les processus élémentaires •  
Sécurité dans les laboratoires et les usines •  
Développement durable • Nouvelles énergies •  
Electrochimie • Photochimie



<http://phd.epfl.ch/edch>

## 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 Euv

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

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

[redaction@lactualitechimique.org](mailto: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](mailto:edition@edif.fr), <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : novembre 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'article

41, que les copies et les reproductions strictement réservées

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

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

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

TARIFS 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@societechimiquedefrance.fr](mailto:adhesion@societechimiquedefrance.fr)

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



<b>Éditorial</b>	<b>2</b>
Vers la fin des pollutions chimiques... vraiment ?, par <b>P. Rigny</b>	2
<b>Chroniques</b>	<b>3</b>
<i>Communication de la chimie</i>	
Est-ce que lorsque je respire, je pollue ?, par <b>R.-E. Eastes</b>	3
<i>Polémiques</i>	
Recherche sous pression, un modèle à suivre ?, par <b>J.-C. Bernier</b>	4
<b>Recherche et développement</b>	<b>5</b>
Et si tout était aussi simple qu'un « click ». La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne terminal catalysée par le cuivre(I), par <b>R. Lucas, R. Zerrouki et P. Krausz</b>	5
<b>Industrie</b>	<b>10</b>
De la sécurité des substances chimiques à la chimie au service d'un "développement durable vrai" ? Helsinki Chemicals Forum, 28-29 mai 2009, par <b>G. Schorsch</b>	10
<b>Enseignement et formation</b>	<b>15</b>
<i>JIREC 2008 : valorisation et cycle de vie de la matière minérale</i>	
Valorisation et cycle de vie de la matière minérale : retour sur les JIREC 2008, par <b>C. Follet-Houttemane</b>	15
Valorisation des co-produits issus de la fabrication de l'acier : l'expérience d'ArcelorMittal, par <b>J.-M. Delbecq</b>	21
Le recyclage du verre : un cycle infini, par <b>J. Decottignies</b>	27
Les ocres de Provence : de l'extraction à la toile, par <b>F. Boulc'h et V. Hornebecq</b>	30
Synthèse et caractérisation d'un luminophore : un TP de chimie du solide, par <b>D. Marseault et P. Leghié</b>	36
Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), par <b>K. Fajerweg, J. Lalande et S. Zhu</b>	39
<b>La chimie au quotidien</b>	<b>45</b>
Quelle image le mouvement associatif français a-t-il de la chimie ? Retour sur l'enquête de la commission Chimie et Société, par <b>P. Gervason</b>	45
<i>Tribune des sciences et techniques</i>	
Quand la méduse fluo révolutionne la biologie moléculaire, par <b>C.B.Y. Cordella</b>	49
<b>Maîtrise du risque chimique</b>	<b>52</b>
The computational prediction of toxicological effects in regulatory contexts: current use and future potential of (Q)SAR tools, par <b>E. Mombelli et S. Ringeissen</b>	52
Les méthodes classiques d'évaluation des dangers toxicologiques d'une substance chimique	54
<b>En bref</b>	<b>60</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>62</b>
<b>Agenda</b>	<b>63</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>64</b>

## Couverture :

bouteilles : photo S. Bléneau-Serdel

ciel : © JMG - Fotolia.com

ciment : © dicktraven - Fotolia.com

clés : © Farelka - Fotolia.com

laine de verre : © Roman Milert - Fotolia.com



## Vers la fin des pollutions chimiques... vraiment ?

L'aventure de la réglementation REACH (enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques) est bien étonnante. Elle est directement issue des préoccupations de la fin du XX<sup>e</sup> siècle où l'écologie, qui s'ancrait dans les pays avancés, était regardée avec condescendance par les « gens sérieux » – ceux qui commandent, ceux qui ont l'argent. L'Union européenne trouvait là un champ libre, où sa légitimité n'était pas contestée. En l'an 2000, des négociations, d'abord très difficiles, ont été mises en route entre parties prenantes (industriels, associations, administrations) pour réglementer cette détestable chimie qui venait nous polluer l'environnement et causer des accidents industriels... Choc entre le monde économique qui doit s'affirmer devant des concurrents sans indulgence et la nouvelle conscience écologique portée par le militant vert, l'œillet à la boutonnière ; choc plus ambigu, schizo-phrénique, entre le consommateur et le citoyen. Au bout de sept années, c'est l'adoption d'un règlement stupéfiant d'optimisme (en vigueur depuis le 1<sup>er</sup> juin 2007) : voici les industriels qui acceptent de « porter la charge de la preuve » de la non-toxicité des produits mis sur le marché au lieu de laisser quelque administration en démontrer les dangers. Tâche titanesque : elle concerne des centaines de milliers de produits. Certes, il y a un calendrier d'application : selon les types de produits et les quantités mises en jeu, le processus d'enregistrement peut s'étaler sur dix ans (échéance 2018). Son application est suivie par une agence spécifiquement créée basée à Helsinki et dotée des moyens requis, c'est l'AICH (Agence internationale des produits chimiques).

Après l'adoption d'un règlement aussi ambitieux, deuxième débat : définir ce qu'on entend par « preuve de la non-toxicité ». Car les industriels n'ont pas attendu REACH pour connaître la toxicité des produits ; il existe des « fiches toxicologiques » et des dossiers qui les sous-tendent. Mais il s'agit d'autre chose maintenant, il faut sortir des « cas modèles » et aller voir derrière les normes. La toxicologie moderne veut des études approfondies : expériences sur systèmes vivants, arguments pour transpositions à l'homme, modélisations validées... en bref, elle veut investir le champ de la connaissance du fonctionnement de la chimie du monde vivant – un domaine de recherche ultra moderne, en pleine évolution, un programme scientifique de très long terme. Il faut donc lancer de nouveaux laboratoires, inventer et mettre au point de nouvelles méthodes, faire de la formation à grande

échelle. Mais oui, la communauté REACH considère bien que c'est là que se situe sa tâche. Ce processus ambitieux est considéré comme réaliste ! Les scientifiques doivent s'en féliciter – ils n'ont jamais autant été sollicités –, mais quelle démarche impressionnante !

REACH a entraîné les efforts de beaucoup d'organismes de recherche (ANR, CNRS, INERIS, INRA, INSERM...) pour mobiliser leurs communautés de chercheurs. Un point sur ces efforts a été fait le 24 septembre au CNRS. On peut témoigner d'un haut degré de motivation chez tous les acteurs et souligner la qualité scientifique générale sans concession. On peut y voir poindre un troisième débat : malgré l'extrême complexité de la question de la compréhension scientifique des risques, c'est vers une approche « totale » que l'on se dirige. On ne se contente pas d'envisager la toxicité « primaire » du produit en cause, on veut le voir « dans son environnement » : ses produits de décomposition, ses interactions par exemple avec les sols où les méthodes analytiques étonnamment performantes d'aujourd'hui vont pouvoir aller le dénicher. La tâche déjà titanesque du toxicologue se voit multipliée par celle, également titanesque, du chimiste de l'environnement.

Mais un quatrième débat, le plus difficile, va bientôt poindre car : que veut-on avec REACH ? Éviter les accidents et les nuisances chimiques ? Sans nul doute, les gains de compétence que collectivement nos sociétés vont atteindre vont permettre une maîtrise presque complète. Mais les vrais arbitres de l'innocuité des produits chimiques seront, *in fine*, les opinions publiques. Et aussi approfondies, aussi complètes que soient les études et les résultats scientifiques sur la toxicité, les certitudes absolues ne seront jamais au rendez-vous – elles ne sont pas compatibles avec la science – et la contestation va se montrer. Il est significatif, sous ce rapport, que la question de la toxicité des « faibles expositions » commence à être posée en ce qui concerne les produits chimiques – cette question qui, sous le nom de « faibles doses », empoisonne l'acceptation de l'énergie nucléaire (en particulier des déchets radioactifs) depuis des décennies –, sur laquelle les études scientifiques pourtant nombreuses et diverses semblent sans prise et ne calment pas les inquiétudes. N'est-ce pas là que se placera l'avenir de l'« aventure REACH » ?

**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef

### Index des annonceurs

3 <sup>rd</sup> EuCheMS Chemistry Congress	encart	Matériaux 2010	encart
Culture Sciences-Chimie	p. 44	RNChimie	p. 59
EDP Sciences	p. 9	Syngenta	4 <sup>e</sup> de couv.
EPFL	2 <sup>e</sup> de couv.	Verder	encart
Galderma	2 <sup>e</sup> 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>

Est-ce que lorsque je respire, je pollue ?<sup>(1)</sup>

Dans le traitement et la compréhension des grandes problématiques environnementales, les chimistes ont à la fois le devoir de contribuer à la réflexion par le partage de leurs connaissances, et un intérêt évident à montrer l'utilité de leurs compétences dans la clarification de mécanismes écologiques qui échappent souvent, de par leur complexité, à la compréhension immédiate des non-scientifiques.

Aussi la question du réchauffement climatique, à la fois sensible et d'actualité, constitue-t-elle pour notre communauté une opportunité de communication intéressante à de multiples égards. La chimie, par sa maîtrise des transformations des composants de l'atmosphère, par sa compréhension des mécanismes du vivant, offre une vue imprenable sur les effets et les transformations du « CO<sub>2</sub> », du « CH<sub>4</sub> » et du « N<sub>2</sub>O », ainsi qu'un dispositif de contrôle des usages qui en sont faits. Ah ! Ces journalistes qui confondent CO<sub>2</sub> et CO, CO et Co, CO<sub>2</sub> et CO<sup>2</sup>... Heureusement, les chimistes veillent et savent réagir pour rectifier ces vilénies...

Le lecteur assidu de cette chronique aura saisi la tonalité ironique de cette dernière phrase. Car en matière de savoirs utiles au citoyen, rien n'est plus futile et anecdotique que la position des indices et la taille des lettres dans notre alphabet chimique compliqué. À l'inverse, la compréhension du cycle du carbone revêt un intérêt fondamental, notamment pour lui permettre d'adapter son mode de vie en fonction de la perception qu'il a de ses propres émissions de gaz à effet de serre.

Primo Levi lui-même s'y est attaché un jour, en contant l'épopée romanesque d'un atome de carbone<sup>(2)</sup>, bien avant l'avènement des questions de changement climatique. Une problématique qui ravive toutefois le besoin de recourir au chimiste pour mieux comprendre, et se rassurer. Car si le CO<sub>2</sub> est un gaz à effet de serre, et puisque je sais que ce gaz est exhalé par mon organisme lorsqu'il respire, dois-je en déduire que je contribue quotidiennement au réchauffement climatique et que la suppression de mon jogging quotidien devrait constituer un

de ces écogestes que je m'attache à introduire dans mon comportement ?

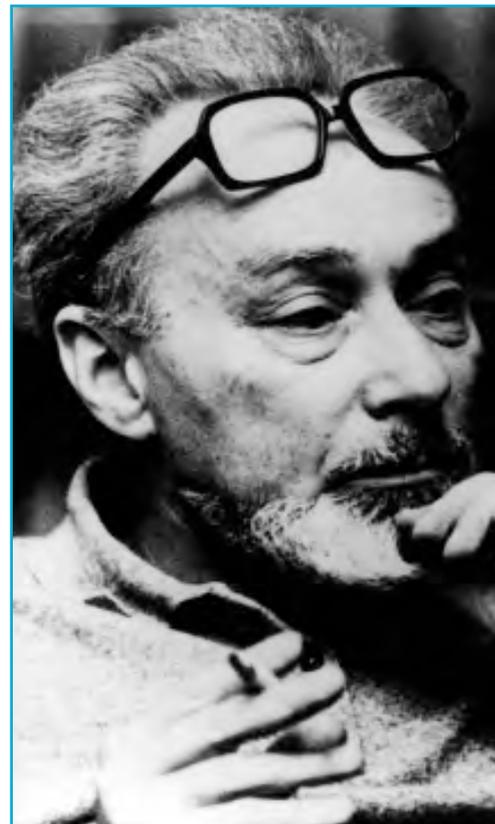
Apparemment oui, si j'en crois le dernier numéro de *L'Actualité Chimique*<sup>(3)</sup>, qui reflète et véhicule des idées reçues relativement courantes dans notre communauté. Et pourtant non, si j'y réfléchis un peu. Car dans un premier temps, il faudrait également dans ce cas considérer les émissions de CO<sub>2</sub> de l'ensemble de la biomasse terrestre : les humains ne sont pas les seuls à respirer. On commence à percevoir l'erreur de raisonnement : s'il est nécessaire de tenir compte des émissions de l'ensemble des écosystèmes, les contributions anthropiques d'origine fossiles deviennent vite négligeables et on conclut sans conviction que le problème n'existe pas. Alors ?

Adoptons simplement la démarche de Primo Levi. D'où vient l'atome de carbone porté par la molécule de dioxyde de carbone que j'exhale en respirant ? Cette dernière fut assurément transportée par le sang depuis le muscle où elle a été produite par l'oxydation d'un sucre, lui-même apporté par le sang depuis le système digestif après ingestion d'un bon steak tartare, lui-même fabriqué par une vache toute étonnée d'être citée ici à partir de l'herbe d'un gras pâturage... Et cette herbe, où put-elle bien se procurer cet atome de carbone ? Dans le CO<sub>2</sub> atmosphérique, temporairement emprunté par le système herbe-vache-chroniqueur avant d'être restitué à la nature.

Un carbone renouvelable, donc. Si du moins j'ai pris la précaution de retirer l'emballage plastique, issu de substances carbonées fossiles, avant de hacher la viande destinée à mon steak tartare<sup>(4)</sup>. Que les chimistes s'investissent dans le débat, voire la polémique, est important. Mais qu'ils s'y égarent, faute d'adopter l'approche systématique que nécessitent ces nouvelles problématiques<sup>(5)</sup> ne sert ni le débat citoyen qu'ils prétendent clarifier, ni

leur réputation de personnes ressources sur ces questions désormais fondamentales.

Richard-Emmanuel Eastes,  
le 23 octobre 2009



Primo Levi. © Éditions Liana Levi.

(1) C'est par cette question que commence une des conférences « grand public » des Atomes Crochus ([www.atomes-crochus.org](http://www.atomes-crochus.org)).

(2) Levi P., *Le Système périodique*, Albin Michel, 1989 (édition originale : *Il Sistema Periodico*, 1975). Voir également le billet « Les vertus du témoignage » sur le blog de la chronique : [www.parlezvouschimie.org](http://www.parlezvouschimie.org)

(3) Bernier J.-C., Carbone, vous avez dit carbone ?, *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 4.

(4) Qu'en est-il du méthane produit par la digestion des animaux ou les rizières ? Le carbone est là aussi bien renouvelable ; mais abandonnant sa tenue de CO<sub>2</sub>, il a endossé un habit de CH<sub>4</sub>, dont le forçage radiatif est 25 fois plus fort. Le système herbe-vache a donc renforcé l'effet de serre.

(5) Il en va de même lorsqu'ils oublient la notion « d'énergie grise » en affirmant que « les centrales nucléaires n'émettent pas de CO<sub>2</sub> ». Le combustible nucléaire n'est-il pas issu de transformations chimiques lourdes et consommatrices d'énergie ?



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

## Recherche sous pression, un modèle à suivre ?

Lors de discussions amicales avec des collègues étrangers, en majorité anglo-saxons, on me charriait gentiment sur la particularité du système français de recherche publique, à savoir l'embauche de chercheurs ou d'enseignants-chercheurs entre 25 et 30 ans suivant les disciplines, sur des postes stables « à vie » de la fonction publique. Alors que dans leur pays, l'après-thèse dure de cinq à dix ans avec la chasse aux « grants », les contrats durent de trois à cinq ans, pendant lesquels il faut démontrer coûte que coûte ses propres capacités à conduire une recherche personnelle et originale pour avoir une chance vers 35 ans de décrocher un poste de « lecteur », une « research fellowship », une entrée à la Max Planck Society (MPG)...

Je n'ai pas eu l'opportunité de souligner la « casse » que cela occasionnait, ni le gaspillage de cerveaux, car la discussion s'est très vite orientée vers une question de fond, qui fut presque d'actualité en France fin janvier 2009. La situation stable d'un chercheur et la garantie des ressources d'un laboratoire sont-elles préjudiciables à la production et à l'efficacité de la recherche comparées à une situation précaire et un financement exclusivement aléatoire ? En résumé, la pression exacerbe-t-elle la créativité en rendant le système anglo-saxon plus efficace ?

On peut s'attarder avant de répondre sur les différentes notions de « pression » :

- la pression atmosphérique : quand la pression est élevée, c'est le beau temps, le ciel bleu et le moral élevé ; quand elle est basse, c'est la dépression, pluies, orages... ;
- les moteurs de nos automobiles « turbocompressés » ont un meilleur rendement et nous conduisent plus rapidement ;
- en métallurgie et céramique, le traitement HIP (température et haute pression) favorise le soudage et la diffusion (des atomes, pas des idées) ;
- on peut même y ajouter avec le « demi-pression » le caractère convivial (et en plus ça mousse !).

Plus sérieusement, ce qui est vrai sur le plan physico-chimique ne l'est plus forcément au plan humain et psychologique. Nos collègues anglais

reconnaissent que la tendance qui a voulu que les gouvernements aient souhaité gérer la recherche comme une entreprise, avec des « indicateurs de performance » assimilés aux seuls indicateurs bibliométriques censés mettre la pression sur les chercheurs, n'a pas été très heureuse. Certaines disciplines en ont pâti, les chercheurs sont tentés par le « salami slice » qui augmente le nombre de publications mais pas la qualité. Par ailleurs, le système généralisé de recours aux contrats « post-doc » n'a pas que des avantages ; il est préjudiciable à la continuité des recherches, car si un contrat n'est pas obtenu, le post-doc disparaît et il faut attendre de six mois à un an avant de resoumettre une « proposal ».

On a connu ou on connaît des entreprises angoissées, hypertendues, des services de production ou de vente tous obnubilés par les objectifs fixés. Les cadres rongent leur stress, se défoulent de leurs insomnies et de leurs inquiétudes sur leurs collaborateurs(trices). Il y a de nombreuses années, la Bell Telephone s'était aperçu qu'elle perdait en raison de ces surtensions pas mal de managers à l'âge où ils pouvaient assumer de hautes responsabilités. Pour leur éviter la crise cardiaque, elle leur mit au point des stages de « décontraction » où on leur enseignait à se calmer, à respirer physiquement et intellectuellement : « *qui se repose un peu pense beaucoup plus clairement.* »

L'expérience conduite par le psychologue Salomon Ash pour mesurer le conformisme, c'est-à-dire « l'anti-créativité », est instructive. Il demande à un sujet de mesurer la distance entre trois traits tracés sur une feuille blanche espacés de 7 cm à l'aide d'un double décimètre. Il est ensuite envoyé dans une salle voisine où, lui explique-t-on, il trouvera d'autres personnes qui comme lui ont mesuré ces traits. En réalité, ces personnes sont des complices du psychologue et l'une après l'autre, elles annoncent leurs résultats : 7 et 13 cm. Le sujet est déconcerté : « *la majorité annonce 13 cm alors que j'ai mesuré 14 cm, me serais-je trompé ? Et pourtant...* ». Amené à parler en dernier, le sujet doit prendre une décision héroïque : affirmer sa mesure ou se renier sous la

pression du groupe ? Les résultats sont édifiants : 25 % des sujets maintiennent leur résultat, 75 % s'avouent vaincus par le groupe et admettent qu'ils ont fait une erreur. La pression tuerait-elle l'originalité et la créativité ?

En recherche, le chercheur de qualité s'impose lui-même en interne une pression intellectuelle : comprendre un phénomène, trouver la stratégie de synthèse d'une molécule inconnue, démontrer un théorème jamais résolu... Mais il est aussi soumis à une pression sociale : progresser dans sa carrière, penser comme son patron, son école, son groupe, publier avant tel autre concurrent, soumettre un projet pour financer ses recherches, prendre un brevet rapidement pour valoriser ses résultats... Les acteurs des théâtres subventionnés et ceux des cafés-théâtres n'ont-ils pas les mêmes stress et les mêmes émotions ? Pour les chercheurs, que la situation soit stable ou précaire, les mêmes motivations et les mêmes passions existent. La précarité y ajoutera l'inquiétude et peut-être l'urgence, mais pas forcément la créativité !

L'évaluation ajoute-t-elle une pression supplémentaire ? Si elle est bien faite avec un comité d'experts de qualité, elle ne peut que contribuer à affiner la stratégie, l'orientation et la réflexion par effet miroir. Le « Research Assessment Exercise » au Royaume-Uni, avec des aspects bien plus sévères que l'AERES en France, revient plus raisonnablement maintenant sur le « tout bibliométrique » et fait plus confiance aux discussions et conclusions du comité de visite. C'est la preuve, s'il en fallait une, que les échanges entre chercheurs, acteurs et extérieurs crédibles coûtent plus cher mais apportent bien plus qu'un simple clic sur Internet, en enrichissant les dialogues en idées et en « créativité ».

**Jean-Claude Bernier,**  
le 27 octobre 2009



**Jean-Claude Bernier**  
est vice-président  
de la SCF.

# Et si tout était aussi simple qu'un « click »

## La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne terminal catalysée par le cuivre(I)

Romain Lucas, Rachida Zerrouki et Pierre Krausz

**Résumé** Depuis 2002, la « click chemistry » a conquis le monde de la synthèse. Ce concept original, s'appliquant à des réactions rapides, efficaces, sélectives et polyvalentes, a permis de nouvelles opportunités, en particulier dans la création de nouveaux agents thérapeutiques. La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne terminal et un azoture, catalysée par le cuivre(I), est la réaction la plus populaire de la « click chemistry ». Ses principales applications, liées à la fonction 1,2,3-triazole générée, concernent la bioconjugaison, les sciences de la matière et des polymères, et la découverte de nouveaux médicaments.

**Mots-clés** « Click chemistry », cycloaddition 1,3-dipolaire, triazole, alcyne, azoture, cuivre, catalyse.

**Abstract** **And if everything was as easy as a “click”. Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition between terminal alkynes and azides**

Since 2002, “click chemistry” has conquered synthesis world. This chemical philosophy, concerning rapid, efficient, selective and versatile reactions, has given new opportunities, particularly in creating new medicinal compounds. The Cu(I)-catalyzed variant of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition between terminal alkynes and azides is the most famous “click reaction”. Its main applications, depending on 1,2,3-triazoles generated, concern notably bioconjugation, polymer and materials sciences, and drug discovery.

**Keywords** “Click chemistry”, 1,3-dipolar cycloaddition, triazole, alkyne, azide, copper, catalysis.

### La genèse de la « click chemistry »

Lors de la synthèse d'un édifice, d'une « charpente » moléculaire, l'une des étapes clés en chimie organique est la création de liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome. Les électrons vont ainsi cimenter les briques d'atomes pour former le squelette de chaque composé organique. Si l'on examine le fonctionnement de la nature, une nette préférence apparaît, d'un point de vue énergétique, pour la formation de liaisons C-X-C, où X est un hétéroatome ou un groupe d'hétéroatomes (figure 1).

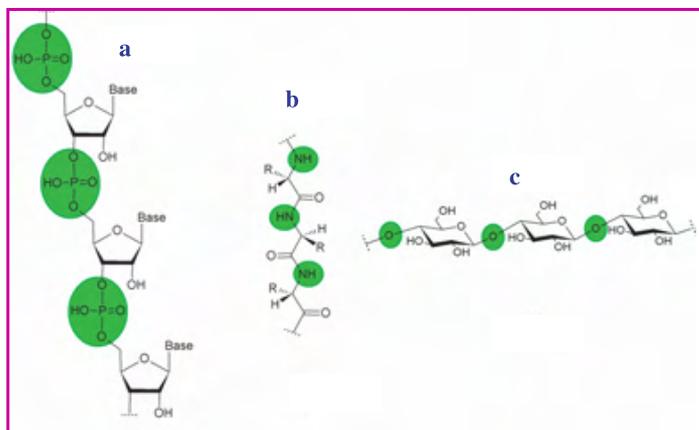


Figure 1 - Quelques polymères du vivant possédant un lien hétéroatomique entre chaque unité : (a) ARN, (b) polypeptides, (c) cellulose.

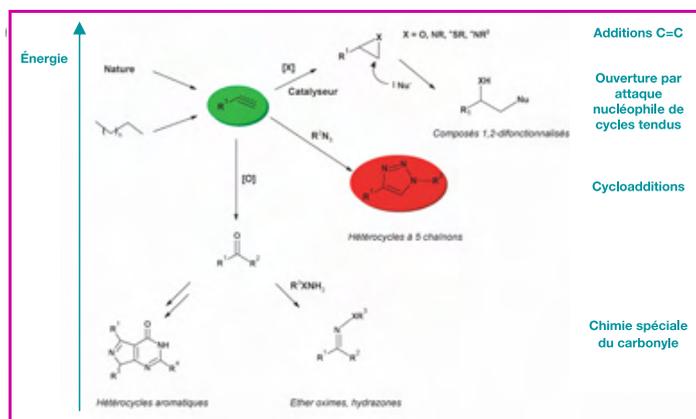
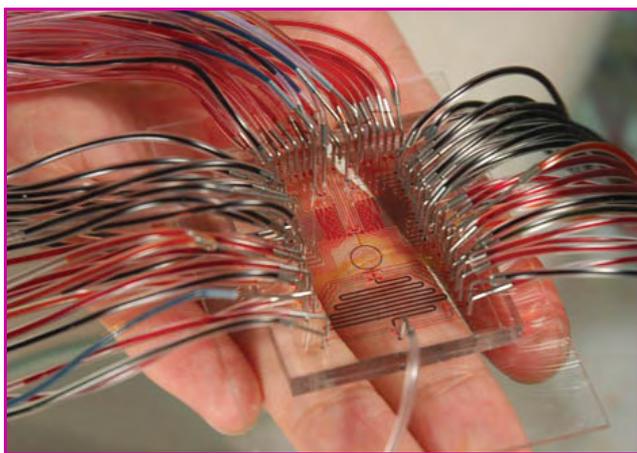


Figure 2 - Réactions types de « click chemistry ».

C'est en partie de cette observation que naquit, grâce à H.C. Kolb, M.G. Finn et K.B. Sharpless, le concept original de « click chemistry » en 2001 [1]. L'idée maîtresse est de générer rapidement et aisément (« click ») des molécules à partir de petites unités organiques, et ce avec un lien de type hétéroatomique, sorte de béton armé (figure 2).

Par ailleurs, une étude par simulation informatique établie par Guida *et al.* [2] nous indique que seule une infime partie de l'univers des molécules qui pourraient présenter une activité thérapeutique a été découverte. Ainsi, pour des composés de masse molaire inférieure à  $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , contenant moins de trente atomes (parmi C, N, O, P, S, F, Cl et Br) et pouvant être stables en présence d'eau et



Le plus petit laboratoire du monde : plus de 1 000 réactions « click » dans une main ! (Wang Y. et al., *Lab Chip*, 2009, 9, p. 2281).

d'oxygène,  $10^{63}$  molécules potentiellement intéressantes pourraient être synthétisées. À ce jour, seulement entre  $10^6$  et  $10^7$  composés répondant à ces critères ont été découverts ! Une méthode de synthèse efficace (temps + rendement) s'avère donc indispensable pour combler cette lacune. Le principe selon lequel la recherche de nouveaux principes actifs doit se restreindre aux molécules faciles à synthétiser prend tout son sens, et la « click chemistry » se révélerait être un excellent candidat !

Avec plus de 1 300 publications parues à ce jour, les applications de la « click chemistry » recouvrent de vastes domaines [3] et concernent la chimie thérapeutique, les sciences de la matière, la biochimie, la chimie macrocyclique...

Toutes les réactions de chimie organique ne pourront malheureusement pas faire partie de ce « click-club » très fermé. En effet, la construction de composés nécessite, et le terme « click » n'est pas anodin, une certaine efficacité et rapidité [1, 4]. La dite réaction doit ainsi vérifier plusieurs critères généraux :

- être de large portée et donner de bons rendements,
- respecter le principe d'économie d'atome,
- générer des sous-produits inoffensifs pouvant être éliminés par des méthodes non chromatographiques,
- être stéréospécifique.

D'autres critères concernant les conditions opératoires doivent aussi être pris en compte :

- conditions simples de réalisation (inertie vis-à-vis de l'oxygène et l'eau),
- usage de matériels et réactifs facilement disponibles,
- absence de solvant ou sinon utilisation de solvants verts si possible,
- isolation simple du produit par cristallisation ou distillation.

Outre ces critères, il ne faut pas oublier l'objectif premier : créer une liaison entre un atome de carbone et un hétéroatome. Un grand panachage de réactions va ainsi permettre d'atteindre ce but (figure 2) :

- les additions sur les liaisons multiples carbone-carbone (époxydation, dihydroxylation, addition de Michael...);
- les réactions faisant intervenir la fonction carbonyle (type non aldol) telles que la formation d'urées, thiourées, hétérocycles aromatiques...;
- les substitutions nucléophiles, et en particulier celles mettant en jeu une ouverture d'hétérocycles électrophiles tendus (époxydes, aziridines, ions épisulfoniums...);

- enfin, les cycloadditions d'espèces insaturées (Diels-Alder), et surtout les réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires.

On peut noter qu'à l'instar de Monsieur Jourdain qui faisait de la prose sans le savoir, beaucoup de chimistes réalisaient de la chimie « click » avant la création du concept lui-même. Son importance s'est notamment exprimée à la faveur de la découverte d'une nouvelle réaction qui correspondait remarquablement aux critères énoncés précédemment. Ainsi, parmi tous les exemples précités, la réaction de « click chemistry » qui a connu un essor considérable ces dernières années est la cycloaddition 1,3-dipolaire, et plus précisément la cycloaddition [3+2] entre un alcyne terminal et un azoture.

## Les cycloadditions 1,3-dipolaires : cas particulier des azotures et alcynes

Parmi les cycloadditions 1,3-dipolaires, nous nous attarderons sur la « crème de la crème », à savoir la cycloaddition de Huisgen entre un azoture et un alcyne (figure 3) [5].

Cette réaction, qui connaît actuellement un essor considérable, a cependant rebuté la chimie thérapeutique à la fin du XX<sup>e</sup> siècle, en partie en raison de l'existence d'une certaine « azidophobie ». Cependant, les composés azidés (en particulier aliphatiques) sont remarquablement stables, notamment vis-à-vis de la dimérisation et de l'hydrolyse. Le composé dipolaire présente en effet une inertie certaine envers des produits chimiques réactifs tels que le dioxygène, l'eau, et le système complexe de molécules hautement fonctionnalisées que constitue une cellule vivante, hormis les thiols [6]. La cycloaddition thermique [3+2] entre un azoture et un alcyne conduit à un mélange de deux produits : les 1,4- et 1,5-régioisomères. La fonction chimique formée entre les deux groupes substituants  $R^1$  et  $R^2$  est nommée 1,2,3-triazole (nous verrons par la suite les avantages liés à un tel espaceur). L'absence de régiosélectivité couplée à des temps de réaction longs, nécessitant des températures élevées, limite l'intérêt de la cycloaddition. Une régiosélectivité apparaît parfois, mais seulement dans le cas de composés alcynes terminaux hautement déficients en électrons.

## Azotures et alcynes vrais : quand le cuivre(I) met son grain de sel...

En 2002, deux laboratoires indépendants ont découvert l'effet du cuivre au nombre d'oxydation I sur la réaction de cycloaddition précédemment décrite (figure 3) [7]. La formation exclusive du 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué se fait alors à température ambiante et jusqu'à dix millions de fois plus vite. La réaction est nommée CuAAC (« Copper(I)-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition »), soit la cycloaddition entre un azoture et un alcyne catalysée par le cuivre(I). L'un des premiers exemples de chimie « click », mettant en jeu la

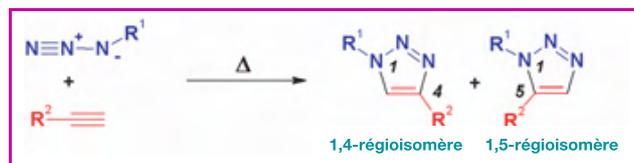


Figure 3 - Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne vrai.

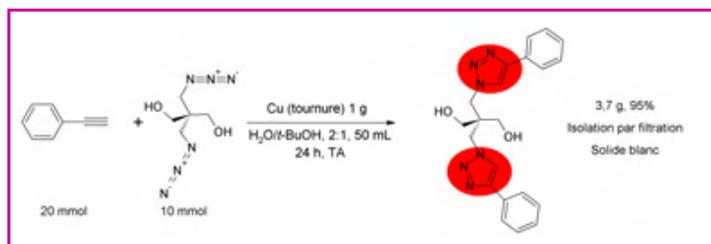


Figure 4 - Exemple de réaction « click chemistry » [4, 7b].

tourne de cuivre, montre la simplicité et l'efficacité du processus (figure 4). En effet, après 24 heures de réaction, il suffit de retirer les fils de cuivre puis de filtrer, le produit organique ayant précipité dans le milieu réactionnel. Différents sels de cuivre peuvent aussi être utilisés pour catalyser la réaction de Huisgen, associés à des solvants organiques ou non (tableau I). L'ascorbate de sodium ou le cuivre métallique peuvent être utilisés pour réduire le cuivre(II) en cuivre(I), espèce catalytiquement active. De plus, la tolérance en température, sur un large domaine de pH et dans une grande variété de solvants, ne rend la réaction que plus attrayante.

Tableau I - Exemples de systèmes catalytiques pour la « CuAAC ».

Nombre d'oxydation du cuivre	Sels ou métaux	Agent réducteur	Base/sel	Solvant
0	Tourneure Nanoparticules Nanoclusters	-	Chlorure de triéthylammonium	<sup>t</sup> BuOH/H <sub>2</sub> O EtOH/H <sub>2</sub> O
I	CuI Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> CuBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CuI(P(OEt) <sub>3</sub> )	-	Triéthylamine Diisopropyléthylamine 2,6-Lutidine	THF DMF Toluène Dichlorométhane Acétonitrile
II	CuSO <sub>4</sub> Cu(OAc) <sub>2</sub>	Ascorbate de sodium Cuivre(0)	-	<sup>t</sup> BuOH/H <sub>2</sub> O EtOH/H <sub>2</sub> O

Enfin, les temps de réaction ont pu être largement diminués (quelques minutes voire secondes) sans affecter les rendements grâce à l'utilisation de l'activation micro-ondes [8-9].

## Le lien triazole

La fonction 1,2,3-triazole 1,4-disubstituée formée au cours de la cycloaddition est stable vis-à-vis de l'hydrolyse acide ou basique et subsiste dans des conditions oxydantes et réductrices. De plus, elle s'avère être relativement résistante aux dégradations métaboliques, tout en ne posant pas de problèmes particuliers de toxicité [10].

Il ne faut pas oublier que les composés comportant le groupe 1,4-disubstitué triazole ne sont pas nouveaux, et que plus de 7 000 molécules possédant cet hétérocycle disubstitué en positions 1 et 4 ont été répertoriées avant la découverte de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre(I). Parmi elles, on peut citer par exemple la tazobactame (figure 5), un inhibiteur de la β-lactamase qui est commercialisé associé à de nombreux antibiotiques (pipéracilline), mais aussi des analogues de nucléosides pyrimidiques utilisés en tant qu'agents antiviraux (la partie triazole mimant la base pyrimidique) ou comme agents alkylants en chimiothérapie du cancer (le brome jouant le rôle de bon groupe partant). Les domaines d'application des composés 1,4-disubstitués sur le

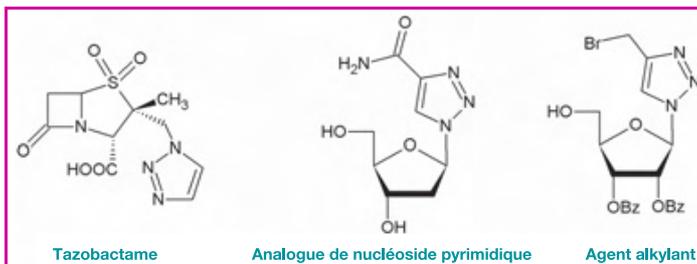


Figure 5 - Exemples de structures chimiques synthétisées avant l'utilisation de la « CuAAC » [11].

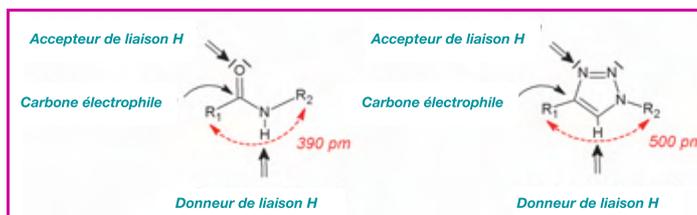


Figure 6 - Analogies entre la fonction Z-amide et le triazole 1,4-disubstitué [11].

triazole sont nombreux en chimie thérapeutique : biomimétisme pour les peptides, oligonucléotides, synthèse rapide d'homodimères, d'hétérodimères en tant que fragments de base de médicaments, chimie des lipides, des sucres, bioconjugaison, immobilisation de ligands, macrocycles [11]...

Une particularité de l'hétérocycle triazole réside notamment dans son aptitude à mimer la liaison peptidique. Comme il apparaît sur la figure 6, le triazole est une sorte d'amide étendu. Ainsi, outre la similarité de polarité (moment dipolaire de 3,7-4 debyes pour la N-méthylacétamide, et de 5 debyes pour le triazole), les sites

accepteurs et donneurs de liaisons H sont orientés identiquement. Cette similarité est de surcroît accentuée par la capacité de certains oligomères de triazole 1,4-disubstitués à mimer la structure de boucles β [12].

Dans un autre domaine, le lien triazole a été utilisé pour la synthèse de nouveaux tensioactifs nommés « star-like » (figure 7) [13]. On peut ainsi constater la possibilité d'effectuer un grand nombre de réactions sur un substrat multivalent, et ce tout en conservant de bons rendements. L'étape de greffage par « click chemistry » consiste à fixer des sucres, fonctionnalisés sur le carbone anomérique, sur la périphérie de la structure.

Un exemple surprenant d'efficacité de réaction sur un substrat multivalent est la synthèse de métallos-dendrimères possédant 81 bras fonctionnalisés par des ferrocènes et reliés par un total de 117 fonctions 1,2,3-triazoles, le tout centré sur un groupe phényle. Le dendrimère obtenu présente des propriétés de détection vis-à-vis des anions oxo et des métaux de transition [14].

Une autre application récente concerne l'utilisation du triazole pour mimer la liaison phosphodiester internucléosidique et ainsi renforcer le lien contre les attaques enzymatiques (figure 8) [9]. L'oligomère de thymidine présenté est synthétisé par activation micro-ondes à partir de deux précurseurs mononucléosidiques. Le temps de réaction total est de 18 min et montre ainsi l'efficacité de la « click chemistry » couplée à

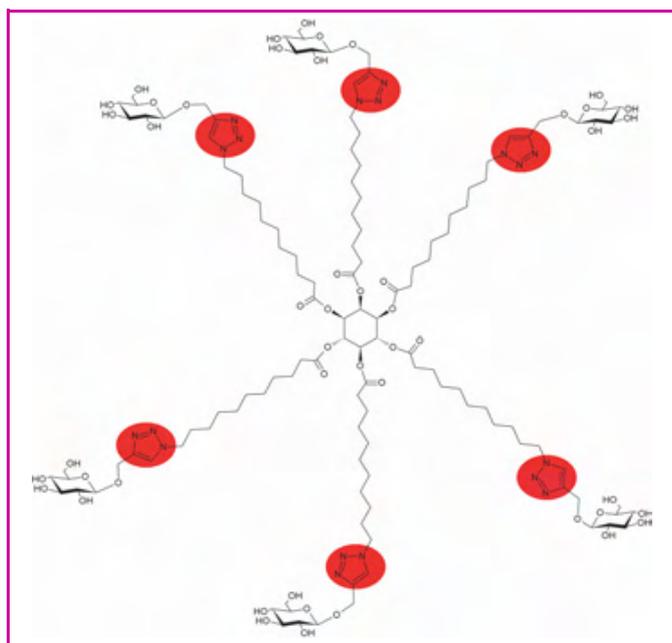


Figure 7 - Surfactant hexasubstitué « star-like » [13].

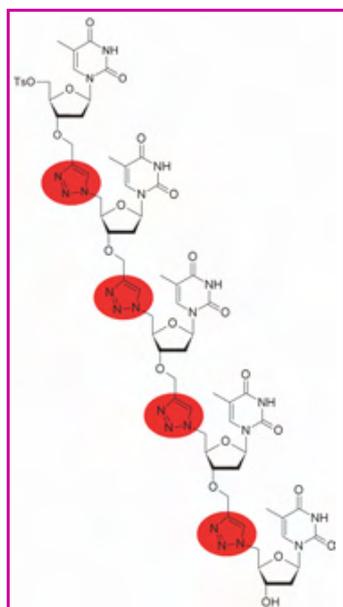


Figure 8 - 3',5'-pentathymidine avec un triazole comme lien internucléoside [9].

l'utilisation des micro-ondes. Ces nouveaux analogues d'oligonucléotides pourraient présenter des activités biologiques intéressantes dans les thérapies antisens<sup>(1)</sup> ou triple hélice<sup>(2)</sup>.

La liste des molécules d'intérêt ne peut malheureusement pas être énoncée de manière exhaustive (cf. le nombre de publications).

Actuellement, de nouveaux additifs sont utilisés dans la réaction de cycloaddition catalysée par le cuivre afin de réduire les concentrations de métal, tout en augmentant l'efficacité de la réaction (figure 9) [11, 15]. Le cuivre étant un poison pour nombre de cellules ou d'organismes vivants, la mise au point de réactions « click » sans cuivre a été envisagée [16]. Ainsi,

les cyclooctynes difluorés (« difluorinated cyclooctyne », DIFO) synthétisées permettent d'effectuer la cycloaddition 1,3-dipolaire en l'absence de cuivre (figure 10) et présenteraient donc un intérêt prometteur dans le domaine de l'imagerie médicale par fluorescence.

Le régioisomère 1,5-triazole a également été obtenu grâce à un catalyseur à base de ruthénium ( $Cp^*RuCl(PPh_3)_2$ ). À la différence du cuivre, ce catalyseur permet également d'obtenir des cycloadditions 1,3-dipolaires utilisant des alcynes internes [17]. Il est important de préciser qu'une des améliorations majeures de la CuAAC devra concerner le problème de stabilité des azotures dans le milieu biologique. Les thiols présents dans les cellules sont en effet de bons réducteurs des azotures, ce qui parasite le labelling *in vivo*.

Enfin, une nouvelle réaction « click » a été introduite il y a peu de temps : le couplage thiol-ène (« thiol-ene coupling »,

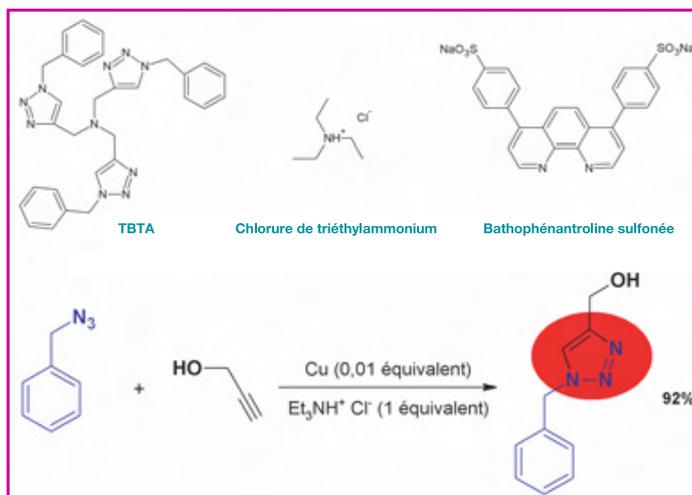


Figure 9 - Additifs utilisés dans la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre et exemple de réaction utilisant le chlorure de triéthylammonium comme additif [15].

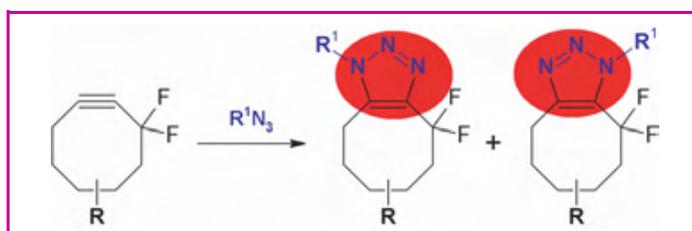


Figure 10 - Cycloaddition [3+2] sans cuivre avec des cyclooctynes difluorés [17].

TEC, figure 11) [18]. Ce couplage n'a été que récemment qualifié de « thio-click » par son utilisation appréciée en chimie des polymères, et plus récemment encore dans le domaine des dendrimères. D'autre part, l'un des grands avantages de cette réaction est l'absence de métaux de transition, ce qui suggère une grande utilité pour la bioconjugaison [19].

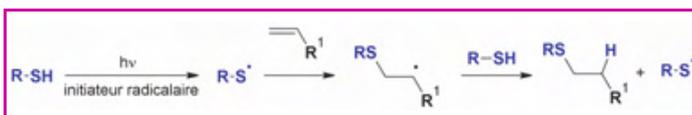


Figure 11 - La réaction radicalaire thiol-ène [18].

## Conclusion

Ces six dernières années, la « click chemistry » a connu un essor impressionnant. La variante de la cycloaddition 1,3-dipolaire d'Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal catalysée par le cuivre a été et reste encore le pilier du concept « click ». Les molécules ainsi générées couvrent des domaines variés en chimie, avec des applications considérables dans le domaine thérapeutique, et de ce fait, par le lien qu'elles créent entre la chimie et la biologie, donnent un caractère interdisciplinaire à la « click chemistry » [11].

Toutefois, il ne faut pas oublier que ce n'est pas un outil de remplacement, notamment dans le domaine de la chimie pharmaceutique, mais plutôt un complément, une extension qui accélère les processus d'optimisation et de découverte.

## Notes et références

(1) *Thérapie antisens* : un oligonucléotide spécifique du gène ou de l'ARN viral se lie à l'ARN, interférant ainsi avec la traduction et pouvant inhiber la synthèse du polypeptide.

- (2) *Thérapie triple hélice* : elle repose sur l'addition d'un oligonucléotide pour former une triple hélice au niveau de l'ADN double brin du gène afin d'inhiber la transcription du gène.
- [1] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2004.
- [2] Bohacek R.S., McMartin C., Guida W.C., *Med. Res. Rev.*, **1996**, *16*, p. 3. [www.scripps.edu/chem/sharpless/click.html](http://www.scripps.edu/chem/sharpless/click.html)
- [3] Kolb H.C., Sharpless K.B., *Drug Discovery Today*, **2003**, *8*, p. 1128.
- [5] Huisgen R., Knorr R., Mobius L., Szeimies G., *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, p. 4014.
- [6] Saxon E., Bertozzi C.R., *Science*, **2000**, *287*, p. 2007.
- [7] a) Tornoe C.W., Meldal M., Peptidotriazoles: copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions on solid-phase, *Peptides, Proc. Am. Pept. Symp.*, **2001**, M. Lebl, R.A. Houghten (eds), American Peptide Society and Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 263 ; b) Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2596 ; c) Tornoe C.W., Christensen C., Meldal M., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, p. 3057.
- [8] Appukkutan P., Dehaen W., Fokin V.V., Van der Eycken E., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, p. 4223.
- [9] a) Lucas R., Neto V., Hadj Bouazza A., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier Y., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, p. 1004 ; b) Lucas R., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier Y., *Tetrahedron*, **2008**, *64*, p. 5467.
- [10] a) Whiting M., Muldoon J., Lin Y.C., Silverman S.M., Lindstron W., Olson A.J., Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., Elder J.H., Fokin V.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 1435 ; b) Tornoe C.W., Sanderson S.J., Mottram J.C., Coombs G.H., Meldal M.J., *J. Comb. Chem.*, **2004**, *6*, p. 312.
- [11] a) Meldal M., Tornoe C.W., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2952 ; b) Tron G.C., Pirali T., Billington R.A., Canonico P.L., Sorba G., Genazzani A.A., *Med. Res. Rev.*, **2008**, *28*, p. 278 ; c) Bock V.D., Hiemstra H., Maarseveen J.H., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *1*, p. 51.
- [12] Angelo G.N., Arora P.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 17134.
- [13] Neto V., Granet R., Mackenzie G., Krausz P., *J. Carb. Chem.*, **2008**, *24*, p. 231.
- [14] Omelas C., Aranzas J.R., Cloutet E., Alves S., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 872.
- [15] Orgueira H.A., Fokas D., Isome Y., Chan P.C.M., Baldino C.M., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, p. 2911.
- [16] a) Agard N.J., Prescher J.A., Bertozzi C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 15046 ; b) Codelli J.A., Baskin J.M., Agard N.J., Bertozzi C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 11486.
- [17] a) Zhang L., Chen X., Xue P., Sun H.H.Y., Williams I.D., Sharpless K.B., Fokin V.V., Jia G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 15998 ; b) Majirek M.M., Weinreb S.M., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, p. 8680.
- [18] Dondoni A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 2.
- [19] Jonkheijm P., Weinrich D., Köhn M., Engelkamp H., Christianen P.C.M., Kuhlmann J., Maan J.C., Nüsse D., Schroeder H., Wacker R., Breinbauer R., Niemeyer C.M., Waldmann H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 4421.



R. Lucas



R. Zerrouki



P. Krausz

Romain Lucas est agrégé de chimie, docteur depuis juillet 2009 du Laboratoire de Chimie des substances naturelles de Limoges\*, Rachida Zerrouki et Pierre Krausz y sont professeurs.

\* Laboratoire de Chimie des substances naturelles, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges.  
Courriels : romain.lucas@unilim.fr, rachida.zerrouki@unilim.fr, pierre.krausz@unilim.fr.

## La chimie et la mer

### Ensemble au service de l'homme

Minh-Thu Dinh-Audouin, coord.

La mer fait rêver. Elle invite au départ, à l'exploration. C'est d'elle qu'est venue la découverte des nouveaux mondes : jadis l'Orient des épices puis l'Amérique ; au XX<sup>e</sup> siècle, le développement de la civilisation du pétrole, du commerce mondial. Mais la mer ne peut se réduire aux espaces marins qui constituent cet irremplaçable milieu de communication : c'est un monde en soi dont les immenses profondeurs fascinent et intimident encore l'humanité — le rêve de Jules Verne. La science s'est penchée sur ce monde, au cours de la dernière génération et toujours davantage ; elle lui découvre une extrême richesse — l'incroyable diversité de la vie marine, les ressources minérales insoupçonnées des grands fonds — mais aussi d'une extrême fragilité, d'une chimie délicate.

« Chimie », le mot est lâché : les équilibres chimiques et la diversité des éléments qui font la mer conditionnent au-delà de son évolution le devenir même de toute notre planète. La chimie contient les clefs qu'il nous faut connaître pour vivre en harmonie avec elle pour le bien de l'humanité.



Des spécialistes de l'exploration et de l'étude scientifique de la chimie de la mer nous présentent ici comment les scientifiques peuvent : « comprendre la mer », ses courants profonds planétaires et séculaires qui jouent le rôle clef dans nos prévisions sur le changement climatique ; comment aussi les hommes peuvent « profiter de la mer » en y trouvant les ressources minérales (mais seront-elles exploitables ?) pour lesquelles nos continents nous promettent la pénurie, ou biologiques par des substances nouvelles promesses de bienfaits (médicaments par exemple). Mais ici comme ailleurs, sur mer comme sur terre, nos comportements sont bien irresponsables en matière d'environnement et une troisième partie de cet ouvrage, « la chimie pour aider la mer », appelle à l'utilisation de techniques avancées pour lutter contre la pollution.

Construit à partir du colloque « La chimie et la mer, ensemble au service de l'homme » présenté à la Maison de la Chimie le 22 octobre 2007, ce livre, grâce à l'enthousiasme et la grande compétence des ingénieurs et scientifiques auteurs des différents chapitres avertit le lecteur sur l'immense champ d'études — peut-être ultérieurement de conquêtes — que constitue le monde marin.

Sans chercher à être exhaustifs mais en voulant d'abord sensibiliser le lecteur, les thèmes sont abordés sous l'angle des sciences chimiques qui permet de faire saisir la complexité des océans, et l'impérieuse nécessité que les hommes maîtrisent leurs interventions, sous peine de détruire ce milieu qui peut tant les aider. Un ouvrage grand public.

Ouvrage grand public, paru le 27 août 2009  
978-2-7598-0426-9, 208 pages (en couleur, illustré), 24 €



[www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)

### BON DE COMMANDE

à renvoyer à :

EDP Sciences - BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A

### OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts + 5 % de réduction

Titre	Prix - 5 %	Quantité	Total
La chimie et la mer	22,80 €	x .....	= ..... €

Nom / Prénom : .....  
Adresse : .....  
Tél : .....  
Code Postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

Paiement au choix :  par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)  
 par carte bancaire :  Visa  Eurocard  American Express  
N° de carte : .....  
Date d'expiration : ..... / ..... CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : .....

Date : ..... / ..... / .....  
Signature : .....

# De la sécurité des substances chimiques à la chimie au service d'un « développement durable » vrai ?

Helsinki Chemicals Forum, 28-29 mai 2009

Gilbert Schorsch

## Les « Helsinki Chemicals Forums » (HC Forums)

### Pourquoi ?

À l'initiative et à la conclusion d'une stratégie pour assurer la sécurité des produits chimiques en Europe, l'Europe du Nord a démontré une nouvelle fois sa sensibilité aux problèmes d'environnement.

En février 2001, à la demande du Parlement et sous la direction de la suédoise Margot Walström, alors Commissaire à l'Environnement, la Commission européenne avait rédigé un *Livre Blanc*.

C'est en décembre 2006, sous présidence finlandaise de l'Union européenne et après des discussions ardues, que le Parlement européen a adopté le règlement REACH (*encadré 1*).

Dès 2007, dans la foulée, les responsables politiques finlandais ont obtenu l'installation à Helsinki de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) qu'ils revendiquaient depuis 2003 (*encadré 2*). À présent, ce bras



En dépit d'une situation géographique décentrée en Europe, la capitale finlandaise occupe une situation privilégiée dans l'espace économique mondial qui se profile.

### Encadré 1

#### REACH en bref : objectifs et feuille de route

À la demande du Conseil européen, la Commission européenne avait proposé dans son *Livre Blanc* dès février 2001, suite à quatre ou cinq ans de réflexion, une stratégie de réduction du risque des produits chimiques. Votée en décembre 2006 par le Parlement européen, le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007 dans les 27 pays membres de l'Union européenne. Il s'applique aux substances fabriquées, importées et utilisées en Europe à plus d'une tonne par an, telles qu'elles ou contenues dans des préparations/formulations ou dans des articles.

Ce règlement vise à identifier et réduire les risques d'exposition aux produits chimiques, avec l'obligation des industriels de faire valider la preuve de l'innocuité des substances – ou les produits les contenant – qu'ils fabriquent ou commercialisent.

Il a débuté par une phase de pré-enregistrement (du 1<sup>er</sup> juin au 30 novembre 2008). Dès le 28 octobre, l'ECHA, pourtant submergée par l'afflux des substances préenregistrées, a publié une liste de quinze substances identifiées comme extrêmement préoccupantes (SVHC : « substances of very high concern ») candidates à la procédure d'autorisation. Ce sont des substances qui ont des propriétés CMR (cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction), PBT/vPvB (substances persistantes, bioaccumulables et toxiques/substances très persistantes et très bioaccumulables) ou des substances préoccupantes comme le sont les perturbateurs endocriniens – encore faudrait-il que les scientifiques et les politiques s'entendent sur la définition.

Parmi ces quinze substances, l'ECHA en a retenu sept et a publié le 1<sup>er</sup> juin 2009, la liste des substances prioritaires qui devraient être soumises à autorisation (liste disponible sur le site de l'ECHA\*).

Le recensement des substances soumises à enregistrement a permis la mise en place des SIEF (« substance information exchange forums »). Par ces forums, la Commission, via l'ECHA, non seulement autorise mais incite fabricants et importateurs des substances chimiques concernées à partager et discuter les informations liées à la classification et aux risques de leurs substances. Le risque de la substance intègre simultanément sa toxicité et les conditions d'exposition auxquelles les personnes sont soumises.

Les substances qui bénéficiaient d'un régime transitoire et qui ont été préenregistrées dans les temps impartis doivent maintenant être enregistrées selon un calendrier précis lié à la dangerosité de la substance et au tonnage fabriqué/importé.

Ainsi, les entreprises qui fabriquent ou importent des substances dangereuses classées CMR à plus d'1 t/an, des substances classées R50-53 (très toxiques pour les organismes aquatiques) à plus de 100 t/an, ou toute substance dont le tonnage est supérieur à 1 000 t/an devront déposer leur dossier d'enregistrement avant le 30 novembre 2010.

Le calendrier est décalé au 31 mai 2013 pour les substances produites ou importées à plus de 100 t/an, et au 31 mai 2018 pour celles supérieures à 1 t/an.

\* [http://echa.europa.eu/home\\_fr.asp](http://echa.europa.eu/home_fr.asp)

**Encadré 2****L'European Chemicals Agency (ECHA)**

Cette agence regroupe à présent près de 300 fonctionnaires européens chargés de la mise en place de REACH. À ce titre, l'ECHA prépare tous les instruments ou logiciels nécessaires, et fournit aux industriels les aides nécessaires (« help desks »), tout en coordonnant les discussions entre la Commission et les organes exécutifs nationaux. Son directeur, Geert Dancet, a été nommé en décembre 2007 pour cinq ans.

C'est l'agence qui rassemble périodiquement les parties prenantes pour faire le point avec les partenaires de la législation. La deuxième réunion des partenaires, également ouverte à la presse, s'est tenue la veille du forum.

\* [http://echa.europa.eu/home\\_fr.asp](http://echa.europa.eu/home_fr.asp)



Le siège de l'ECHA à Helsinki. © ECHA.

armé de REACH coordonne l'application d'une législation dont le mode opératoire s'affine « en marchant ».

Mais en obtenant l'installation de l'ECHA à Helsinki, les autorités politiques et économiques locales n'ont pas voulu se contenter du costume de gendarme de l'Europe. Bien avant que la législation ne devienne opérationnelle, elles ont proposé de **réfléchir à l'après REACH**, c'est-à-dire d'**endosser la tenue de guide de l'Europe**, pour la conduire vers ce qu'on a coutume d'appeler, sans en préciser le contenu, le développement durable.

Leader incontesté de l'innovation technologique en Europe, avec une population rompue au débat démocratique en usage en Europe du Nord et très attachée à la nature, la Finlande – par la voix des membres de son gouvernement et des autorités municipales de sa capitale [1] – propose de **dépasser le cadre strictement juridique et législatif de REACH**.

Les défis à relever par l'industrie chimique européenne, et plus généralement par l'industrie européenne – *changement climatique, pollutions des milieux naturels, recours à des énergies propres...* – trouvent en effet, dans la situation géographique du pays, des travaux pratiques avec des indicateurs concrets à portée de main : fonte de la calotte glaciaire, dépollution de la Baltique, réduction de la pollution de l'air et des gaz à effet de serre par la construction de centrales électriques à partir de matières premières non fossiles...

**Comment ?**

Les autorités politiques finlandaises ont réussi à associer à leur projet :

- **La Commission européenne** : la Direction générale Environnement, représentée par Stavros Dimas, le successeur de

Margot Wallström, et la Direction générale Entreprise, représentée par Klaus Berend, responsable de l'industrie chimique. À présent, avec le concours de l'ECHA, les deux Directions générales doivent trouver le meilleur compromis possible pour assurer la sécurité de la population sans compromettre la compétitivité de l'économie européenne.

- **La Fédération de l'industrie chimique finlandaise**, représentée par Hannu Vornamo, son Directeur général, à défaut du CEFIC, le Conseil européen des fédérations de l'industrie chimique.

- **L'Université d'Helsinki**, de préférence à des sociétés savantes chimiques, finlandaise ou européennes, car multidisciplinaire. Quoique discrète à ce premier forum, celle-ci doit se porter garante de la pertinence de l'analyse et des approches globales à proposer.

Ensemble, elles ont constitué une Fondation indépendante – les **Helsinki Chemicals Forums** – destinée à attirer à Helsinki, pour une plateforme d'échanges, les principales parties prenantes de REACH : les organisations syndicales de l'industrie chimique – patronales et celles des employés –, ainsi que les associations de consommateurs et des défenseurs de l'environnement.

À la réflexion prospective, proposée tout au long du forum par les responsables finlandais unanimes, répondait un retour sur le passé de REACH, par Stavros Dimas. Le Commissaire à l'Environnement en exercice n'a pas caché sa satisfaction pour le travail accompli. REACH représente l'achèvement d'une longue et rude bataille de la société civile contre les lobbies industriels (*encadré 1*). REACH est « **une législation révolutionnaire** », qui substitue à la notion de toxicité intrinsèque des substances celle de leur risque spécifique. Elle oblige les industriels à établir et à faire valider l'absence de risques, et renverse par conséquent la charge de la preuve. Certes, Stavros Dimas reconnaît volontiers la **complexité du dispositif** – « *une masse de données à rassembler et à traiter [...] une viabilité et une réalisation encore difficiles* » –, mais il affirme sa fermeté : « *la crise actuelle ne modifiera ni les délais, ni les conditions de mise en application de la législation.* »

**HC Forum 2009 : bilan et attentes**

Pour amorcer le dialogue, les organisateurs avaient opté pour des tables rondes. Les quatre thèmes retenus (*encadré 3*) ont permis de bien identifier les nombreuses parties prenantes et à chacune d'exprimer son point de vue. Des présentations plus synthétiques, pour amener les participants au même niveau, auraient créé une meilleure

**Encadré 3****Thèmes des tables rondes****• Forum 2009**

*Competitiveness & innovation*, modérateur : Dan Syteinbeck, directeur de recherche de l'International Business Institute (Inde, Chine et États-Unis).

*Chemical industry regulation*, modérateur : Erkki Likanen, Gouverneur de la Banque de Finlande.

*Safety & sustainability*, modérateur : Alain Peroy, directeur général du CEFIC.

*Chemistry & consumers*, modérateur : Hilfra Tandy, journaliste, *Chemical Matters*.

**• Prévisions pour 2010**

*Competitiveness & financial constraints, Regulation & global challenges, Innovation & road to sustainability, Chemistry & solution provider.*



Les principaux promoteurs des Helsinki Chemicals Forums, de gauche à droite : Geert Dancet, directeur exécutif de l'ECHA, Jussi Pajunen, maire d'Helsinki, Stavros Dimas, Commissaire européen à l'environnement, et Mauri Pekkarinen, Ministre de l'Industrie et du Commerce finlandais, réunis lors de la cérémonie d'ouverture du forum. © Finnish Fair Corporation/HCF 2009.

dynamique. Mais qu'importe, à ce stade, le recensement des acteurs était plus important que le contenu des présentations et des discussions.

### Des acquis « politiques » à valoriser

#### **Une convergence d'intérêt des acteurs européens de REACH**

Vécue au départ comme un bras de fer entre syndicats patronaux de l'industrie chimique et partis politiques porteurs de valeurs écologiques, la mise en place de REACH se révèle porteuse d'intérêts convergents (du moins lors des discours officiels tenus lors du forum). Successivement, les divers syndicats professionnels des employés de l'industrie – 1/3 des travailleurs de l'industrie seraient exposés à des risques de maladies professionnelles lors de la manipulation de produits chimiques dangereux, selon Tony Musu, de la Confédération européenne des distributeurs) – ainsi que les diverses associations de consommateurs et celles, plus nombreuses encore, des défenseurs de l'environnement – toutes sans exception – ont manifesté leur espoir de voir l'application de la législation déboucher rapidement sur un compromis acceptable.

#### **De la curiosité de la part des participants non européens**

Sur la tribune, des représentants des économies émergentes concurrentes, en gros les BRIC – Brésil, Russie, Inde, Chine... [2] –, ont manifesté avec plus ou moins d'enthousiasme leur désir d'aboutir à un dispositif similaire qui puisse répondre aux préoccupations défendues par les promoteurs de REACH. Et par leurs questions, même des participants du continent africain dans la salle (Kenya, Namibie...) ont montré qu'ils se souciaient aussi de la sécurité des produits chimiques.

Malgré l'absence remarquable de responsables américains – en particulier de représentants des deux grandes agences qui font référence en ce domaine (EPA et FDA) –, plutôt partisans d'une adaptation de TOSCA (« Toxic Substances Control Act ») [3], cette curiosité laisse augurer l'application de mesures similaires dans les économies concurrentes. La crainte de concurrence déloyale, exprimée de part et d'autre, se trouve ainsi dissipée.

L'industrie chimique dans son ensemble semble à présent mûre pour s'investir de manière constructive, sans arrière-pensée.

#### **Un souci de communication... à défaut d'information**

L'invitation adressée à des représentants de la presse technique mondiale est réjouissante. L'animation par un confrère de la table ronde sur la perception et l'acceptabilité des produits chimiques par l'opinion publique renforce encore cette image d'ouverture.

Le forum aura permis aux journalistes intéressés par REACH d'écouter les présentations et les discussions publiques, puis de dialoguer directement avec les conférenciers lors des points presse à la fin de chaque session. Une synthèse des comptes-rendus respectifs s'avérerait instructive.

Cette politique d'ouverture doit cependant tenir compte des exigences qu'elle implique, à savoir garantir la qualité de l'information dispensée... Ce ne fut pas encore le cas.

#### **Un contenu et un niveau techniques à adapter**

#### **REACH : un « RMI » (Règlement Minimum Indispensable) pour les produits chimiques du quotidien**

Rectifications d'abord un malentendu. L'industrie chimique n'a pas attendu REACH pour évaluer la toxicité des produits qu'elle commercialise (encadré 4). Peut-être a-t-elle un peu traîné les pieds pour épurer le risque des substances utilisées en grande quantité avant 1982 ? Une épuration du passé par une réactualisation de la législation s'imposait d'évidence.

La veille du forum, une journée technique d'information sur les procédures du dispositif réunissait responsables de l'ECHA et industriels en charge des dossiers. Visiblement, ces derniers ont besoin d'être guidés dans le labyrinthe qui les mène à la constitution des premiers dossiers d'enregistrement. Même les industriels des grands groupes et les représentants des organisations professionnelles

#### **Encadré 4**

#### **L'avant-REACH : un malentendu à corriger**

Trop souvent encore, REACH est présenté comme une initiative inédite pour obliger les industriels à évaluer et à prendre enfin en compte la toxicité des produits qu'ils commercialisent. Il n'en est rien. Depuis plus d'une trentaine d'années, aux États-Unis (TOSCA, le « Toxic Substance Control Act » de 1976), comme en Europe (Directive européenne de 1982), des dispositifs législatifs obligeaient les industriels à soumettre les nouveaux produits qu'ils commercialisaient à des évaluations toxicologiques et à renseigner les utilisateurs sur ces effets. La nouvelle législation a simplement étendu ces exigences d'information aux produits vendus avant 1982.

Faute de collaboration de l'industrie, le *Livre Blanc* – le canevas de la future législation – a été rédigé de manière unilatérale par les seuls fonctionnaires de la Commission européenne. Les discussions du dispositif législatif ont abouti à un règlement qui s'impose à tous, objet d'amendements successifs qui font actuellement du dispositif une véritable « usine à gaz ».

L'industrie chimique fabrique aussi des produits chimiques à des fins plus ciblées – médicaments, produits cosmétiques, détergents, additifs alimentaires en contact direct avec l'homme, produits phytosanitaires dispersés dans la nature. Dans ce cas, des réglementations plus sévères que celle des produits chimiques devaient obligatoirement être appliquées. Une législation plus rigoureuse n'empêche pas des erreurs de filtrage. L'évaluation de la toxicité d'un produit est une opération délicate, pour laquelle le risque zéro n'existe pas.

paraissaient dépassés par la complexité de la gestion administrative imposée, un document de 849 pages (règlement (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006) complété par une masse de documents d'explication.

Le lendemain, lors du forum, une explication de texte résumée et compréhensible sur le fond et les conséquences de la législation était attendue par les participants. Elle n'eut pas lieu. Seuls les représentants des associations de consommateurs ou de défenseurs de l'environnement exhibaient, chacun à son tour en guise d'étendard, sa liste de « produits dangereux ». Une liste officielle de quinze substances identifiées comme « très préoccupantes » avait pourtant été publiée dès le 28 octobre 2008 par l'ECHA. Visiblement taboue, elle n'apparut jamais sur les écrans. Elle ne contenait pourtant pas de surprise [4]. L'échange technique attendu n'eut pas lieu. C'est dommage...

Il ne faudrait pas utiliser REACH à des fins strictement politiques, comme une guillotine insensible aux mains d'une technostructure lointaine !

Une actualisation et une vulgarisation des connaissances scientifiques à destination des non-spécialistes présents (politiques, associations de consommateurs et journalistes entre autres...) manquaient visiblement au programme. La confiance des consommateurs et des défenseurs de l'environnement dans les substances chimiques qu'ils côtoient journalièrement exige un échange minimum d'informations techniques.

Quelles sont les substances réellement « préoccupantes » ? Quels sont les risques et pour quelles raisons, si possible ? Voilà des questions auxquelles des médecins ou des toxicologues généralistes devront répondre à terme dans une forme accessible aux non-professionnels, en choisissant dans la liste quelques cas modèles...

Quelle était la fonction des « substances préoccupantes » ? Peut-elle réellement être assurée par un produit de substitution moins toxique ? Quels sont les « substituants » préconisés, et avec quelles garanties ? Voilà d'autres questions auxquelles des représentants de l'industrie devront répondre un jour pour initier une réflexion prospective sur l'avenir de l'industrie chimique.

Mais il ne faut pas non plus que les accusations des « activistes » soient systématiquement à charge. Seuls les risques de certaines substances chimiques sont évoqués. Ceux-ci sont insuffisamment contrebalancés par les bénéfices des nombreux produits chimiques de notre quotidien. C'est le prix à payer par les « activistes » pour un dialogue confiant.

### **La contribution future de la chimie au développement durable**

Les intervenants se référant à l'environnement étaient nombreux et de qualité [5]. Avec ses problèmes de pollution et de réchauffement climatique, l'environnement ne véhicule-t-il pas une charge émotionnelle à l'origine de la mauvaise image de la chimie dans le grand public ? Mais l'industrie chimique n'est ni l'unique, ni le principal responsable des dérives.

Il aurait fallu situer la contribution réelle de l'industrie chimique, comparée à celle de l'agriculture, du transport routier, et à celle d'industries réputées polluantes telles que les papeteries, les cimenteries... L'industrie chimique elle-même n'a pas saisi l'occasion d'illustrer ses efforts en matière d'environnement, dans le cadre des programmes « Responsible Care » et de la plate-forme « SusChem » par exemple. Il ne suffit pas de les avoir en détail sur Internet ou dans des brochures techniques.

Peut-être les organisateurs ont-ils ainsi voulu mettre l'accent sur le rôle que la chimie – la discipline scientifique – devrait jouer pour régler les problèmes d'environnement dans d'autres secteurs. La récupération et le recyclage du CO<sub>2</sub> ne sont qu'une des nombreuses illustrations possibles. Quelques solutions techniques de la chimie dans ce domaine auraient été les bienvenues.

Cependant, l'environnement n'est qu'une des trois composantes du concept de développement durable. Celui-ci n'est encore souvent qu'un squelette sans chair. Tantôt on l'habille de vieux vêtements à portée de mains, tantôt on le déguise en épouvantail en l'affublant de mesures sans en expliquer la véritable cohérence. Il faut tenir compte des volets économique et social. Bien des conférenciers l'ont répété, sans dire comment. Il faut reconnaître que les crises actuelles, financières et économiques, compliquent la situation. Elles nous apprennent que ces deux volets s'opposent frontalement : le personnel est une valeur d'ajustement très pratique... et très pratiquée. Les fermetures/délocalisations de sites actuelles – et les plans sociaux qu'elles provoquent – permettent d'assainir à bon compte le résultat d'exploitation des entreprises ! Les pistes de réflexion ne sont pas faciles à identifier, avouons-le.

Mais pour gagner la confiance de l'opinion publique – si cela n'est pas déjà trop tard –, l'industrie chimique doit montrer que ses actions ne sont pas simplement défensives, mais qu'elle travaille à identifier des matières premières d'origine non fossiles, à ce que l'on résume aussi par le terme générique de « chimie verte ». Certes, la chimie verdit, mais elle ne pousse pas encore. Des scientifiques, mais pas seulement des chimistes, contribuent à la mise en place des « technologies propres » – traitement des eaux, de fumées, de gaz d'échappement, recyclage de papiers... – et d'« énergies propres » – piles à combustible, photovoltaïque ou diodes électroluminescentes... Il ne s'agit plus de produits mais de technologies à base de connaissances chimiques. Bref, persuader que la chimie – les scientifiques et les industriels plus généralement – participe effectivement à la consolidation du concept de développement durable, qu'elle a une vision à proposer et qu'elle est capable de la présenter dans un langage accessible à ses divers interlocuteurs.

### **HCF 2009 : une anticipation des élections européennes**

En boudant ostensiblement les élections de leurs représentants au Parlement de Strasbourg du 7 juin 2009, les citoyens européens ne se sont-ils pas montrés bien ingrats envers leurs députés sortants ? La législation REACH n'avait-elle pas été avancée comme une des réussites majeures du travail parlementaire de la dernière session ? Ignorance ou insouciance ?

Une semaine avant les élections, le forum d'Helsinki livrait clairement la réponse à la question. En s'abstenant massivement mais en donnant un coup de pouce à la liste Europe-Écologie, les électeurs français ont clairement montré que le message de REACH ne leur était visiblement pas parvenu, mais qu'ils portaient attention aux problèmes de sécurité et d'environnement.

En Europe du Nord au contraire, en Finlande en particulier où les préoccupations écologiques étaient déjà prises en compte en partie par les partis au pouvoir – la taxe carbone y est appliquée depuis quelques années –, l'abstention a été un peu moins forte et les partis écologiques n'ont pas bénéficié du même coup de pouce qu'en France.

Preuve que les images des députés européens et des industriels de la chimie ont besoin d'être redressées dans le grand public. Voilà déjà un objectif à viser pour les « Helsinki Chemicals Forums » du futur, à défaut de la réflexion ambitieuse visée.

## Conclusion : comment marquer l'essai ?

Les organisateurs finlandais n'avaient pas la prétention d'œuvrer en guides éclairés. Ils s'offraient en « sherpas », en facilitateurs de cette réflexion prospective. Ils comptaient sur la compétence et l'échange d'expérience des invités à cette première cordée. Ne sont-ils pas un peu déçus ?

Comment **combler le fossé entre REACH** – qui s'occupe de la sécurité des substances chimiques pour l'homme et son environnement – et dont les retombées manquent encore de visibilité, **et l'après-REACH**, dont les orientations concrètes restent à définir ? Comment marquer l'essai ?

Pour gagner en efficacité et en crédibilité, **les acteurs industriels** – l'industrie chimique avec les industries en aval de la chimie – **mais aussi les acteurs scientifiques**, bien discrets à ce forum, devraient contribuer davantage aux réflexions pour apporter les données de base et participer réellement à l'esquisse des choix à faire. La Finlande a donné l'exemple il y a quelques années. Elle avait montré qu'il faut associer ces divers partenaires aux réflexions pour fixer une stratégie qui s'est avérée payante au niveau d'un pays de la taille de la Finlande [6]. Saura-t-elle, en complétant la liste de ses compagnons de cordée, convaincre ses partenaires d'élever cette réflexion au niveau européen ? Nous ne pouvons que le souhaiter.

Mais cette réflexion ne progressera pas si elle est abordée uniquement dans un forum annuel, sur la base des tables rondes du type de celles proposées cette année. Même des présentations individuelles, si brillantes soient-elles, n'y contribueront pas. Pourquoi le CEFIC ne soumettrait-il pas à discussion les initiatives déjà en place – High Level Group Report, Long Range Research Initiative... ? Elles ont été mentionnées mais leur contenu n'a

pas été explicité. Ou pourquoi ne pas mettre en place des groupes de réflexion sur des thématiques bien affinées, en leur demandant de présenter leurs conclusions lors du prochain forum qui aura lieu les 20-21 mai 2010 ?

## Notes et références

- [1] Paavo Lipponen, ancien Premier Ministre (1995-2003) et ancien Président du Parlement (2003-2007), Maati Vanhanen, Premier Ministre en exercice depuis 2003, Mauri Pekkarinen, Ministre de l'Industrie et du Commerce (2003-2007) et Ministre actuel des Affaires économiques depuis 2007, Erkki Liikanen, Gouverneur de la Banque de Finlande depuis 2004, ancien Commissaire européen pour les entreprises et pour la Société de l'information, Jussi Pajunen, maire en exercice d'Helsinki depuis juin 2005, sont intervenus tout au long du forum pour présenter leur projet.
- [2] D.P. Misra, président de l'Indian Chemical Council, Tokio Niikuni de Mitsubishi, Zou Hongda de China Petroleum and Chemical Industry Association, Dimitri Skobelev de VNICSMV (centre scientifique russe de standardisation, information et certification des matériaux et substances chimiques).
- [3] Hogue C., An evolving debate, *Chem. & Engineering News*, 10 août 2009, p. 8.
- [4] Produits polychlorés – polyaromatiques et paraffines – tributyl-Sn, composés azoïques, dérivés phénolés – pentachlorophénols, nonylphénols éthoxylés –, dérivés fluorés du protocole de Montréal, seule famille de produits préoccupante pour l'environnement...
- [5] Stavros Dimas, Commissaire européen à l'Environnement, Achim Steiner, directeur général du Programme Environnement des Nations Unies, Gerald Vollmer de l'Agence européenne pour l'Environnement, Eero Yrjö Koskinen de l'Association finlandaise pour la conservation de la nature... sans mentionner les associations d'écologistes.
- [6] a) Schorsch G., L'industrie chimique finlandaise, colonne vertébrale de l'économie nationale, *L'Act. Chim.*, oct. 2001, p. 21 ; b) Schorsch G., L'industrie chimique finlandaise : des visions stratégiques complémentaires, *L'Act. Chim.*, 2004, 273, p. 38.



**Gilbert Schorsch**, responsable de la rubrique Industrie de *L'Actualité Chimique\**, est également vice-président de la Fondation Industrielle de l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche.

\* *L'Actualité Chimique*, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris.  
Courriel : cgschorsch@aol.com



L'image du brise-glace (que l'on voit souvent dans le port d'Helsinki) résume bien la double ambition des futurs Helsinki Chemicals Forums :

- briser les réticences aux produits chimiques par un dialogue constructif entre toutes les parties prenantes,
- tracer la route de « la chimie du futur » – sous l'œil attentif de l'opinion publique – pour endiguer la fonte de la calotte glaciaire et préserver la survie des brise-glaces, c'est-à-dire pour assurer des emplois... sans forcément les pérenniser.

# Valorisation et cycle de vie de la matière minérale

## Retour sur les JIREC 2008

Claudine Follet-Houttemane

Organisées par les Universités de l'Artois, de Lille 1 (USTL), du Littoral (ULCO), de Valenciennes (UVHC), l'École de Chimie de Lille (ENSC Lille) et la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France (DEF-SCF), les 24<sup>e</sup> Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC) se sont déroulées à Ambleteuse sur la Côte d'Opale (Pas-de-Calais) du 14 au 16 mai 2008, autour du thème **Valorisation et cycle de vie de la matière minérale**<sup>(1)</sup>.

Quatre conférences plénières de 45 minutes ont été présentées par des industriels. Deux font l'objet d'articles dans les pages qui suivent : *Valorisation des coproduits d'ArcelorMittal*, par Jean-Marie Delbecq (ArcelorMittal, Dunkerque), et *Cycle de vie du verre d'emballages issus des déchets ménagers et assimilés*, par Jonathan Decottignies (Cercle National du Recyclage de Lille). Les deux autres concernaient *La valorisation et le cycle de vie de l'eau*, par Séverine Verhaeghe (Agence de l'eau d'Artois Picardie), et *Le cycle du combustible nucléaire*, par Bernard Boullis (CEA). Par ailleurs, deux ateliers ont permis de réfléchir sur la façon de concrétiser ce thème.

De plus, en dehors du thème, onze communications orales de 20 min et une séance de communications par affiches ont été présentées, et enfin, un atelier a permis d'échanger des réflexions sur le cours magistral.

Pour la première fois, un **prix spécial** a été **décerné conjointement par la DEF-SCF et le CNRS** pour récompenser un travail pédagogique illustrant les préceptes d'une chimie soucieuse de l'environnement. Il a été remis à **Xavier Bataille et Erwan Beauvineau** par Patrick Chaquin, président de la DEF-SCF, et Philippe Chartier, représentant Gilberte Chambaud, directrice de l'Institut de chimie du CNRS. Le sujet qu'ils avaient choisi : « *Synthèse parallèle basée sur la réaction multicomposants de Biginelli : une approche de la chimie verte* » a donné lieu à la publication d'un article dans *L'Actualité Chimique*<sup>(2)</sup>.

À la fin de ces journées, Claudine Follet, présidente du Comité d'organisation des JIREC 2008, a transmis la

maquette du « Phare du bout du monde », symbole des JIREC, à Jean-Charles Mouguel, organisateur des MIEC-JIREC à Mulhouse en 2009<sup>(3)</sup>.

Nous donnons ici un aperçu des conférences et communications non publiées dans le dossier qui suit.

### Les conférences plénières

#### Valorisation et cycle de vie de l'eau

L'eau recouvre 72 % de la surface de notre planète, mais seul 1 % est douce et réellement disponible dans les masses d'eau de surface et souterraines. Cette ressource est très inégalement répartie géographiquement et la croissance démographique, qui augmentera d'environ 50 % d'ici 2050, conduira à réduire les pollutions et les consommations à certains endroits et à exploiter de nouvelles ressources en eau à d'autres, grâce à des techniques innovantes.

C'est ainsi que l'eau potable ne vient plus uniquement du sous-sol mais des eaux de rivières potabilisées ou, dans les pays les plus arides, du dessalement d'eau de mer, voire de la récupération de la rosée. Par ailleurs les traitements d'eaux complets actuels permettent des réutilisations poussées dans les procédés de fabrication.

En France, une loi fondatrice de 1964 a établi un cadre réglementaire pour la gestion de l'eau, donnant naissance à six agences<sup>(4)</sup> chargées de la mettre en œuvre, sous la tutelle du Ministère chargé de l'Environnement. En 2006, une nouvelle loi sur l'eau a intégré les objectifs qualitatifs et quantitatifs européens à atteindre à l'horizon 2015 (DCE-2000).

#### Le cycle du combustible nucléaire

Le cycle du combustible nucléaire est riche de nombreuses transformations, tant dans sa partie amont (de la mine au réacteur) que dans sa partie aval, pour les diverses options de gestion du combustible dit « usé », après son déchargement.

L'amont du cycle consiste à extraire, concentrer et purifier l'uranium ; celui-ci sera ensuite enrichi en isotope 235 (fissile) puis converti sous forme oxyde, le dioxyde d'uranium  $UO_2$ , qui constitue le combustible nucléaire des 58 réacteurs à eau français et de la plupart des quelques 430 réacteurs électrogènes en opération dans le monde.



Le phare du bout du monde, symbole des JIREC.



Introduction des JIREC par Patrick Chaquin, président de la DEF-SCF.

L'aval du cycle, c'est-à-dire la gestion du combustible au terme de son séjour de quelques années en réacteur, fait l'objet de nombreuses controverses depuis plus de vingt ans car cet objet au caractère « dual » peut être vu tant comme un déchet dangereux (il est très radioactif) que comme une ressource (il contient encore près de 95 % d'uranium et environ 1 % de plutonium). Le choix d'une stratégie de gestion doit tenir compte de nombreux critères, scientifiques et techniques, économiques, écologiques, politiques, voire éthiques...

À l'heure actuelle, trois grandes options sont envisagées : le stockage direct (comme en Suède, où l'on considère que le combustible est un déchet), le recyclage (comme en France ou au Japon, où l'on cherche à valoriser le potentiel énergétique résiduel de l'uranium et du plutonium, tout en réduisant volume et toxicité potentielle du déchet ultime), enfin l'option d'attente que constitue l'entreposage temporaire des combustibles usés.

La raréfaction des ressources fossiles, les craintes relatives au changement climatique et l'accroissement drastique de la demande en énergie dans différentes régions du globe ont relancé ces dernières années l'intérêt envers l'option nucléaire pour contribuer à la production d'électricité de base. Mais dans le même temps, il apparaît que des options nucléaires durables (soutenables) ne peuvent être que des options avec recyclage, tant pour préserver les ressources naturelles en uranium que pour limiter l'impact des opérations sur l'environnement.

La voie mise en œuvre en France avec le recyclage du plutonium sous forme de combustible MOX (oxyde mixte  $UO_2$ - $PuO_2$ ) dans les réacteurs à eau constitue une première étape, essentielle, dans cette perspective. De nombreuses recherches ont également été initiées ou relancées partout dans le monde. Elles visent d'une part à développer de nouvelles technologies de réacteurs aptes à tirer le meilleur parti du potentiel énergétique de l'uranium initial (on peut espérer un facteur 50 à 100 entre les réacteurs à eau et des réacteurs dits « à neutrons rapides »), mais un effort important est aussi consacré au développement de concepts avancés de recyclage pour adapter, améliorer ou compléter ce qui est mis en œuvre actuellement. La nouvelle loi votée par le Parlement français en juin 2006 confirme ces orientations (valoriser le potentiel énergétique, réduire le déchet ultime) et de nombreuses initiatives internationales ont récemment été lancées dans ce sens.

Par ailleurs, la gestion du déchet ultime fait également l'objet d'études depuis plusieurs décennies : à l'issue des opérations de recyclage, les résidus (produits de la fission de l'uranium non recyclés) sont immobilisés au sein d'une matrice vitreuse et c'est le stockage réversible en couches géologiques profondes – aujourd'hui encore objet de recherches, notamment en « laboratoire souterrain » – qui constitue la solution de référence pour leur gestion à long terme.

## Les communications orales et par affiches

### Présentation de la « Chimie Itinérante »

(Christel Pierlot, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille)

Les analyses statistiques montrent une désaffection des filières scientifiques par les lycéens ces dernières années, et tout particulièrement en physique et en chimie. Partant de ce

constat – et sous l'impulsion de l'Université des sciences et technologies de Lille suite à la « semaine de la science » –, la « Chimie Itinérante » a pour objectif depuis 1998 de promouvoir les disciplines scientifiques auprès des futurs étudiants, et plus spécialement la chimie.

Pour cela, une dizaine d'enseignants-chercheurs bénévoles installe et présente des expériences dans les écoles, collèges, lycées ou mairies d'une région sur des périodes bloquées d'un ou deux jours. En concertation avec les professeurs de l'établissement d'accueil, les manipulations sont sélectionnées de façon à faire participer les élèves, en dérangeant le moins possible le déroulement des cours. Ces manifestations sont l'occasion d'établir un pont avec le secondaire et de renseigner les élèves sur les différentes voies possibles pour préparer une carrière de chimiste.

Les expériences présentées montrent que la chimie est une science de tous les jours, elles sont toujours reliées à des phénomènes intervenant dans notre quotidien. En voici quelques exemples :

- polymères : tableau de bord des voitures ;
- formulation : mélange eau/huile en présence de tensioactifs (vinaigrette, crème cosmétique), formation de mousses (gel douche, shampoing) ;
- oxydation : oxydation du luminol par l'eau oxygénée (luminescence, fluorescence, phosphorescence), fonctionnement de l'alcotest (bouteille bleue, multicolore : action de l'air) ;
- photochimie : transformation réversible des spiropyranes sous l'effet d'un rayonnement (verres de lunettes photochromes) ;
- traitement de l'eau : présentation d'une station d'épuration mobile.

### Stage d'immersion en collège, lycée et école

(Yann Marquant, Institut des Sciences et Techniques de Valenciennes, Université de Valenciennes du Hainaut-Cambrésis)

Depuis trois ans, les étudiants en dernière année de licence de sciences physiques peuvent s'inscrire au module stage d'enseignement et ils encadrent alors un atelier scientifique au lycée ou au collège. En école primaire, ils progressent durant sept semaines, passant de l'observation à la prise en main d'une classe. Cette formation est complétée par une information sur le système éducatif. Elle permet au stage d'obtenir une habilitation auprès de l'IUFM et se convertit en bonification lors du concours d'entrée pour devenir professeur des écoles.

Les collègues de l'université, du secondaire et du primaire échangent ainsi compétences et expériences. Ce module permet de confirmer ou à l'inverse de contrarier une orientation vers les métiers de l'enseignement.

### L'informatique en support pédagogique lors de travaux pratiques de chimie générale de 1<sup>ère</sup> année à l'USTL

#### Exemples de logiciels de simulation et d'exploitation de résultats développés sous Excel

(Marc Ribaucour et Alain Perche, Université des Sciences et Technologies de Lille)

Les séances de TP de 1<sup>ère</sup> année pour les licences « Sciences de la vie, de la Terre et environnement » et « Physique-chimie » ont été profondément renouvelées, afin :

- de motiver l'étudiant pour la préparation et la réalisation des TP ;

- d'utiliser une évaluation multicritères incluant la préparation du TP, l'exactitude des résultats, leur exploitation et leur présentation ;
- d'intégrer l'utilisation de l'informatique lors des manipulations et de la notation du TP.

Afin d'atteindre ce dernier objectif, quatre types de logiciels ont été développés : pour simuler les titrages pHmétriques et potentiométriques, pour calculer l'incertitude d'un résultat de titrage, pour exploiter les données expérimentales, et enfin pour calculer les notes associées à l'évaluation multicritères.

Les logiciels utilisés en séance de TP améliorent la compréhension du principe d'une réaction de titrage par l'étudiant au travers des courbes d'évolution des quantités de matière des espèces de la réaction, l'aide à choisir le bon indicateur coloré acido-basique, facilite l'échange pédagogique entre l'enseignant et l'étudiant, offre un gain de temps et évite les sources d'erreur lors de la détermination des incertitudes et de l'exploitation des résultats expérimentaux. Le temps gagné peut être mis à profit pour l'interprétation des résultats, la rédaction du compte-rendu et des discussions avec l'enseignant sur ces derniers aspects.

Les logiciels de calcul de notes permettent une évaluation multicritères sans alourdir le travail de notation de l'enseignant et diminuent les sources d'erreur.

### **Formalabo, un outil d'aide pour la préparation et la réalisation de TP de chimie intégrant une démarche HSE<sup>(5)</sup>**

(Philippe Gall, INSA Rennes, Robert Clément, ENSIC Nancy, Mireille Frimigacci, ENSPC Bordeaux, Jean-Paul Leroux, INRS, Laurence Charpentier, Polytech'Nantes)

Dans le cadre des formations d'ingénieurs ou de techniciens supérieurs, les séances de travaux pratiques sont une occasion unique de bien former les étudiants aux comportements qu'ils vont devoir adopter et faire adopter tout au long de leur vie professionnelle. Il est donc essentiel que la prise de contact avec la synthèse chimique se fasse dans les meilleures conditions, à la fois scientifiques et sécuritaires. C'est dans cette perspective que le logiciel Formalabo a été conçu et réalisé par un réseau d'enseignants d'écoles de chimie.

Il s'agit de donner aux étudiants des repères de bonnes pratiques, de les sensibiliser à la notion de risque et de les aider à gérer correctement ces différents points lors de la mise en œuvre de travaux pratiques. L'objectif est donc d'aider les étudiants à acquérir des démarches conceptuelles et comportementales bien structurées, de s'approprier une méthodologie générale prenant en compte les aspects scientifiques et de sécurité pour réaliser la synthèse de produits chimiques. Le but ultime de l'outil est de contribuer au développement de l'autonomie des futurs professionnels qui devront identifier et maîtriser correctement tout risque chimique et autre risque corrélé à la chimie.

Financé par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Formalabo pourra être fourni à tout enseignant du supérieur souhaitant en faire usage.

### **Développer des compétences à travers une pédagogie de projet**

(Jérôme Randon et Hervé Delepine, Université Claude Bernard, Lyon)

Depuis la rentrée 2007, la formation master « Analyse et Contrôle »<sup>(6)</sup> est ouverte en apprentissage et l'enseignement

se fait en alternance au cours du premier semestre de M2 (3 semaines en entreprise, 3 semaines à l'université). Les étudiants qui ne sont pas sous statut apprenti se retrouvent donc libérés de tout enseignement sur de longues périodes qui sont mises à profit pour développer un ensemble de compétences techniques et comportementales au cours de projets. Ils disposent alors d'une salle de travail équipée d'ordinateurs connectés au réseau et d'une plate-forme technique (L.An.Co) avec un parc très varié de matériels analytiques.

En 2008, un projet de création d'entreprise de prestation analytique a été mis en place au sein du L.An.Co (Laboratoire analyse et contrôle). Le cahier des charges donné aux étudiants précisait que le laboratoire devait pouvoir fournir un catalogue de prestation respectant les procédures en vigueur dans le domaine de l'analyse de l'eau. Un client devait être rencontré pour lequel un ensemble d'analyses serait réalisé.

Un groupe de dix étudiants a planifié l'ensemble des tâches à conduire en intégrant des objectifs techniques, de délai et de coût, et les rôles ont été répartis (chef de projet, responsable technique, responsable qualité, responsable financier, responsable administratif, ingénieurs R & D). Cette méthodologie a permis aux élèves de se confronter tout au long de l'avancement du projet à des obstacles qui se sont révélés être des situations d'apprentissage très riches (par exemple les échanges avec le client ont fait émerger de nombreuses difficultés, sources de nombreuses discussions).

### **« Objectif Réussite » à l'Université Libre de Bruxelles**

#### **Promouvoir la réussite des nouveaux étudiants en consolidant leur formation de base**

(Pauline Slosse et François Reniers, Université Libre de Bruxelles)

Les universités, où le libre accès aux études est la règle, sont confrontées à la tâche contradictoire de dispenser leur enseignement à un grand nombre d'étudiants, le plus souvent de manière collective, alors que les niveaux de connaissance de base de ceux-ci présentent une grande diversité. Dans ces conditions, comment dispenser un enseignement de qualité et de haut niveau ?

L'une des solutions consiste à tenter d'uniformiser le socle de compétences de base. C'est dans cette optique que depuis la rentrée de 2007, l'Université Libre de Bruxelles propose à ses étudiants de toutes les facultés dont le cursus de 1<sup>ère</sup> année comporte un ou plusieurs cours parmi les trois disciplines scientifiques de base (physique, mathématiques et chimie) de participer à l'« Objectif Réussite ». Il s'agit de réaliser en ligne des travaux faisant appel à leur maîtrise des pré-requis dans ces disciplines afin de leur permettre de s'évaluer ou de prendre conscience de l'existence de lacunes dans leur formation, et donc de leur offrir l'occasion de consolider leurs connaissances ou de les étendre.

### **Quelques démonstrations de chimie en classe**

(Maurice Cosandey, Association suisse des Olympiades de chimie, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse)

Une série de démonstrations qualitatives de chimie élémentaire a été présentée en public et filmée dans un grand auditoire : réactions acide-base et effet tampon ; préparation et usage de HCl gazeux ; flamme et coloration



Les participants des JIREC 2008.

de flamme ; combustions de l'essence, du fer, du magnésium ; réaction de la poudre noire ; équilibre du chlorure de cobalt ; fabrication rapide du savon ; réaction du chlorite de sodium ; synthèse et explosion sans danger de la nitroglycérine. L'enregistrement est conçu pour que le maître puisse s'en inspirer directement et les répéter en classe.

### Élaboration de matériaux organiques pour le développement d'accumulateurs « renouvelables »

(Haiyan Chen, Gilles Demailly, Michel Armand, Jean-Marie Tarascon, Franck Dolhem et Philippe Poizot, Université de Picardie Jules Verne, Amiens)

Les batteries à ions lithium utilisent actuellement des matériaux inorganiques, dits d'insertion, comme électrodes positive et négative. Cependant, compte tenu de la demande toujours plus grande en accumulateurs, l'usage exclusif de ce type de matériau risque de poser à terme des problèmes environnementaux, et ce à différents niveaux. D'abord, les ressources de base nécessaires à leur obtention sont de nature géologique, c'est-à-dire en quantité limitée. Ensuite, le coût énergétique global pour les obtenir reste considérable, la synthèse ayant en effet lieu à haute température. Enfin, une quantité importante d'énergie est encore nécessaire pour recycler les accumulateurs en fin de vie par le biais de procédés pyro-/hydro-métallurgiques. En bref, un constat s'impose : le cycle de vie des accumulateurs actuels ne rentre pas dans une filière « renouvelable ». Il faut donc chercher à concevoir des électrodes alternatives moins coûteuses pour l'environnement, par exemple celles de nature organique élaborées sur la base de dérivés naturels comme la biomasse.

Les auteurs ont présenté un nouveau concept d'accumulateur au lithium où le matériau d'électrode – purement organique :  $(Li_2C_6O_6)$  – est synthétisé au moyen des préceptes de chimie verte avec un solvant aqueux en seulement trois étapes et ce, à partir d'un dérivé naturel, le *myo*-inositol.

### Les éléments, « briques » de l'univers

#### Une unité d'enseignement de L1S1 basée sur l'enseignement expérimental et l'autonomie

(Isabelle Ramade, Faculté des Sciences d'Orsay, Université Paris-Sud 11)

L'unité d'enseignement (UE) complémentaire « les éléments, « briques » de l'univers » est proposé depuis la rentrée 2005 à la Faculté des sciences d'Orsay. Elle a été inspirée par la session 2004 des JIREC (chimie inorganique),

en particulier par l'atelier consacré à la recherche d'alternatives pour rendre l'enseignement de la chimie inorganique plus attractif.

Cette UE de 25 h (2,5 ECTS<sup>(7)</sup>), ouverte aux étudiants de licence (1<sup>ère</sup> année 1<sup>er</sup> semestre) du portail PCST (physique, chimie, sciences de la Terre), est destinée à mettre en place les concepts de base sur la classification périodique et en particulier à rationaliser les propriétés chimiques des éléments et des familles d'éléments, ainsi qu'à développer l'autonomie des étudiants au laboratoire (choix du matériel, des produits, tenue d'un cahier de laboratoire).

Trois communications sont présentées dans les pages qui suivent : *Les ocres de Provence, de l'extraction à la toile*, par Florence Boulc'h ; *Synthèse et caractérisation d'un luminophore*, par David Marseault ; *L'or : du minerai aux nanoparticules*, par Katia Fajerwerg.

La communication de Patrick Leghié sur *l'habilitation aux risques chimiques* fera l'objet d'un article couplé au dossier des JIREC 2009 – « la sécurité au laboratoire de chimie » – qui paraîtra au printemps prochain dans *L'Actualité Chimique*.

D'autre part, pour la première fois des étudiants ont participé aux JIREC. À l'initiative de Jean-Charles Mougénel, directeur des études de l'École de Chimie de Mulhouse, des élèves de l'école ont présenté sous forme d'affiches et commenté « le microscope à force atomique en classe de 4<sup>e</sup> ».

### Les ateliers

#### Atelier 1 : En salle de TP, les étudiants sont-ils sensibles à la récupération des déchets ?

(animateurs : Sylvie Candom, Jérôme Randon et Sylvie Minaud)

La discussion a pris forme à partir des questions que les enseignants se posent lors des encadrements en salle de TP. Quelques réponses ont été émises à partir d'expériences vécues ou des réflexions amorcées précédemment : d'une part, il est nécessaire de gérer le plus rationnellement possible les déchets sans passer d'un extrême à l'autre ; d'autre part, on peut envisager de modifier les TP afin d'en limiter les rejets. Souvent, les étudiants sont informés (parfois trop !) mais n'appliquent pas toujours leurs connaissances. Enfin, il ne faut pas hésiter à travailler avec l'ingénieur hygiène/sécurité de l'établissement pour bénéficier de ses compétences. La problématique de

l'hygiène et de la sécurité en salle de TP a été également abordée.

### Atelier 2 : Comment enseigner valorisation et cycle de vie de la matière minérale ?

(animateurs : Cyrille Mercier, Jean-Charles Mougenel et Caroline Pirovano)

Ce sujet est parfaitement d'actualité. On peut citer en effet la considération accrue des aspects environnementaux, la législation REACH, l'augmentation du prix des matières premières... Cette problématique intègre plusieurs aspects : technologiques, législatifs, économiques, environnementaux, juridiques, sociologiques et, par conséquent, ne concerne pas que les chimistes. L'enseignement doit s'appuyer sur une bonne culture de base en chimie minérale et chimie générale.

### Atelier 3 : L'enseignement en cours magistral est-il encore d'actualité ? Polycopiés et PowerPoint

(animateurs : Sylvie Condom, Jérôme Randon et Rose-Noëlle Vannier)

Notons que des enseignants et des étudiants étaient réunis durant cet atelier.

À toutes les questions qui se posent sur le type de support à utiliser pour un cours, il n'y a pas une réponse unique ! Différentes expériences ont été évoquées : par exemple le PowerPoint avec distribution de polycopiés complets ou à trous mais proches du PowerPoint.

L'importance des TP dans la compréhension de notions expliquées en cours a été soulignée. L'autoformation a été également abordée. La conclusion de l'atelier est que rien ne peut remplacer le contact entre enseignant et étudiant.

### Atelier 4 : Enseigner la chimie minérale. Transition lycée-université

(animateurs : Jean-Charles Mougenel, Sylvie Condom et Sylvie Boussekey)

Il faut beaucoup de chimie-physique pour enseigner la chimie minérale : les deux matières sont indissociables et on ne peut faire l'une sans l'autre. La chimie minérale est le meilleur outil pour illustrer la chimie-physique. Pour certains, il est dommage que chimie minérale et chimie-physique aient été séparées.

Il existe une grande diversité sur les programmes dans les universités. En effet, les cours dépendent des enseignants, qui dépendent des laboratoires. Une licence de chimie devrait être la même partout. À ce propos, Gilberte Chambaud et Françoise Rouquérol ont mis un programme sur le site de la SCF : c'est un point de départ.

Transition lycée-université : au lycée, un peu de chimie générale et un peu de chimie organique sont enseignés. Il est constaté que pour les élèves, la chimie est plus attrayante que la physique. Cela se confirme en classes préparatoires. Au lycée, ils « zappent », mais n'ont aucune base. La transition lycée-université est dure, il faut que les étudiants soient autonomes.

Quel enseignement au lycée est nécessaire pour l'université ? Pourquoi ne reviendrions-nous pas dans les lycées à ce qui était enseigné auparavant ? Il serait intéressant d'enseigner par exemple les trois premières lignes de la classification qui permettent d'introduire les grandes bases.

## Le prix DEF-SCF-CNRS

Le prix 2008 a été attribué à Xavier Bataille et Erwan Beauvineau<sup>(2)</sup>. Les trois autres sujets proposés sont exposés ci-après.



Patrick Chaquin remet le prix DEF-SCF-CNRS 2008 à Xavier Bataille (au centre) et Erwan Beauvineau.

### Réaction de Heck en milieu liquide ionique : un système catalytique efficace et recyclable

(Odile Dechy-Cabaret, Martine Urrutigoity, Jérôme Montels, David Riboul, Jean-François Blanco, ENSIACET Toulouse)

Les élèves ingénieurs de l'ENSIACET (École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques, INP Toulouse), choisissant l'option chimie verte en 3<sup>e</sup> année, suivent des « TP chimie verte » au cours desquels ils abordent à travers quatre manipulations différents aspects de la catalyse (catalyse asymétrique, biomimétique, biphasique et réactions de couplage C-C) et de la « chimie des agroressources ».

La manipulation présentée ici est une expérience mise au point d'après une publication parue dans *Organic Letters* en 1999<sup>(8)</sup> pour illustrer deux notions majeures :

- le recours à une réaction à économie d'atome : la réaction de Heck, de couplage carbone-carbone catalysée par les complexes de métaux de transition (principe 6 de la chimie verte) ;
- l'utilisation d'un liquide ionique pour exalter l'activité catalytique et permettre le recyclage du catalyseur de manière aisée (principe 5 de la chimie verte).

Les séances sont organisées de la façon suivante : 1<sup>ère</sup> demi-journée : réaction de Heck classique et préparation du liquide ionique ; 2<sup>e</sup> demi-journée : réaction de Heck dans le liquide ionique ; 3<sup>e</sup> demi-journée : réaction de Heck dans le liquide ionique recyclé ; 4<sup>e</sup> demi-journée : gamme étalon et analyses chromatographiques.

Au terme de la séance, les élèves doivent rédiger un compte-rendu en quatre pages présentant l'objectif de la manipulation et les résultats obtenus. Ils sont également évalués en salle pour leurs compétences pratiques (soin, autonomie, sécurité et efficacité).

### Couleur des pigments à base de fer

(Florence Boulc'h et Virginie Hornebecq, Université de Provence, Marseille)

L'unité d'enseignement consacrée au projet scientifique développée en 1<sup>ère</sup> année à l'Université de Provence est centrée sur un thème relevant d'une ou plusieurs des

grandes disciplines scientifiques permettant de mettre en pratique les connaissances acquises dans l'enseignement secondaire et d'approcher la pratique scientifique et ses exigences. Dans ce contexte, un projet nommé « les ocres de Provence, de l'extraction à la toile », focalisé sur la notion de couleur, a été développé (voir p. 30). Les séances de TP de ce projet, conçues dans l'idée d'une chimie soucieuse de l'environnement, sont consacrées à l'étude des pigments à base de fer.

Lors de la conception de ces TP, la première idée a été de rechercher des produits non toxiques. De nombreux pigments contiennent des éléments hautement toxiques comme l'arsenic, le plomb et le cadmium, et les pigments non toxiques sont rares : on peut citer les pigments d'origine minérale à base de fer qui conduisent à une palette de couleurs très diversifiée.

Le second objectif a été de rechercher une synthèse des pigments à base de fer non toxique pour l'homme et l'environnement. Ils peuvent être synthétisés à partir du sel de Mohr. Cependant, ces préparations nécessitent l'utilisation de l'acide oxalique, très nocif. Ainsi dans un premier temps, le pigment jaune est extrait des ocres par lavage. Cette étape permet de séparer le pigment des autres constituants de l'ocre (kaolinite et quartz). Ce travail permet donc d'éviter les déchets nécessitant un traitement.

Dans un second temps, le composé est chauffé sous air à différentes températures afin de réaliser la palette de couleurs s'étendant du jaune à l'orange, au rouge et au violet. Les réactions de déshydratation et d'oxydation réalisées lors de ces traitements thermiques permettent de retrouver l'ensemble des atomes de fer du réactif dans le produit final. De plus, seuls le réactif  $O_2$  et le produit  $H_2O$  sont mis en jeu dans ces réactions afin de minimiser les dangers des conditions de réaction.

Chaque pigment est ensuite caractérisé par diffraction des rayons X afin de déterminer sa structure et donc sa composition chimique. La caractérisation structurale est complétée par la spectroscopie visible afin d'appréhender la notion de couleur dans les composés solides.

Le dernier aspect de ce projet concerne la préparation d'une peinture à partir des pigments minéraux, ces derniers étant associés à différents liants. Dans ce contexte, nous avons particulièrement choisi des liants naturels tels que la gomme arabique, la cire d'abeille et le jaune d'œuf. L'idée est ici d'appréhender l'influence des liants sur les propriétés de la peinture. Le projet s'achève par une réalisation artistique personnelle sur toile.

Il est important de noter que ces séances de TP permettent d'éviter toute accumulation de produits dans l'environnement (les pigments sont utilisés pour la réalisation d'une œuvre personnelle), toute utilisation de solvants et toute formation de sous-produits indésirables.

### Recyclage chimique du polyéthylène téréphtalate en laboratoire. Obtention d'acide téréphtalique par hydrolyse en milieu basique

(Pascal Bouysou et Valérie Beneteau, IUT d'Orléans)

La manipulation est proposée en TP de chimie organique au niveau du 1<sup>er</sup> cycle.

Conçu à l'origine pour produire des fibres synthétiques, le PET (polyéthylène téréphtalate) fut utilisé dans les années

60 pour fabriquer des films d'emballage puis, à partir des années 70, des contenants pour liquides suite au développement des techniques d'injection-soufflage. Les résines thermoplastiques type PET sont aujourd'hui majoritairement utilisées pour fabriquer des bouteilles destinées à contenir des liquides à usage alimentaire (soda, boissons alcoolisées, eau, huile...) ou non alimentaires (détergents, cosmétiques). Ses propriétés thermiques, mécaniques et sa légèreté contribuent à son succès toujours croissant.

La plupart des pays industrialisés ayant compris l'intérêt écologique et économique du recyclage des matières plastiques, de nombreux programmes de collecte (1,5 M de t/an dans le monde) et de retraitement du PET ont été mis en place ces dernières années. Parmi les différentes voies de valorisation (recyclage mécanique ou chimique, valorisation énergétique), cette séance de TP s'intéresse à un procédé permettant de réaliser le recyclage chimique : la saponification du polymère par hydrolyse basique.

### Remerciements

Les organisateurs remercient pour leur soutien financier la Société Chimique de France, la Région Nord-Pas-de-Calais, l'Université de l'Artois, l'Université de Lille 1, l'Université du Littoral, l'Université de Valenciennes, l'École de Chimie de Lille, la MGEN, la MAIF, le Conseil Général du Pas-de-Calais, la Banque Populaire du Pas-de-Calais, l'Union des Industries Chimiques du Nord-Pas-de-Calais, le CNRS et le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Ils ont apprécié que les sociétés Brucker, Carlo Erba-SDS, De Boeck, Dunod, Elexience, Heito, Horiba, INRS, Jobin Yvon, Mettler Toledo et Veolia Water présentent des stands pour animer ces JIREC.

### Notes

- (1) [www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008](http://www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008)
- (2) *L'Act. Chim.*, mai 2009, 330, p. 42.
- (3) Les MIEC-JIREC 2009 feront l'objet d'un dossier dans *L'Actualité Chimique* au printemps prochain autour du thème « La sécurité au laboratoire de chimie ». Les vidéos des conférences peuvent encore être consultées sur le site : [www.enscmu.uha.fr/jirec](http://www.enscmu.uha.fr/jirec).
- (4) [www.lesagencesdeleau.fr](http://www.lesagencesdeleau.fr)
- (5) HSE : hygiène, sécurité, environnement.
- (6) <http://master-analyse-contrôle.univ-lyon1.fr>
- (7) ECTS : le Système Européen de Transfert et d'Accumulation de Crédits est un système de points développé par l'Union européenne qui a pour but de faciliter la lecture et la comparaison des programmes d'études des différents pays européens. Le sigle ECTS (de l'anglais European Credits Transfer System) est le terme le plus couramment employé pour des raisons pratiques.
- (8) *Org. Lett.*, 1999, 1(7), p. 997.



Présidente du Comité d'organisation des JIREC 2008, **Claudine Follet-Houttemane** est professeur à l'Université de Valenciennes\* et présidente de la section régionale Nord-Pas-de-Calais-Picardie de la SCF.

\* Laboratoire Matériaux et Procédés, ISTV1-UVHC, Le Mont Houy, 59313 Valenciennes Cedex 09.

Courriel : [claudine.follet@univ-valenciennes.fr](mailto:claudine.follet@univ-valenciennes.fr)

# Valorisation des co-produits issus de la fabrication de l'acier

## L'expérience d'ArcelorMittal

Jean-Marie Delbecq

### Résumé

La production d'acier s'accompagne de la génération de co-produits solides ou liquides (550 kg par tonne d'acier, soit environ 17 millions de t/an pour ArcelorMittal en Europe de l'Ouest). Ces co-produits sont extrêmement divers (goudron, benzol, laitiers de haut fourneau et d'aciérie, calamines, boues et poussières de dépolluage des fumées, boues grasses de laminage, sulfates ferreux et oxydes de fer de décapage, sulfates d'ammonium, soufre...). Leur composition est le reflet direct des matières premières utilisées et des produits fabriqués dans chaque installation (charbon, minerai de fer, chaux, ferrailles, huiles de laminage, acides chlorhydrique ou sulfurique, fonte ou acier, zinc). La valorisation de ces co-produits est un enjeu considérable pour le développement durable car elle permet d'économiser les matières premières, l'énergie et de réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. Dès 2002, ArcelorMittal a commencé à organiser la gestion des co-produits en Europe pour minimiser la quantité de produits non recyclés et enregistrer les principaux co-produits comme des produits, dans le cadre de la directive REACH. Le taux de valorisation atteint globalement 93 % pour l'Europe de l'Ouest, mais les 7 % restants représentent encore plus de 800 000 t/an. Les efforts techniques, focalisés sur certains co-produits difficiles à valoriser à 100 % comme les laitiers d'aciérie et les boues et poussières, sont illustrés dans cet article à travers quelques exemples concrets.

### Mots-clés

JIREC 2008, enseignement, acier, co-produit, recyclage, valorisation.

### Abstract

#### Valorisation of ArcelorMittal's by-products

The production of steel is accompanied by the formation of solid or liquid by-products (about 550 kg per ton of steel). This represents approximately 17 million tons per year in Western Europe. These by-products are extremely varied: tar, benzole, slags of blast furnace and steel-works, calamines, muds and dust of dedusting of smoke, fatty muds of rolling, ferrous sulphates and iron oxides of scouring, sulphates of ammonia, sulphur... Their composition depends directly of the used raw materials and of the products carried out in each installation: coal, iron ore, lime, scrap, oils of rolling, hydrochloric or sulphuric acid, cast iron or steel, zinc. Their economic value has been increased for three years, because of the prices flight. The valorisation of these by-products is thus a significant stake for sustainable development, through savings in raw materials, energy and the reduction of the CO<sub>2</sub> emissions. Since 2002, ArcelorMittal set up initially in Europe a light organization for the by-products management to minimize the not recycled quantity and to record the principal by-products as products within the framework of European directive REACH. Globally, the valorisation rate reaches 93% for Western Europe, but the 7% rests represent even more than 800,000 tons not valorised per year. The technical efforts, focused on certain by-products which are not developed at 100% (slags of steel-works, muds and dust) are illustrated in this paper through some concrete examples.

### Keywords

JIREC 2008, teaching, steel, by-products, recycling, valorization.

Dans le processus sidérurgique (*figure 1*), la fabrication industrielle de l'acier génère toujours des co-produits\* car les matières premières (minerais de fer, charbon notamment) ne sont pas du fer pur ou du carbone pur (*tableau I*). En 2006, leur production annuelle a atteint 560 kg par tonne d'acier en Europe de l'Ouest, et leur recyclage sur place ou leur commercialisation a permis un taux de valorisation de 93 %.

Parmi les principaux co-produits valorisés à 100 %, on trouve les laitiers\* de haut fourneau, le goudron, le benzol, d'autres produits de cokerie (sulfate d'ammonium, soufre) et les sulfates de fer et oxydes de fer de décapage (*figure 2*). Le tonnage non valorisé (déchets\*) équivaut à ce qui n'a pas été repris comme matière première et qui est stocké temporairement ou mis en décharge définitive (*tableau II*). Parmi les principaux co-produits non valorisés, on trouve les

laitiers d'aciérie, les boues et poussières (représentant 99 % des tonnages non valorisés).

L'ensemble des co-produits peut être classé en quatre grandes familles : laitiers de haut fourneau, laitiers d'aciérie, boues et poussières, co-produits de cokerie. Ces derniers, dont le tonnage est relativement faible, ont une valeur intéressante.

### Principes de gestion d'ArcelorMittal

ArcelorMittal, groupe sidérurgique mondial fondé en 2006 suite à la fusion d'Arcelor et de Mittal Steel, veut gérer les co-produits comme des produits. Il s'agit de maximiser les ventes des co-produits déjà établis sur le marché, avec la meilleure marge possible, tout en réduisant si possible les volumes (réduction à la source ou en amont) des

co-produits « difficiles » dont les applications sont encore en développement, et de recycler le maximum de la façon la plus économique, en respectant les règles HSE (hygiène, sécurité, environnement).

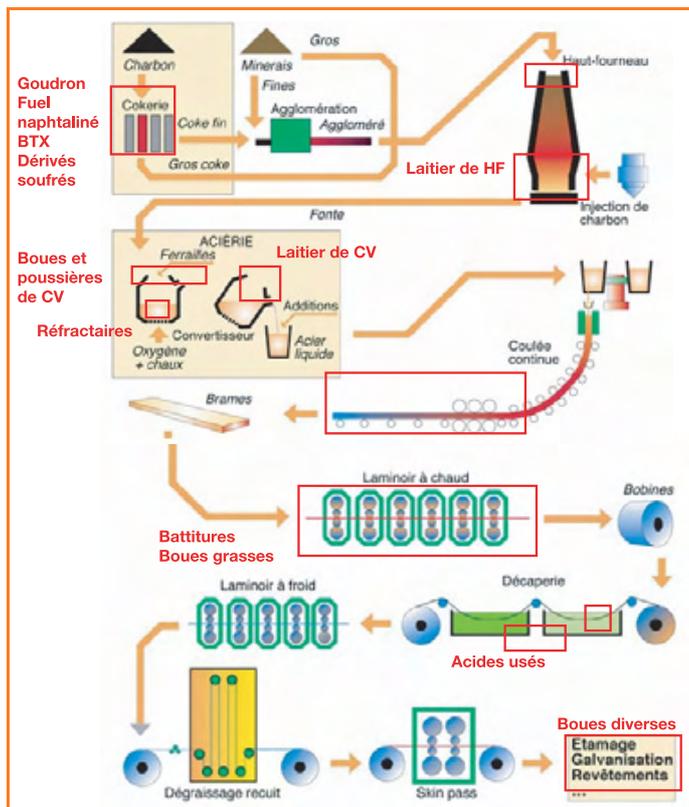


Figure 1 - Processus de fabrication de l'acier.  
HF : haut fourneau, CV : convertisseur, BTX : benzène/toluène/xylène aussi appelé benzol.

Tableau I - Bilan d'ensemble des quantités de co-produits produits, valorisés et non valorisés.

Année 2006	Million de tonne	%
Production	19	100
Utilisation en interne	4,8	25
Utilisation en externe	12,1	64
Total mis en décharge	0,6	3,2
Stockage	2,3	12
Récupération en interne	0,2	1,1
Récupération en externe	0,6	3,2
Total valorisé	17,7	93

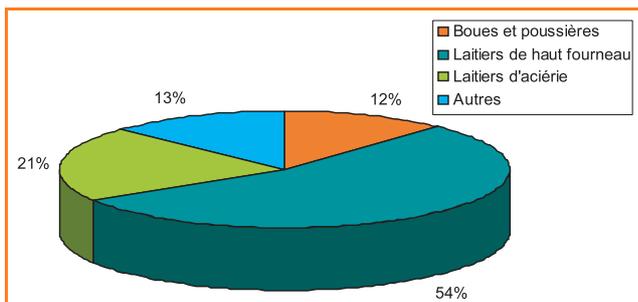


Figure 2 - Les principaux co-produits issus de la fabrication de l'acier (en %).

Les facteurs économiques (la « carotte ») et réglementaires (le « bâton ») sont les moteurs de la gestion. La valeur des co-produits recyclés est pratiquement proportionnelle aux prix des matières premières remplacées : minerais, charbons, ferrailles... L'augmentation de ces derniers a été considérable depuis cinq ans : de 200 à 400 % (figure 3). Cette

Tableau II - Principaux co-produits non valorisés (en partie).  
HF : haut fourneau.

Produit	Production		Non valorisés (%)
	Mt/an	(Mt/an)	
Laitier d'aciérie	4,09	1,68	41
Boue/poussière de convertisseur	1,10	0,16	15
Boues brutes/poussières de gaz HF	0,51	0,1	19
Réfractaires usés	0,22	0,07	32
Laitier HF granulé	6,61	0,06	1
Résidus de réfection	0,10	0,03	34
Boues grasses de laminage	0,08	0,02	31
Boues de traitement des effluents	0,03	0,02	66

### Glossaire

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

- Brème** : ébauche d'acier servant à la fabrication de la tôle.
- Co-produit** : matière première secondaire résultant d'un processus industriel ou d'extraction dont le but principal n'est pas la production de cette substance, mais que l'entreprise ne considère pas comme résidu à mettre au rebut et qu'elle a l'intention de valoriser, d'exploiter ou de commercialiser dans des conditions avantageuses, sans aucune transformation supplémentaire avant sa réutilisation.
- Coulée** : une coulée est égale à 300 t d'acier et donne environ 30 t de laitier (80-100 kg/t d'acier).
- Décalaminer** : enlever la calamine, oxyde qui apparaît à la surface d'une pièce métallique fortement chauffée.
- Déchet** : produit non valorisé, du fait qu'aucun usage ne lui a été trouvé jusqu'à présent. Les déchets de fer sont appelés *battitures*.
- Effluent** : désigne la plupart du temps les eaux usées domestiques et urbaines.
- Four à clinker** : le clinker est un constituant du ciment qui résulte de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile : la « farine » ou le « cru ». Cette cuisson, la clinkérisation, se fait à environ 1 450 °C.
- Laine de roche** : isolant thermique utilisé dans la construction, au même titre que l'amiante ou la laine de verre. C'est aussi un absorbant utilisé pour l'isolation acoustique.
- Laitier** : le *laitier de convertisseur* (auss appelé *laitier d'aciérie*) rassemble les impuretés par absorption des inclusions d'oxydes dissoutes dans le métal. Le *laitier de haut fourneau* est issu de la fabrication de la fonte en haut fourneau et correspond à la gangue du minerai de fer, isolée et rejetée de la fonte liquide par flottation. Il se trouve sous plusieurs formes : les laitiers cristallisés produits en plongeant la coulée de laitier dans un bain d'eau ; les laitiers granules et les laitiers bouletés produits grâce à la projection d'eau sous pression à la sortie du haut fourneau.
- Laminage** : installation industrielle permettant de réduire l'épaisseur d'un matériau.
- Liant hydraulique** : liant qui se forme et durcit par réaction chimique avec de l'eau et est aussi capable de le faire sous l'eau.
- Lixiviation** : processus au cours duquel l'eau de ruissellement passe à travers des pores du sol.

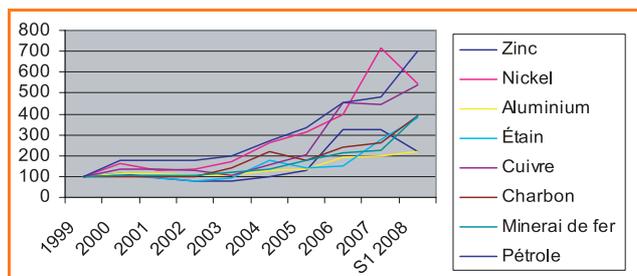
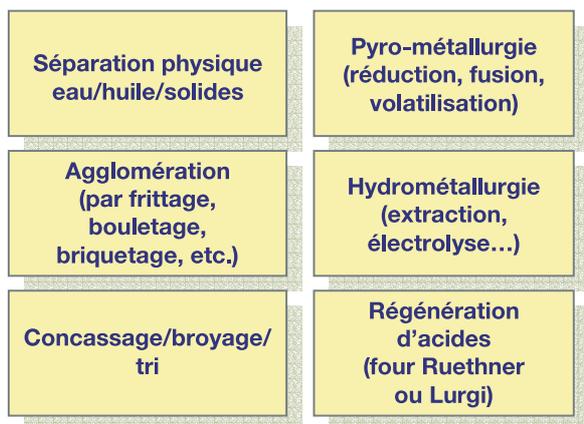


Figure 3 - Évolution des prix des matières premières (indice de prix en dollars, base 100 en 1999).

tendance se poursuit car les coûts augmentent au rythme de l'inflation générale (quelques % par an environ). Par conséquent, l'intérêt économique du recyclage va croissant.

Les traitements appliqués pour le recyclage d'un co-produit relèvent d'un petit nombre de catégories (tableau III). Ils s'apparentent le plus souvent aux procédés miniers et métallurgiques utilisés pour la production de la fonte et de l'acier. C'est donc un domaine pour lequel les meilleures compétences existent chez les métallurgistes plutôt que chez les spécialistes du traitement des déchets, contrairement aux valorisations externes dans d'autres industries (ciment, routes, laine de roche\*, engrais...) qui font appel à des compétences hors sidérurgie, ce qui exige des collaborations, voire des partenariats avec des laboratoires et des entreprises compétents.

Tableau III - Différents types de procédés pour le recyclage.



## Réglementation européenne REACH

Des contraintes réglementaires existent à l'échelle régionale, nationale et internationale. Parmi elles, la classification « déchet/non déchet » selon les classes de dangerosité a suscité de nombreux débats, notamment au niveau européen. Les définitions et procédures sont complexes et différentes selon les pays et les régions. En pratique, dans une usine donnée, la contrainte essentielle pour le recyclage est très simple et concrète : la limitation ou l'interdiction du stockage sur le site de tel ou tel déchet ou co-produit varie d'une usine à l'autre, selon le contexte géographique et historique. Il est évident qu'une large autorisation de stockage ne favorise pas les efforts de recyclage.

La réglementation européenne REACH dont le but est de protéger l'environnement et les utilisateurs impose le pré-enregistrement, puis l'enregistrement, l'évaluation, voire l'autorisation des substances chimiques (dangereuses).

Dans la mesure où ils sont commercialisés, les principaux co-produits sidérurgiques sont concernés.

## Valorisation des co-produits

### Co-produits de cokerie

Le charbon est pyrolysé à 1 000 °C pour obtenir le coke, nécessaire à la marche des hauts fourneaux, mais aussi le gaz de cokerie (plus de 60 % d'hydrogène) et le goudron (environ 30-40 kg par tonne de coke). Le gaz est utilisé comme combustible dans l'usine sidérurgique. Tous ces co-produits sont des produits chimiques ou énergétiques qui ont de tout temps été valorisés à 100 % pour des applications très diverses (figure 4). Sous la poussée des prix des produits pétroliers, leur valeur commerciale est en forte hausse et génère un chiffre d'affaires mondial important.

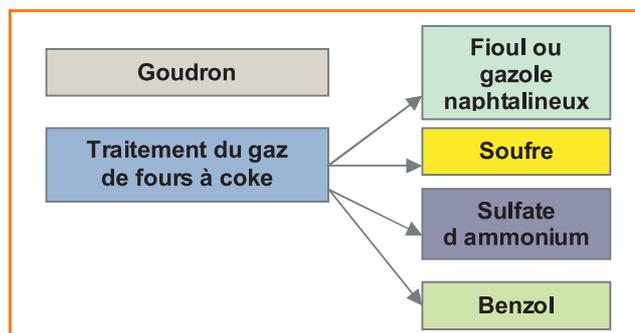


Figure 4 - Co-produits de cokerie valorisés à 100 %.

À titre d'exemple, le brai, premier produit de la distillation du goudron (50 % du tonnage) est aujourd'hui utilisé essentiellement pour la fabrication d'électrodes, et principalement pour les anodes indispensables à la production de l'aluminium par électrolyse. La figure 5 met en évidence qu'une tonne d'aluminium nécessite 180 kg de goudron. Le brai reste à ce jour sans véritable équivalent d'origine pétrolière pour cet usage.

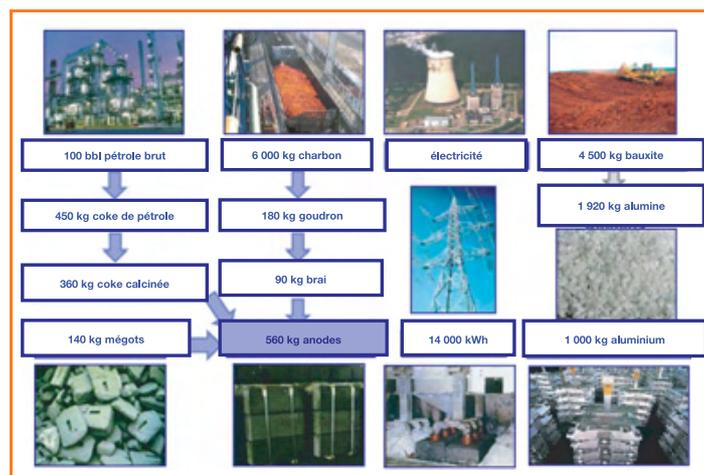


Figure 5 - Du goudron à l'aluminium.

### Laitiers de haut fourneau granulés

Les laitiers de haut fourneau sont le premier co-produit en tonnage, avec près de 9 Mt/an en Europe de l'Ouest. Produits en haut fourneau sous forme liquide entre 1450 et

1 500 °C, ils se divisent en deux types, selon le mode de refroidissement : le refroidissement lent à l'air produit les laitiers cristallisés, le refroidissement rapide à l'eau donne les laitiers vitrifiés, dénommés granulés ou bouletés selon la technologie employée.

Les laitiers vitrifiés sont utilisés pour le ciment et les laitiers cristallisés pour les granulats. D'autres applications, plus restreintes en volume, se maintiennent ou se développent, comme la fabrication des matières premières pour les fours de verrerie ou la fabrication de laine de roche (tableau IV).

Tableau IV - Produits, marchés et clients des laitiers de haut fourneau.

Produits	Marchés/Utilisations	Clients directs
Laitier haut fourneau granulé ou bouleté (à maximiser)	<b>Ciment (après broyage)</b> Industrie du verre (fondants) Construction de routes liant hydraulique Laine de roche	Fabricants de ciments Broyeurs de laitier Négociants Calumite (fabricants) Constructeurs de routes Fournisseurs d'agrégats Fabricants de laine de roche
Laitier haut fourneau cristallisé (à minimiser)	<b>Agrégats</b> Laine de roche Matière première pour les fours à ciment	Fournisseurs d'agrégats Fabricants de laine de roche Fabricants de ciment

Le laitier de haut fourneau granulé est un ciment de haute qualité, le ciment vert, qui implique des bénéfices environnementaux, une durabilité et une résistance accrues, un meilleur aspect, une chaleur de prise plus faible et une exploitation améliorée. Il permet de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> (figure 6), la teneur en chrome(VI) (qui doit être inférieure à 2 ppm dans le ciment dans l'Union européenne), les matières premières extraites et les polluants émis par les fours à clinker\* (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM10).

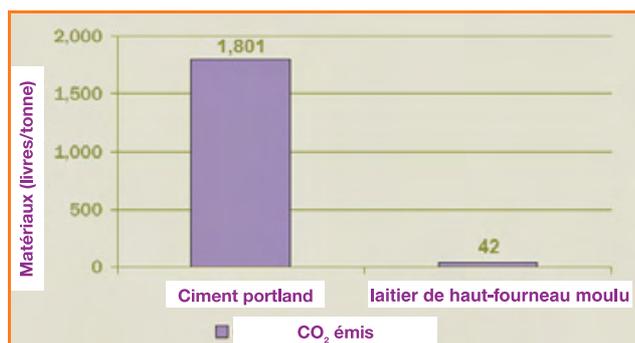


Figure 6 - Émissions de CO<sub>2</sub> en livres/tonne de ciment (source : Slag Cement Association, E.-U.).

La demande de laitier sur le marché cimentier se développe. Des broyeurs cimentiers sont installés aujourd'hui à proximité immédiate de toutes les usines dotées de hauts fourneaux en Europe de l'Ouest et d'autres sont en construction. ArcelorMittal a pour objectif de maximiser la production de laitier granulé, plutôt que cristallisé, pour atteindre au moins 95 % de granulé en 2010. De nouvelles capacités modernes de granulation ont été investies à Dunkerque, à Fos et en Espagne.

## Laitiers d'aciérie : le challenge

On distingue plusieurs types de laitiers d'aciérie, tout d'abord selon le type d'aciérie : aciérie à oxygène, aciérie électrique pour aciers au carbone et aciérie pour aciers inox. Nous nous focaliserons ici sur les laitiers d'aciérie à oxygène qui sont les plus importants en tonnage. On peut encore distinguer les laitiers de convertisseur, les plus importants en volume et les laitiers de métallurgie en poche. Nous présenterons les laitiers de convertisseur dont le taux moyen de valorisation est de 65 %. Dans un convertisseur (figure 7), l'acier est élaboré à partir de la fonte en réduisant par oxydation la teneur en carbone, en silicium et en phosphore, en insufflant de l'oxygène. Les oxydes de silicium et de phosphore obtenus forment avec la chaux ajoutée une phase liquide de laitier, moins dense que l'acier, séparée par densité, qui est coulée\* dans un cuvier à laitier. C'est un traitement par lot. La quantité et la composition chimique du laitier varient non seulement d'une usine à l'autre, mais aussi dans une même aciérie selon le type d'acier produit. La capacité habituelle de l'aciérie est de 3 à 7 Mt d'acier/an. Il faut souligner que :

- Le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2 %) limite, voire rend non économique le recyclage interne (il pénalise l'aciérie, notamment pour produire les aciers à très bas taux de phosphore) alors qu'il serait économique de recycler à l'agglomération et au haut fourneau s'il n'y avait pas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ;
- Le CaO (chaux vive) libre et le MgO (1 à 10 %) provoquent un gonflement en présence d'eau, une instabilité volumique limitant l'usage comme granulat et la formation par délitement (jusqu'à 50 %) de produits fins (d < 5 mm) ;
- le fer métallique est récupéré et recyclé, pour la plus grosse part, par criblage, concassage et tri magnétique. Dans la pratique actuelle, les oxydes de fer ne sont pas récupérés.

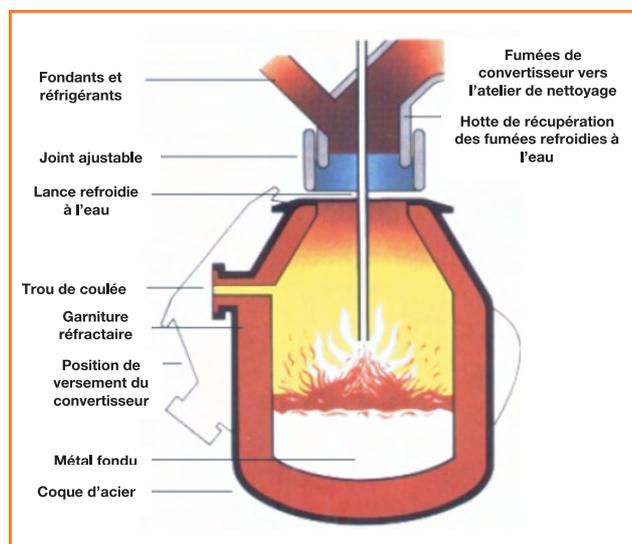


Figure 7 - Convertisseur à oxygène.

## Filières de valorisation (figure 8)

Le recyclage interne étant limité par la présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la valorisation externe est nécessaire, en général en Europe dans laquelle le premier marché est celui des granulats. L'atout des laitiers de convertisseur est leur résistance à l'abrasion au niveau des meilleurs granulats naturels tels que les porphyres. Mais leur défaut rédhibitoire est le gonflement dû à la chaux libre et de nombreux efforts ont été faits mondialement pour obtenir des granulats stables.

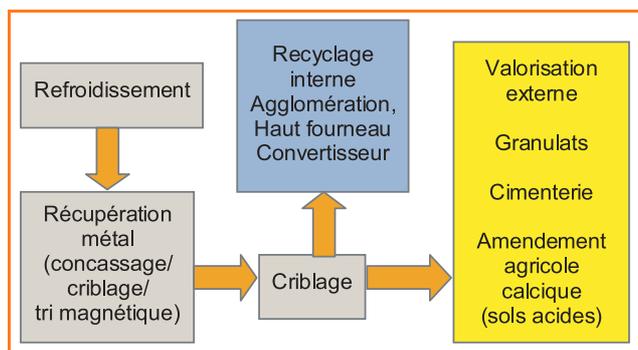


Figure 8 - Filières de valorisation des co-produits.

La première voie consiste à faire mûrir ou vieillir le laitier sur stock de 3 à 18 mois selon la teneur en chaux libre, méthode insuffisante pour des teneurs en chaux libre excédant 10 % et même 5 %, selon les exigences. Il est possible de trier le laitier en plusieurs catégories selon la teneur en chaux libre. La catégorie à teneur la plus élevée est réservée à d'autres applications : liant hydraulique\* et amendement agricole.

## Principe du procédé de stabilisation de Gand

Le procédé consiste à injecter dans le laitier liquide à 1 600 °C de la silice (sable) et de l'oxygène. La silice se lie à la chaux libre. L'oxydation exothermique du Fe et du Fe<sup>2+</sup> fournit la chaleur nécessaire pour augmenter la fluidité et pour dissoudre les produits contenant du SiO<sub>2</sub> (figure 9).



Figure 9 - Procédé de stabilisation de Gand.

La hausse du coût des matières premières (minerai de fer, chaux, alumine, phosphates) oriente désormais beaucoup plus les efforts pour valoriser les différents composants du laitier dans d'autres produits que les granulats tels que le ciment, la laine de roche, ou pour permettre la dépollution des effluents\* d'élevage. En effet, le laitier de convertisseur a d'excellentes propriétés de rétention d'éléments polluants contenus dans les effluents d'élevage, notamment pour les élevages d'ovins de Nouvelle-Zélande. Des études sont engagées en France pour mettre au point des solutions adaptées aux élevages porcins ou avicoles.

ArcelorMittal est engagé dans plusieurs projets de recherche et développement :

- Le projet ORLA (« Optimisation du Recyclage des Laitiers d'Acierie »), financé par l'ANR, vise à mettre au point une technologie de séparation physique pour obtenir trois fractions : une fraction riche en fer métallique, une riche en oxydes de fer et une dite « minérale », utilisable notamment

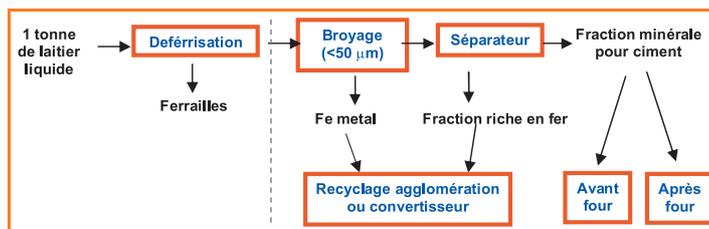


Figure 10 - Optimisation du recyclage des laitiers d'aciérie (projet ORLA).

en cimenterie comme matière première pour le four à clinker ou directement comme composant du ciment après mouture (figure 10). On utilise ainsi totalement la valeur « chimique » de la matière.

- ArcelorMittal travaille avec ses clients du secteur cimentier et de la laine de roche pour tester et développer l'utilisation des laitiers d'aciérie dont le recyclage à 100 % est certainement possible. Il sera obtenu dans des applications diverses, dans lesquelles la valorisation « chimique » prendra une importance croissante, au détriment de la valorisation des granulats ou des remblais.

## Boues et poussières

Pour les usines intégrées à chaud (avec haut fourneau, aciérie à oxygène, laminoir\* à chaud), on distingue quatre types principaux de boues : les boues de haut fourneau (riches en carbone et oxydes de fer), les boues de convertisseur (riches en fer et oxydes de fer) issues de dépoussiérages des fumées, les boues grasses de laminage (riches en oxydes de fer) issues du rinçage et décalaminage\* des brames au laminoir\*, et enfin les boues de réseaux, issues du traitement des eaux usées ou du curage des égouts. Ces boues sont recyclées à 85 % en interne, à l'agglomération, en amont du haut fourneau. Elles constituent en effet un excellent minerai. Mais cette filière de recyclage est limitée par des raisons techniques dont les problèmes principaux sont liés :

- au zinc (limité à l'entrée du haut fourneau) : présent dans les boues de haut fourneau, boues de convertisseur fines, ayant pour origine le minerai de fer (en traces) et les ferrailles ;
- à l'huile (limitée à l'agglomération) : boues grasses de laminoir ;
- à l'eau : drainage et séchage plus ou moins performants et coûteux.

Le recyclage interne est prépondérant et des efforts sont entrepris pour recycler à 100 %. De multiples solutions techniques existent aussi bien pour les boues et poussières zinguées qu'huileuses. La voie majeure consiste à investir dans des installations pour traiter les co-produits afin de les rendre recyclables. Ces traitements sont de trois types : déshydratation et séchage, briquetage ou bouletage (les poussières n'étant pas recyclables à cause des envois dans certains outils), et fours métallurgiques dédiés (figure 11). Plusieurs actions sont en cours :

- *Génération de poussières* pour éviter la consommation de ferrailles extérieures (contenant du zinc) dans le convertisseur et consommer les ferrailles contenant du zinc seulement durant des campagnes, pour mieux séparer l'huile dans le circuit de traitement des eaux du laminage à chaud et optimiser le dépoussiérage des gaz du haut fourneau afin de séparer une fraction sèche et moins riche en zinc pour le recyclage ;

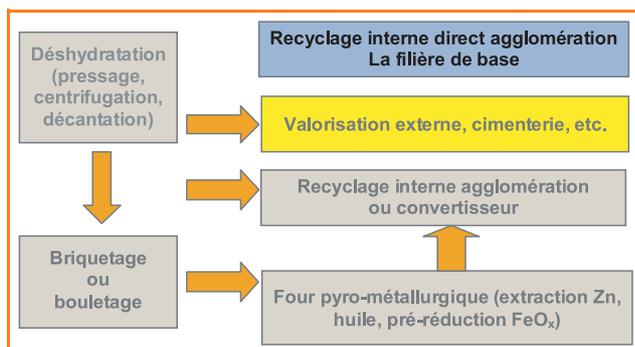


Figure 11 - Principales filières de recyclage.

- *Briquetage* pour le recyclage en convertisseur de boues d'aciérie ou boues grasses ;

- *Fours pyro-métallurgiques* pour extraire le zinc par réduction de l'oxyde de zinc par le carbone et vaporisation du zinc. Chaque four a une capacité de 100 à 150 000 t/an de boues et poussières sèches.

Ces actions combinées permettent de planifier non seulement le recyclage total des boues et des poussières d'une usine (Dunkerque, *figure 12*), mais aussi le recyclage progressif des stocks accumulés dans le passé. Bien que le recyclage interne soit dominant et reste la voie principale, des efforts sont aussi menés pour développer des valorisations externes dans d'autres industries.

Pour conclure, citons deux exemples d'utilisation de boues de haut fourneau :

#### • Industrie céramique

Depuis dix ans au Brésil, l'industrie céramique utilise un mélange de pâte d'argile et de boues de haut fourneau, riches en carbone et en oxydes de fer, pour améliorer la cuisson des tuiles et des briques et économiser de l'énergie. De nombreux tests ont été réalisés dans un laboratoire spécialisé en Belgique et chez des céramistes ayant déjà obtenu de bons résultats techniques ainsi que l'absence d'émission de métaux lourds et de lixiviation\*. La classification des boues de haut fourneau en déchets dangereux constitue toutefois un obstacle difficile à surmonter.

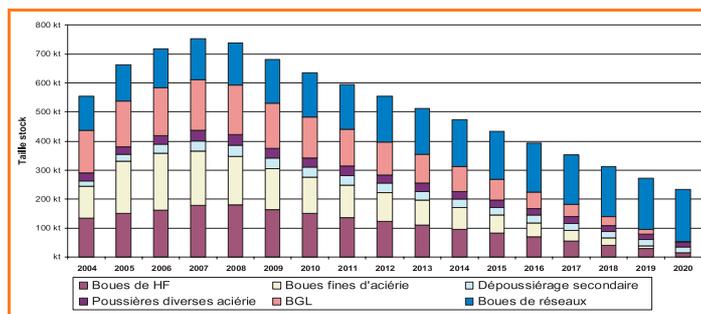


Figure 12 - Recyclage des boues et poussières de Dunkerque : plan global de recyclage avec réduction des stocks.

HF : haut fourneau, BGL : boues grasses de laminoir (boues huileuses, calamines très fines contenant 2 à 10 % d'huiles).

#### • Production de sulfate ferreux

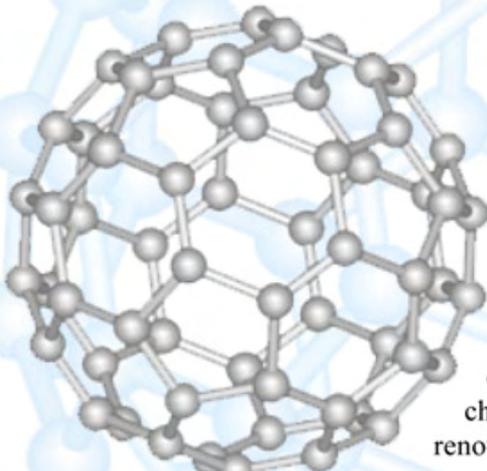
Le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  peut être produit à partir du mélange de deux co-produits : boues grasses de laminoir de Dunkerque (riches en oxydes ferreux) et sels Rotary issus de l'industrie du  $\text{TiO}_2$  (Tioxide à Calais), contenant du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique. Le sulfate de fer produit est destiné au marché cimentier. Son rôle est la réduction dans le ciment du chrome(VI) (limité à 2 ppm par une directive européenne depuis janvier 2005) en chrome(III). Les quantités sont de 0,5 à 1 % de la masse de ciment. Ce projet est en cours d'achèvement et une mise au point technique a été effectuée.



#### Jean-Marie Delbecq

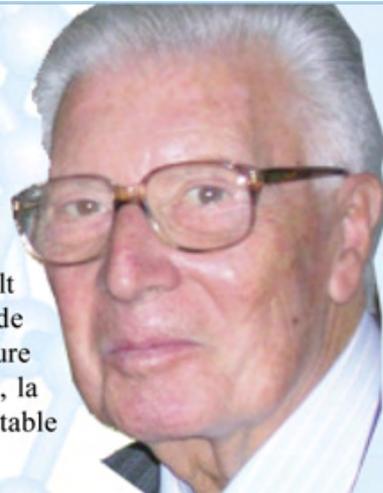
est directeur du « Business Co-Produits Aciers Plats Carbone Europe By-Products Sales, Marketing and Excellence », ArcelorMittal\*.

\* Arcelor Atlantique & Lorraine, Code courrier 1722, rue du Comte Jean – Grande Synthe, BP 2508, 59381 Dunkerque Cedex 1.  
Courriel : jean-marie.delbecq@arcelormittal.com



**Le mois prochain :**  
**Adolphe Pacault (1918-2008)**  
**et la renaissance française**  
**de la chimie physique**

Un numéro thématique qui rendra hommage à Adolphe Pacault (1918-2008), un « homme de réflexion, de conviction, d'ouverture et d'innovation », dont la discipline, la chimie physique, a hérité d'un véritable renouveau.



# Le recyclage du verre : un cycle infini

Jonathan Decottignies

**Résumé** Le verre est un matériau unique en son genre, omniprésent dans notre société. Son utilisation sous de multiples formes et son recyclage infini en font l'un des matériaux les plus utilisés par l'homme. Depuis plus de trente ans, le recyclage du verre constitue une source de matière première secondaire, contribue à la lutte contre la pollution atmosphérique et permet des économies considérables en énergie. Les collectivités locales, qui ont organisé la collecte sélective des verres d'emballage, sont devenues un maillon indispensable dans la chaîne du recyclage. Matériau essentiel dans l'atteinte des objectifs de recyclage fixés par l'Europe, le verre est devenu un enjeu technique, politique et financier.

**Mots-clés** JIREC 2008, enseignement, verre, déchet, collecte, recyclage, valorisation.

**Abstract** **Glass recycling: an endless cycle**

Glass is a unique material, ubiquitous in our consumer society. Its use in various forms and its endless recycling make it one of the materials most used by man. For over thirty years, glass recycling is a source of secondary raw material, contributes to fight against air pollution and allows considerable savings in energy. By selective collect, local authorities have become an indispensable link in the recycling chain. Glass, an essential material in achieving recycling targets set by Europe, has then become a technically, politically and financially challenge.

**Keywords** JIREC 2008, teaching, glass, waste, collect, recycling, valorization.

## La fabrication du verre d'emballage

En 2006 plus de 3,8 millions de tonnes de verre d'emballage ont été produits en France. Depuis près de trente ans, le verre d'emballage\* est fabriqué à partir de matières premières naturelles et de calcin\*. Le verre d'emballage coloré est celui qui admet actuellement la plus grande part de calcin dans sa fabrication (jusqu'à 90 % dans le lit de fusion pour le verre français). La quantité de calcin incorporée dépend de la teinte désirée (verte, feuille morte, brun jaune...). Son utilisation a de nombreuses vertus écologiques : l'incorporation d'une tonne de calcin permet d'économiser 700 kg de sable, 200 kg de fioul et d'éviter le rejet de 500 kg de CO<sub>2</sub>.

Le lit de fusion est complété avec des matières naturelles (73 % SiO<sub>2</sub>, 15 % Na<sub>2</sub>O, 10 % CaO, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05 %

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) afin d'homogénéiser la composition du verre, de rectifier la teinte et d'améliorer les conditions d'élaboration. La production massive du verre a lieu exclusivement dans les fours, alimentés en permanence en matières premières qui sont enfournées mécaniquement et chauffées à 1 550 °C (figure 1). La quantité de verre en fusion est quasi constante dans le four. La durée de vie des fours est estimée à dix ans.

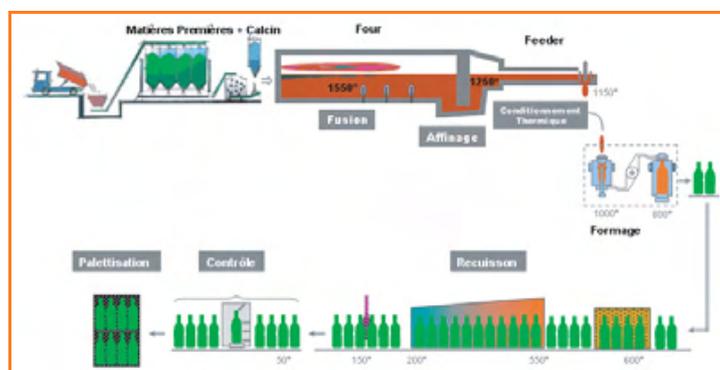


Figure 1 - La fabrication d'une bouteille.

Source : Owens Illinois.

Au cours de sa montée en température, le mélange subit diverses transformations complexes : déshydratation, dissociation des carbonates et des sulfates avec dégagement de CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, fusion de certains composants et dissolution des composants les plus résistants. Après la fusion, la pâte de verre contient de nombreuses bulles de gaz issues de la dissociation des composants. Pour favoriser l'homogénéisation, on affine la pâte de verre : la température est maintenue à 1 550 °C pour diminuer la viscosité et permettre la remontée des bulles à la surface. En fin d'affinage, la pâte de verre a une viscosité trop faible pour pouvoir être mise en forme et on abaisse alors la température à 1 250 °C pour augmenter la viscosité. Cette dernière phase de l'élaboration est appelée

### Glossaire

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

**Calcin** : débris de verre pulvérisé, calibré et trié, utilisé pour le recyclage du verre.

**Collecte** : ensemble des opérations concernant l'enlèvement des déchets et leur acheminement vers un lieu de transfert, de tri, de traitement ou de décharge.

**Ordures ménagères** : déchets issus de l'activité domestique des ménages et prise en compte par la collecte régulière (sélective ou classique).

**Matière première secondaire** : matière résultant du traitement, soit d'une matière première, soit d'un déchet réutilisable dans un processus de production.

**Recyclage** : réintroduction directe d'un déchet dans un cycle de production dont il est issu en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge.

**Verre d'emballage** : bouteilles, pots, bocaux et autres emballages, colorés ou non.

« braise » (expression datant de l'époque où les fours étaient chauffés au bois et les braises maintenues sur le foyer). La pâte de verre est ensuite acheminée vers les machines de formage par une série de canaux de distribution en éventail appelés « feeders ». Ce dispositif permet de multiplier la distribution des gouttes de verre à différents postes de travail.

Chaque goutte de verre est alors mise en forme selon deux techniques :

- Le *pressage-soufflage* : la goutte de verre tombe dans un premier moule puis est pressée pour former une ébauche du produit. La préforme obtenue est démoulée et transférée vers le moule final, puis réchauffée avant d'être soufflée. Cette technique permet de produire des pots et des bocaux.
- Le *soufflage-soufflage* : dans ce cas, l'ébauche est créée par soufflage. Cette technique permet de fabriquer des bouteilles.

Le verre mis en forme doit subir une recuisson afin de relâcher les contraintes au sein du matériau et d'éviter que les objets fabriqués ne se fissurent ou se brisent : on réchauffe alors jusqu'à 550 °C, puis la température est abaissée lentement afin d'éviter la formation de nouvelles contraintes. Différents tests sont effectués pour garantir la qualité du produit : test de compression (qui vérifie la solidité de l'emballage), contrôle de la planéité de la bague (qui évite tout problème lors du capsulage ou du bouchonnage), contrôle d'aspect (qui détecte la présence de glaçures, de bulles, de grains infondus, etc. pouvant entraîner une fragilité à long terme de l'emballage), contrôle dimensionnel (mesure de la longueur totale, du diamètre intérieur et extérieur, etc., par vision automatique sur l'ensemble de la production), contrôle du corps et du fond de la bouteille (repère des défauts et fissures de l'emballage).

## La collecte

La loi 75-633 du 15 juillet 1975 indique qu'un emballage devient un déchet quand son détenteur l'abandonne ou le destine à l'abandon. Cette loi oblige les communes ou les établissements publics de coopérations intercommunales à assurer l'élimination des déchets. Le décret du 1<sup>er</sup> avril 1992 précise que tout producteur est tenu de contribuer à l'élimination de ses déchets d'emballages. Un producteur gère techniquement et financièrement sa propre filière d'élimination des emballages (principe de la consignation). Il adhère à une société agréée par les pouvoirs publics (Adelphi ou Eco-Emballages) en versant une contribution financière pour participer à l'élimination de l'ensemble de ses déchets d'emballages. Ce versement lui permet d'apposer le logo « point vert » sur l'emballage (figure 2). Les contributions versées par ces producteurs servent à soutenir techniquement et financièrement les collectivités ayant signé un contrat avec les sociétés agréées pour qu'elles mettent en place et fassent fonctionner des opérations de collecte\* sélective, de tri et de valorisation de déchets d'emballages ménagers.



Figure 2 - Le « point vert ».

En France, l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) estime le gisement d'ordures ménagères\* à 22 millions de tonnes par an (354 kg/an/habitant). Le verre représente en moyenne 13 % de cette fraction, soit 2,9 millions de tonnes (48 kg/an/habitant). En

2006, les collectivités locales françaises ont collecté sélectivement plus de 1,7 millions de tonnes de verre (28 kg/an/habitant). Trois types de collecte sont possibles : deux sont appliqués et gérés par les collectivités locales (apport volontaire et porte à porte) ; le troisième, la consignation, est mis en place par les producteurs chez nos voisins européens mais plus en France.

### Collecte par apport volontaire

Dans ce mode d'organisation, l'usager ne dispose pas d'un conteneur personnel. La collectivité met à la disposition des usagers un réseau de conteneurs, répartis sur le territoire et accessibles à la population, sous deux formes : le conteneur aérien et le conteneur enterré (qui s'intègre plus facilement au paysage et génère moins de nuisances sonores) (figure 3). Ces derniers peuvent être équipés de systèmes intégrés de détection du remplissage, ce qui permet d'optimiser les tournées de collecte.



Figure 3 - Colonnes d'apport volontaire aériennes (à droite) et enterrées.

### Collecte porte à porte

La collecte sélective de porte à porte est une collecte à domicile des déchets recyclables (verre, papier, plastique, métaux, déchets organiques), préalablement triés selon leur nature, en vue d'un traitement spécifique. Trois types de contenants lui sont associés : des bacs à roulettes compartimentés ou non, avec ou sans opercule d'introduction, des caissettes ou des sacs (figure 4).

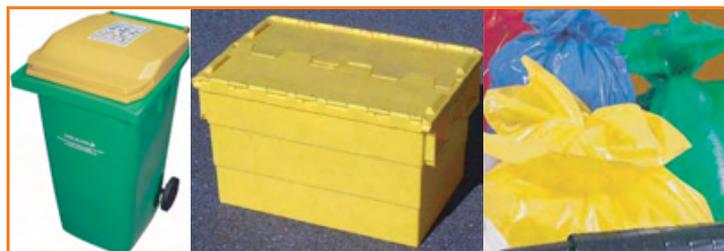


Figure 4 - Bac, caissette et sacs de collecte.

### Consignation

Lors de son acte d'achat, le consommateur paie une consigne par bouteille en plus du prix du produit : il peut ensuite acheter une bouteille pleine exonérée du montant de la consigne, ou bien rendre la bouteille vide sans en reprendre et se faire rembourser la consigne. Les bouteilles vides récupérées peuvent être réemployées ou bien recyclées. Cette pratique est courante dans certains pays d'Europe (Allemagne, Finlande, Belgique...) mais elle est très marginale en France.



Figure 5 - Le recyclage du verre, de gauche à droite : verre avant traitement, centre de traitement et verre après traitement.

### Quel mode de collecte choisir ?

Il est important de souligner que selon l'article L1111-1 du Code général des collectivités territoriales, les collectivités appliquent le principe de la libre administration sur leur territoire en mettant en place le mode de collecte de leur choix : collecte sélective par apport volontaire ou de porte à porte.

La collecte de porte à porte est un mode adapté au milieu urbain et semi-urbain. Elle est proche de la population car elle apporte un service supplémentaire, le geste de tri fait à la maison est alors encouragé. Cette collecte est cependant plus coûteuse car elle nécessite un investissement plus conséquent en matériel. Les quantités collectées sont très importantes mais ce mode de collecte peut engendrer des erreurs de tri, donc une baisse de la qualité du gisement.

La collecte par apport volontaire est adoptée en complément du porte à porte ou seule en réseau dense ou en milieu rural. Ce mode de collecte est le plus répandu sur le territoire français et le moins cher car l'investissement en personnel et en matériel est très limité. Cependant, les quantités collectées sont plus faibles, mais l'implication de la population étant volontaire, les erreurs de tri sont limitées.

En 2006, les quantités de verre collectées *via* les différents modes de collecte ont été de 350 275 t, soit 32 kg/an/habitant, en porte à porte ; 1 181 840 t, soit 30 kg/an/habitant, en apport volontaire ; et 132 568 t, soit 24 kg/an/habitant, en mode mixte (dont 41 % pour le porte à porte).

La collecte par consignation est un mode plus particulier. En effet, les enjeux financiers sont importants pour les producteurs car ils doivent organiser cette collecte à la place des collectivités locales. Cependant, la pratique de la consignation montre, chez nos voisins européens, que le taux de collecte peut être très élevé, de l'ordre de 90 %. Par comparaison, le gisement collecté de porte à porte et par apport volontaire, en France, représente un peu plus de 60 % du gisement.

La destination finale des bouteilles collectées par consignation a des répercussions différentes. D'un point de vue local, la consignation en vue du réemploi a un avantage environnemental indéniable. Cependant, le réemploi pourrait remettre en cause le process industriel de fabrication car il faudrait des bouteilles deux à trois fois plus épaisses pour éviter la casse lors des multiples manipulations et pour permettre une vingtaine de cycles. Enfin, il y aurait un problème d'homogénéisation des formes d'emballage sur le marché et cela touche directement le principe d'identité des producteurs et de lobbying industriel.

La consignation en vue du recyclage\* est le mode qui serait le mieux adapté au dispositif français, car le seul changement s'effectuerait au niveau de la collecte. Les

producteurs la prendraient alors en charge à la place des collectivités locales.

### Recyclage\* du verre

Avant d'être recyclé, le verre doit être préparé en passant par un centre de traitement (figure 5). L'objectif est de le débarrasser au maximum des impuretés afin qu'il puisse être utilisé en four verrier. Pour cela, différentes étapes de traitement sont effectuées : tri manuel (indésirables : grand cartons, films plastiques...), séparateurs magnétiques overband et à courant de Foucault (métaux), tri optique (infusibles : cailloux, porcelaine, vitrocérame...), lavage ou traitement thermique (matière organique et étiquettes). Le verre est également criblé pour éliminer la fraction la plus fine, la plus chargée en polluants. Enfin, des machines de tri optique peuvent également séparer le verre incolore du verre coloré en fonction des besoins du verrier. Après traitement, le calcin est broyé en fines particules, de l'ordre de 800 µm, pour faciliter sa fusion et mieux « digérer » les infusibles résiduels. Le calcin final contient en moyenne 40 ppm d'infusibles. Il est mélangé à hauteur de 70 à 90 % avec la matière première pour fabriquer de nouvelles bouteilles.

Le calcin peut également être valorisé dans d'autres applications : BTP (ciment de verre, matrice béton, sous-couche routière...), isolation (mousse de verre, laine de verre...), céramiques, peintures (billes de verre pour la brillance), filtration (en remplacement du sable), épandage (pour aérer les terres)...

### Pourquoi recycler le verre ?

Le verre est un matériau « vitrine » pour l'environnement car il se recycle à l'infini. Le calcin est une matière première secondaire\* qui évite d'utiliser des matières premières naturelles ; il contribue ainsi à la lutte contre la pollution atmosphérique et permet des économies d'énergie considérables.

Le verre est donc un matériau pour lequel il existe de nombreux enjeux environnementaux, techniques et financiers, à la fois pour les industriels, les pouvoirs publics et les collectivités locales.



#### Jonathan Decottignies

est chargé de mission au Cercle National du Recyclage\*.

\* Cercle National du Recyclage,  
23 rue Gosselet, 59000 Lille.  
Courriel : [cnr@nordnet.fr](mailto:cnr@nordnet.fr)  
[www.cercle-recyclage.asso.fr](http://www.cercle-recyclage.asso.fr)  
[www.produits-recycles.com](http://www.produits-recycles.com)

# Les ocres de Provence : de l'extraction à la toile

Florence Boulc'h et Virginie Hornebecq

**Résumé** Les ocres de Provence offrent une palette de couleurs très riche, du jaune au violet, dues à la présence de pigments minéraux à base de fer. Ce travail s'inscrit dans un projet scientifique pour des étudiants de 1<sup>ère</sup> année en sciences de la matière qui a pour but de les confronter à la pratique scientifique et à ses exigences. Cet article présente ainsi tout d'abord l'influence de la structure cristallographique/liaison chimique du pigment sur sa couleur en corrélant les résultats expérimentaux et bibliographiques. Le changement de couleur observé (du jaune au rouge) est dû à la transformation de la goethite  $\text{FeO}(\text{OH})$  en hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , comme le montre la diffraction des rayons X. La différence de couleur de ces deux pigments est expliquée en considérant la nature de la liaison chimique ligand/métal pour chacun des composés et mise en évidence par spectroscopie visible. Puis la préparation de peintures à partir de pigments à base de fer est présentée à travers trois techniques parmi les plus utilisées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf.

**Mots-clés** Enseignement, JIREC 2008, ocres, pigments, structure, couleur, techniques de peinture.

**Abstract** **The ochres from Provence: from extraction to painting**  
Ochres from Provence display a wide range of colours spreading from yellow to violet. These colours are related to the presence of iron-based inorganic pigments. This work is a scientific project intended for first year students in sciences. Its major aim is to confront them to the scientific practice and to its requirements. Regarding these ochres, this paper first focussed on the relation between the colour of the iron-based inorganic pigments (yellow and red) and their crystallographic structure and chemical bonding. For this purpose, both experimental and bibliographic data are used. It results that the observed change of colour from yellow to red is due to the transformation of goethite  $\text{FeO}(\text{OH})$  into hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , as evidenced by X-ray diffraction. The difference of colour between these two pigments is explained considering the chemical ligand/metal bond in the two compounds and this difference is evidenced by visible spectroscopy. In a last step, starting from these iron-based inorganic pigments (yellow, red, black ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )), the preparation of painting is shown, using three techniques: water, oil and egg techniques.

**Keywords** Teaching, JIREC 2008, ochres, pigments, crystallographic structure, colour, painting techniques.

Au cours de sa 1<sup>ère</sup> année à l'Université de Provence, chaque étudiant inscrit dans son cursus un « projet scientifique » correspondant à une unité d'enseignement complète. Celle-ci est centrée sur un thème relevant d'une ou plusieurs des grandes disciplines scientifiques permettant de mettre en pratique les connaissances acquises dans l'enseignement secondaire. Cette rencontre avec les différentes facettes des disciplines scientifiques doit aider l'étudiant à mieux se situer dans son projet de formation et à préciser son orientation vers l'un des secteurs de la licence.

Dans ce contexte et dans le cadre de la richesse minérale de l'arrière-pays marseillais (figure 1), nous avons développé un projet scientifique nommé « les ocres de Provence, de l'extraction à la toile » (les ocres provenant essentiellement en France des carrières du Mont Vaucluse [1]).

L'ocre est une terre colorée par un pigment d'origine minérale à base de fer. Aucune autre famille de pigments minéraux ne conduit à une palette de couleurs aussi variée : selon la température de calcination des pigments, elle va du jaune à l'orange, au rouge et au violet. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de la température sur la couleur du pigment jaune par diffraction des rayons X, par analyse thermogravimétrique et par spectroscopie visible afin de comprendre la relation liant la structure cristallographique à



Figure 1 - Le village de Roussillon (Vaucluse) et ses carrières d'ocres. Photos Jean Rouquerol.

la couleur des composés minéraux à base de fer. Tout au long de cette première partie, des notions fondamentales de physique et de chimie sont développées : introduction à la cristallographie, spectre de la lumière blanche, interaction matière/rayonnement, liaison chimique, etc., et des résultats bibliographiques portant sur des études similaires sont présentés.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressées à la préparation de peintures à partir des pigments à base de

fer en abordant trois des techniques les plus utilisées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf.

Enfin, ce travail se termine par une réalisation artistique personnelle sur toile et par la visite de l'ancienne usine Mathieu à Roussillon afin de comprendre les mécanismes d'extraction des ocres.

## Contextes historique et géologique du projet

### Contexte historique



Figure 2 - Main négative et ponctuations en ocre rouge (Grotte de Pech-Merle, Lot) [1].

L'utilisation de l'ocre remonte au Paléolithique. Elle était alors broyée, probablement avec des galets plats, et délayée dans de l'eau ou dans certains corps gras. L'ocre pouvait ainsi être appliquée directement sur la peau, servir de peinture pour différents objets ou encore être associée à des rites funéraires. Elle était employée dans de nombreuses peintures pariétales comme en témoignent les grottes de Pech-Merle (figure 2). À l'Antiquité, les Égyptiens, les Mésopotamiens, les Grecs puis les Romains incorporaient l'ocre dans leurs peintures et maîtrisaient parfaitement les techniques de chauffage qui permettaient de modifier sa couleur. Au Moyen Âge, elle était employée au nord de la Loire pour réaliser des fresques murales dans de nombreux édifices religieux. Son utilisation apparaît de façon plus fréquente dans les édifices civils et religieux à partir du XVI<sup>e</sup> siècle. À partir du XIX<sup>e</sup>, l'ocre connaît de nouvelles utilisations en entrant dans la fabrication de peintures, badigeons et autres enduits. Cependant, de par sa nature argileuse, elle sert alors surtout dans l'industrie comme épaississant ou charge. Aujourd'hui, elle intervient uniquement dans les badigeons intérieurs et les enduits extérieurs des bâtiments en tant que colorant. La toxicité des pigments n'a pas été mise en évidence et leur stabilité chimique est remarquable. Ils sont inaltérables au cours du temps.

### Contexte géologique

L'histoire géologique de l'ocre est complexe et comporte deux phases [2]. Tout d'abord, il faut imaginer qu'aux temps crétacés, la Provence était recouverte par la mer, sur le fond de laquelle s'accumulaient des matériaux venus du continent voisin, essentiellement des grains de quartz. Après cette phase de sédimentation, est apparue au fond des mers par contact avec l'eau, la glauconie, minéral vert à base de fer. Dans un second temps, à la suite des mouvements tectoniques, les dépôts marins du Crétacé inférieur ont été soulevés et sont parvenus à l'émergence. Un nouveau continent était né. Il a aussitôt subi de sévères conditions climatiques de type tropical équatorial qui ont provoqué

d'intenses altérations aboutissant à la dissolution de la plupart des minéraux des roches marines originelles, dont la glauconie. Cette dernière en se dissolvant a entraîné l'apparition de la goethite. Parallèlement, les altérations avaient entraîné la cristallisation de la kaolinite. Ainsi, les divers faciès des carrières d'ocres sont hiérarchisés suivant une suite verticale précise :

- à la base du profil, se trouvent les roches mères vertes glauconieuses ;
- ensuite, se superposent les divers faciès colorés des sables ocreux ;
- ces derniers sont surmontés par les sables blancs siliceux kaoliniques ;
- au sommet, se profilent les cuirasses : lentilles quartzitiques blanches.

## Étude des relations entre la structure/liaison chimique et la couleur de pigments à base de fer

### Partie expérimentale

#### Traitement thermique du pigment jaune à base de fer

Le pigment est chauffé sous air à 300 °C pendant 2 h, la montée et la descente en température étant de 10 K.min<sup>-1</sup>. Les masses ont été mesurées avant et après chauffage du pigment.

#### Analyse structurale par diffraction des rayons X

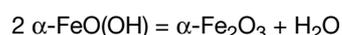
Pour chacun des composés, soit brut, soit traité thermiquement, le mode  $\theta - 2\theta$  est utilisé avec un pas angulaire de 0,1° et un temps de comptage de 1 s. L'enregistrement est effectué sur un domaine angulaire de 15 à 70°. La structure et la composition chimique des pigments sont déterminées à l'aide des bases de données<sup>(1)</sup>, notamment pour la goethite FeO(OH), l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la maghémite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Analyse colorimétrique par spectroscopie visible en réflexion diffuse

Les spectres d'absorption des pigments ont été enregistrés dans le domaine 400-800 nm.

### Résultats et discussion

Le diffractogramme du pigment jaune révèle la présence de l'oxy-hydroxyde de formule  $\alpha$ -FeO(OH) appelé goethite (figure 3). La goethite cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres de maille  $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,0 \text{ \AA}$  et  $c = 4,62 \text{ \AA}$ . Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact hc (ABA) et la structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres selon la formule FeO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> reliés entre eux par une arête OH-OH [3]. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres entités par quatre atomes d'oxygène. L'ion Fe<sup>3+</sup> est alors le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent trois ions O<sup>2-</sup> et trois groupements OH<sup>-</sup> (figure 4a) [4]. Après recuit à 300 °C, le pigment présente une couleur rouge due à la seule présence du composé  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme le met en évidence le diffractogramme (figure 3b). La transformation chimique mise en jeu dans ce cas peut ainsi être écrite selon l'équation suivante :



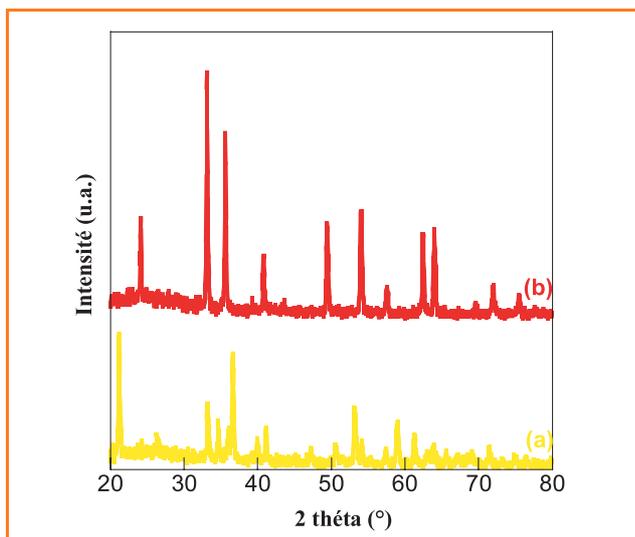


Figure 3 - Analyse structurale des pigments à base de fer : (a) pigment jaune initial, (b) pigment jaune après recuit à 300 °C.

L'hématite est caractérisée par la structure corindon définie par une disposition rhomboédrique des ions  $O^{2-}$  avec occupation par les ions  $Fe^{3+}$  des deux tiers des sites octaédriques [5]. Les paramètres de maille sont  $a = 5,03 \text{ \AA}$  et  $c = 13,75 \text{ \AA}$  [6]. Dans ce composé, l'ion  $Fe^{3+}$  est toujours le centre d'un octaèdre entouré de six ligands, mais ce sont ici six ligands d'ions  $O^{2-}$  (figure 4b).

Cette partie du travail portant sur l'analyse structurale des pigments permet d'aborder avec les étudiants les premières notions de la structure des cristaux : symétrie, maille élémentaire...

Comme nous l'avons vu précédemment, l'un des objectifs de ce projet est de proposer aux étudiants une approche de la pratique scientifique et de ses exigences. Aussi, il est primordial de situer le travail réalisé ici par rapport à d'autres travaux scientifiques menés sur le même sujet ou sur des sujets très proches. Nous avons abordé ainsi les travaux de différents chercheurs portant sur l'étude de la transformation de la goéthite en hématite.

Une question très intéressante que se sont posés les chercheurs et qui nous ramène au cadre historique des pigments est de savoir si les hommes préhistoriques du Paléolithique utilisaient directement de l'hématite ou de la goéthite chauffée comme source de couleur rouge [7-9]. Pour répondre à cette question, ils ont mis en place un protocole d'étude pour établir l'origine de l'hématite soit naturelle, soit artificielle (chauffée), et ils ont étudié des

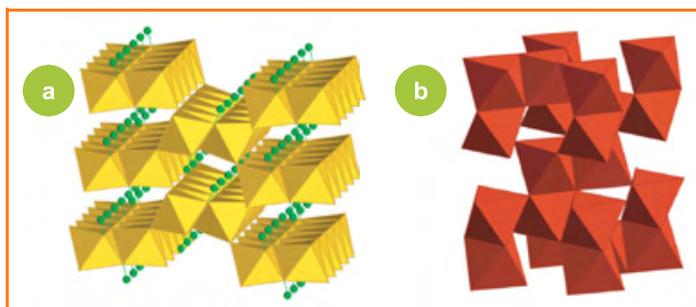


Figure 4 - Structure tridimensionnelle des octaèdres (a)  $FeO_3(OH)_3$  présents dans le pigment jaune (les atomes d'hydrogène sont représentés par les sphères vertes) ; (b)  $FeO_6$  présents dans le pigment rouge [4].

échantillons provenant du site archéologique de Troubat (Hautes-Pyrénées) et des échantillons synthétiques par le biais de deux techniques de caractérisation. La première technique utilisée est la diffraction des rayons X ; la seconde est la microscopie électronique en transmission (MET) dont nous développons en cours avec les étudiants les caractéristiques techniques et les principales informations accessibles. Lors de cette étude, les chercheurs ont montré que lorsque l'hématite est obtenue par chauffage à basse température ( $< 400 \text{ °C}$ ), le diffractogramme présente un élargissement non uniforme des raies et les images obtenues par microscopie mettent en évidence une structure poreuse. Si la température de recuit est plus élevée (entre  $600$  et  $1\,000 \text{ °C}$ ), des raies fines sont obtenues sur le diffractogramme ainsi qu'une morphologie de grain exempte de porosité. En utilisant ces deux techniques de caractérisation sur une sélection représentative d'échantillons provenant du site archéologique de Troubat, deux groupes de pigments ont ainsi été mis en évidence : un premier groupe dont les caractéristiques montrent qu'ils correspondent à des échantillons d'hématite obtenus par chauffage de la goéthite et un second correspondant à de l'hématite naturelle. Nous pouvons donc conclure que les hommes préhistoriques avaient déjà découvert que le chauffage de la goéthite jaune permettait d'obtenir un pigment rouge, l'hématite.

La seconde question abordée est la suivante : quels moyens expérimentaux peuvent-ils mettre en place pour mettre en évidence la réaction chimique de déshydratation de la goéthite :  $2 \alpha\text{-FeO(OH)} = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ? Une des expériences les plus simples est l'analyse thermogravimétrique (ATG) : en partant d'une masse connue (de quantité de matière) de  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , la variation de la masse du produit au cours du traitement thermique à  $300 \text{ °C}$  permet de calculer la perte de masse et vérifier si elle correspond bien à la perte de l'eau en proportions stœchiométriques. Les étudiants réalisent cette expérience dans un four traditionnel et travaillent également sur des résultats obtenus par ATG. L'objectif de cette partie est de développer chez les élèves le sens pratique du raisonnement scientifique en comparant les résultats obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, au sein du four traditionnel et par ATG. De plus, les mesures thermogravimétriques permettent d'analyser les gammes de température caractéristiques de la déshydratation de la goéthite. Enfin, nous leur parlons également d'études récentes qui ont montré que la déshydratation de la goéthite a lieu dans un premier temps à la surface des particules puis, dans un second temps, à l'intérieur de ces particules où des micropores sont observés par MET [10-11].

La couleur d'un matériau semble être l'une de ses caractéristiques les plus évidentes. Cependant, elle n'est pas une propriété intrinsèque contrairement à la composition chimique par exemple. Ainsi, un matériau n'apparaît coloré que s'il est éclairé et si un récepteur tels nos yeux capte la lumière qu'il renvoie.

D'un point de vue macroscopique, la couleur des pigments minéraux est due au phénomène d'absorption de la lumière qui les éclaire. Cette absorption est sélective en longueur d'onde et la lumière diffusée par le matériau déterminera sa couleur.

Afin d'appréhender l'origine de la couleur de la majorité des pigments usuels, trois facteurs caractéristiques sont à prendre en compte : (i) la configuration géométrique des ligands autour du cation métallique, (ii) la configuration électronique des ions (principalement celle du cation métallique), (iii) le degré de covalence des liaisons ligand-

métal. Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas des pigments  $\text{FeO}(\text{OH})$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le polyèdre de coordination formé est un octaèdre et les configurations électroniques des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont  $[\text{Ar}]3d^64s^0$  et  $[\text{Ar}]3d^54s^0$ , respectivement. Les ligands (OH et O) exercent sur les électrons de valence du cation métallique des répulsions électrostatiques qui constituent le champ cristallin. Ce dernier conduit à une augmentation du niveau énergétique des orbitales d par rapport à celui de l'ion isolé ainsi qu'à une levée de dégénérescence. Deux principaux mécanismes sont à l'origine de la couleur des pigments minéraux : les transitions électroniques d-d et par transfert de charge.

Dans le cas des ions des métaux de transition (comme  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), les transitions électroniques d-d sont interdites par les règles de sélection de la mécanique quantique. Néanmoins, ces dernières sont en partie brisées du fait des vibrations des atomes dans le complexe, conduisant à l'existence d'une faible absorption de la lumière. Toutefois, l'intensité de la couleur produite par une transition électronique d-d pour un environnement octaédrique est relativement faible pour les ions des métaux de transition, et c'est un second mécanisme qui est responsable de la couleur des pigments à base de fer : le transfert de charge ligand/métal.

De manière très simplifiée, les orbitales moléculaires d'un composé minéral (formé de cations et d'anions) sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques et la paire anion-cation peut se représenter comme une série de niveaux d'énergie au sein desquels sont placés les électrons mis en commun. Ainsi, des transitions électroniques peuvent se produire entre ces différents niveaux par absorption de certaines longueurs d'onde du rayonnement incident. Une transition électronique survenant entre un anion et un cation d'un composé minéral est désignée par le terme « transition électronique par transfert de charge » et les bandes d'absorption associées sont très intenses car ces transitions sont permises.

Pour simplifier, une transition électronique par transfert de charge peut être décrite par le processus suivant :

- un quantum d'énergie lumineuse est absorbé par un électron d'un atome ou d'un ion ;
- ce dernier est excité non pas vers un niveau d'énergie supérieur du même atome ou ion, mais vers un niveau d'énergie vacant d'un ion voisin.

Le cas le plus fréquent correspond à un transfert de charge ligand/métal. En effet, les ligands tels que les ions oxyde, sulfure, chlorure et iodure possèdent des électrons de valence non engagés dans une liaison et le métal a des orbitales vides, disponibles pour accepter des électrons du ligand. Le transfert de charge ligand/métal est un processus très énergétique. Les bandes d'absorption par transfert de charge sont ainsi généralement centrées dans le domaine ultraviolet. Cependant, elles peuvent également recouvrir les courtes longueurs d'onde du domaine visible (violet, bleu, vert). Les pigments correspondant sont donc généralement intensément jaune, orangé ou rouge.

Dans notre cas, excité par l'énergie d'un photon, un électron de valence du ligand (ion  $\text{O}^{2-}$  ou groupement OH) peut occuper temporairement une orbitale vide du cation  $\text{Fe}^{3+}$  selon :

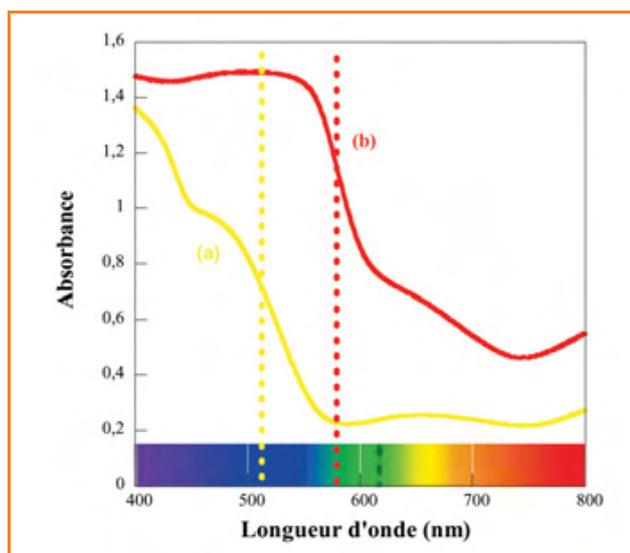
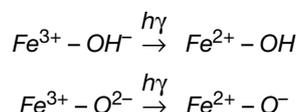


Figure 5 - Caractérisation colorimétrique par spectroscopie visible des pigments à base de fer : (a) pigment initial jaune, (b) pigment jaune après recuit à 300 °C.

Comme nous l'avons vu précédemment, un dernier aspect à prendre en compte afin d'appréhender l'origine de la couleur est le degré de covalence de la liaison ligand-métal. D.M. Sherman a calculé les diagrammes des orbitales moléculaires des clusters  $(\text{FeO}_4(\text{OH})_2)^{-}$  et  $(\text{FeO}_6)^{9-}$  [12] et il a ainsi montré que la liaison  $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}^-$  présente un aspect ionique plus notable que la liaison  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  ; l'énergie de transfert de charge mise en jeu entre le fer et les ligands est donc plus importante pour l'échantillon  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  que pour le composé  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ainsi, la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde dans le cas de la goethite. Ce résultat est montré sur la figure 5 : le front d'absorption de la goethite se situe à une longueur d'onde plus petite que celui de l'hématite. La goethite apparaît jaune et l'hématite rouge. Les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible sur les pigments sont en accord avec ceux publiés par Elias *et al.* sur des ocres dans lesquelles ils ont montré que la position du front d'absorption permet de caractériser et de quantifier leur couleur [13].

Enfin, lorsque la gamme de température varie de 300 à 1 000 °C, la palette de couleurs de l'hématite s'étend du rouge au violet.

Cette partie du travail portant sur l'analyse colorimétrique des pigments permet d'aborder, d'un point de vue fondamental et pratique, des notions essentielles en physique et en chimie :

- la décomposition de la lumière blanche (expérience du prisme) ;
  - les phénomènes liés à l'interaction de la lumière avec la matière (absorption, diffusion, transmission, réflexion...).
- Des expériences de spectroscopie UV-visible sur des solutions colorées sont ainsi réalisées ;
- la configuration électronique des atomes et des ions ;
  - la liaison chimique.

## Préparation d'une peinture

La dernière étape de ce projet consiste à préparer une peinture à partir des pigments minéraux à base de fer. Dans cet objectif, est abordée rapidement la préparation de la magnétite, composé minéral de couleur noire. Les élèves ont

ainsi à leur disposition un pigment jaune, un rouge, un noir et un marron (mélange de goethite et d'hématite).

Lorsque l'hématite est traitée à 800 °C sous atmosphère réductrice, on obtient la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  noire. Ce composé est un oxyde mixte de Fe(II) et de Fe(III) de structure spinelle (aluminat de magnésium  $\text{Mg(II)[Al(III)}_2\text{O}_4$ ), le cation divalent Mg(II) se trouvant en sites tétraédriques et le cation trivalent Al(III) en sites octaédriques. Dans le cas de la magnétite  $\text{Fe(III)[Fe(III)Fe(II)O}_4$ , le spinelle est inverse car les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent.

Une couche picturale est un milieu hétérogène comportant un médium (le liant) dans lequel sont dispersées des particules absorbantes et diffusantes (les pigments). Le liant permet de constituer une substance plastique, malléable, pouvant être posée sur une surface, moulée, projetée ou placée dans un récipient et manipulée par la suite avec toutes sortes d'outils. Cependant, il ne permet une adhérence que par l'intervention d'un facteur extérieur comme l'oxygène ou la température. Les premières peintures rupestres connues (Arnhem, Lascaux, Chauvet, Altamira...) étaient souvent réalisées sans liant. La plupart n'ont donc pas résisté à une exposition même brève à l'air libre. Parmi les tout premiers liants de grande efficacité, nous citerons surtout la gomme arabique et le jaune d'œuf. La technique à l'huile fut développée dès la fin du Moyen Âge et prit son essor lors de la création des tubes en étain permettant sa longue conservation. Au sein du projet, trois techniques de peinture ont été préparées et utilisées sur toile afin d'appréhender leurs propriétés en fonction du liant choisi : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf [14].

### Les techniques à l'eau

Ces techniques sont souvent désignées par le terme détrempe ou de tempera (de *temperare*, lier en latin). Elles sont caractérisées par l'utilisation de l'eau en tant que diluant et de gommes ou de colles en tant que liants (médium). Parmi ces liants, nous nous sommes plus particulièrement intéressées à la gomme arabique qui est une sécrétion végétale solide, soluble dans l'eau, issue d'arbres de la famille des acacias. La gomme arabique a servi dès l'Égypte ancienne pour la réalisation de détrempe. Cette technique est utilisée actuellement pour l'aquarelle et la gouache. Dans le cas de l'aquarelle, elle s'applique généralement sur du papier épais et absorbant à cause de l'état très liquide de la peinture. L'aquarelle est une technique définie par la blancheur du support et par la transparence des couleurs. Les pigments sont très finement broyés et encollés avec une gomme additionnée de glycérine. La gouache est une technique similaire d'un point de vue médium. Toutefois, les gouaches étant des peintures opaques, les pigments ne sont pas nécessairement transparents ou broyés finement.

### Les techniques à l'huile

Alors que dans les techniques à l'eau, l'eau constitue le diluant, dans les techniques à l'huile, l'huile constitue le médium. Ce sont les acides gras contenant 16, 18 ou 20 atomes de carbone présents dans les huiles qui sont à l'origine de leurs propriétés. Les huiles présentent ainsi une viscosité importante due à l'enchevêtrement des chaînes moléculaires et également une sensibilité à l'oxygène due à la présence de doubles liaisons C=C. C'est cette dernière caractéristique qui détermine la capacité des huiles à former

un film solide. En effet, les huiles très insaturées, c'est-à-dire contenant beaucoup de doubles liaisons C=C, évoluent vers la formation d'un film solide. Ces huiles sont dites siccatives et sont utilisées pour la peinture ; elles permettent d'obtenir une pâte plus ou moins consistante. Les huiles utilisées sont généralement l'huile de lin ou l'huile d'œillette.

La peinture à l'huile sèche lentement. Au cours du séchage, l'huile durcit par oxydation sans changer l'aspect de l'œuvre, emprisonnant ainsi les pigments et permettant donc la conservation de la peinture. Il est également possible d'obtenir des effets de matière ou de reliefs avec une pâte assez consistante. Toutefois, l'oxydation de l'huile ne s'arrête pas après la formation du film pictural. À terme, celui-ci perd sa cohésion et se transforme en poudre (au bout d'environ une centaine d'années). Ainsi, la peinture à l'huile est vraisemblablement utilisée depuis la haute Antiquité mais il ne reste aucun exemplaire de peintures conservées. Afin de maintenir la structure de la matière picturale au cours du temps, l'huile est combinée, par exemple avec des résines. Cette technique a été développée notamment par le peintre hollandais Jan van Eyck.

### La technique à l'œuf

C'est la principale technique de peinture d'art utilisée depuis des temps immémoriaux, notamment en Égypte, puis en Europe durant le Moyen Âge. Ce procédé de peinture utilise l'œuf entier, le jaune ou le blanc comme médium pour lier les pigments. Cette peinture à l'émulsion à l'œuf est également appelée tempera maigre.

La peinture à l'œuf est particulière puisque par son emploi, elle se rapproche de la peinture à l'eau (séchage rapide, matité) et par sa matière, elle se rapproche de la peinture à l'huile. Au XV<sup>e</sup> siècle, cette technique fut aussi utilisée sur toile. Quand la peinture à l'huile fut inventée vers la fin du Moyen Âge, la tempera continua encore à être employée en tant que sous-couche puis disparut au XVI<sup>e</sup> siècle. Elle fut employée à nouveau au XIX<sup>e</sup> siècle, par Gustav Klimt par exemple. Elle peut être pratiquée sur toile, bois et plâtre.

Ce projet s'est achevé par une réalisation artistique personnelle sur toile et par une visite à l'ancienne usine d'ocres Mathieu à Roussillon. Située au cœur du massif des ocres, à Roussillon en Provence, l'usine Mathieu est un centre consacré aux matériaux de la couleur. Les cinq hectares du site de lavage des ocres ont gardé le caractère de cette industrie. La visite permet ainsi de comprendre les différentes étapes d'extraction de l'ocre, à savoir le lavage et le séchage. Enfin, une visite a été organisée au cœur des anciennes carrières à ciel ouvert afin de découvrir la géologie et l'histoire de l'ocre.

### Conclusion

Nous nous sommes intéressées dans ce projet aux ocres de Provence et plus particulièrement aux constituants de ces ocres qui leur confèrent leur couleur : les pigments minéraux à base de fer. Le pigment à la base de notre travail est la goethite  $\text{FeO(OH)}$  de couleur jaune ; ce pigment devient rouge après un traitement thermique à 300 °C (transformation en hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Nous avons pu montrer à partir de données expérimentales (diffractogrammes de rayons X, thermogravimétrie spectres d'absorption dans le domaine du visible) et des données bibliographiques les

relations qui existent entre structure cristallographique/liaison chimique et la couleur des pigments. Différents pigments à base de fer (la goethite  $\text{FeO(OH)}$  jaune, l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rouge, la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  noire) ont ensuite été utilisés pour préparer la peinture. Trois techniques ont été décrites et employées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf. Ceci nous a permis d'aborder les notions de médium, de diluant et de stabilité des peintures vis-à-vis du milieu extérieur (humidité, température...).

### Hommage des auteurs à Yvan Massiani

Le professeur Yvan Massiani [ancien vice-président de l'Université de Provence, spécialiste en chimie des matériaux et en corrosion] nous a quittés à l'automne 2008. Nous souhaitons à travers cet article lui rendre hommage. En effet, nous avons aussi développé ce projet auprès des élèves de classes de 4<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> du collège Edmond Rostand de Marseille dans le cadre du jumelage Passion-Recherche. Yvan a toujours soutenu nos actions auprès des établissements du secondaire ; il a été à l'initiative de la mise en place de l'Espace Culturel des Sciences de l'Université de Provence, au sein duquel nous développons maintenant ce projet tant par conviction que par espoir de porter haut son souvenir.

### Note et références

- (1) Fiches JCPDS. Pour la goethite  $\text{FeO(OH)}$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la maghémite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on utilise respectivement les fiches n° 39.713, 33.664 et 39.1346.
- [1] *Ocres et couleurs du Lubéron*, BT 1137, PEMF, Paris, 2002.
- [2] *Ocres*, Collection Lubéron, Images et signes, Edisud, Aix-en-Provence, 2002.
- [3] Cudennec Y., Lecerf A., Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques, *C.R. Chimie*, **2003**, *6*, p. 437.
- [4] Livage J., *Les pigments à base d'oxydes de fer*, Cours au Collège de France, **2003-2004**.

- [5] Cudennec Y., Lecerf A., Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite, *Solid State Sciences*, **2005**, *7*, p. 520.
- [6] Cudennec Y., Lecerf A., The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, p. 716.
- [7] Pomiès M.-P., Menu M., Red paleolithic pigments: natural hematite of heated goethite?, *Archaeometry*, **1999**, *41*, p. 275.
- [8] Pomiès M.-P., Barbaza M., Menu M., Vignaud C., Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage, *L'anthropologie*, **1999**, *103*, p. 503.
- [9] Pomiès M.-P., Morin G., Vignaud C., XRD study of goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1998**, *25*, p. 9.
- [10] Pomiès M.-P., Menu M., Vignaud C., TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples, *J. Europ. Ceram. Society*, **1999**, *19*, p. 1605.
- [11] Fan H., Song B., Li Q., Thermal behaviour of goethite during transformation to hematite, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, *98*, p. 148.
- [12] Sherman D.M., SFC-X $\alpha$ -SWMO study of Fe-O and Fe-OH chemical bonds; applications to the Mössbauer spectra and magnetochemistry of hydroxyl-bearing  $\text{Fe}^{3+}$  oxides and silicates, *Physical Chemistry Minerals*, **1985**, *12*, p. 311.
- [13] Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H., Vignaud C., The colour of ochres explained by their compositions, *Materials Science and Engineering B*, **2006**, *127*, p. 70.
- [14] Dupuis G., Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges, Thèse de doctorat de l'Université Paris 11, **2004**, p. 34.



F. Boulch

Florence Boulch et Virginie Hornebecq sont maîtres de conférences au Laboratoire Chimie Provence, Aix-Marseille Universités\*.



V. Hornebecq

\* Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264 CNRS-Aix-Marseille Universités, Centre de Saint-Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.  
Courriels : Florence.Boulch@univ-provence.fr  
Virginie.Hornebecq@univ-provence.fr

## Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens.

Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm

# Synthèse et caractérisation d'un luminophore

## Un TP de chimie du solide

David Marseault et Patrick Leghié

**Résumé** Les écrans de téléviseurs et d'ordinateurs représentent une fraction de volume importante des déchets électroniques recyclables. Cet article, qui fait suite au travail d'étudiants sur la récupération des luminophores présents dans ces écrans, illustre le principe d'obtention de luminophores. La synthèse proposée ici, qui consiste à doper un sulfure de zinc par des sels de cuivre ou de manganèse, est réalisée dans un four tubulaire à haute température, sous atmosphère contrôlée. Le produit obtenu, caractérisé par observation sous lampe UV et par spectrofluorimétrie, est comparé à un mélange de luminophores récupérés à partir d'écrans cathodiques ainsi qu'à un luminophore rouge industriel. Cette séance de travaux pratiques illustre le cours de chimie du solide et montre de manière visuelle et attrayante l'influence du dopage des semi-conducteurs.

**Mots-clés** JIREC 2008, enseignement, luminescence, travaux pratiques, synthèse, dopage, chimie du solide, spectroscopie.

**Abstract** **Lab session: synthesis and characterization of a phosphor**  
Significant part of recyclable electronic scraps is made of TV and personal computer screens. Following an industrial case study performed by master's students, about the recycling of screens-recovered luminophors, we decided to introduce the synthesis of such material in the 2<sup>nd</sup>-year chemistry curriculum of our engineering school "Hautes Etudes d'Ingénieur", in Lille, France. Luminescent materials are chemical species that can emit light after being excited by e.g. an electron beam (from a cathode ray tube, or a plasma screen). A screen comprises three luminophors, each emitting green, red and blue light. The emitted wavelength depends on the host crystal and the doping species. The material is obtained by the doping of a semiconductor zinc sulphide by Cu<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> cations. The reaction is performed at high temperature (950°C), in a tubular oven under controlled atmosphere. The final product, characterized by observation under UV-lamp and spectrofluorimetry, is compared with a mixture of phosphors extracted from old cathodic TV screen, and with an industrial red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>). This 3-hour lab illustrates the solid state chemistry lecture, and shows, in a visual and fun way, the influence of doping in semiconductors.

**Keywords** JIREC 2008, teaching, luminescence, lab session, synthesis, doping, solid state chemistry, spectroscopy.

Les informations qui nous proviennent par des écrans sont principalement obtenues par excitation de luminophores, matériaux absorbant de l'énergie pour la réémettre sous forme de lumière. Dans le cas des écrans cathodiques par exemple, l'excitation est obtenue par bombardement d'électrons. Trois couleurs sont nécessaires pour recréer l'ensemble de la palette possible : bleu, vert et rouge. Ces luminophores sont toujours constitués d'une matrice semi-conductrice, dopée par un élément. Ce dopage donne des propriétés particulières au matériau [1-2]. Les couleurs vert et bleu sont obtenues en dopant un sulfure de zinc ZnS à l'aide de cations Cu<sup>2+</sup> (vert) ou Ag<sup>+</sup> (bleu). Le rouge est obtenu par dopage de l'oxysulfure d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) par des cations Eu<sup>3+</sup> [3].

En fin de vie, ces écrans doivent être démantelés, en vue d'être valorisés. À l'occasion d'un projet d'application, des élèves-ingénieurs en dernière année de l'école des Hautes études d'ingénieur (HEI) ont cherché à récupérer le luminophore rouge (le plus cher des trois) par lixiviation acide. L'idée était de dissoudre les sulfures de zinc dans un acide

fort pour isoler l'oxysulfure d'yttrium. Malheureusement, les procédés envisagés n'ont pas permis d'obtenir un luminophore de qualité suffisante dans des conditions écologiquement acceptables (libération d'H<sub>2</sub>S). Ce travail nous a cependant donné l'idée de proposer un TP sur la fabrication d'un luminophore simple : ZnS dopé par Cu<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup> [4]. Le produit obtenu est caractérisé par spectrofluorimétrie. L'originalité de notre manipulation réside dans la comparaison du produit obtenu à un mélange de luminophores récupéré d'écrans cathodiques<sup>(1)</sup>, ainsi qu'à un luminophore rouge industriel<sup>(2)</sup>. Cette manipulation est proposée aux étudiants de 2<sup>e</sup> année d'ingénieur du domaine « chimie » d'HEI, ainsi qu'aux étudiants de 3<sup>e</sup> année de licence physique/chimie de la Faculté Libre des Sciences et Technologies (FLST) de Lille.

### Mode opératoire pour la synthèse

Pour préparer la séance, il est nécessaire de dessécher les solides employés : NaCl (si l'on a choisi de l'utiliser<sup>(3)</sup>),

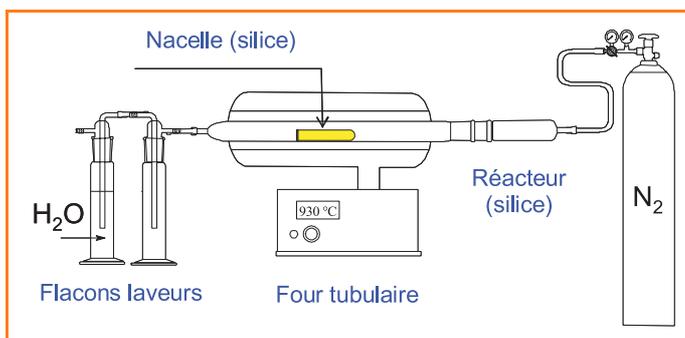


Figure 1 - Schéma de montage.

ZnS et les dopants, en les plaçant dans une étuve à 150 °C, pendant une nuit<sup>(4)</sup>. Ces réactifs sont alors conservés dans un dessiccateur.

En début de séance, installer le montage selon la *figure 1*, sans introduire la nacelle dans le réacteur. Mettre le four en marche et programmer la consigne à 930 °C<sup>(5)</sup>. Dès que la température atteint 800 °C, faire buller l'azote doucement pour mettre le réacteur sous atmosphère inerte. Pendant ces opérations, il est important de rappeler aux étudiants les risques liés à l'utilisation d'un four (port de gants de protection thermique pour éviter les brûlures) et à la manipulation de gaz (port de lunettes de protection, risque d'explosion par surpression).

Pendant le chauffage, peser environ 30 mg de sel dopant (noter la masse précise). Ajouter environ 1 g de NaCl si nécessaire. Placer le tout dans une capsule, dans une étuve à 110 °C pendant dix minutes, puis laisser refroidir l'ensemble dans un dessiccateur.

### Réactifs et matériel nécessaires

- Matrice : ZnS (99,99 %, Acros)
- Dopants : CuCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O ou MnCl<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O (qualité électronique : 99,999 %, Alfa)
- NaCl 99,9 % (fondant, facultatif<sup>(3)</sup>), acétone (séchage du matériel), N<sub>2</sub> sec (inertage du réacteur)
- Dessiccateur (contenant CaCl<sub>2</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- Mortier/pilon, sabot de pesée
- Four tubulaire (930 °C), étuve (110 °C), gants de protection thermique
- Réacteur : tube de silice
- Nacelle en porcelaine ou en silice, deux flacons laveurs (garde + bulleur)
- Spectrofluorimètre (facultatif), lampe UV 365 nm

Pendant ce temps, nettoyer le mortier et le pilon avec HCl 10 % (pour éliminer toute trace de ZnS précédente). Rincer à l'eau et à l'acétone, puis sécher.

Calculer la masse de ZnS nécessaire pour obtenir un dopage à 2 %<sup>(6)</sup>. Peser cette masse et l'introduire dans le mortier, ajouter le dopant (additionné du NaCl le cas échéant). Broyer pour obtenir une poudre fine et homogène (répéter cette opération trois fois). Placer ce mélange dans la nacelle en silice. Ces opérations doivent être réalisées rapidement pour éviter toute reprise d'eau du mélange. Introduire la nacelle dans le réacteur chaud et laisser avancer la réaction pendant 45 minutes. Sortir ensuite le réacteur du four et le laisser refroidir en conservant le balayage d'azote<sup>(7)</sup>.

Observer le contenu de la nacelle sous la lampe UV (365 nm). Récupérer le solide, le broyer au mortier si nécessaire, laver à l'eau pour éliminer les réactifs et produits solubles, filtrer sur entonnoir de Büchner et sécher à l'étuve à 110 °C. Pour accélérer le séchage, il est possible, après le lavage à l'eau, de rincer le produit en le dispersant dans de l'acétone ; filtrer sur Büchner et sécher dans un ballon placé au bain-marie et maintenu sous pression réduite par une pompe à vide. L'acétone étant très inflammable, le séchage à l'étuve est à proscrire. Observer de nouveau sous la lampe UV (365 nm) (*figure 2*). Les couleurs observées sont l'orangé pour ZnS:Mn<sup>2+</sup><sup>(8)</sup> et le vert pour ZnS:Cu<sup>2+</sup>. L'éclat des produits peut être comparé aux références : Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> émet une lumière rouge orangé, alors que le mélange apparaît blanchâtre.

### Caractérisation du luminophore par spectrofluorimétrie

Le produit obtenu peut être caractérisé par spectrofluorimétrie<sup>(9)</sup> et comparé aux deux références (*figure 3*). Le spectre du luminophore rouge industriel (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) se présente sous la forme d'un signal fin et intense, caractérisé par trois bandes à 600, 620 et 628 nm. Au contraire, les produits ZnS dopés montrent une bande large ( $\lambda_{\text{max}} \approx 550$  et 590 nm respectivement pour les dopages avec Cu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>), conformément à la bibliographie [4-5]. La couleur obtenue par les sulfures de zinc est donc moins nette que celle obtenue par l'oxysulfure d'yttrium. L'observation du mélange récupéré d'écrans cathodiques permet de visualiser les deux types de solides employés : les luminophores bleu (460 nm) et vert (540 nm) montrent chacun une bande large, caractéristique de solides à matrice ZnS, alors que le luminophore rouge présente des signaux fins comme la référence à matrice Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.



Figure 2 - Observation sous lampe UV (365 nm).

De gauche à droite : mélange de luminophore récupéré d'écran cathodique (blanc), ZnS:Mn<sup>2+</sup> (jaune orangé), ZnS:Cu<sup>2+</sup> (vert), Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> (référence Philips, rouge).

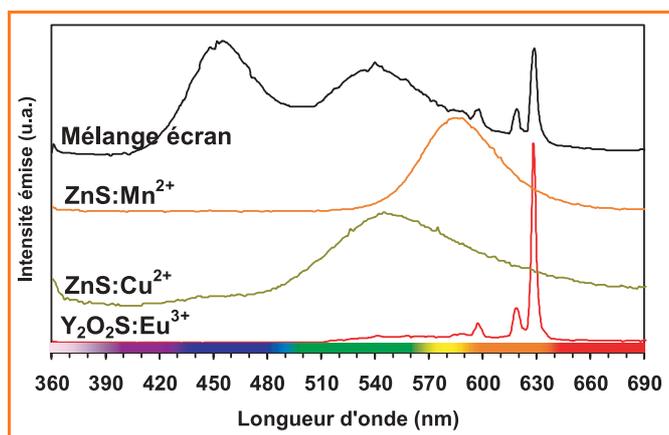


Figure 3 - Spectres de fluorescence des composés étudiés (enregistrés en prenant  $\lambda_{\text{excitation}} = 342 \text{ nm}$ ).

Historiquement, les luminophores rouges étaient obtenus par dopage de ZnS. Le coût de fabrication de  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  est bien supérieur à celui d'un sulfure de zinc dopé, mais l'augmentation de la qualité de la couleur obtenue compense l'écart de prix et justifie son utilisation [3].

### Compétences acquises

Toute la synthèse doit être conduite en absence d'eau et d'oxygène. À haute température et en présence d'humidité, ZnS est converti en ZnO et  $\text{H}_2\text{S}$ . Si le séchage est insuffisant, ou si le manipulateur est trop lent lors de l'utilisation des réactifs à l'air, le produit final ne fluoresce pas.

À l'issue de la séance, les étudiants ont mis en œuvre une synthèse à haute température, utilisé un four tubulaire avec balayage de gaz pour travailler sous atmosphère inerte (absence d' $\text{O}_2$ ) et sèche. Ils se sont familiarisés avec l'utilisation de dessiccateurs et ont découvert la spectrofluorimétrie.

Pour les risques chimiques liés à l'utilisation des différents réactifs, se conformer aux notices délivrées par le fournisseur.

### Conclusion

Cette manipulation illustre de manière simple le dopage de semi-conducteur. Elle rencontre un franc succès parmi les élèves, car elle aborde des techniques peu courantes dans les laboratoires d'enseignement, avec un résultat visuel immédiat. Elle est rapide (compter 2 h de synthèse et 1 h de caractérisation) et peu coûteuse au niveau des réactifs. Enfin, elle gratifie les étudiants soigneux d'un rayon de lumière qui illumine leur regard bien au-delà de leur séance de TP !

### Remerciements

Les auteurs remercient les étudiants HEI ayant travaillé sur le projet initial de recyclage de luminophores (W. Delpierre, P. Larretche, C. Leturgie, J. Macret, C. Masseur et I. Villenave), ainsi que les sociétés Varray-Parisi et Philips pour la fourniture des références.

### Notes et références

- (1) La récupération du mélange de luminophore à partir d'écran est une opération très risquée, notamment en raison de l'implosion du tube cathodique. Le mélange utilisé ici nous a été fourni par la société Varray-Parisi (34, Castelnau-le-Lez), spécialisée dans la valorisation de produits électroniques en fin de vie.
- (2) Le luminophore rouge de référence nous a été fourni par la société Philips (28, Dreux).
- (3) NaCl sert de fondant. Il permet d'obtenir un milieu plus homogène à haute température, mais il n'est pas indispensable à la réussite du dopage.
- (4) Les sels dopants sont très hygroscopiques et changent de couleur avec l'hydratation. Ainsi, le  $\text{MnCl}_2$  anhydre est rose pâle, alors qu'il est rose franc sous forme hydratée. De même, le  $\text{CuCl}_2$  anhydre est brun alors que sa forme hydratée est bleu clair. Il est important, pour la réussite de l'expérience, que la déshydratation soit totale.
- (5) Si le four n'est pas programmable, prévoir un chauffage progressif en effectuant des paliers de température à 500, 650 et 800 °C.
- (6) C'est-à-dire remplacer 2 g de  $\text{Zn}^{2+}$  sur 100 g de  $\text{Zn}^{2+}$  contenu dans ZnS par  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ .
- (7) À ce moment, ZnS est encore à haute température. L'introduction d' $\text{O}_2$  conduirait à la formation de ZnO qui n'est pas une matrice adéquate pour obtenir un luminophore.
- (8) Dans cette notation, on écrit la formule chimique de la matrice, suivie du cation utilisé pour le dopage.  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  signifie que le matériau est un sulfure de zinc, dont quelques cations de la structure ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ont été remplacés par  $\text{Mn}^{2+}$ .
- (9) La notation de ce TP dépend en partie de l'intensité émise par le produit final. À défaut de spectrofluorimétrie, on pourra simplement comparer les différents produits fabriqués par les étudiants et s'en servir de gamme pour les notations ultérieures.
- [1] Smart L., Moore E., *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris, 1997.
- [2] Schwankner R., Eiswirth M., Venghaus H., Luminescent processes elucidated by simple experiments on ZnS, *J. Chem. Educ.*, 1981, 58, p. 806.
- [3] Leveque A., Maestro P., Terres rares, *Techniques de l'Ingénieur*, 1993, dossier J6630.
- [4] Suib S.L., Tanaka J., Preparation of a phosphor,  $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ , *J. Chem. Educ.*, 1984, 61, p. 1099.
- [5] Sooklal K., Cullum B.S., Michael Angel S., Murphy C.J., Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially located  $\text{Mn}^{2+}$ , *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, p. 4551.



D. Marseault

David Marseault (auteur correspondant) et Patrick Leghié sont enseignants-chercheurs à l'école des Hautes Études d'Ingénieur de Lille\*.



P. Leghié

\* Département Chimie et Génie chimique, Hautes Études d'Ingénieur (HEI), 13 rue de Toul, 59046 Lille Cedex.  
Courriels : david.marseault@hei.fr, patrick.leghie@hei.fr



# Les nanoparticules d'or

## Un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE)

Katia Fajerweg, Julien Lalande et Sabrina Zhu

**Résumé** Cet article décrit les objectifs recherchés dans les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) en classes préparatoires aux grandes écoles (équivalentes à la 2<sup>e</sup> année de licence) à travers l'exemple de la synthèse et de l'étude de nanoparticules d'or obtenues par réduction de solutions d'un sel d'or(III) dans diverses conditions expérimentales. Il ne s'agit pas de proposer à un étudiant, possédant des connaissances de 2<sup>e</sup> année de classes préparatoires aux grandes écoles, d'acquérir de nouvelles connaissances, mais de faire par exemple une véritable expérience de recherche en laboratoire, encadré par un enseignant-chercheur. Les étudiants peuvent alors aborder la réalité scientifique autrement que par un cours magistral, une séance de travail dirigé ou de travail pratique puisqu'ils se trouvent directement confrontés à un problème de recherche à résoudre.

**Mots-clés** Enseignement, JIREC 2008, travaux d'initiative personnels encadrés (TIPE), synthèse, nanoparticules d'or, colloïdes.

**Abstract** **Gold nanoparticles and the interactions between “classes préparatoires” and an academic research laboratory: a topic for student personal work followed by an adviser (“travaux d'initiative personnelle encadrés”, TIPE)**

This article describes the purposes of the “travaux d'initiative personnelle encadrés” (TIPE) through the example of the synthesis and characterization of gold nanoparticles obtained by reduction of Au(III) salt solutions in various experimental conditions. For a second year of « classes préparatoires » (similar to second year Licence) student, the main point of the project is not to acquire new knowledge but to experience actual research laboratory activities over 50 hours of self-managed work, only being guided when required by an university assistant-professor. The students can therefore approach science in a different way as compared to the more traditional teaching methods (lectures, tutorials and practical courses) because they become the leading actor in a research problem they have to solve mostly by themselves.

**Keywords** Teaching, JIREC 2008, TIPE, gold nanoparticles, colloids, synthesis.

Les nanotechnologies\* et nanosciences\* reçoivent aujourd'hui toute l'attention d'un grand nombre de chercheurs. Elles couvrent en effet des domaines extrêmement variés tels que la science des matériaux, les cosmétiques, l'art, la microélectronique, la médecine, la chimie, etc. Elles élaborent de nouveaux matériaux, les nanomatériaux, dont une dimension au moins est de l'ordre du nanomètre, pour obtenir de nouvelles propriétés (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, etc.). Ainsi les nanosciences exploitent-elles des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre [1]<sup>(1)</sup>.

### Les colloïdes d'or

Les colloïdes\* doivent leur nom à Thomas Graham (1805-1869), chimiste britannique qui comprit qu'il s'agissait d'un nouvel état de la matière correspondant à une structure de taille caractéristique comprise entre 10<sup>-9</sup> et 10<sup>-6</sup> m [2-3]. Ce terme peut également recouvrir une diversité de dispersions selon la nature des phases en présence [4-6] (tableau I).

#### Une histoire ancienne mais toujours d'actualité

Les premiers colloïdes préparés furent certainement les dispersions de pigments utilisés dans les peintures. Ainsi le

premier pigment de synthèse, le bleu égyptien (sur silicate double de calcium et de cuivre, utilisé il y a plus de 45 siècles), devait-il être broyé pour pouvoir ensuite recouvrir le substrat sur lequel il était appliqué. Un autre exemple célèbre lié à la présence de colloïdes d'or (mais aussi d'argent) concerne l'art romain (IV<sup>e</sup> siècle après J.-C.) avec la coupe en verre de Lycurgus (figure 1) qui apparaît verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie), et rouge lorsqu'elle est illuminée de l'intérieur (lumière transmise) [7]. Plus tard, le « pourpre de Cassius » (1685), synthétisé à partir d'un sel d'or, fut très longtemps utilisé comme pigment lors de la fabrication de pièces d'émaux et de porcelaine. Il est toujours d'actualité, comme en attestent certaines pièces de porcelaine de la Manufacture nationale de céramiques de Sèvres [8].

Tableau I - Classification des dispersions (d'après [4]).

Milieu dispersant	Phase dispersée		
	Solide	Liquide	Gaz
Solide	Suspension* : solide	Suspension	Aérosol* : fumée
Liquide	Gel*	Émulsion*	Aérosol
Gaz	Mousse Solide*	Mousse	

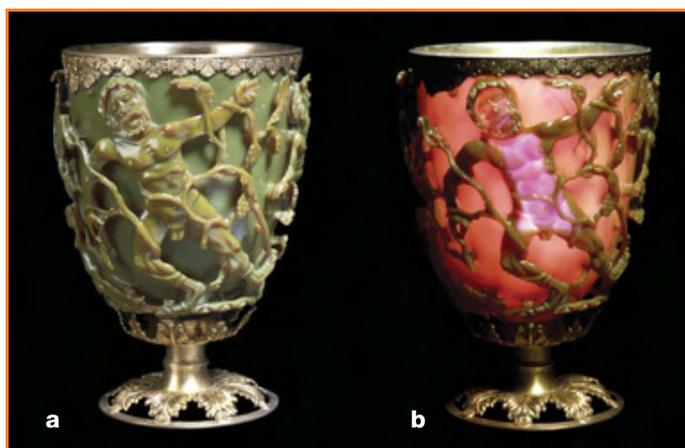


Figure 1 - La Coupe de Lycurgus (a) en lumière réfléchie, (b) en lumière transmise. © The Trustees of the British Museum.



Figure 2 - Solution colloïdale de M. Faraday (Royal Institution of Great Britain, Londres).

C'est en 1857 que Michael Faraday exposa ses travaux sur l'interaction de la lumière et les particules d'or colloïdal rouge rubis (figure 2) lors d'une conférence à la Royal Society à Londres [9]. Cette synthèse utilisait un sel d'or ( $\text{NaAuCl}_4$ ) et une solution réductrice à base de phosphore dissous dans du disulfure de carbone. Faraday, premier à mentionner l'existence de ce qui sera connu sous le vocable de *nanoparticules métalliques*, peut ainsi de par son observation être considéré comme l'initiateur des nanosciences. Il

observa que la couleur semblait dépendre de la taille des particules mais ne put mettre en évidence cette hypothèse en raison des limitations technologiques de l'époque. Il convient de souligner que Richard Adolf Zsigmondy reçut le prix Nobel en 1925 pour son explication de la nature hétérogène des solutions colloïdales et des méthodes utilisées pour les caractériser. Ce n'est que cent ans après les travaux de Faraday que John Turkevich caractérisa, à l'aide d'un microscope, la taille des colloïdes d'or ( $6 \pm 2$  nm) obtenus par la méthode de Faraday [2, 10]. De plus, Turkevich développa en 1951 une autre voie de synthèse qui utilise un sel précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4$ ) et une solution de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). Ce dernier joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent stabilisant, évitant ainsi l'agrégation\* des particules. Cette synthèse continue actuellement à susciter la curiosité de nombreux chercheurs et fait très souvent l'objet de travaux de recherche fondamentale et appliquée.

### Travail d'initiative personnelle encadré (TIPE)

Depuis 1995 et la réforme des classes préparatoires, les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) concernent

tous les étudiants de classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE). Leur objet est de traiter d'un problème réel et actuel en utilisant la physique, la chimie, les mathématiques, l'informatique ou les sciences industrielles dans les filières autres que BCPST (biologie, chimie, physique et sciences de la Terre) et les sciences de la vie et de la Terre en filière BCPST. Cette activité permet, par exemple, de mener une démarche de recherche scientifique dans un laboratoire universitaire. C'est dans ce contexte qu'une élève de seconde année de classes préparatoires PC\* du Lycée Chaptal, Sabrina Zhu, a choisi d'étudier la synthèse de nanoparticules d'or (AuNPs) en solution colloïdale, en collaboration avec le Laboratoire de réactivité de surface, spécialisé en catalyse hétérogène, de façon à illustrer le thème des TIPE, arrêté par le Ministère de l'Éducation nationale pour le concours 2007<sup>(2)</sup>, « variabilité, limite, stabilité ».

### Objectifs de formation des TIPE

Les objectifs des TIPE en CPGE ont été définis par des textes réglementaires publiés au *Journal Officiel (JO)* et au *Bulletin officiel de l'Éducation nationale (BOEN)* [11-12]. L'étudiant a un travail personnel à effectuer qui le met en situation de responsabilité. Cette activité constitue un entraînement aux démarches scientifiques ou technologiques. Les TIPE doivent faire appel à l'intelligence de situations concrètes car la réalité du métier d'ingénieur est autant de résoudre des problèmes que de les identifier et les poser clairement.

L'objectif est de permettre à l'étudiant de développer une ouverture d'esprit, un esprit critique, de l'initiative personnelle, des capacités d'exigence, d'approfondissement et de rigueur. Il faut qu'il soit capable de décloisonner les différentes disciplines étudiées et de rapprocher plusieurs logiques. Il lui faut encore développer une aptitude à l'imagination expérimentale ainsi qu'une aptitude à collecter l'information, l'analyser, la communiquer...

Cette activité a pour but de valoriser la curiosité intellectuelle et le travail en profondeur plutôt que la rapidité, évaluée par ailleurs dans le cadre du contrôle de l'acquisition des connaissances disciplinaires.

L'objet des TIPE n'est donc pas l'acquisition de connaissances disciplinaires supplémentaires qui s'effectue par ailleurs dans le cadre du programme d'enseignement. Grâce à la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de travail et à une diversification des sujets d'étude, les TIPE contribuent à valoriser des profils scientifiques variés.

Afin de parvenir à ces objectifs et de se préparer aux épreuves des concours, les étudiants, encadrés par les enseignants-chercheurs, développeront des activités et des démarches diverses : mise en évidence et formulation d'un problème, observation et analyse d'un phénomène ou d'un système industriel, recherche et exploitation d'une documentation, préparation et réalisation de dossiers et d'exposés, développement d'arguments au cours d'un entretien scientifique, examen et discussion des solutions et des justifications des choix effectués...

Dès le 2<sup>e</sup> trimestre de la 1<sup>ère</sup> année de CPGE, l'étudiant est initié à la méthodologie du TIPE : recherche documentaire, préparation et présentation d'exposés, réalisation et présentation d'un dossier scientifique. Au cours de la 2<sup>de</sup> année, il choisit un sujet d'étude, en accord avec son professeur, dans le cadre d'un thème défini nationalement et publié au *BOEN*.

L'étudiant doit chercher à apporter un peu de « valeur ajoutée », selon les termes du jury, à des données et des informations existantes, par une expérimentation, une modélisation, une investigation numérique, etc. Dans la filière PC notamment, une forte coloration expérimentale est recommandée. C'est pourquoi un contact étroit avec un laboratoire de recherche ou un centre industriel est fortement apprécié.

### Évaluation aux concours d'entrée aux grandes écoles

Le TIPE est évalué sous forme d'une épreuve orale qui peut prendre différentes formes selon les concours. Au « tétraconcours » qui regroupe les principaux concours d'entrée aux grandes écoles de recrutement d'ingénieurs<sup>(3)</sup>, l'épreuve orale se compose de deux parties à poids égal : une évaluation (par un jury composé de deux examinateurs scientifiques – un physicien et un chimiste en filière PC – du travail de l'année (partie C, traitée ici à titre d'exemple) où l'étudiant présente pendant dix minutes un exposé de son projet personnel, suivi de dix minutes de dialogue avec le jury et une présentation d'un dossier scientifique (partie D comme Dossier) [12].

### Les colloïdes d'or et le TIPE

Nous souhaitons montrer ici comment les colloïdes d'or peuvent illustrer les trois volets de l'intitulé du thème de TIPE « variabilité, limite, stabilité ».

#### Variabilité

Il existe quatre définitions dans le *Littré* ; la plus générale étant « disposition habituelle à varier ». Outre cette définition, celles liées aux domaines de l'algèbre « indétermination ; passage possible d'une quantité par différents états de grandeur » et de la biologie « propriété de présenter des variétés ; variabilité des espèces » paraissent intéressantes à considérer dans le cadre de cette étude. De plus, compte tenu de ce qui vient d'être mentionné et des travaux antérieurs de M. Faraday et J. Turkevich notamment, il semble judicieux de

considérer également les « changements de couleur en fonction de la taille » pour illustrer la variabilité.

#### Limite

Les colloïdes sont caractérisés par leur aire spécifique (étendue de la surface rapportée à un gramme de matériau) qui varie comme l'inverse de la taille de la dispersion. Lorsque la taille des colloïdes atteint l'échelle nanométrique, la proportion d'atomes de surface augmente, ce qui confère au matériau divisé des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif. Les particules d'une dispersion sont naturellement soumises à la gravité et si elles sont plus denses que le milieu dispersant, elles devraient donc sédimenter. On définit alors une *vitesse de sédimentation* de particules (voir *annexe 1*<sup>(4)</sup>). Les particules sont également soumises, par les mouvements browniens, à des chocs incessants de la part des molécules du milieu dispersant. Afin de « matérialiser » la contribution relative de chacun de ces deux phénomènes, on introduit la notion de *taille limite colloïdale* ( $R_{col}$ ), au dessous de laquelle les particules sont browniennes et la vitesse de sédimentation peut être négligée. Par conséquent, l'échelle colloïdale est bornée par cette limite ( $R_{col}$ ) d'une part et, d'autre part, limitée aux dimensions nanométriques caractéristiques d'une petite molécule. Cette limite a pour conséquence immédiate la difficulté à caractériser ces systèmes colloïdaux en raison des limitations de détection des appareils de mesure.

#### Stabilité

La stabilité des dispersions est abordée de manière détaillée dans différents ouvrages [13-15]. De manière générale, lorsque les particules colloïdales (supposées sphériques) se déplacent, elles peuvent s'attirer en raison des interactions de Van der Waals, elles-mêmes causées par les fluctuations de densité électronique des atomes. En s'approchant, les deux sphères peuvent former des agglomérats\* de plus en plus gros, conduisant à la floculation\* des colloïdes. Ceci peut être évité lorsque les particules sont maintenues à distance (qualitativement) : elles ne peuvent plus pénétrer dans la zone où les

### Glossaire

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

**Aérosol** : solides ou liquides dans des gaz (fumée, nuage, brouillard).

**Agglomérats** : agrégats de particules.

**Agrégation** : assemblage de plusieurs éléments de base. Elle correspond à la formation irréversible d'agglomérats\*.

**Colloïde** : substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Il ne diffuse pas à travers les membranes hémiperméables et dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 200 nm. Les colles et les gels sont des colloïdes et forment des suspensions\* dites colloïdales, intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure à 0,2  $\mu\text{m}$ ) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 2 nm).

**Émulsion** : liquides dans des liquides (ex. : huile/eau).

**Floculation** : formation d'agglomérats visibles à l'œil qui sédimenteront rapidement.

**Gel** : réseau de molécules géantes ou micelles (ex. : beurre, opales).

**Mousses solides** : gaz dans des solides (ex. : polyuréthane, mousses métalliques).

**Nanosciences** : la définition n'est pas normative. Les nanosciences sont un ensemble de disciplines qui concernent l'étude des phénomènes observés dans des systèmes ou des objets de taille très réduite, mesurant quelques nanomètres (milliardième de mètre) dans au moins une dimension de l'espace et dont les propriétés particulières découlent de cette taille.

**Nanotechnologies** : domaines d'applications des nanosciences, tels que les puces électroniques, les futurs ordinateurs quantiques... Les nanotechnologies nécessitent un ensemble de techniques permettant de fabriquer, d'observer et de mesurer des systèmes ou des objets d'échelle nanométrique.

**Plasmon de surface** : onde électromagnétique de surface se produisant à l'interface entre un métal (ici l'or) et un milieu diélectrique, liée à une oscillation collective des électrons, et se propageant parallèlement à cette interface.

**Suspension** : dispersion de particules solides dans un liquide (peinture par ex.).

**Tensioactif** : molécule qui possède à la fois une partie hydrophile (polaire) et une partie hydrophobe (apolaire).

Tableau II - Principales notions de chimie inorganique et générale traitées dans les programmes de classes préparatoires et quelques aspects expérimentaux.

Notions	Théoriques		Expérimentales	
Générales	Couples redox		Choix et utilisation de la verrerie	
	Couples acido-basiques		Réalisation d'un montage expérimental	
	Structure de la matière		Mesure de quantités de matière	
	Spectroscopies			
Chimie des solutions	Spéciation d'espèces		Préparation de solutions mère	
Équilibres en solution aqueuse	Acido-basiques		Préparation de solutions fille	
	Complexation		<b>Savoir être</b>	
	Précipitation		Consignes de sécurité	
Diagrammes E-pH	Tracé et utilisation		Fiches des réactifs	
Cinétique	Vitesse de réaction – détermination d'ordre, mécanismes réactionnels		Récupération et tri des déchets	

interactions de Van der Waals deviennent plus importantes que l'agitation thermique ( $k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température thermodynamique). Aussi, afin d'améliorer la stabilité des colloïdes, trois voies principales sont envisagées [16] ; on peut :

- créer une atmosphère ionique à la surface des particules pour renforcer la répulsion électrostatique par adsorption d'ions ;
- superposer un effet de répulsion stérique à l'aide de molécules à longue chaîne retenues à la surface des particules ;
- combiner les effets stériques et électroniques grâce à des polymères ioniques ou à des agents tensioactifs\*.

## Réalisation du TIPE

### Démarche

Le travail effectué se situe selon trois axes principaux :

- La **découverte d'un sujet nouveau** constitue une première confrontation avec la recherche. L'élève a choisi ce sujet d'abord par goût personnel, puis à l'issue de diverses discussions avec son enseignant de classes préparatoires et l'enseignant-chercheur de l'université.
- La **familiarisation avec une bibliographie** commence par la culture générale et la vulgarisation scientifique. Les principales ressources documentaires sont constituées de revues comme *La Recherche*, *Pour la Science*, *L'Actualité Chimique*, *Le Bup*, le *Journal of Chemical Education*. Ensuite, la recherche bibliographique très spécialisée est réalisée à l'aide du logiciel SciFinder® qui est une banque de données des *Chemical Abstracts*. Cette étape bibliographique est indispensable avant de commencer la partie expérimentale proprement dite. En effet, l'élève apprend à extraire les informations qui lui sont utiles et nécessaires à la réalisation de son projet ; il propose alors des idées de manipulations qu'il souhaite réaliser et qui sont validées par les enseignants.
- La **partie expérimentale** peut être réalisée aussi bien au sein de l'établissement de l'élève que du laboratoire universitaire d'accueil. Elle permet d'illustrer les différentes notions de chimie déjà abordées au cours du cursus de classes préparatoires et de les appliquer au laboratoire (*tableau II*). Outre les **savoir-faire** listés dans ce tableau, on peut y ajouter

la rédaction d'un protocole expérimental à partir d'articles bibliographiques préalablement sélectionnés, suivie de sa mise en œuvre. Les principaux **savoir-être**, qui ont davantage trait aux aspects expérimentaux (*tableau II*), constituent une étape importante pour un déroulement optimal d'expériences. De plus, l'élève doit être capable d'établir des liens entre les différentes disciplines (physique, mathématiques, chimie, sciences industrielles pour l'ingénieur (SI), éventuellement biologie et informatique) qui lui sont dispensées pendant les deux années de façon à éviter tout cloisonnement ; cette démarche fait partie des objectifs fondamentaux des TIPE.

Les enseignants sensibilisent l'élève à la démarche scientifique qui repose principalement sur l'étude d'un seul paramètre à la fois, les observations, la description des phénomènes, les résultats, leur exploitation et qui est accompagnée d'une discussion faisant bien souvent appel à des hypothèses.

## Partie expérimentale

### Synthèse et caractérisation

Il existe à ce jour plusieurs méthodes chimiques (voie directe, utilisation de ligands, de polymères, de germes préalablement formés...) ou physiques (photochimie, sonochimie, radiolyse, thermolyse...) pour obtenir des nanoparticules d'or. L'élève a choisi de réaliser une synthèse de colloïdes d'or à partir de celle proposée par Turkevich *et coll.* [17]. Le montage est décrit sur la *figure 3* et les détails du protocole expérimental sont consignés dans l'*annexe II*<sup>(4)</sup>. Cette synthèse repose sur la réaction de l'acide tétrachloroaurique (noté H<sub>4</sub>Au) avec une solution de citrate de sodium (noté red) en milieu aqueux. Lorsque le citrate est en excès, cette réaction peut s'écrire selon l'équation (1). Ce dernier joue le rôle à la fois de réducteur et d'agent stabilisant. Ce mélange est porté à reflux sous forte agitation. Dans ce TIPE, l'influence de trois paramètres tels que le rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$ , l'évolution de la couleur au cours du temps et la nature du réducteur ont été envisagés. Cependant, seule l'influence du rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  sur l'évolution de la couleur est présentée ici.

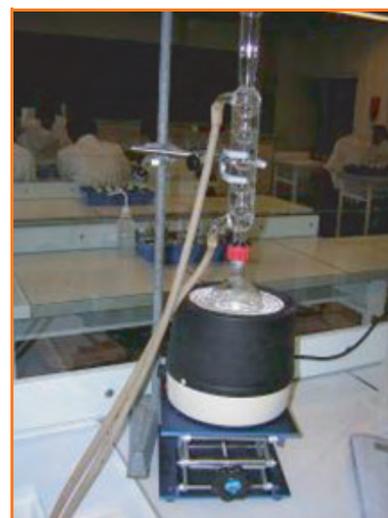
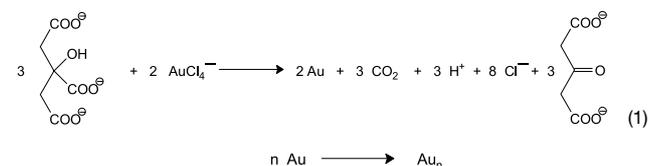


Figure 3 - Montage expérimental pour la synthèse des colloïdes d'or.



Les colloïdes d'or ainsi obtenus se caractérisent avant tout par la taille moyenne des particules qui les constituent

ainsi que par leur distribution. Lorsque cette taille devient proche du nanomètre, la microscopie électronique à transmission s'avère une technique de choix. La spectrophotométrie UV-visible peut également être mise en œuvre car les colloïdes absorbent dans le visible et l'allure du spectre d'absorption peut être corrélée à la taille moyenne et à la forme des particules dans le cas de l'or ou de l'argent. Les physiciens qualifient ce phénomène de résonance plasmon de surface\*. Son étude approfondie fait appel à des appareils spécifiques et des théories physiques complexes liées à la diffraction d'une onde électromagnétique par une sphère isolée placée dans un milieu absorbant ; la plus connue est celle de l'allemand G. Mie (1908) [18] qui ne dépend pas fortement de la taille de la particule (ou molécule) par rapport à la longueur d'onde contrairement à la limite de diffusion de Rayleigh [19].

### Résultats et discussion

La synthèse des nanoparticules d'or selon la méthode décrite en annexe II<sup>(4)</sup> a été réalisée pour des rapports molaires  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  égaux à  $1/2$ , 1 et 2. Les couleurs des solutions ainsi obtenues vont du bleu au rouge en passant par un violet-bleu respectivement pour  $n(\text{Red})/n(\text{HAu}) = 1/2$ , 2 et 1 (figure 4). La couleur de ces solutions n'évolue pas à l'œil nu pendant des temps égaux à  $t = 3$  min, 30 min et quelques semaines (résultats non présentés).

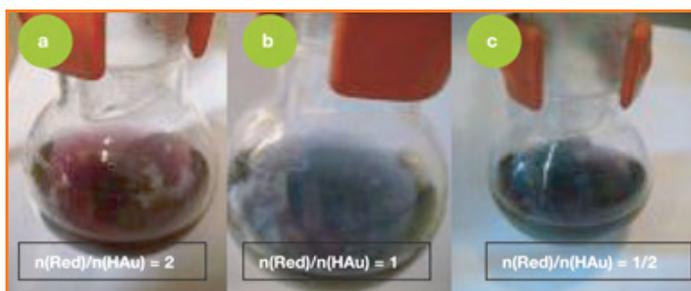


Figure 4 - Influence du rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  sur la couleur de la solution.

Compte tenu du taux d'occupation du microscope électronique à transmission (MET) à l'université, il n'a pas été possible de réaliser ce type de caractérisation. À titre illustratif, la figure 5 montre une photo MET de nanoparticules d'or obtenues par une synthèse similaire à la nôtre. Les

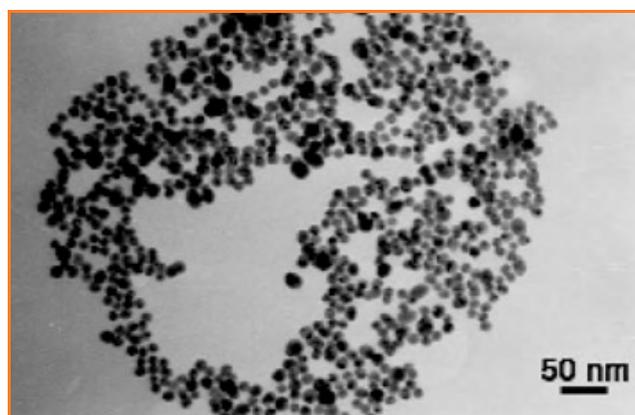
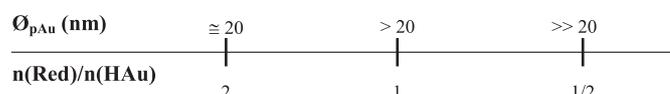


Figure 5 - Cliché de microscopie électronique à transmission de nanoparticules d'or synthétisées par la méthode de Turkevich (d'après [16]).

auteurs ont déterminé une taille moyenne de 13,7 nm à partir de l'analyse de ce cliché (histogramme) [16], ce qui permet de postuler l'hypothèse de la présence de particules sphériques dans les solutions obtenues dans notre cas. Par ailleurs, certains auteurs ont proposé l'échelle suivante dans le cas de particules sphériques [20-21] :



Si l'on admet par ailleurs que la solution colloïdale est constituée de particules sphériques toutes semblables et homogènes, il est alors possible de corréler la taille des nanoparticules d'or en fonction de la couleur observée et de surcroît de la longueur d'onde absorbée. Ainsi, nous pouvons établir une classification de la taille des nanoparticules d'or en fonction du rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  :



L'analyse de ces résultats montre que lorsque le rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  augmente,  $\lambda_{\text{abs}}$  et la taille moyenne des particules diminuent. Ces résultats confirment le double rôle du citrate comme agent réducteur de HAu et stabilisant des nanoparticules d'or. En effet, des composés ioniques présents dans la solution comme le citrate et le dicarboxylate (cf. équation (1)) sont susceptibles de s'adsorber à la surface des particules en les stabilisant plus ou moins de façon électrostatique. La théorie de cette approche théorique a été développée par Derjaguin et Landau et par Verwey et Overbeek (théorie DLVO) [16]. Une remarque importante liée à la chimie des solutions concerne la réaction des ions hydrogène, libérés au cours de la réduction de  $\text{HAuCl}_4$  avec une des bases présentes dans le milieu (citrate en excès ou dicarboxylate formé). L'établissement des réactions prépondérantes alors mises en jeu (redox et/ou acido-basique) dépend du rapport molaire  $n(\text{Red})/n(\text{HAu})$  et constitue une application des aspects thermodynamiques de la chimie des solutions pour l'étudiant. À ces notions s'ajoute celle de la cinétique d'agrégation des particules [4], notion relativement complexe et qui n'a pas été abordée.

La caractérisation de ces solutions colloïdales par spectrométrie UV-visible n'a pas conduit à des résultats exploitables en raison d'une forte diffusion de la lumière par les particules. Cependant, la bande d'absorption « plasmon » de surface de nanoparticules d'or sphériques est généralement observée aux alentours de 520 nm [21-24] lorsque leur taille est de quelques dizaines de nanomètres. Ces résultats laisseraient supposer une hétérogénéité des solutions tant d'un point de vue de la forme que de la taille des colloïdes dont certains pourraient former des agrégats.

### Conclusion

Au cours de cette étude, Sabrina Zhu s'est parfaitement approprié le sujet. Les échanges avec son professeur et l'intervenant universitaire, ainsi que les échanges tripartites ont été très enrichissants et ont permis aux trois participants de rentrer chacun dans des mondes qu'ils connaissaient plus ou moins bien, voire pas du tout.

Il nous semble que les objectifs assignés à l'épreuve de TIPE ont été atteints malgré un emploi du temps relativement chargé de Sabrina. De ce fait, il n'a pas été possible d'approfondir les caractérisations des nanoparticules d'or par spectrométrie UV-visible. Par ailleurs, d'autres paramètres tels que l'évolution de la couleur des solutions à l'abri de la lumière et à la lumière, le pH, le temps de réaction et la force ionique auraient pu être envisagés.

Des phénomènes complexes mais intéressants ont été mis en évidence, dans un champ moderne d'investigation. De la documentation scientifique a été recherchée puis exploitée. Au cours de nombreux entretiens, des idées scientifiques ont été échangées. Un protocole a été discuté, mis au point, expérimenté. Des difficultés expérimentales ont été constatées et partiellement résolues. Un dossier scientifique a été monté et présenté. Et, cerise sur le gâteau, Sabrina a réussi sa présentation orale au concours !

Enfin, la mise au point de protocoles pour les activités expérimentales de TIPE, nécessairement simplifiés, à partir de publications issues de la recherche fondamentale, permet d'imaginer des applications à de nouvelles manipulations en séances de TP tant en licence à l'université qu'en classes préparatoires.

### Remerciements

Katia Fajerweg remercie les équipes de formation universitaires (EFU) de licence et de master de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) pour le financement des JIREC 2008. Les auteurs ont particulièrement apprécié l'enthousiasme et la motivation de Sabrina Zhu, élève au Lycée Chaptal, Paris 8<sup>e</sup>.

### Notes et références

- (1) Le lecteur est informé que cet article traite uniquement de l'aspect TIPE.
- (2) Arrêté du 5 février 2007.
- (3) Concours commun Mines Ponts, concours commun Centrale Sup/Elec, concours communs polytechniques, banque PT, concours clients).
- (4) Nous avons choisi de présenter certains documents en annexe, sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à la présentation de l'article (fichier pdf téléchargeable gratuitement).
- [1] Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, *À la découverte du nanomonde*, 2<sup>e</sup> éd., 2005, p. 3.
- [2] Edwards P.P., Thomas J.M., Gold in a metallic divided state – from Faraday to present-day nanoscience, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, p. 5480.
- [3] *Michael Faraday and the Royal Institution: the Genius of Man and Place*, IoP Publishing, Bristol, UK, 1991 (publié maintenant par Taylor and Francis) ; voir aussi Thomas J.M., *Proc. Am. Philos. Soc.*, 2006, 150, p. 523 ; Graham T.H., *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1861, 151, p. 183.
- [4] Di Meglio J.-M., Colloïdes et nanosciences, *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, NM 3 200.
- [5] Ptak M., Solutions colloïdales et gelées, BUP, 1957, 437, p. 160.
- [6] Boutaric A., *Les colloïdes et l'état colloïdal*, Librairie Félix Alcan, 1931.

- [7] Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgit C., The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology, *Gold Bull.*, 2007, 40(4), p. 270.
- [8] Dargaud O., Stievano L., Faurel X., A new procedure for the production of red purples at the Manufacture nationale de céramiques de Sèvres, *Gold Bull.*, 2007, 40(4), p. 83.
- [9] Thompson D., Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology, *Gold Bull.*, 2007, 40(4), p. 267.
- [10] Turkevich J., Colloidal Gold, Parts I and II, *Gold Bull.*, 1985, 18(86), p. 125.
- [11] [www.journal-officiel.gouv.fr/bases-de-donnees-jo.html](http://www.journal-officiel.gouv.fr/bases-de-donnees-jo.html), objectifs et organisation pédagogiques des TIPE : arrêté du 11.03.98, JO du 19.03.1998 et du 19.09.1999 ; [www.education.gouv.fr/pid230/textes-officiels.html](http://www.education.gouv.fr/pid230/textes-officiels.html), BOEN n° 14 du 02.04.1998 et arrêté du 02.09.1999.
- [12] [www.scei-concours.fr/cadre\\_tipe.htm](http://www.scei-concours.fr/cadre_tipe.htm), règlement de l'épreuve, notice complémentaire, rapp.
- [13] Cabane B., Formulation des dispersions. Formulation, *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, J 2 185.
- [14] Cabane B., Hénon S., *Liquides : solutions, dispersion, émulsions, gels*, Belin, Collection Échelles, 2003.
- [15] Roux D., Les colloïdes, *Encyclopédie Universalis*, 2006.
- [16] Amiens C., Chaudret B. Synthèse de sols d'argent et d'or, BUP, 2001, 837, p. 301.
- [17] Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J., *J.C.S. Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 11, p. 55.
- [18] Terrien C., Approche théorique de la coloration du verre rubis à l'or, *Le Bup*, 2008, 902, p. 317.
- [19] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion\\_Rayleigh](http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion_Rayleigh).
- [20] Daniel M.-C., Astruc D., *Chem Rev.*, 2004, 104, p. 293 et références citées.
- [21] Eustis S., El-Sayed M.A., *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, p. 209 et références citées.
- [22] Sakura T., Nagasaki Y., *Colloid Polym. Sci.*, 2007, 285, p. 1407.
- [23] Kreibig U., Frangstein V., *Z. Phys.*, 1996, 224, p. 307.
- [24] Keating C.D., Musick M.D., Keefe M.H., Natan M.J., *J. Chem. Ed.*, 2007, 76, p. 949 (<http://jchemed.chem.wisc.edu>).



K. Fajerweg



J. Lalande



S. Zhu

#### Katia Fajerweg

est maître de conférences à l'Université Paul Sabatier\*.

#### Julien Lalande

est professeur de classes préparatoires au Lycée Chaptal\*\*.

#### Sabrina Zhu

ancienne étudiante au Lycée Chaptal<sup>2</sup>, en 2<sup>e</sup> année de classes préparatoires PC, elle est actuellement élève à l'École des ingénieurs de la Ville de Paris.

\* Laboratoire de chimie de coordination, UPR 8241 Université Paul Sabatier/Toulouse 3, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04.  
Courriel : [katia.fajerweg@lcc-toulouse.fr](mailto:katia.fajerweg@lcc-toulouse.fr)  
(ancienne adresse : Laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609, Université P. et M. Curie, Paris 6, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05).

\*\* Lycée Chaptal, 45 boulevard des Batignolles, 75008 Paris.  
Courriel : [julien.lalande@prepas.org](mailto:julien.lalande@prepas.org)

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !



# Quelle image le mouvement associatif français a-t-il de la chimie ?

## Retour sur l'enquête de la commission Chimie et Société

Pierre Gervason

- Résumé** Le mouvement associatif influence de plus en plus tous les domaines sociétaux et décisionnaires, mais il est peu impliqué dans les réflexions et actions du monde universitaire. Afin de créer des liens durables, la commission Chimie et Société a rencontré des associations représentatives – sous la forme d'une enquête portant sur leurs visions de la recherche scientifique puis de la chimie – pour mieux les connaître, considérer leurs attentes et étudier leurs propositions. Il en ressort que le milieu associatif désire mieux connaître les chercheurs et qu'il est prêt à jouer un rôle dans les processus de choix des programmes de recherche, en y apportant notamment ses connaissances des attentes sociétales émergentes. Abordant la chimie, les associations sont critiques mais généralement pas hostiles. Des ouvertures sont possibles avec la majorité d'entre elles, pourvu que dialogue, transparence, information et prise en considération de leurs attentes soient des impératifs de base. Dans cette optique, Chimie et Société étudie les actions et moyens qui pourraient être mis en place.
- Mots-clés** **Chimie, société, associations, recherche, perception.**
- Abstract** **An overview of scientific research and chemistry as seen by a panel of French environmental and consumer associations**  
 Non-governmental organizations (NGOs) are today stakeholders who have a growing influence in most societal and decision maker institutions, but we hardly have considered involving them in our thoughts and actions. In order to create lasting links with NGOs, "Chimie et Société" (of which one of the missions is to be an active interface) has met with the most representative French NGOs so as to improve our knowledge, know their expectations and study their proposals. Meetings with them were carried out under the form of a survey, our questions being related to the positions they have on scientific research first, then on chemistry. For the first point, it happens that NGOs wish to have a better knowledge of scientists, and they are ready to play an effective part in the process of defining research programs. They think they can add their competence in bringing in the knowledge of emerging societal issues which they think scientists seldom consider. Regarding chemistry, NGOs have a critical but not absolutely hostile opinion. Widening our contacts with most of them is possible, provided that dialog, transparency, information and considering their expectations are adamant prerequisites. In this perspective, Chimie et Société has now put under study a program of actions and means in order to improve our interface with NGOs.
- Keywords** **Chemistry, society, associations, research, perception.**

### Contexte et limites de l'enquête

Constatant que le mouvement associatif influence de plus en plus l'action politique, mais qu'il est finalement peu impliqué dans les réflexions et actions du monde académique, la commission Chimie et Société\* (C & S) s'est appliquée à affirmer son rôle d'interface en se rapprochant d'associations de promotion du développement durable, de défense de l'environnement et de la consommation. Le but de cette démarche était de créer des liens avec les associations, afin de mieux les connaître puis d'étudier les actions communes possibles, résultant des questionnements issus de l'enquête.

Fin 2007, C & S a décidé de rencontrer des associations représentatives pour collecter leurs opinions sur la recherche scientifique et la chimie. Le guide d'entretien des rencontres et entrevues en quinze questions a été réalisé au sein du Bureau. Une première partie a porté sur la perception de la recherche et des chercheurs, la finalité des études, la prise en compte des attentes sociétales dans l'élaboration des

programmes et le rôle que les associations doivent, peuvent ou pourront y jouer. La deuxième partie plus ciblée a traité de la chimie : définitions, visions, bénéfiques et inconvénients, évolutions souhaitables.

De fait, nous n'avons pas réalisé une enquête au sens sociologique et technique du procédé, et n'avons pas eu pour but d'en extrapoler des considérations statistiques. Il s'agit bien de présenter uniquement les opinions recueillies.

Sur vingt associations contactées, douze ont pu être rencontrées dont sept en face à face et cinq par téléphone pour des raisons de disponibilité ou d'éloignement géographique.

Les opinions retranscrites sont celles de nos interlocuteurs. Quelques-unes peuvent sembler abruptes et représentatives de certains *a priori*, sans doute dus – et c'est là notre unique commentaire personnel à ce stade – à leur vision de milieux qu'elles connaissent à des degrés variables, généralement faibles. Quelles que soient leurs opinions, nous n'avons cherché qu'à collecter leurs

Tableau I - Les associations ayant participé à l'enquête.

Consommation
- ALLDC (Association Léo Lagrange de Défense des Consommateurs) - CLCV (Confédération du Logement et du Cadre de Vie)
Environnement
- FNE (France Nature Environnement) - Fondation Nicolas Hulot - France Écologie - Les Amis de la Terre - MDRGF (Mouvement pour le Droit et le Respect des Générations Futures) - MNLE (Mouvement National de Lutte pour l'Environnement) - Orée - Robin des Bois - The Natural Step - WWF

réponses, et non à les convaincre, les rassurer ou les contredire. La synthèse de cette enquête leur a été transmise au cours du dernier trimestre 2008.

## Les associations ayant répondu à l'enquête

La césure entre défense de l'environnement et de la consommation est de moins en moins évidente, dans la mesure où, notamment pour les consommateurs, les impacts environnementaux et le développement durable sont de plus en plus présents dans leurs motivations. D'autre part, l'étude des impacts sur la santé humaine se développe également chez les défenseurs de l'environnement. Cependant pour plus de clarté, nous avons volontairement gardé ce classement (voir *tableau I*).

## La recherche en général

**Question :** *Pensez-vous qu'il faille développer les recherches scientifiques uniquement quand elles sont susceptibles d'avoir des applications pratiques ?*

Les associations (sauf une) sont unanimes à penser que la recherche n'a pas pour objectif de trouver des applications pratiques. Elles estiment que l'enrichissement intellectuel apporté par la recherche fondamentale doit être impérativement conservé, *a minima* en termes de culture et d'indépendance d'esprit.

Cependant les priorités et les critères de choix sont à redéfinir. En effet, bien que les découvertes de la recherche « pure » puissent aboutir à la mise sur le marché de nouveaux produits, il y a un risque qu'une recherche orientée vers l'application soit trop dépendante des sources de financements, sans souci des attendus sociétaux.

Concernant ce dernier point, les associations considèrent que si le scientifique est un citoyen, un consommateur, et souvent un écologiste, il effectue une césure forte entre son métier (dépendant des budgets de recherche) et son profil personnel. De plus, sa connaissance et sa vision des attentes de la société (notamment sur les risques émergents) sont perçues comme méconnues. À ce stade, les associations rencontrées portent un jugement critique sur les scientifiques, considérés comme des chantres du « vieux déterminisme selon lequel le progrès scientifique est automatiquement une source de progrès social », des personnes lointaines et peu abordables, travaillant sans synergies (il est ressenti que l'absence

de lanceurs d'alerte qui consolideraient les tendances émergentes nuit aux synergies entre chercheurs).

## La société

### Questions :

*- Pensez-vous que les scientifiques se préoccupent de ce que la société pourrait attendre des résultats de leurs recherches ?*

*- Pensez-vous que la demande de la société est suffisamment prise en compte dans les choix des axes de recherche des grands organismes publics et de l'Université ?*

*- Pensez-vous que les associations et les citoyens peuvent être associés, dans certains cas, à la recherche publique, c'est-à-dire par exemple participer à la définition des programmes, à leur soutien, à l'évaluation de leurs conséquences ? Si oui, sous quelle forme ?*

La perception de l'évolution de la prise en compte de la demande sociétale est contrastée selon les associations : positive pour certaines qui observent l'émergence d'une meilleure écoute, négative pour d'autres qui ne voient pas d'amélioration dans ce domaine, notamment à cause des orientations créées par des politiques de cofinancement public/privé.

Les associations sont évidemment favorables à l'amélioration de leurs relations avec les scientifiques, les conditions préparatoires au dialogue étant réelles car elles estiment posséder de plus en plus de compétences scientifiques. Elles amènent une vision « sociotechnique » des attentes, des questionnements et des inquiétudes, et certaines ont déjà l'expérience de recherches communes avec les milieux scientifiques. De plus, et vis-à-vis de leurs mandants (adhérents, sympathisants...), elles ont besoin de prendre les informations à la source et elles ne doivent pas laisser imposer au citoyen sans débat des applications de la recherche dont l'utilité sociale n'est pas probante.

Le dialogue devrait donc s'instaurer, mais deux impératifs sont à considérer avant de présenter les préconisations de dialogue : l'approche sociétale et la chronologie.

### L'approche sociétale

Un questionnement fondamental et une divergence entre les associations portent sur la définition de « la société » et de ses représentants, d'où différentes propositions de création de dialogue :

- La première, que l'on peut nommer *participation directe*, consiste à intégrer les associations dans les programmes de recherche où elles participeraient en deux étapes (*figure 1a*). D'abord, créer les conditions du dialogue par une découverte réciproque avec les scientifiques, afin d'évacuer le problème « culturel » d'attitude de la recherche tel qu'il est ressenti par les associations. Les scientifiques devraient considérer que l'expertise « amont » leur appartient, mais que l'expertise « aval » des associations est à prendre en compte. Des possibilités d'ouverture pourraient être la tenue de forums officiels, de groupes d'échange, etc.

Les scientifiques pourraient alors accepter les compétences et l'expérience des associations dans l'élaboration ou l'orientation des programmes, et leur donner des voix délibératives. Plusieurs propositions sont émises :

- le développement d'échanges réguliers et la participation à des comités d'orientation (bien que certaines participant déjà à de telles entités évoquent un risque que ce ne soit que le lieu de l'enregistrement de choix déjà faits...);

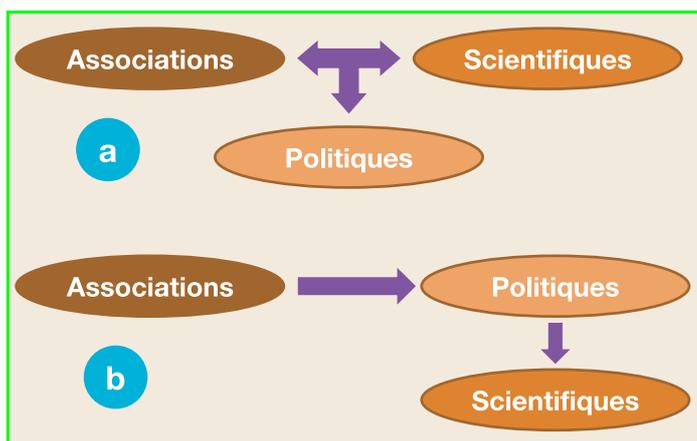


Figure 1 - La participation (a) directe ; (b) indirecte.

- des consultations spécifiques selon les domaines de compétence, des débats publics. Mais le milieu associatif reconnaît à ce stade ses limites par manque de moyens humains et financiers (financement ou cofinancement des recherches notamment).

- La seconde, que nous appellerons *participation indirecte*, privilégie une action vers les « politiques », à charge pour eux de travailler avec la recherche à la définition des programmes (figure 1b). Pour les tenants de cette option, il appartient aux politiques, vecteurs de l'expression du citoyen, et non aux associations d'agir vers les milieux de la recherche. L'amélioration de la vie quotidienne du citoyen se fera ainsi par l'évolution des programmes de recherche imposée par le personnel politique, l'association agissant alors en initiateur et soutien d'opinions (« un pas vers la démocratie participative »).

## La chronologie

Il semble que la prise en compte des demandes sociétales n'est effective qu'en cas de crise ou de polémique, donc *a posteriori* (OGM, maladies orphelines, téléphones portables...), d'où le rôle de vigie que peut jouer le milieu associatif.

## La chimie

### Questions :

- Quand on parle de chimie, qu'est-ce qui vous vient spontanément à l'esprit ?
- Quelle définition donneriez-vous de la chimie ?
- Quels ont été vos premiers contacts avec la chimie ?
- Pensez-vous que la chimie apporte à la société plus de bénéfices que de nuisances, plus de nuisances que de bénéfices, ou autant de bénéfices que de nuisances ?
- À votre avis, dans les domaines suivants, l'apport de la chimie est-il plutôt positif ou plutôt négatif : agriculture-horticulture-élevage, alimentation, vie quotidienne-hygiène-beauté-entretien-papier-bois-matériaux-loisirs, bâtiment, cadre de vie-confort, communication-écrit-télécoms, cosmétique, énergie-production-transport-utilisation domestique, environnement-traitement des pollutions et des déchets, patrimoine, santé-médical-chirurgical-paramédical-optique-vétérinaire, transports ?

Qu'est ce que la chimie ? L'éventail des réponses est large : une science, l'art de créer de nouvelles substances, un outil de connaissance qui apporte des solutions, ce qui

agit directement sur la matière, des molécules ou leur manipulation et leur combinaison, l'alchimie, le mystère, le secret, la magie, l'inconnu, la transformation de la matière dont le chimiste est l'architecte ? La grande majorité de nos interlocuteurs a eu un premier contact avec la chimie essentiellement par l'enseignement, du lycée à la « boîte du petit chimiste ». Cependant, à ces visions que l'on peut qualifier de « théoriques » et d'« ésotériques » (sinon « philosophiques ») sur la chimie, se rajoute le fait que la perception de la chimie est celle de ses applications : les produits « chimiques », leur production, leur emploi, et les risques et impacts afférents. La chimie, c'est la production de composants entrant dans notre quotidien et de nouveaux matériaux, une activité qui doit répondre aux besoins de la société, des groupes industriels, la pharmacie, la pollution, du synthétique à substituer par de la « chimie verte ». On retrouve à ce stade un autre « premier contact avec la chimie » qui est l'impact sur le fœtus de médicaments toxiques, de pesticides.

Cette vision de la chimie *via* ses applications pratiques entraîne des positions négatives, positives, et d'autres à la fois bonnes et mauvaises que nous appellerons « doubles ».

La vision négative de la chimie vient de la notion d'artificial, des accidents historiques, des pollutions, des médicaments dangereux (d'où la nécessité d'appliquer en amont le principe de précaution), de son omniprésence (d'où le détournement du slogan « la chimie est partout » qui devient « c'est bien ce qu'on lui reproche » !), ce qui justifie le règlement européen REACH.

Les visions positives sont que la science est bonne, mais que c'est l'homme qui l'utilise mal...

Pour les tenants de visions positives et négatives, la chimie est une source de maux mais génère des progrès phénoménaux, elle peut être bonne et mauvaise (pharmacie, aspirine vs armes chimiques), elle doit répondre aux besoins de la société, et elle crée des problèmes mais apporte des solutions.

Cela apparaît encore plus lorsque nous demandons quelle est la part relative des bénéfices et des nuisances apportés par la chimie dans différents domaines d'application. L'opinion partagée par une majorité d'associations est que, en général, la chimie – toujours *via* ses produits – est considérée comme apportant des progrès indiscutables, contrebalancés par des considérations portant sur la toxicité et la pollution. Mais la balance bénéfices/nuisances est très influencée selon que le domaine d'application est très visible ou/et ses impacts écologiques et sanitaires jugés importants (agriculture, horticulture, élevage, alimentation, cosmétique, santé... pour les opinions négatives) ou non (cadre de vie, confort, communication, patrimoine, santé, transports, énergie, transports d'énergie... pour les opinions positives).

## La vision, l'image, la communication

### Questions :

- Depuis de nombreuses années, de nombreux sondages d'opinion (dont celui réalisé à la demande du CNRS fin 2006) ont montré un divorce dans l'opinion entre la chimie et la société. Quelle en est pour vous l'origine ?
- Que proposez-vous pour faire évoluer l'image de la chimie et les relations entre la chimie et la société ?

Nous avons noté que certaines associations qui ont une vision négative très affirmée ne voient aucun aspect positif, alors que les autres font preuve d'un positionnement relatif.

À ce stade de l'étude, où des positions fermes sur la chimie commencent à être exprimées, il est constaté d'entrée que cette image négative s'inscrit dans un manque de confiance global vis-à-vis de l'industrie, des pouvoirs publics et des politiques. Elle n'est pas propre à l'industrie chimique, mais le citoyen y est plus sensible de par les applications directes visibles ou non de la chimie et ses impacts sur la santé et l'environnement.

### Les critiques spécifiques

Les maître-mots rencontrés alors sont danger, opacité, négation des risques, manque de responsabilité et mépris. Trois axes forts se dessinent qui ne sont pas favorables à son image :

- la chimie (l'industrie) est source d'accidents graves mal gérés par une minimisation des impacts, mais elle est également responsable au quotidien d'impacts forts sur l'environnement, la santé, la nature ;
- l'opacité sur les impacts et la négation des effets est trop systématique ;
- des applications mauvaises, les armes de guerre par exemple ;
- et le fait que la chimie soit intrinsèquement pour nos interlocuteurs la « science du secret ».

Globalement, l'opinion publique n'aime pas l'absence de prise de responsabilité et il est regretté que la communication de la chimie ne soit pas assez affectée à de l'information. Trop décrire les bienfaits sans traiter des risques est finalement sans effets (par exemple l'ambiguïté du slogan « tout est chimie » qui n'explique rien et ne justifie rien).

### Les recommandations

À ce stade, les représentants du mouvement associatif émettent les recommandations suivantes :

- il faut intégrer le fait que les moyens d'information actuels globalisent les craintes ;
- la chimie doit intégrer à tous les niveaux – dès la recherche – les demandes sociétales, en intégrant en amont les associations ;
- les chimistes doivent aller à la rencontre du « monde vrai » ;
- ils doivent agir en premier (formation, information, meilleurs produits) et donner des signes positifs (transparence, bonne foi, prise en compte des populations et du citoyen, notamment des consommateurs) ;
- il est indispensable de développer la vulgarisation (exemple positif cité : « La main à la pâte ») et d'adapter et clarifier le vocabulaire, d'introduire le développement durable dans les programmes et les crédits de recherche, d'intégrer les activités connexes (déchets, traitement des sols...) dans les modèles économiques de l'industrie, et de se rendre compte que la communication et la publicité n'ont pas été efficaces.

## La société, la consommation

### Questions :

- Dans la société actuelle, une consommation « responsable » peut-elle limiter les effets négatifs de la chimie ou favoriser une évolution vers « une nouvelle chimie » ?
- Pensez-vous qu'il y ait une ambivalence entre le désir d'amélioration de la qualité de la vie et ce que le citoyen est prêt à assumer comme risques ? Pensez-vous que l'on peut aller dans le sens du progrès sans prendre de risques ?
- Connaissez-vous le règlement européen REACH qui durcit les conditions de mise sur le marché des produits chimiques ? Si oui, qu'en attendez-vous ?

Bien qu'étant convaincues que « le risque zéro n'existe pas, mais qu'il faut le prévoir et le gérer », les associations sont conscientes de la complexité de la gestion du thème du progrès face à la prise de risque. Doit-on sacrifier le maintien de la qualité de la vie au mépris du risque ? Il est généralement répondu que les deux vont de pair : dans un premier temps, la « consommation responsable » doit limiter les effets négatifs, mais le déséquilibre entre information et publicité fait que « on achète ce que l'on nous vend et ce que l'on nous vante (même si l'on n'y croit pas) » et que le choix d'alternatives est faible. Le citoyen est donc victime du marché, et c'est à une « nouvelle chimie » de limiter ses aspects négatifs sous la montée en puissance de l'obligation de changer nos modes de consommation.

On ne peut aller dans le sens du progrès sans risques, mais dans la mesure où le progrès consisterait à concilier l'amélioration de la vie matérielle avec la diminution des effets négatifs (dont la survie de l'environnement et la gestion de la santé), les risques doivent être connus (qu'en est-il alors du niveau de connaissance du citoyen, de son accès aux données ?) Or actuellement, il est estimé que ce sont « ceux qui connaissent le risque qui le font prendre à ceux qui l'ignorent. » Une bonne opportunité d'évaluer les risques posés par les produits, d'accélérer les transformations des modes de production, et d'imposer une politique d'encadrement et de transparence réside dans la mise en œuvre du règlement REACH. Selon nos interlocuteurs, REACH devrait permettre un croisement entre des disciplines scientifiques différentes, une définition des rapports coûts/avantages et bénéfiques/risques, ainsi qu'une amélioration de la représentation des parties prenantes.

## Les perspectives

Ainsi qu'il a été précisé en introduction, nous ne nous sommes pas livrés à une enquête selon les règles formelles, mais gardons à l'esprit le but qui était l'opportunité de mieux connaître les visions et les attentes du milieu associatif afin de développer des actions communes.

Les associations rencontrées montrent un profond désir de mieux connaître le monde de la recherche et de créer des liens durables effectifs. Reste à prouver que ce besoin est réciproque, et si besoin, à définir dans un premier temps les modalités de rencontre et de discussion (structures de prise en charge du dialogue, objectifs, sujets, modalités pratiques...).

Concernant la chimie, l'opinion générale est critique mais nous avons été positivement surpris de constater qu'elle n'est pas systématiquement hostile. La majorité des associations fait preuve d'ouverture et elle attend beaucoup de la chimie : dialogue, transparence, information, « chimie verte »... Elles sollicitent une meilleure visibilité et la prise en considération de leurs attentes. Dans cette optique, Chimie et Société, qui a régulièrement invité les associations à des colloques et est consciente que ce premier pas est insuffisant, étudie actuellement les actions et moyens pour améliorer l'interface avec le milieu associatif.

\* [www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete](http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete).



### Pierre Gervason\*

est membre du Bureau de Chimie et Société.

\* 16 Grande rue, 91260 Juvisy-sur-Orge.  
Courriel : pierre.gervason@wanadoo.fr

# Quand la méduse fluo révolutionne la biologie moléculaire

Christophe B.Y. Cordella

**S**ouvenez-vous : octobre 2008, l'Académie royale de Suède décerne le prix Nobel de chimie à Osamu Shimomura, Martin Chalfie et Roger Tsien, pour la découverte et l'ensemble des travaux réalisés sur une protéine pour le moins

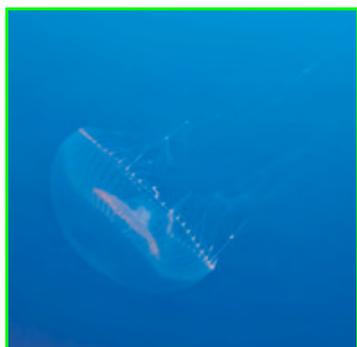


Figure 1 - La méduse *Aequorea victoria*.

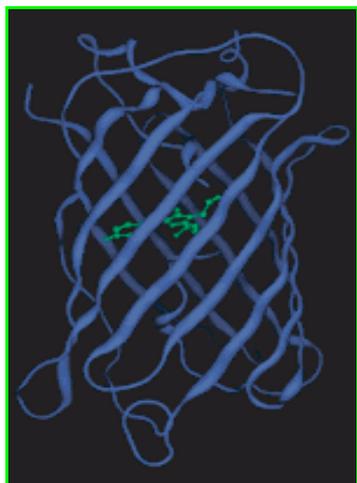


Figure 2 - La GFP.  
[www.conncoll.edu/ccacad/zimmer/GFP-www/shimomura.html](http://www.conncoll.edu/ccacad/zimmer/GFP-www/shimomura.html)

## Qu'est-ce que la fluorescence ?

Profitons de l'occasion pour revenir sur le phénomène dont cette protéine est naturellement le siège : la fluorescence. Il s'agit d'une émission lumineuse provoquée par diverses formes d'excitation autres que la chaleur. Comme nous le décrivons plus loin, elle se distingue de la phosphorescence en ce sens que la production de lumière intervient immédiatement ou rapidement après l'excitation et n'a pas pour origine les mêmes niveaux d'énergie au sein de la molécule. Cette propriété des molécules d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de restituer rapidement (lumière d'émission) est due à la présence de groupements fluorophores (terme recommandé par l'IUPAC)

ou fluorochromes (plutôt utilisés par les biologistes). Mais d'où vient exactement cette émission de lumière au sein de la molécule ?

Depuis les travaux de Jablonski<sup>(1)</sup> (figure 3), on sait que contrairement à l'émission laser, la fluorescence concerne les électrons de la molécule. Après absorption sélective de l'énergie de certains photons, la molécule se trouve alors dans un état électronique excité<sup>(2)</sup> nommé  $S_1$  (figure 4). Durant l'absorption de la lumière, le ou les électrons déplacés conservent la même orientation de spin. C'est la raison pour laquelle seules les transitions  $S_0 \rightarrow S_n$  sont permises et les transitions  $S_0 \rightarrow T$  ne le sont pas. Les dénominations S et T proviennent de l'état quantique des électrons de la molécule qui ont une multiplicité<sup>(3)</sup> égale à l'unité dans l'état singulet et à 3 dans l'état triplet. Le retour à l'état fondamental  $S_0$  peut alors se faire de différentes manières : l'une d'elles est le phénomène de fluorescence<sup>(4)</sup>. La lumière réémise par la molécule excitée peut être de même longueur d'onde (fluorescence de résonance) ou de longueur d'onde plus grande ou plus petite. Lors du phénomène de phosphorescence, la transition triplet-singulet nécessite une réorientation du spin, d'où une transition longue qui peut aller de la milliseconde à la seconde. *A contrario*, la fluorescence ne nécessite pas de réorientation du spin et le phénomène se produit en quelques picosecondes, voire quelques nanosecondes. Toute réorientation est consommatrice d'énergie qui est cédée par la molécule au milieu. Les passages d'un état S vers T ou T vers S



Figure 3 - Aleksander Jablonski.

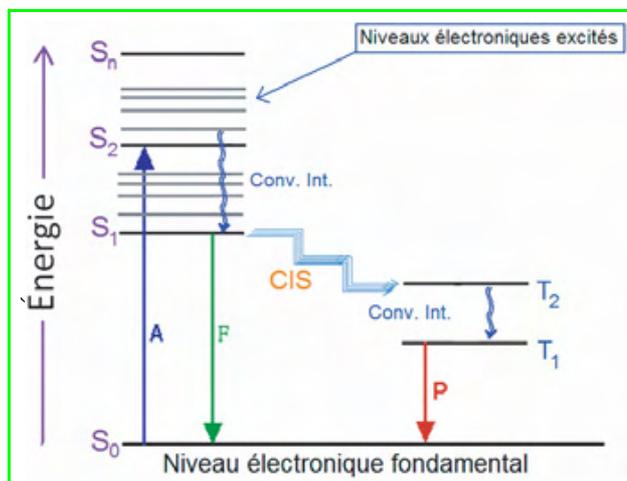


Figure 4 - Diagramme de Jablonski.  
A = absorption d'un photon ; F = fluorescence ; P = phosphorescence ; Conv. Int. = conversion interne ; CIS = croisement inter-système.

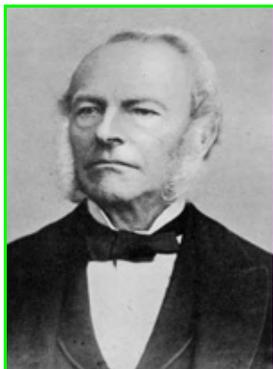


Figure 5 - George Gabriel Stokes.

sont appelés « intersystem crossing » et les processus S vers S et T vers T sont appelés « conversion interne ». Dans les milieux liquides en particulier, le fait que la longueur d'onde d'émission après excitation soit plus grande est dû à ce que la molécule retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité : c'est la règle de Kasha<sup>(5)</sup>. Cette différence est appelée déplacement de Stokes<sup>(6)</sup> (figure 5). Ce déplacement du spectre d'émission vers des longueurs d'onde plus élevées

facilite la détection de la lumière de fluorescence, signal spécifiquement associé au fluorophore.

## De la découverte aux applications

Bien que l'extraction puis la synthèse de fluorophores datent de plus de cent ans (synthèse des colorants), les chimistes, depuis la découverte de la protéine verte, ont synthétisé ou découvert de nombreux fluorophores, chacun pouvant être caractérisé par ses spectres d'excitation et d'émission. Roger Tsien fut très actif dans ce domaine car il développa des GFP capables d'émettre de la lumière à des longueurs d'onde différentes pendant une durée plus importante et d'une plus grande intensité.

Comme la fluorescence se traduit généralement par l'émission de lumière visible à partir d'une source d'énergie invisible (ultraviolets), les objets fluorescents paraissent plus lumineux que des objets de même teinte, mais non fluorescents. Cette propriété a rapidement été valorisée par l'industrie qui a développé et commercialisé des applications nous touchant directement dans la vie quotidienne : par exemple dans les peintures anticollision de couleur orange dont on recouvre certaines parties des avions. La fluorescence est également utilisée comme source de lumière noire, essentiellement composée de proches ultraviolets, qui fait ressortir les blancs et les objets fluorescents lorsqu'elle est émise dans la pénombre, afin de créer une ambiance psychédélique. Encore une application que nous utilisons au moins une fois par jour sinon plus : le surligneur, qui dépose sur le papier une encre fluorescente visible et résistante à la lumière mais qui laisse le texte visible. Nous pourrions dérouler ainsi plusieurs pages sur les applications technologiques de la fluorescence. Évoquons également les tubes luminescents, qui servent aussi bien à l'éclairage industriel que domestique, dont la fluorescence provient cette fois non pas du gaz qu'ils renferment (mercure gazeux ou argon par exemple) mais de la poudre dont est tapissée la paroi du tube, poudre elle-même constituée de molécules d'un certain fluorophore (souvent des mélanges ternaires de silicates et d'aluminates).

La fluorescence est aussi très utilisée en laboratoire. Citons par exemple les microscopes confocaux à balayage laser, les microscopes et autres spectromètres de fluorescence. L'imagerie par rayons X, qui est aussi une utilisation du principe de la fluorescence, permet de convertir les rayons X en lumière visible pour l'œil ou un capteur CCD. L'étude du processus fondamental de lecture de l'ADN par les ribosomes n'aurait pas été possible (entre autres) sans outils de détection basés sur la fluorescence (cf. prix Nobel

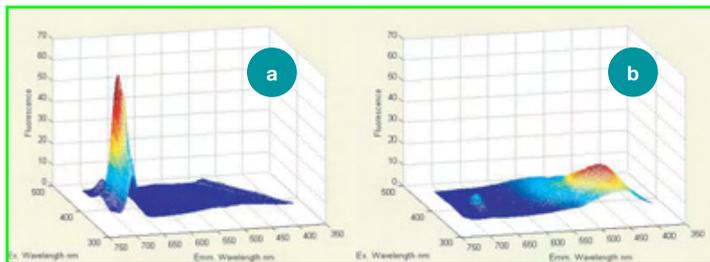


Figure 6 - Fluorescence émise par les chlorophylles dans l'huile d'olive naturelle (a) à température ambiante ; (b) chauffée à 170 °C après 140 min. Longueurs d'onde d'excitation : 360-470 nm ; longueurs d'onde d'émission : 370-710 nm. Image : Équipe Chimométrie, UMR214 INRA, Paris.

de chimie 2009<sup>(7)</sup>). Elle peut également servir à caractériser un matériau minéral ou biologique. La chlorophylle a – antioxydant essentiel de nombreux végétaux tels que l'olive – est fluorescente, et sa mesure grâce à un spectromètre de fluorescence est un moyen efficace pour évaluer l'état de stress d'une plante ou mesurer les changements chimiques se produisant au sein d'une substance naturelle à laquelle on applique une contrainte physique telle qu'un chauffage. La figure 6 présente des spectres de fluorescence 3D acquis sur un spectromètre de notre laboratoire sur lesquels on observe la diminution de fluorescence émise par les molécules de la famille des chlorophylles lorsque l'on chauffe de l'huile d'olive. Ces images montrent que les chlorophylles de l'huile d'olive disparaissent (l'oxydation est une réaction possible) en réagissant avec d'autres molécules du milieu, ce qui induit un changement de structure chimique et une perte de la fluorescence native. On suit ainsi l'effet du procédé de chauffage sur l'échantillon et on mesure indirectement la stabilité du produit vis-à-vis de la chaleur.

Un autre domaine d'application qui connaît actuellement de grands développements est celui des « puces à ADN » ou « biopuces ». Il en est de même pour les « laboratoires sur puce », plus connus sous le vocable anglais « lab-on-a-chip », qui connaissent depuis quelques années d'importants développements dans plusieurs domaines des sciences, et en particulier en biologie et médecine. Ils trouvent également de plus en plus d'applications dans

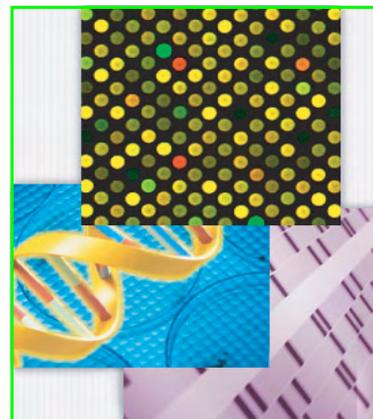


Figure 7 - Puce à ADN.

l'environnement (détection de contaminants et/ou de polluants). Les puces à ADN (figure 7) sont des outils particulièrement utilisés en biologie moléculaire et génétique car elles ouvrent les portes de la génomique en permettant d'étudier simultanément l'expression de plusieurs milliers de gènes (le transcriptome) en une seule analyse. Grâce à la mesure optique de nuances de couleurs, les puces à ADN mesurent les modifications des différents états cellulaires d'un tissu donné. De facture plutôt récente, la puce à ADN est un dispositif miniaturisé se composant d'un support rigide (verre ou nylon) de quelques cm<sup>2</sup>, sur lequel de courtes séquences d'ADN appelées « sondes »<sup>(8)</sup> ont été fixées. Les sondes sont choisies pour leur spécificité vis-à-vis d'un seul et unique

gène. Exploitant la complémentarité des fragments d'acides nucléiques qui peuvent s'associer et se dissocier de façon réversible sous l'action de la chaleur et de la concentration saline du milieu, une puce à ADN devient le support où l'on peut mettre en contact les sondes et les ARN extraits des échantillons à analyser (appelés « cibles »). La propriété de complémentarité évoquée plus haut s'exprime au sein du mélange et un phénomène de recombinaison appelé hybridation s'opère. Grâce au marquage des cibles, le plus souvent par incorporation de fluorophores (mais un marquage par radioéléments est également possible) et acquisition des images d'hybridation, la quantification des signaux d'hybridation indique le niveau d'expression, dans l'échantillon initial, de chacun des gènes déposés sur la puce. Ce type de technologie peut ainsi permettre de comparer l'état physiologique de deux cellules de même type, l'une saine, l'autre « malade ». On voit immédiatement les applications possibles et innombrables en cancérologie, par exemple pour le typage tumoral. Les « lab-on-a-chips » constituent actuellement la forme la plus avancée de microsystèmes intégrant l'ensemble de la chaîne analytique, depuis le dépôt de l'échantillon en passant par la séparation des constituants jusqu'à la détection des différents analytes recherchés (figure 8). Cette technologie utilise un réseau de canaux et de puits qui sont gravés sur des supports miniaturisés en verre, en silicium ou en polymère pour construire des mini-laboratoires. La pression et les forces électrocinétiques déplacent des volumes de l'ordre du picolitre, finement contrôlés à l'intérieur des micro-canaux. Les « lab-on-a-chips » permettent la manipulation des échantillons, le mélange, la dilution, l'électrophorèse, la séparation chromatographique et la détection sur des systèmes intégrés. Leurs principaux avantages sont la facilité d'utilisation, la rapidité d'analyse, d'échantillonnage et la faible consommation de réactif, ainsi qu'une répétabilité élevée principalement due à l'automatisation. Dans les deux cas, la détection des éléments d'intérêt se fait très souvent par mesure de la fluorescence émise par l'échantillon.

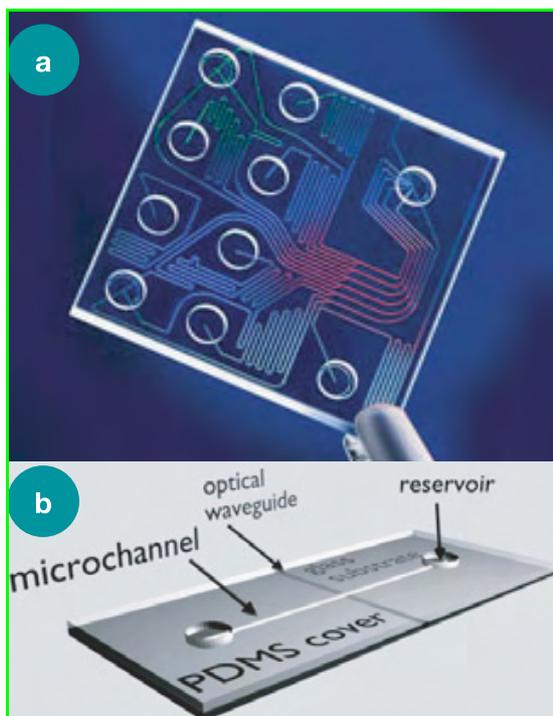


Figure 8 - Exemples de « lab-on-a-chip » : (a) Chip Agilent Technology ; (b) Chip LEOM-ECL/CNRS.

## Une révolution scientifique ? Technique ?

Vous l'aurez compris : la découverte du phénomène de fluorescence au sein de la « méduse fluo » aura réellement révolutionné notre quotidien.

Mais comme nous le rappelle Hervé This dans son livre *La sagesse du chimiste*<sup>(9)</sup>, tout ceci est technologie et non science. La découverte et la compréhension du phénomène de fluorescence au sein de la « méduse fluo » du point de vue chimique sont l'aspect scientifique de cette affaire ; tout ce qui en a découlé en termes d'applications en est le versant technologique. Ces trois chercheurs ont donc contribué avec succès à ce que la science soit source de progrès pour notre société. Qu'ils en soient encore une fois remerciés. Cette révolution scientifique et technique, l'Académie suédoise se devait de la souligner... ou plutôt surligner pourrais-je dire.

### Notes et référence

- (1) Le professeur Aleksander Jablonski (1898-1980) était un physicien polonais, membre de l'Académie polonaise des sciences. Sa thèse porte sur l'influence du changement de la longueur d'onde de la lumière d'excitation sur les spectres de fluorescence. Jablonski a été l'un des pionniers de la physique photonique moléculaire. Il a créé entre autres le concept de « centre luminescent » et s'est intéressé au phénomène de dépoliarisation de la photoluminescence. La fluorescence est schématiquement illustrée avec le très classique diagramme de Jablonski, proposé en 1935, pour décrire l'absorption et l'émission de lumière.
- (2) Souvent un état dit *singulet*, c'est-à-dire dans lequel le spin total des électrons est nul. Sur leur niveau d'énergie, les deux électrons qui occupent l'orbitale ont une orientation de spin opposée ; ce que l'on schématise habituellement par des flèches de sens opposé. Dans l'état dit *triplet*, les électrons ont une orientation de spin identique ; les flèches pointent dans la même direction.
- (3) La multiplicité de spin est définie à partir de la valeur du spin des électrons qui ne peut être égale qu'à  $\frac{1}{2}$  ou à  $-\frac{1}{2}$ . Deux électrons ont des spins parallèles s'ils ont leurs spins de même signe ; ils ont des spins antiparallèles si leurs spins sont de signes opposés. La multiplicité  $M = 2|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| + 1 = 1$  pour l'état singulet (S) et  $M = 2|\frac{1}{2} + \frac{1}{2}| + 1 = 3$  pour l'état triplet (T).
- (4) Le phénomène de fluorescence ne se limite pas à l'émission dans le spectre visible, mais concerne tout le spectre électromagnétique. Il existe donc par exemple une fluorescence X associée à l'émission de rayons X.
- (5) Pr Michael Kasha (1920-...), Université de Californie, Berkeley (États-Unis).
- (6) George Gabriel Stokes (1819-1903). Mathématicien et physicien britannique, il est à l'origine de nombreuses contributions de premier plan dans divers domaines de la physique tels que la mécanique des fluides, l'optique et la géodésie. Il explique le phénomène de la fluorescence en 1852.
- (7) Les lauréats du prix Nobel de chimie 2009 ont montré la structure des ribosomes, notamment à l'échelle atomique. Ils ont pour cela utilisé une méthode de cristallographie aux rayons X pour établir la position de chacun des centaines de milliers d'atomes des ribosomes. C'est le volet structural de ce travail de recherche. En revanche, l'étude du processus de lecture de l'ADN par les ribosomes a été réalisée avec des techniques de biologie moléculaire utilisant la fluorescence. Voir [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2009/press.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2009/press.html)
- (8) Ici, les sondes correspondant à des oligonucléotides de synthèse ou à des produits de réaction PCR (« polymerase chain reaction »).
- (9) This H., *La sagesse du chimiste*, Collection « Sagesse d'un métier », L'œil neuf éditions, 2009.



#### Christophe B.Y. Cordella

est chimiométricien et ingénieur de recherche INRA au Laboratoire de chimie analytique d'AgroParisTech\*.

\* Laboratoire de Chimie Analytique, INRA/INA-PG AgroParisTech, UMR 214 Ingénierie Analytique pour la Qualité des Aliments, 75005 Paris.  
Courriel : christophe.cordella@paris.inra.fr

# The computational prediction of toxicological effects in regulatory contexts

## Current use and future potential of (Q)SAR tools

Enrico Mombelli and Stéphanie Ringeissen

La prédiction des propriétés (éco)toxicologiques et physico-chimiques des substances lance de nouveaux défis à la science. Ces défis concernent notamment le monde de la maîtrise des risques, qu'il s'agisse des propriétés toxiques des substances ou encore de leurs propriétés explosives. Dans le cadre de notre dossier relatif au règlement REACH, nous vous proposons ce mois-ci un article dédié aux outils de modélisation et d'étude des relations (quantitatives) structure/activité (en anglais : Quantitative Structure-Activity Relationship ou (Q)SAR), reconnues par le règlement européen REACH sur les produits chimiques comme des outils alternatifs et complémentaires aux outils d'évaluations traditionnels (voir l'encadré p. 54 pour la description des méthodes classiques).

### Résumé

#### La modélisation des effets toxicologiques : utilisation actuelle et potentiel futur des outils (Q)SAR

Les effets toxicologiques des molécules peuvent être prédits grâce à la modélisation, quantitative ou qualitative, de la relation entre structure chimique et activité biologique. Cette approche de modélisation est connue sous le nom de modélisation (Q)SAR. Depuis le travail pionnier réalisé par Corwin Hansch dans les années 60, le développement et l'utilisation des relations entre structure et activité ont connu un essor croissant ces dernières années, soit pour des applications industrielles, soit pour des applications réglementaires. Cette tendance est de surcroît stimulée par l'implémentation de nouvelles réglementations européennes (REACH, 7<sup>e</sup> amendement de la Directive européenne sur les cosmétiques) dont le succès passe indéniablement par le déploiement d'une stratégie *in silico* intégrée. Cet article présente de façon synthétique l'utilisation actuelle et le potentiel futur de ces méthodes pour la prédiction des dangers toxicologiques des substances pour l'homme.

### Mots-clés

Toxicologie computationnelle, modélisation, (Q)SAR, *in silico*.

### Abstract

Quantitative and qualitative models describing the relationship between chemical structure and biological activities can be used to predict toxicological effects of chemicals and they are referred to as (Q)SAR models. Since the pioneering work of Corwin Hansch in the 60's, the development and utilization of structure-activity relationships have become increasingly more important over the past years for industrial and regulatory applications. The implementation of new European chemical safety policies (REACH, 7<sup>th</sup> amendment of the EU cosmetic Directive) is one of the incentive of this trend whose success is dependent upon the implementation of *in silico* methods among fully integrated strategies. This review briefly summarizes the current utilization and future potential of such modeling approaches for predicting chemical-induced human health hazards.

### Keywords

Computational toxicology, (Q)SAR, *in silico*.

## Introduction and historical background

Xenobiotic agents can disturb a biological system in several ways including interactions with endogenous molecular targets (e.g. receptors), oxidative stress, interference with normal metabolism, interactions with ion transporters and disruption of calcium homeostasis [1].

It is generally recognized that the molecular structure of chemicals plays a central role in modulating their toxicological activity and such a structure-activity paradigm is of central importance in molecular toxicology. For instance, by analyzing 232 chemicals and their corresponding binding data to the estrogen receptor (ER), Tong *et al.* have shown that 95% (124/131) of all active chemicals matched one or more of the following structural alerts<sup>(1)</sup>: the steroid skeleton, the diethylstilbestrol (DES)

skeleton and the phenolic ring [2] (figure 1). The identification of such structural motifs is of great toxicological importance because binding to ER is known as one of the potential

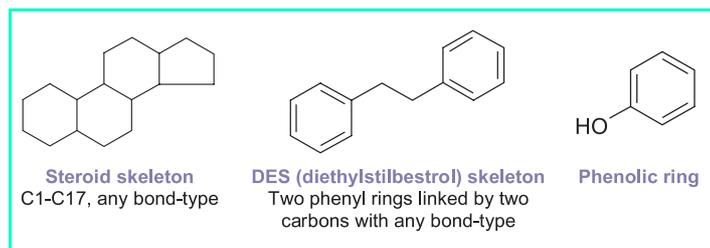


Figure 1 - Three structural alerts observed in most ligands to estrogen receptor (ER) according to [2].  
Figure adapted from [2].

mechanisms associated with toxic effects mediated by endocrine disruptors.

Computational models that can be used to analyze structure-activity relationships fall under two broad categories: models based on statistical approaches (artificial-intelligence based systems) and models based on generic toxicological rules derived by experts.

The first category of models relies on mathematical approaches (e.g. multivariate regression, discriminant analysis) aimed at describing the relationships between a set of descriptors and toxicological effects. MC4PC, TOPKAT, LAZAR and MDL QSAR fall into this category of models. The analysis of the relationship existing between chemical structure and biological activity can be successfully carried out if chemical structures are characterized by well defined parameters such as structural (atom-based) fragments, physico-chemical, topological, geometrical and quantum mechanical properties. These parameters are commonly referred to as molecular descriptors (table I) and their numerical value can in turn be used to define a statistical model describing the correlation between chemical structure and toxicological effects.

On the other hand, the second category of models is based upon the formalization of toxicological knowledge in a set of rules aimed at the recognition of molecular

substructures known as structural alerts<sup>(1)</sup> (also called toxicophores) which are known for having or modulating a toxicological effect. Examples of such expert systems include Derek for Windows, Oncologic and Toxtree. An example of such an approach is given in figure 2 for Derek and in figure 3 for Toxtree.

There are also prediction tools that are based on a combination of these two approaches to yield hybrid expert systems (such as TIMES [3]) whose rules are based both on mathematical approaches and expert knowledge.

These basic concepts between structure and toxicological properties are central to qualitative Structure Activity Relationships (SARs) and Quantitative Structure Activity Relationships ((Q)SARs) that, when predicting for toxicological endpoints, are also referred to as *in silico* tools. These tools are complementary to *in vivo* and *in vitro* methods used in toxicology, and their synergistic use is the basis of a number of Integrated Testing Strategy (ITS) which are discussed in a later section of this article.

Computational methods for the prediction of toxicity cover a large variety of toxicological endpoints. Such methods are extensively described in the literature [4] and play an important role in helping to understand the potential mechanism(s) of action of specific classes of chemicals by providing hypothesis that can be validated by *in vitro* or *in vivo* experiments, and thus are helpful in the development of safe entities within the industry.

The first formalization of biological activity as a function of chemical structure is historically attributed to Hansch [5] and his work aimed at modeling the biological activity of compounds that are structurally similar to phenoxyacetic acid, which functions as a plant growth regulator. In this seminal paper, Hansch developed equations which related biological activity to the hydrophobicity and electronic characteristics of benzene by means of the following equation:

$$\log(1/C) = k_1 \text{LogP} - k_2 (\text{LogP})^2 + k_3 \sigma + k_4$$

where C is the concentration of the compound required to produce a defined level of biological activity, LogP is the

Table I - Some classes of molecular descriptors used in (Q)SAR modeling.

Descriptor typology	Examples
Physico-chemical properties	Molecular weight, LogP, molecular surface area, molar volume, molar refractivity
Topological	Arrangements of atoms, branching and cyclicity
Molecular fields	Computation of the steric and electric potentials surrounding a molecule
Geometrical	Molecular eccentricity, asphericity
Quantum mechanical	Net atomic charges, orbital energies, molecular polarizability

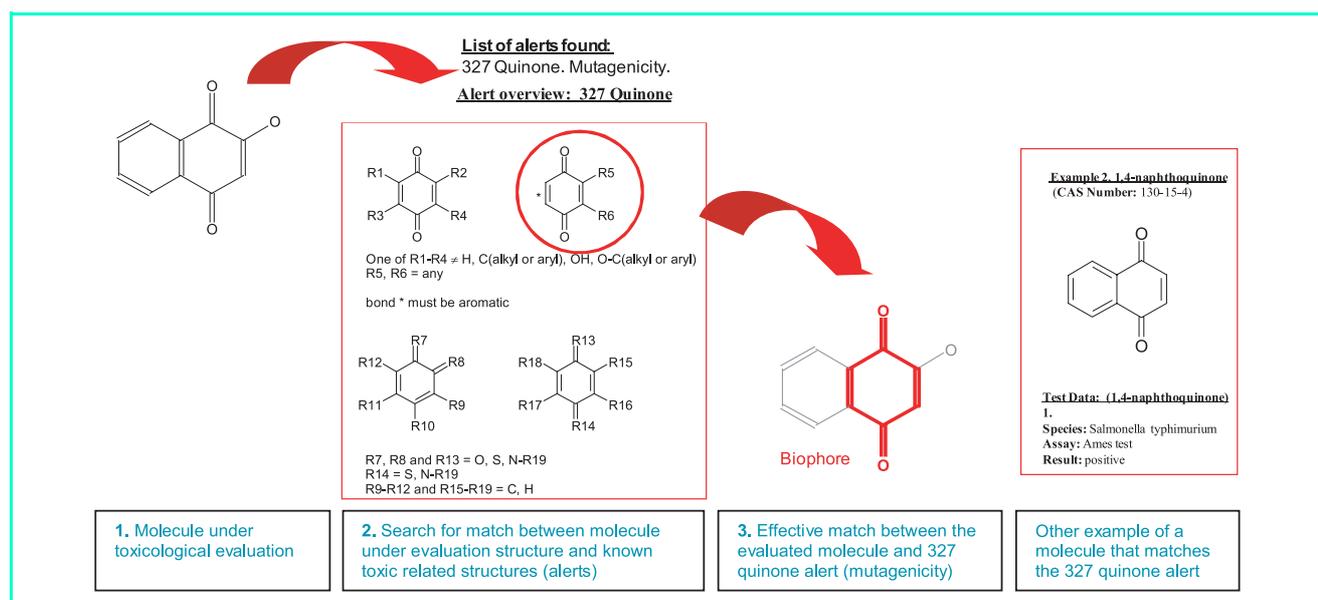


Figure 2 - Example of a Structure Activity Relationships (SAR) obtained by means of the expert system Derek for Windows (DfW) version 11.0.0 where the 327 quinone alert has been identified.

The genotoxicity of quinones is associated with their ability to undergo enzymatic and non-enzymatic redox cycling with their corresponding semiquinone radical. As a result they generate superoxide anion radicals that can be converted to powerfully oxidising hydroxyl radicals that can cause oxidative damage to DNA (source: report from DfW 11.0.0).

## Les méthodes classiques d'évaluation des dangers toxicologiques d'une substance chimique

Les études toxicologiques sont la base de toute évaluation des dangers d'une substance chimique. Elles doivent permettre d'identifier les effets résultant d'une exposition, leurs caractéristiques histologiques et d'établir, le cas échéant, des relations dose-réponse. L'évaluation des dangers est la première étape de l'évaluation des risques sanitaires, dont l'objectif est d'assurer l'utilisation d'une substance la plus sûre possible, à la fois pour le travailleur et le grand public.

Depuis 1981, des principes ont été proposés par l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) pour que les études réalisées soient reproductibles, comparables et de meilleure qualité, à l'échelle internationale, et ce dans le contexte de l'AMD (Acceptation Mutuelle des Données). Ses principes sont, d'une part, les bonnes pratiques de laboratoire (BPL) et, d'autre part, l'établissement de lignes directrices pour la réalisation d'essais sur les substances chimiques. Des protocoles expérimentaux standardisés ont ainsi été développés pour caractériser au mieux toutes les propriétés d'une substance, notamment ses effets sur la santé. Plusieurs organismes proposent donc désormais des protocoles standardisés tels que l'US EPA<sup>(1)</sup> (lignes directrices OPPTS<sup>(2)</sup>), l'ICH<sup>(3)</sup> ou l'OCDE. Pour sa part, l'Union européenne adopte les lignes directrices établies par l'OCDE.

D'une manière générale, les lignes directrices sont élaborées pour toutes les durées d'exposition possibles (de quelques heures à la vie entière d'un animal), pour l'ensemble des voies d'exposition (orale, respiratoire et cutanée), et ce en fonction de l'effet recherché. Elles sont principalement réalisées chez les rongeurs et les lapins, et dans une moindre mesure chez les singes ou les chiens.

À ce jour, l'OCDE propose 52 lignes directrices, dont certaines sont citées à titre d'illustration dans le texte. Elles permettent d'évaluer :

- **La toxicité aiguë** concerne les effets néfastes pouvant résulter d'une exposition unique, ou d'expositions multiples en l'espace de 24 heures à une substance, et permet de déterminer la dose à l'origine d'une mortalité de 50 % (notée DL<sub>50</sub> pour les voies orale et cutanée, et CL<sub>50</sub> pour la voie respiratoire).

• **Essai n° 403** : Toxicité aiguë par inhalation.

- **La toxicité à doses répétées** correspond aux effets toxiques généraux se produisant consécutivement à une exposition journalière répétée d'une substance durant une partie (exposition subaiguë ou subchronique) ou la majorité (exposition chronique) de la durée de vie. Les effets systémiques, liés à l'administration de la substance, sont observés au niveau de tous les organes et décrits avec la détermination de la dose sans effet observé (« no observed adverse effect level », NOAEL) ou de la plus faible dose entraînant un effet néfaste pour l'organisme (« lowest observed adverse effect level », LOAEL).

• **Essai n° 412** : Toxicité à doses répétées par inhalation : 28/14 jours.

- **Les potentiels irritant/corrosif**, effets locaux pouvant apparaître au niveau du point de contact de la substance avec la peau, l'œil ou un épithélium muqueux tel que le tractus respiratoire. Les substances corrosives sont capables de détruire les tissus vivants avec lesquels elles entrent en contact lors d'une exposition unique. Les substances irritantes sont des substances non corrosives qui, par contact immédiat avec le tissu concerné, peuvent provoquer une inflammation après une exposition unique.

• **Essai n° 404** : Effet irritant/corrosif aigu sur la peau.

- **Les effets sensibilisants** pour des substances capables de provoquer une réponse allergique chez des individus prédisposés. La sensibilisation peut être cutanée ou respiratoire.

• **Essai n° 406** : Sensibilisation de la peau.

- **Le caractère CMR** : effets cancérigènes (induction de tumeurs, augmentation de leur incidence et/ou de leur caractère malin, ou diminution de la durée de leur apparition), mutagènes (modifications permanentes transmissibles dans la quantité ou la structure du matériel génétique) et reprotoxiques.

• **Essai n° 416** : Étude de toxicité pour la reproduction sur deux générations.

• **Essai n° 451** : Études de cancérogenèse.

• **Essai n° 471** : Essai de mutation réverse sur des bactéries.

Ce type d'études, dont les résultats forment le corps des dossiers réglementaires, est réalisé actuellement au sein de l'Union européenne, aussi bien dans le cadre des biocides, des produits phytopharmaceutiques, que dans les dossiers d'enregistrement requis par le règlement REACH.

Toutefois, pour certains effets critiques particuliers, des méthodes dites « alternatives » sont en cours de validation ou même déjà adoptées afin de limiter le recours à l'expérimentation animale quand cela s'avère possible. Ainsi, des tests *in vitro* ont été développés pour évaluer les potentiels irritant, corrosif, sensibilisant ou mutagène des substances chimiques, à partir par exemple de modèles cellulaires reconstituant la peau humaine pour les effets cutanés. Des approches prédictives de la toxicité par modélisation (voir l'article de E. Mombelli) sont également développées (approches *in silico*).

(1) US EPA : United States Environmental Protection Agency.

(2) OPPTS : Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances.

(3) ICH : International Conference on Harmonisation of technical requirements for the registration of pharmaceuticals for human uses.

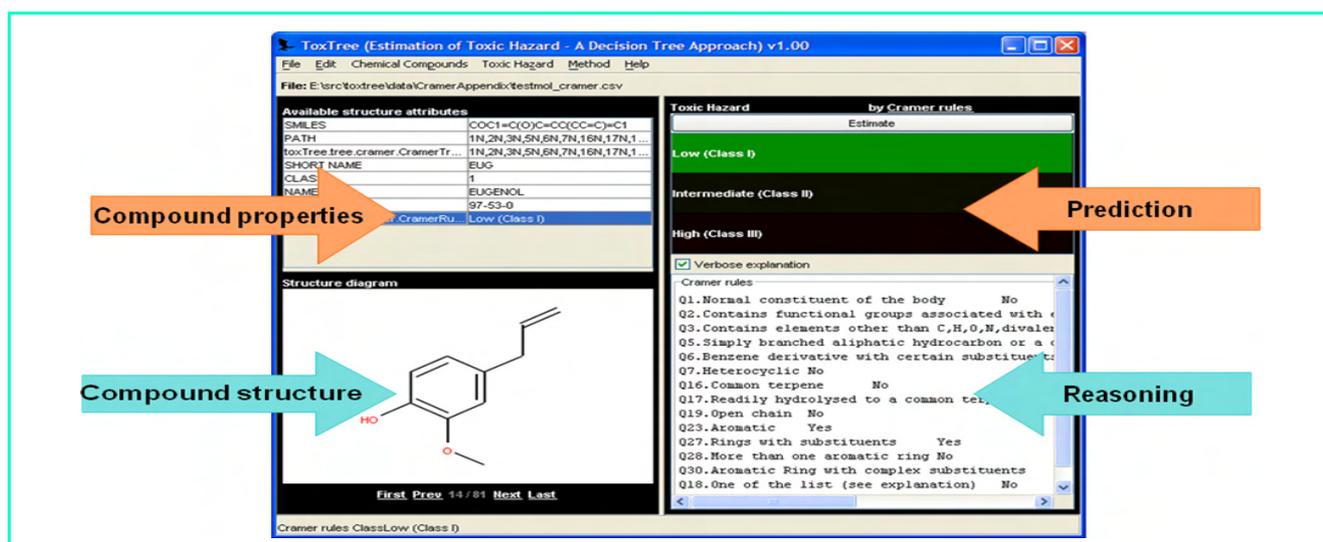


Figure 3 - Predictive output of the software ToxTree which is a flexible, user-friendly application for grouping chemicals and for predicting various types of toxicity based on decision tree approaches.

According to the Cramer decision tree, eugenol is identified as a chemical whose structure does not permit any strong initial presumptions of safety. ToxTree is a software developed by Nina Jeliazkova (Ideacon Ltd) on behalf of the Joint Research Centre (JRC). © European Communities (2005, 2007 & 2008). Screenshot kindly provided by Andrew Worth from the Computational Toxicology Group of the JRC.

logarithm of the partition coefficient of the substance between n-octanol and water,  $\sigma$  is the Hammett substituent parameter and  $k_1$ - $k_4$  are constants. The Hammett parameter is a measure of the electron withdrawing or electron donating ability of a substituent and it has been determined by analyzing the dissociation of benzoic acids. This parameter takes into account the effect of ring substituents on ionization. The hydrophobic component (LogP) models the ability of the chemicals to pass through cell membranes. Indeed, Hansch acknowledged that there is an optimal value for LogP: if it is too high the chemical would remain within the membrane, if it is too low the chemical would remain in the aqueous phase without partitioning into the lipids.

## The utilization of (Q)SAR models in scientific research and regulatory contexts

(Q)SAR models are extensively used in the pharmaceutical industry in the drug development process (modern medicinal chemistry) with a two-fold objective. In the first place, the selection of promising lead molecules with

the desired activity; in the second place, the reduction of expensive drug failures caused by toxicity issues discovered lately in the drug development cycle or in clinical trials [4, 6]. The adoption of (Q)SAR methods is also very important for the replacement, reduction and refinement of the use of animals, the so-called three Rs [7].

(Q)SARs, together with grouping approaches such as chemical categories and read-across<sup>(2)</sup>, also play an important role in the evaluation of the toxicity of chemicals (and their safe use) in the new European community regulation REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances) where they can be used to predict toxicological properties [8]. Indeed, it has been estimated that by applying (Q)SARs and read-across techniques which are currently available, the needs for animal tests could be reduced by up to 70% for some individual endpoints resulting in significant savings in testing costs and use of animals [9]. Several international initiatives are promoting the regulatory use of (Q)SAR methods and more notably the OECD has proposed five principles for their validation in view of their utilization during the regulatory assessment of chemical safety (*table II*) [10]. These principles

Table II - OECD principles for the validation of (Q)SAR models for their use in regulatory assessment of chemical safety.

Principle	Explanation
Defined endpoint	Ideally, (Q)SARs should be developed from homogeneous datasets in which the experimental data have been generated by a single protocol for a given endpoint.
An unambiguous algorithm	The intent is to ensure transparency in the description of the model algorithm so that others can reproduce the model and explain how (Q)SAR estimates are derived.
A defined domain of applicability	(Q)SARs models are inevitably associated with limitations in terms of the types of chemical structures, physico-chemical properties and mechanisms of action for which the models can generate reliable predictions.
Appropriate measures of goodness-of-fit, robustness and predictivity	This principle expresses the need to provide two types of information: a) the internal performance of a model (as represented by goodness-of-fit and robustness), determined by using a training set; and b) the predictivity of a model, determined by using an appropriate external test set ( <i>i.e.</i> not used during the parametrization of the model).
A mechanistic interpretation, if possible	The intent of this principle is to ensure that there is an assessment of the mechanistic associations between the descriptors used in a model and the toxicological endpoint. A well-substantiated fifth criteria greatly increases the transparency of the model thanks to an explication of causation in terms of molecular interactions.

provide a sound epistemological framework for evaluating regulatory applicability of structure-activity relationships by describing well-defined quality criteria.

The cosmetic industry is currently facing a major challenge with the 7<sup>th</sup> amendment to the EU cosmetic Directive. The amended directive drew up a list of long term objectives that should be met by 2013. The main points are the following:

- From 2009: ban on the marketing of cosmetic products and ingredients tested on animals for the majority of tests irrespective of availability of a non-animal alternative (among endpoints concerned: genotoxicity, skin and eye irritation and mammalian acute toxicity).
- From 2011: regular meetings with the different stakeholders since some of the challenges of the 7<sup>th</sup> amendment are of great complexity.
- From 2013: complete sales ban will be in effect for the remaining testing areas (including skin sensitization, reproductive toxicity, repeat dose toxicity, and toxicokinetics).

To sustain innovation, the industry needs alternative methods useful for decision making covering (i) the multiple endpoints currently measured by *in vivo* and *in vitro* assays, (ii) the diversity of mechanisms of action and confounding factors, and (iii) the physico-chemical diversity of “real-life” ingredients. In this context, *in silico* predictive models of toxic effects can be used early in the development/selection process of new chemical entities in order to assist chemists in the prioritization of the most promising entities, or at a later stage in the regulatory context for hazard/risk assessment and the constitution of files marketing authorizations. Predictive *in silico* models do not play a decision role as such but are considered in the prioritization or decision processes along with other relevant pieces of information.

It is clear that in the frame of such regulatory constraints, capacity-building programs and information sharing strategies in the field of (Q)SAR modeling are needed and are being developed as shown in figure 4 and table III. In order to

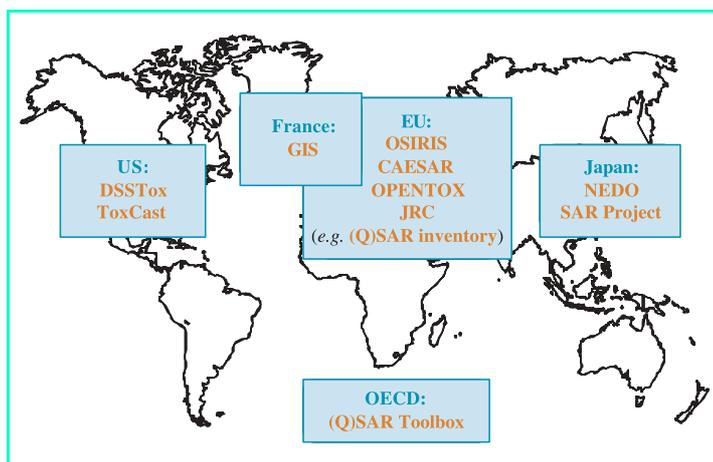


Figure 4 - Examples of national/international initiatives (consortiums, projects, actions) supporting the development/use of computational approaches in predictive toxicology.

Map reproduced with the kind authorization of Professor J.P. Bradu (<http://jibradu.free.fr/cartesvect/index.htm>).

fulfill these needs, the formerly known European Chemicals Bureau (ECB) was promoting a series of activities including the assessment of already existing (Q)SAR models, the development and harmonization of computational tools and the organization of training courses [11]. The assessment of (Q)SAR models by the ECB and other parties against the OECD principles is driven by the need for an increased and easily accessible information on the scientific quality of existing models.

These efforts are harmonized with the OECD commitment to make available a “(Q)SAR application toolbox”<sup>(3)</sup> [12] which aims at making toxicological databases, chemical categories, read-across approaches, and (Q)SAR models readily accessible and user-friendly.

Table III - Short description of some of the national/international initiatives (consortiums, projects, actions) supporting the development/use of computational approaches in predictive toxicology.

Program/ Initiative	Description	Reference
DSSTox	Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox) is a project aimed at building a public data foundation for structure-activity and predictive toxicology capabilities.	<a href="http://www.epa.gov/NCCT/dsstox/">www.epa.gov/NCCT/dsstox/</a>
ToxCast	ToxCast™ is focused on bioactivity profiling and the implementation of computational models to forecast the potential human toxicity of chemicals.	<a href="http://www.epa.gov/ncct/toxcast/">www.epa.gov/ncct/toxcast/</a>
GIS	The GIS (Groupement d'Intérêt Scientifique) aims at facilitating the implementation of alternative methods to animal experimentation.	<a href="http://www.afssaps.fr/Partenariats/Groupement-d-Interet-Scientifique-GIS">www.afssaps.fr/Partenariats/Groupement-d-Interet-Scientifique-GIS</a>
OSIRIS	The OSIRIS project aims at developing integrated testing strategies (ITS) fit for REACH that enable to significantly increase the use of non-testing information including (Q)SARs.	<a href="http://www.osiris.ufz.de/">www.osiris.ufz.de/</a>
CAESAR	CAESAR is a project which aimed at building (Q)SAR models for the REACH regulation.	<a href="http://www.caesar-project.eu/">www.caesar-project.eu/</a>
OpenTox	The OpenTox project aims at developing a predictive toxicology framework, that provides a unified access to toxicological data and (Q)SAR models.	<a href="http://www.opentox.org/">www.opentox.org/</a>
JRC	The Computational Toxicology Group of the JRC promotes computer-based methods suitable for the regulatory assessment of chemicals.	<a href="http://ecb.jrc.ec.europa.eu/qsar/">http://ecb.jrc.ec.europa.eu/qsar/</a>
NEDO	NEDO aims at accelerating the safety evaluations of chemicals and at developing a chemical safety prediction system based on (Q)SARs.	<a href="http://www.nedo.go.jp/english/activities/portal/gaiyou/p00002/p00002.html">www.nedo.go.jp/english/activities/portal/gaiyou/p00002/p00002.html</a>
OECD (Q)SAR Toolbox	The Toolbox is intended to be used for filling data gaps in (eco)toxicity data using read-across approaches and (Q)SAR models.	<a href="http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34377_33957015_1_1_1_3_7465,00.html">www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34377_33957015_1_1_1_3_7465,00.html</a>

(Q)SAR models are also used by the US Environmental Protection Agency (EPA) which, for example, adopts (Q)SARs to estimate the toxicity of chemicals used in industry and discharged into water. The US EPA is coordinating the development of a major data sharing effort for improved structure-activity and predictive toxicology capabilities: the Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox) Database Network provides a public forum for publishing downloadable, structure-searchable, standardized chemical structure files associated with toxicity data [13]. Such initiatives provide access to high-quality datasets which can be used for (Q)SAR model development.

The Danish EPA is also very active in the (Q)SAR field and has been working for years in the development and use of computer models for predicting properties of chemical entities. The Danish (Q)SAR database (now maintained by the Danish (Q)SAR Group at the National Food Institute) holds predictions from over 70 models covering a wide range of endpoints (including many human toxicity-related endpoints) for about 166,000 organic chemicals [14].

The Center for Drug Evaluation and Research (CDER) at the US Food and Drug Administration (FDA) is also engaged in a number of initiatives aiming at developing computational toxicology [15].

In the course of toxicological assessments, integration of (Q)SARs with other non-animal methods holds great promises within the framework of an integrated testing strategy whose general flow chart is reported in *figure 5*. The adoption of (Q)SAR predictions within the first tier of an Integrated Testing Strategy (ITS) as an alternative to the bioaccumulation flow-through fish test is proposed by Wolf *et al.* [16]. Similarly, but in a broader framework, the ECETOC Technical Report N° 93 analyzes the utilization of (Q)SAR for the prediction of toxicological effects and physico-chemical properties within a targeted risk assessment [17]. In Hewitt *et al.* [18] the possibility of predicting the placental membrane permeability towards chemicals is proposed as the start of any ITS on reproductive toxicity. A number of EU Framework Programs (*figure 4*) also contribute to broadening scientific knowledge by developing *in silico* tools and/or combining them with other pieces of information available such as *in vitro* tests (e.g. the CAESAR, OPENTOX and OSIRIS projects).

(Q)SAR models are widely used for the prediction of toxic hazards such as skin sensitization [19], mutagenicity and

carcinogenicity [20]. In order to be predictive of the potential risks associated with chemicals, models have to take into account exposure scenarios. Absorption, distribution, metabolism, excretion (ADME), as well as mixture effects (interactions with other components of a cosmetic formulation for instance), dose, route of administration and frequency of use, are all key parameters to consider when moving from hazard assessment to risk assessment. As such, the process of biotransformation of xenobiotics plays a key role in toxic responses. Therefore computer simulators of tissue metabolism such as those available today (for instance Meteor and TIMES) are needed in order to have a comprehensive knowledge of the metabolic fate of xenobiotics.

## (Q)SAR modeling: state-of-the-art

Several criteria have to be considered when developing (Q)SAR models among which the quality of data in the training set, the mechanistic rationale for the toxic effect being modelled, the definition of the applicability domain, and the toxic effect itself (see *table II*). All of these criteria will impact the relevance and predictive performance of the model. Some toxicological endpoints represent real challenges to predict, for example reprotoxicity or acute toxicity, considering the multitude of mechanisms involved. Some other endpoints are better understood from a mechanistic point of view – for instance mutagenesis mediated by covalent binding of chemicals to DNA – and therefore have been the primary focus of interest for a large number of models. It is also important to point out that the great majority of available (Q)SAR models predict toxicity for single, pure chemicals and that the development of (Q)SAR approaches for mixture toxicity is still in its infancy.

## Availability and quality of training sets

The prediction of toxicological endpoints is often based on models calibrated over toxicological databases whose data content is chemically and mechanistically very diverse. This heterogeneity in dataset composition limits the possibilities of devising a model on the basis of well-defined *a priori* structure-activity hypothesis (e.g. a specific interaction with a known receptor). This scenario is in contrast with the area of drug design where chemicals having only minor structural variations with respect to a “lead” chemical are synthesized and then experimentally checked for their biological activity.

Moreover, one must be aware that the structural pattern of chemicals in use in the world is constantly changing and this means that the available training sets for (Q)SAR parameterization are never up-to-date because they do not include toxicological information on newly synthesized structural motifs [21].

From a statistical point of view, toxicological databases tend also to be populated mainly by information on toxic chemicals because costly scientific research is prioritized and targeted towards substances that are reasonably believed to be hazardous. This statistical bias is then propagated throughout semi-empirical models (such as (Q)SARs) that will therefore tend to over-predict toxicity. The development of commercial models that are transparent in terms of data

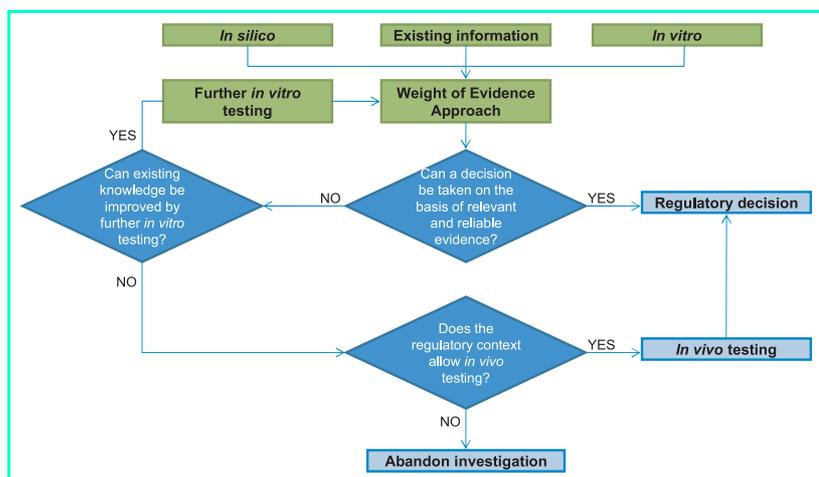


Figure 5 - Example of general flowchart for decision making in a regulatory context. *In silico* predictions can be used at an early stage and their contribution assessed in a weight of evidence approach. Adapted from Grindon *et al.*, ATLA 34, 2006, p. 407-427.

sources is usually based upon the same training sets containing data from the public domain. In the course of the development of *in silico* models, an ideal situation is often reached when both toxicologists (or biologists) who know very well the data and the model developer can closely interact, thus preventing a misuse or misinterpretation of the data.

### Applicability domain of models

Predictive models can provide a valuable support for the screening and categorization of chemicals in addition to further understanding of mechanistic rationale. However applicability domains often have to be adapted to the needs of the end-user. Indeed it has been observed that models performing well for a given class of chemicals (e.g. drugs, industry chemicals, food additives) do not necessarily perform well for other classes since chemical spaces of interest often differ from the one covered in the models training sets [22].

### Local versus global models

Global (Q)SARs for non-congeneric sets of chemicals generally provide a first level of information. Such models are based on large and diverse chemical libraries and thus have a large scope of application, but lower prediction accuracy is to be expected [7]. Local (Q)SARs dedicated to congeneric chemicals – e.g. aldehydes as ingredients of fragrances – provide additional valuable knowledge to better understand potential mechanisms of action. As such, local (Q)SARs are often developed to answer a question specific of a chemical class of interest. Experimental data generated according to a given protocol for a given endpoint can be used to refine existing global models and to build local models if necessary.

A number of global (Q)SAR models are commercially available. Building an *in silico* strategy based on more than one such model is interesting in view of the differences in the models (SAR versus (Q)SAR, expert-knowledge based systems versus artificial intelligence-based systems) and applicability domains (chemical space and toxicological endpoint coverage). The predictive performance of commercial models has to be assessed on a regular basis, given the chemical diversity and reactivity of new chemical entities, and regular updates in the software versions.

### Predictive performances of models

As a general remark, it should be noted that data used to calibrate structure-activity relationships are characterized by an unavoidable experimental uncertainty and the resulting (Q)SAR model cannot be expected to produce results that are more precise than the degree of accuracy with which toxicological effects can be experimentally described. The use of external test sets is critical to studies aiming at the evaluation of model performances but is only possible when enough good quality data is available.

From a toxicological viewpoint, it can also be added that the predictive performance of (Q)SAR models can be enhanced if they are based on the modeling of a well-understood mechanism. Simon-Hettich *et al.* [23] highlighted the epistemological advantages of dissecting complex toxicological phenomena into several more mechanistically understood endpoints. Given the complexity and diversity of mechanisms involved in toxic responses, *in silico* predictions

should therefore be critically evaluated in a context-dependent environment, on a case-by-case basis, along with human expertise.

## Perspectives for (Q)SAR modeling

The increasing availability of data mining tools and curated structure-toxicity databases combined to regulatory requirements for the generation of reliable toxicological information are favorable to the future development of effective (Q)SAR models.

In this context, the US EPA has begun a new research effort, the ToxCast™ Program for Prioritizing Toxicity Testing of Environmental Chemicals, to develop the ability to forecast toxicity based on bioactivity profiling (using both high-throughput screening and toxicogenomic technologies). Within ToxCast™, data will be generated on an environmental chemical library using numerous types of assays evaluating a broad spectrum of bioactivities. These data will be relationally linked within the ToxCast™ database to chemical structures, physico-chemical, toxicological, and computer-simulated information, and a strategy including structure-activity relationships is under development to predict toxicity profiles based on the entire dataset. ToxCast™ data and predictions will then be applied to the process of prioritizing environmental chemicals.

Moreover, the impact of the worldwide efforts in toxicogenomics research will also help in providing insight into many aspects of unknown toxicological mechanisms. The unraveling of this “omics” information will in turn prompt the generation of mechanistic-driven (Q)SAR modeling.

From a physico-chemical point of view, the ordinary desktop computers can now easily compute quantum descriptors and in the near future, thanks to the on-going evolution of microprocessors, it will be possible to compute these descriptors for even larger molecules. This progress will allow routine analysis of the intermolecular forces that determine the biological activity of macromolecules.

The integration of Physiologically Based Toxicokinetic/ Toxicodynamic<sup>(4)</sup> (PBPK/PD) and (Q)SAR modeling also represents an interesting and promising field of research. In this integrated scheme, (Q)SAR models provide interpolation for toxicological responses and pharmacokinetic parameters. Indeed, this synergy between the two modeling approaches can greatly reduce the need for animal testing while optimizing in cost-efficient ways toxicological resources.

We should see in the coming years the development of more and more useful and efficient *in silico* models to predict human health hazards although there is still some way to go. Some key milestones include the full coverage of toxicological endpoints (one major current limit being the shared access to high-quality databases) and the coverage of many diverse chemical entities (including natural extracts, polymers, silicones, etc). These milestones as well as the successful implementation of (Q)SAR models within integrated testing strategies are dependent upon an R&D commitment between partners from industry, academy and regulatory.

### Acknowledgments

The authors thank Reine Note, Gladys Ouedraogo-Arras and Jean-Roch Meunier (L'Oréal Safety Research Department) for their valuable comments.

## Notes and references

- (1) **Structural alert**, also called **toxicophores**: molecular substructures which are known for having or modulating a toxicological effect. An example is given in figure 2.
  - (2) **Read-across**: methodology based on the principle of toxicological analogy among chemicals whose physico-chemical, toxicological and ecotoxicological properties are likely to be similar or follow a regular pattern as a result of structural similarity.
  - (3) A guidance document has recently been issued: [www.oecd.org/document/23/0,3343,en\\_2649\\_34377\\_33957015\\_1\\_1\\_1\\_37465,00.html](http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34377_33957015_1_1_1_37465,00.html)
  - (4) Computational models that describe the processes of uptake, distribution, metabolism, and excretion of a xenobiotic in order to study its effects in the body over time.
- [1] Boelsterli U.A., *Mechanistic Toxicology*, Taylor and Francis, London and New York, **2003**.
  - [2] Tong W. et al., *Predicting chemical toxicity and fate*, M.T.D. Cronin, D.J. Livingstone, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
  - [3] Mekenyan O.G., Dimitrov S.D., Pavlov T.S., Veith G.D., A systematic approach to simulating metabolism in computational toxicology. I. The TIMES heuristic modelling framework, *Curr. Pharm. Des.*, **2004**, *10*, p. 1273.
  - [4] Dearden J.C., *In silico prediction of drug toxicity*, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **2003**, *17*, p. 119.
  - [5] Hansch C., A quantitative approach to biochemical structure-activity relationships, *Accounts of Chemical Research*, **1969**, *2*, p. 232.
  - [6] Kennedy K., Managing the drug discovery/development interface, *Drug Discov. Today*, **1997**, *2*, p. 436.
  - [7] Russel W.M.S., Burch R.L., *The Principles of Humane Experimental Technique*, Methuen, London, **1959**.
  - [8] *European Commission, REACH (2007)*, [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach\\_intro.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm)
  - [9] van der Jagt K., Munn S., Tørsløv J., de Bruijn J., Alternative approaches can reduce the use of test animals under REACH, **2004**, [http://ihcp.jrc.cec.eu.int/docs/ecb/Reducing\\_the\\_use\\_of\\_test\\_animals\\_under\\_REACH\\_IHCP\\_report.pdf](http://ihcp.jrc.cec.eu.int/docs/ecb/Reducing_the_use_of_test_animals_under_REACH_IHCP_report.pdf)
  - [10] OECD, Guidance document on the validation of (quantitative)structure-activity relationships [(Q)SAR] models, **2007**, [www.oecd.org/dataoecd/55/35/38130292.pdf](http://www.oecd.org/dataoecd/55/35/38130292.pdf)
  - [11] Worth A.P., Bassan A., de Bruijn J., Gallegos Saliner A., Netzeva T., Patlewicz G., Pavan M., Tsakovska I., Eisenreich S., The role of the European Chemicals Bureau in promoting the regulatory use of (Q)SAR methods, *SAR QSAR Environ. Res.*, **2007**, *18*, p. 111.
  - [12] OECD, Overview of the QSAR Application Toolbox, **2007**, [www.oecd.org/LongAbstract/0,3425,fr\\_2649\\_34365\\_37850115\\_119669\\_1\\_1\\_1\\_00.html](http://www.oecd.org/LongAbstract/0,3425,fr_2649_34365_37850115_119669_1_1_1_00.html)
  - [13] US Environmental Protection Agency, [www.epa.gov/nct/dsstox/index.html](http://www.epa.gov/nct/dsstox/index.html)
  - [14] Danish Environmental Protection Agency, Danish (Q)SAR Database, <http://130.226.165.14/index.html>
  - [15] US FDA, CDER, ICSAS, [www.fda.gov/CDER/Offices/OPS\\_IO/ICSAS.htm](http://www.fda.gov/CDER/Offices/OPS_IO/ICSAS.htm)
  - [16] de Wolf W., Comber M., Douben P., Gimeno S., Holt M., Leonard M., Lillcrap A., Sijm D., van Egmond R., Weisbrod A., Whale G., Animal use replacement, reduction, and refinement: development of an integrated testing strategy for bioconcentration of chemicals in fish, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, **2007**, *3*, p. 3.
  - [17] ECETOC, *Targeted Risk Assessment - Technical report N° 93*, ECETOC, Brussels, **2004**.
  - [18] Hewitt M., Madden J.C., Rowe P.H., Cronin M.T., Structure-based modelling in reproductive toxicology: (Q)SARs for the placental barrier, *SAR QSAR Environ. Res.*, **2007**, *18*, p. 57.
  - [19] Patlewicz G., Dimitrov S.D., Low L.K., Kern P.S., Dimitrova G.D., Comber M.I., Aptula A.O., Phillips R.D., Niemela J., Madsen C., Wedeby E.B., Roberts D.W., Bailey P.T., Mekenyan O.G., TIMES-SS-a promising tool for the assessment of skin sensitization hazard. A characterization with respect to the OECD validation principles for (Q)SARs and an external evaluation for predictivity, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2007**, *48*, p. 225.
  - [20] Benigni R., Bossa C., Netzeva T., Worth A., *Collection and evaluation of (Q)SAR models for mutagenicity and carcinogenicity*, EUR 22623 EN, **2007**, <http://ecb.jrc.it/qsar/publications>
  - [21] Benigni R., Giuliani A., Putting the predictive toxicology challenge into perspective: reflections on the results, *Bioinformatics*, **2003**, *19*, p. 1194.
  - [22] Ringeissen S., Note R., Dochez N., Flamand N., Ouedraogo-Arras G., Meunier J.R., Evaluation of (Q)SAR models for the prediction of mutagenicity potential, *AATEX Special issue*, **2007**, p. 469.
  - [23] Simon-Hettich B., Rothfuss A., Steger-Hartmann T., Use of computer-assisted prediction of toxic effects of chemical substances, *Toxicology*, **2006**, *224*, p. 156.



E. Mombelli

**Enrico Mombelli***(corresponding author)*

is an engineer in molecular and (Q)SAR modeling at the INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques\*.



S. Ringeissen

**Stéphanie Ringeissen**

is a scientist in the Safety

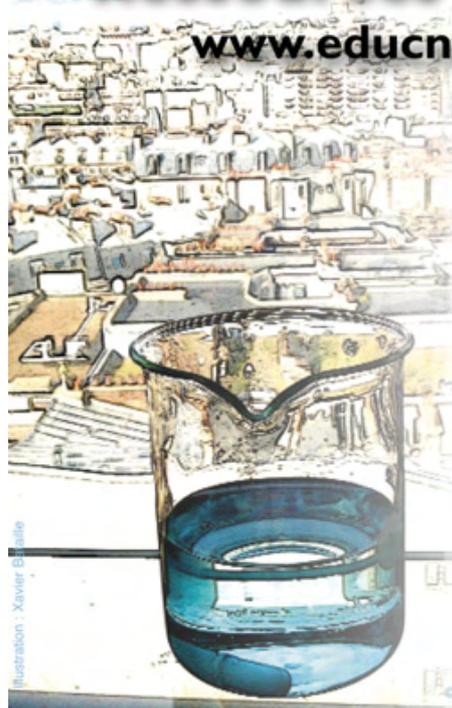
Research Department of the L'Oréal R&D Life Sciences Division\*\*.

\* INERIS, Unité de Toxicologie expérimentale, Parc Alata, BP 2, 60550 Vermeuil-en-Halatte (France).  
Email: [enrico.mombelli@ineris.fr](mailto:enrico.mombelli@ineris.fr)

\*\* L'Oréal, R&D Life Sciences Division, Safety Research Department, 1 avenue Eugène Schueller, 93600 Aulnay-sous-Bois (France).  
Email: [sringeissen@rd.loreal.com](mailto:sringeissen@rd.loreal.com)

## Ressources nationales de chimie

[www.educnet.education.fr/rnchimie](http://www.educnet.education.fr/rnchimie)



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas téléchargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,  
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf  
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE

## Distinctions

### Le prix Nobel de chimie 2009 met la biochimie à l'honneur



Le prix Nobel de chimie récompense cette année à parts égales l'Israélienne Ada Yonath et les Américains Venkatraman Ramakrishnan et Thomas Steitz pour leurs descriptions de la structure tridimensionnelle et de la fonction du ribosome, acteur essentiel de la synthèse des protéines. Cette découverte permet d'avancer sur la recherche de nouveaux antibiotiques. Nous reviendrons sur leurs travaux dans le numéro de janvier prochain.

### Prix Irène Joliot-Curie 2009 pour une chimiste

Depuis 2001, le prix Irène Joliot-Curie honore des femmes au parcours scientifique remarquable et a pour ambition de promouvoir la place des femmes dans la recherche et la technologie en France. Quatre catégories sont dotées chacune de 10 000 € (Femme scientifique de l'année, Jeune femme scientifique, Parcours femme d'entreprise, Mentorat). Le prix « **Parcours femme entreprise** » qui récompense une femme ayant su mettre son excellence scientifique et technique au service d'une carrière vouée à la recherche en entreprise ou qui a contribué à créer une entreprise innovante, a été décerné cette année à **Malika Haimeur**, ingénieur chimiste qui dirige depuis avril 2007 les sites Sanofi-Aventis de Mourenx (Pyrénées-Atlantiques) et de Sisteron (Alpes de Haute-Provence), l'un des plus importants de la région PACA dans le domaine de la chimie pharmaceutique. Elle a la responsabilité de près d'un millier de personnes et gère, entre autres, les achats, les expéditions et la sécurité des sites.

Notons que la « **Femme scientifique de l'année** » n'est autre que **Michèle Leduc**, directrice de l'Institut Francilien de Recherche sur les Atomes Froids (GIS IFRAF) et présidente de la Société Française de Physique, qui se consacre depuis 1993 au domaine des atomes ultrafroids d'hélium 4 métastable.

## Recherche et développement

### Le spectromètre de RMN le plus puissant au monde

Le plus puissant spectromètre de RMN commercialisé au monde a été inauguré le 12 octobre dernier au Centre de résonance magnétique nucléaire à très hauts champs\* (CRMN, CNRS/École Normale Supérieure de Lyon/ Université Claude Bernard Lyon 1), dirigé par Pierre Toulhoat.

Unique en Europe, le CRMN a été inauguré en 2008 avec le but de développer des méthodes innovantes de spectroscopie par RMN. Déjà équipée de plusieurs spectromètres de pointe, cette plate-forme européenne va bénéficier maintenant des capacités de l'Avance™ 1000 de la société Bruker, capable de générer un champ magnétique de 23,5 Tesla, correspondant à une fréquence proton de 1 GHz. Ces caractéristiques vont permettre d'obtenir une plus grande résolution et une meilleure lisibilité des spectres RMN. Avec l'acquisition de ce nouvel équipement, le laboratoire européen offre à la communauté scientifique internationale une finesse d'analyse de la matière unique.

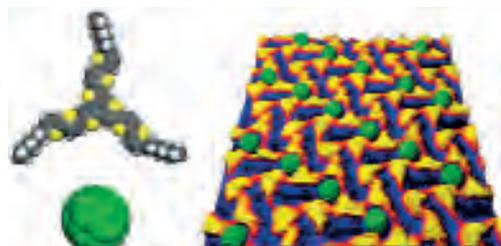
Depuis trente ans, les améliorations successives des techniques de RMN ont à chaque fois conduit à de nombreuses découvertes. Ce nouveau bond technologique est donc très attendu par des équipes de recherche travaillant sur une multitude de problèmes fondamentaux. Les collaborations déjà amorcées avec le CRMN tant au niveau local qu'international (Angleterre, Allemagne, Portugal, Italie, République tchèque, États-Unis...) permettent d'espérer des percées rapides et importantes, notamment pour :

- la recherche en diagnostic précoce et nouveaux traitements, en particulier contre le cancer avec le Cancéropôle Lyon Auvergne Rhône-Alpes ;
  - l'étude de l'architecture et de la dynamique des protéines avec l'Institut de biologie et de chimie des protéines (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1) ;
  - l'étude des matériaux, dont les nanomatériaux et les produits pharmaceutiques ;
  - les analyses toxicologiques et le domaine de l'environnement, notamment avec le pôle de compétitivité Axelera (chimie et environnement).
- Le CRMN, en partenariat avec d'autres plates-formes RMN à très hauts champs, prend part à un réseau européen d'infrastructures de recherche

offrant accès à ses appareillages de pointe à une communauté diverse de scientifiques. Le CRMN a été financé par la région Rhône-Alpes et l'État à hauteur de 50 % et le spectromètre a coûté 11 millions d'euros.

\* Source : CNRS, 09/10/2009.  
\*[www.ens-lyon.fr/crmn/crmn/index.html](http://www.ens-lyon.fr/crmn/crmn/index.html)

### Un jeu de billes à l'échelle moléculaire



© 2009 American Chemical Society

Des chercheurs du laboratoire Nanostructures et semi-conducteurs organiques (CNRS/CEA/UPMC)\* jouent aux « nano-billes » au profit de l'électronique moléculaire. Ils ont tout d'abord créé un « tamis » moléculaire doté de grandes et de petites cavités à partir d'une molécule « hôte » en forme d'étoile. Puis ils y ont introduit des « billes » de fullerène. Résultat : les billes viennent se loger dans les grandes cavités correspondant à leur taille. Normal ? Oui, s'il s'agissait de vraies billes, mais à l'échelle du nanomètre, cela requiert beaucoup de maîtrise dans la manipulation des molécules\*\*. Les chercheurs ont ainsi réalisé une inclusion sélective.

Cette découverte laisse entrevoir des applications en électronique : le tamis hôte est un semi-conducteur de type p et la « bille » est un semi-conducteur de type n : le super-réseau est donc un assemblage périodique de jonctions p/n. Or, ces jonctions sont à la base des cellules photovoltaïques, qui transforment l'énergie solaire en énergie électrique et dont le rendement est proportionnel à la surface des jonctions. L'architecture du super-réseau qui concentre les nano-jonctions dans une surface minimale est de bonne augure. Reste à mettre en évidence « l'effet photovoltaïque » : les chercheurs sont en train de mettre en place une expérience où le super-réseau sera soumis à un faisceau de lumière visible sous la pointe d'un microscope à effet tunnel, afin de mesurer le courant électrique produit.

Les résultats ont été publiés dans le *JACS* en septembre dernier et ont fait l'objet de la couverture du journal [1].

\* Source : CNRS, 29/09/2009.  
\*En collaboration avec le Laboratoire d'ingénierie

moléculaire d'Angers (Université d'Angers/CNRS).  
 \*\*Les chercheurs ont utilisé le phénomène d'auto-organisation : certaines molécules organiques, lorsqu'on les dépose sur une surface solide, sont capables de s'organiser spontanément sous l'effet des liaisons faibles molécule/molécule et molécule/substrat.

[1] Piot L., Sully F., Tortech L., Nicolas Y., Blanchard P., Roncali J., Fichou D., Long-range alignments of single fullerenes by site-selective inclusion into a double-cavity 2D open network, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(36), p. 12864.

## Enseignement et formation

### Enquête 2009 du CNISF sur les ingénieurs chimistes

Les résultats de la 20<sup>e</sup> enquête socio-économique sur la situation des ingénieurs (salaires, avantages, positionnement...) réalisée par l'Observatoire des ingénieurs du Conseil national des ingénieurs et des scientifiques de France (CNISF) et à laquelle 47 000 ingénieurs ont répondu, dont 5 000 chimistes, ont été publiés en juin 2009. Le rapport est proposé dans une brochure de synthèse et dans un document électronique détaillé (au prix de 8 euros)\*.

\*<http://enquete.cnisf.org/resultats.htm>

### Réflexions sur l'enseignement des sciences en Europe

En 2008, Jonathan Osborne et Justin Dillon (King's College, Londres) ont rédigé un rapport, « *Science education in Europe: critical reflections* »\*, rendant compte des réflexions qui se sont tenues lors de deux séminaires organisés par la Fondation Nuffield et rassemblant neuf pays européens. Ils ont identifié les similitudes et les différences dans la façon d'aborder les sciences dans l'enseignement secondaire des pays européens participants. L'examen des programmes, des méthodes pédagogiques et des modes d'évaluation laissent apparaître certains défauts, mais les auteurs considèrent que c'est le manque de renouvellement de cet enseignement qui est à l'origine de la désaffection des jeunes pour les carrières scientifiques : il convient de réinventer l'enseignement des sciences, de le rendre plus porteur de sens en pointant les évolutions scientifiques et technologiques de la société.

*Le Bup* a publié quelques extraits traduits du rapport dans son dernier numéro.

\* [www.nuffieldfoundation.org/fileLibrary/pdf/Sci\\_Ed\\_in\\_Europe\\_Report\\_Final.pdf](http://www.nuffieldfoundation.org/fileLibrary/pdf/Sci_Ed_in_Europe_Report_Final.pdf)

## La chimie au quotidien

### Nanotechnologies : le débat est lancé !

Les nanoparticules et les nano-objets mis en œuvre par les nanotechnologies sont des assemblages d'atomes ou de molécules ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm (1 nm = 10<sup>-9</sup> m). À cette échelle, la matière présente souvent des propriétés physiques et chimiques particulières qui font tout l'intérêt des nanotechnologies, mais qui soulèvent aussi beaucoup de questions sur les risques engendrés car « *les travailleurs, les consommateurs et l'environnement sont d'ores et déjà potentiellement exposés à des substances dont on ne connaît les effets à plus ou moins long terme ni sur la santé de l'homme ni sur les écosystèmes*<sup>(1)</sup>. » Alors que les nanotechnologies sont largement méconnues du grand public, leur usage est pourtant déjà très répandu dans notre vie quotidienne : on estime aujourd'hui qu'environ 800 produits contenant des nanomatériaux sont présents sur le marché dans les domaines de l'électronique (stockage et transmission de l'information), des applications médicales, des matériaux de construction, des cosmétiques, de l'habillement ou des transports. Et le champ des applications à venir de cette « révolution technologique » semble immense... Au niveau mondial, les études disponibles tablent sur un marché de 450 à 1 850 milliards d'euros d'ici 2015 et plusieurs centaines de milliers d'emplois pourraient en dépendre en France. Ces perspectives suscitent une intense compétition au niveau mondial, notamment en R & D. Les fonds européens consacrés aux nanosciences et aux nanotechnologies s'élevaient à 530 millions d'euros en 2006 (1,77 milliards de dollars aux États-Unis la même année !). La France, qui a financé avec l'ANR des programmes à hauteur de 83 millions d'euros en 2008, se classe au 5<sup>e</sup> rang mondial en nombre de publications scientifiques sur ces sujets et de grands axes de recherche prioritaires ont été définis : micro/nano électronique, biologie et santé, énergie, et... maîtrise de l'impact éventuel de ces nouvelles technologies<sup>(2)</sup>.

C'est pourquoi, en application des engagements du Grenelle de l'environnement, le Gouvernement a saisi la Commission nationale du débat public pour organiser un débat sur le développement et la régulation des

nanotechnologies. Pendant quatre mois, la Commission particulière du débat public animera 17 réunions partout en France<sup>(3)</sup>. Ouverts à tous (chercheurs, industriels, citoyens...) et articulés autour d'une double approche territoriale et thématique, les débats devront permettre d'éclairer les grandes orientations de l'action de l'État dans les domaines suivants : soutien à la recherche et aux innovations ; caractérisation de l'exposition et évaluation de la toxicité pour l'homme et les écosystèmes ; information et protection du salarié sur son lieu de travail ; information et protection du consommateur ; organisation du contrôle et du suivi ; gouvernance nécessaire pour accompagner le développement des nanotechnologies.

Après un premier débat le 15 octobre à Strasbourg sur le thème des matériaux nanostructurés, le dernier se tiendra le 23 février à Paris sur le thème « Éthique et gouvernance ». Compte rendu et bilan sont attendus au plus tard pour le 24 avril 2010. Dans les trois mois suivant la remise des rapports, les différents ministères « maîtres d'ouvrage » devront rendre publiques les conclusions et les suites qu'ils entendent donner.

**Roselyne Messal**

• Pour s'informer et participer :

[www.debatpublic-nano.org](http://www.debatpublic-nano.org)

(1) Extrait de la synthèse des travaux du Nanoforum du CNAM, dispositif favorisant échanges et débats sur les aspects sanitaires, environnementaux et sociétaux des développements des nanotechnologies.

(2) Sources : conférence et dossier de presse, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, 23/09/09.

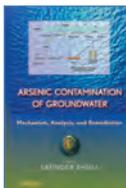
(3) Calendrier et thèmes à découvrir sur le site Internet.

### Fête de la science 2009

La Fête de la science, initiée par le Ministère chargé de la Recherche il y a dix-huit ans, se déroulera partout en France **du 16 au 22 novembre**. Elle est le rendez-vous annuel des chercheurs avec le grand public, tous les curieux de sciences, tous ceux qui sont désireux de découvrir les enjeux scientifiques et les défis technologiques de demain. Thématique à l'honneur : « Aux origines de la vie et de l'Univers : quelles évolutions, quelles révolutions ? » (2009 étant l'Année mondiale de l'astronomie et aussi celle du bicentenaire de la naissance de Darwin). Expositions, démonstrations, visites de laboratoires, jeux, conférences, villages, bars des sciences, films et ateliers... vous attendent donc pendant une semaine.

• Toutes les informations sur : [www.fetedelascience.fr](http://www.fetedelascience.fr)

## Livres



**Arsenic contamination of groundwater**  
**Mechanism, analysis and remediation**  
 S. Ahuja (ed)  
 387 p., 88,50 £  
 Wiley, 2008

L'activité humaine, en particulier l'exploitation de gisements métalliques, peut localement générer une contamination des eaux par l'arsenic. Cependant, les contaminations les plus préoccupantes, eu égard à l'importance des populations concernées à l'échelle mondiale, sont d'origine naturelle – on en trouve notamment de fortes dans les eaux souterraines des régions volcaniques ou des grands deltas (Gange-Brahmapoutre, Mékong, etc.). On estime qu'environ 500 millions de personnes à travers le monde consomment une eau dont la concentration en arsenic est supérieure au seuil de potabilité de 10 µg/L fixé par l'OMS. Le problème est particulièrement sévère au Bangladesh où près de 100 millions de personnes consomment de l'eau présentant des concentrations toxiques en arsenic et des produits agricoles contaminés car issus de cultures irriguées par cette eau (riz, arum...). Or l'exposition chronique à l'arsenic provoque des cancers (peau, poumons, vessie).

Sainder Ahuja a réuni un panel de spécialistes mondiaux pour écrire cet ouvrage qui fait un point pluridisciplinaire et très exhaustif des problèmes posés par la contamination des eaux souterraines par l'arsenic. Quinze publications y abordent successivement la nature

et la dimension du problème, les mécanismes responsables de la contamination des eaux souterraines, les systèmes de mesure low-cost et les kits pour la détermination des concentrations en arsenic sur site, les méthodes de remédiation, et les recommandations aux parties prenantes (chercheurs, gouvernements...) pour solutionner le problème.

L'intérêt de ce livre est de présenter à la fois des aspects fondamentaux sur les mécanismes et les communautés bactériennes impliqués dans la libération de l'arsenic dans l'eau, et des aspects plus appliqués sur les technologies de détermination des concentrations en arsenic et celles de remédiation des eaux pour des pays où les infrastructures collectives de potabilisation des eaux sont inexistantes. Clair et émaillé de données utiles, il rassemble avec concision les connaissances actuelles sur le problème de la contamination de l'eau par l'arsenic. Cet ouvrage est à conseiller aux universitaires, enseignants, chercheurs et étudiants dans les domaines de la chimie de l'environnement, la chimie analytique et le génie des procédés. Il intéressera aussi très certainement les ingénieurs et techniciens, tout particulièrement ceux des organisations non gouvernementales susceptibles d'être confrontés au problème dans leur pratique quotidienne.

Comme son auteur, on espère que ce livre suscitera des vocations scientifiques pour que soient explorés plus avant les mécanismes couplés chimiques et biologiques qui génèrent la contamination des eaux par l'arsenic, et que soient développées des techniques d'analyses à bas coût et des solutions de remédiation des eaux contaminées adaptées aux conditions socio-économiques des régions du monde où se posent les problèmes d'eaux riches en arsenic.

**Françoise Elbaz-Poulichet**



**Orbitales frontières**  
**Manuel pratique**  
 T.A. Nguyễn  
 2<sup>e</sup> éd., 289 p., 32 €  
 EDP Sciences, 2007

Voilà un manuel très utile pour tous les étudiants en chimie et sciences moléculaires. Avec des simplifications raisonnables, il présente de façon très lisible des concepts parfois ardu, mais très importants, et qui sont à la base de la chimie moderne et non seulement de la chimie organique.

L'ouvrage contient huit chapitres, très bien articulés. Après la définition des orbitales atomiques et moléculaires et leurs corrélations avec des propriétés physiques des composés organiques, la méthode de Hückel illustre très bien comment des solutions simplifiées à l'équation de Schrödinger permettent de traiter certains problèmes relativement compliqués de la chimie des systèmes insaturés. Puis la méthode des perturbations d'orbitales moléculaires permet de décrire les interactions entre molécules ou fragments de molécules, ce qui permet d'avoir une méthode très puissante et générale de la liaison chimique dans les systèmes stables ou instables comme les états de transition des réactions concertées. Là, les réactions péricycliques prennent une importance toute particulière.

Pour le praticien de la synthèse organique, les questions de réactivité, de régiosélectivité et de stéréosélectivité prennent une grande importance. La méthode des perturbations des orbitales moléculaires permet d'aborder ces questions avec simplicité et aisance. Y sont discutées aussi les propriétés d'intermédiaires réactifs pour des réactions importantes. La question des effets de substituants est aussi traitée et la méthode des perturbations des orbitales moléculaires permet de bien saisir le rôle de la polarisabilité des substituants sur les espèces chargées ou non, y compris pour les substituants alkyles (groupements méthyles et cyclopropyles). Un dernier chapitre avertit le lecteur que les méthodes présentées ne sont qu'une première approche à l'analyse des structures et à la dynamique des composés organiques. Il montre que la chimie quantique peut faire encore beaucoup plus. Cet ouvrage devrait stimuler les chimistes à voir la chimie organique comme une science plutôt que comme un ensemble de recettes pour des préparations sophistiquées, même si elles sont parfois très lucratives.

**Pierre Vogel**

## 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° 918 (1) (novembre 2009)

- Réflexions critiques sur l'enseignement des sciences en Europe, par J. Osborne, J. Dillon.
- De l'effet de la dilution sur un acide faible au bac S 2009, par A. Gilles.
- Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, par X. Bataille, E. Beauvineau, N. Cheymol, V. Mas, M. Vigneron.
- Énoncé du concours général des lycées (session 2009) et corrigé par B. Bolliet, H. Lauret.

### N° 918 (2) (novembre 2009) Numéro spécial enseignement supérieur

- La voltamétrie cyclique pour sonder les mécanismes réactionnels : transfert électronique lent/rapide, par C. Costentin, C. Louault, A.-L. Teillout.

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

25 novembre 2009

## Journée de la Société de Chimie Thérapeutique

*Enzymes et médicaments : perspectives récentes et chimie thérapeutique*

Paris  
 • <http://www.sct-asso.fr>

25-26 novembre 2009

## RTC 2009

*6<sup>e</sup> Rencontres thématiques de chimie*

Rennes  
 Thème : le management du risque.  
 • <http://www.rtc.ensc-rennes.fr>

30 novembre-1<sup>er</sup> décembre 2009

## Chimiométrie 2009

Paris  
 • <http://www.chimioetrie.fr/chemom2009.html>

1<sup>er</sup> décembre 2009

## Journée d'automne de la division Chimie organique

Paris  
 • <http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/JCO-Automne-2009.pdf>

1-4 décembre 2009

## Pollutec

Paris-Nord Villepinte  
 • <http://www.pollutec.com>

2-5 décembre 2009

## EMEC 10

*10<sup>th</sup> European meeting on environmental chemistry*

Limoges  
 • <http://www.unilim.fr/emec10>

7-10 décembre 2009

## FISPHOTON

*2<sup>nd</sup> France-Italy symposium on photosciences*

Marseille  
 • <http://www.fisphoton.com>

10 décembre 2009

## Conférence de la section régionale Alsace

Mulhouse  
 « Du feu de Saint-Antoine au Moyen Âge à la découverte du LSD et jusqu'aux médecines modernes », par Guenter Engel (ancien directeur de projet en recherche pharmaceutique, Novartis Pharma, Bâle).  
 • [jacques.streith@uha.fr](mailto:jacques.streith@uha.fr)

7-10 janvier 2010

## IRGM 2010

*Inorganic/bioinorganic reaction mechanism meeting*

Kloster Banz (Allemagne)  
 • <http://www.chemie.uni-erlangen.de/irmg2010/index.html>

20-22 janvier 2010

## Organic process research and development conference

San Diego (États-Unis)  
 • <http://www.scientificupdate.co.uk>

28-29 janvier 2010

## JCC 2010

*Journées de chimie de coordination*

Palaiseau  
 • <http://www.dcpolytechnique.fr/jcc2010/accueil/index.htm>

2-5 mars 2010

## NECC 2010

*Nordic environmental chemistry conference*

Svalbard (Norvège)  
 • [http://www.unis.no/50\\_INTERNAL/5040\\_Conferences/NECC\\_2010/miljo2010.htm](http://www.unis.no/50_INTERNAL/5040_Conferences/NECC_2010/miljo2010.htm)

6-9 mars 2010

## KCC 2010

*Kuwait conference of chemistry*

Koweït  
 • <http://refogen.org/nkcc/home.php>

14-18 mars 2010

## 23<sup>rd</sup> Organic Reactions Catalysis Society meeting

Monterey (États-Unis)  
 • <http://www.orcs.org>

14-19 mars 2010

## Euchem conference on molten salts and ionic liquids

Bamberg (Allemagne)  
 • <http://events.dechema.de/Tagungen/EUCHEM+2010.html>

17-19 mars 2010

## 1<sup>st</sup> International conference on chemical looping

*An alternative concept for efficient and clean use for fossil resources*

Lyon  
 Rencontre scientifique de l'IFP  
 • <http://www.ifp.fr/actualites/evenements/congres-et-conferences/>

3-4 décembre 2009

## 14<sup>e</sup> Journées de formulation Conception raisonnée des aliments : une approche multidisciplinaire de la formulation

Paris

Ces journées présenteront les avancées et spécificités de la conception raisonnée des produits dans le domaine alimentaire. Les intervenants s'attacheront à montrer les transferts possibles de ces approches vers les autres secteurs (chimie, cosmétique...).

Au programme :

- Quelles approches disciplinaires pour la formulation des aliments ?
- L'approche gastronomie moléculaire dans la formulation des aliments.
- De la conception à la consommation des produits : comment prendre en compte la diversité humaine ?
- Les études intégrées produit/procédé : importance des approches multi-échelles.

Affiches, ateliers et exposition de matériels scientifiques et techniques compléteront les nombreuses conférences.

• <http://www.agroparistech.fr/journees-formulation-2009-.html>

23-25 mars 2010

## Analytica 2010

Munich (Allemagne)  
 • <http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/analytica2010.htm>

24 mars 2010

## Chimie et sport

Paris  
 • <http://www.maisondelachimie.asso.fr>

19-23 avril 2010

## 1<sup>st</sup> European energy conference

Barcelone (Espagne)  
 • <http://www.e2c-2010.org>

29 août-2 septembre 2010

## 3<sup>rd</sup> EuCheMS

*Chemistry Congress*

« Chemistry - the creative force »

Nuremberg (Allemagne)

**Date limite de soumission des résumés de communications orales et par affiches :**

**3 mars 2010**

• <http://www.euchems-congress2010.org>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique **Manifestations**.

[www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr)

## Le site Internet de la Société Chimique de France fait peau neuve

Totalement revisité, suite au travail de réflexion engagé par le groupe Communication mis en place sous l'impulsion d'Olivier Homolle, président de la SCF, et du Conseil d'administration, et grâce à la forte implication de Marie-Claude Vitorge, ce nouveau site a été réalisé par l'atelier de création toulousain Arterrien.

Outre le graphisme convivial et très actuel, vous pourrez apprécier ses nouvelles fonctionnalités, notamment :

- une page d'accueil entièrement dédiée à l'actualité, avec une gestion automatique de l'affichage des manifestations,
- un moteur de recherche,
- une navigation simplifiée,
- et pour les adhérents de la SCF, une procédure d'identification simplifiée.

À noter par ailleurs que le référencement sur les moteurs de recherche (Google, Bing, Yahoo, etc.) a été fortement amélioré.

Alors bonne navigation, et merci d'adresser vos éventuelles remarques à Marie-Claude Vitorge\*.

\* [marie-claude.vitorge@societechimiquedefrance.fr](mailto:marie-claude.vitorge@societechimiquedefrance.fr)

## En direct de l'EuCheMS

### Prix européen de chimie pour le développement durable



#### Appel à candidatures

L'Association européenne des sciences chimiques et moléculaires (EuCheMS) fédère au niveau européen les sociétés savantes et professionnelles liées à la chimie. Cette association internationale sans but lucratif, qui regroupe cinquante organisations réparties dans trente-sept pays (dont la SCF), soit plus de 150 000 chimistes, est la voix de la chimie en Europe. L'un de ses objectifs essentiels est de montrer le rôle incontournable de la chimie dans les progrès de l'humanité et ses contributions aux solutions des problèmes sociétaux et environnementaux actuels.

Afin d'affirmer ce rôle central dans l'activité humaine et avec l'encouragement de l'Agence européenne de l'environnement (EEA), le CEFIC et la plate-forme européenne SusChem, l'EuCheMS a pris l'initiative de créer un prix européen de chimie pour le développement durable (« European Sustainable Chemistry Award ») qui vise :

- à distinguer les individus ou petits groupes de recherche qui ont apporté une contribution exceptionnelle au développement durable en appliquant les concepts de la chimie pour le développement durable,
- à promouvoir l'innovation conduisant à des améliorations tangibles dans la production durable de composés chimiques,
- à démontrer que la chimie et les produits qu'elle conçoit jouent un rôle central en répondant aux besoins sociétaux, tout en réduisant et résolvant les problèmes environnementaux.

Le premier prix sera remis lors du prochain congrès de l'EuCheMS qui se tiendra à Nuremberg du 29 août au 2 septembre 2010\*.

L'appel à candidatures est ouvert **jusqu'au 31 janvier 2010**.

- Informations et formulaire de soumission : [www.euchems.org/ESCA/index.asp](http://www.euchems.org/ESCA/index.asp)
- \* [www.euchems-congress2010.org/ecc.htm](http://www.euchems-congress2010.org/ecc.htm)

## Nominations

### • Edmond Amouyal



Directeur de recherche CNRS à l'École polytechnique (Palaiseau), président du groupe « Photochimie, photo-physique et photo-sciences » et président de la section régionale

Île-de-France, il a été nommé chargé de mission pour la chimie (aspect stratégie) au sein de la Direction générale de la Recherche et de l'Innovation du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

### • Christian Rolando



Directeur de recherche CNRS (Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille) et président de la division Chimie analytique,

il a été nommé directeur scientifique adjoint de l'Institut de Chimie du CNRS, en charge des « TGE\*-Plates-formes » en remplacement d'Abderrahmane Tadjeddine.

\*TGE : très grands équipements.

## Divisions scientifiques

### Enseignement-Formation

#### Prix de la division 2010

##### Appel à candidatures

Le prix de la division sera remis lors des JIREC 2010. Il sera lié à leur thème et couronnera un engagement particulier dans l'enseignement de la chimie nucléaire (publications, enseignement pratique, ouvrage à caractère pédagogique...).

Les candidats devront être parrainés par un membre de la société. Les dossiers de candidature (court CV et nom du parrain) devront arriver par voie postale à la SCF (28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris) ou par courriel ([secretariat@societechimiquedefrance.fr](mailto:secretariat@societechimiquedefrance.fr)) **avant le 1<sup>er</sup> mars 2010**, avec la mention « prix DEF 2010 ».

2-4 juin 2010

#### JIREC 2010

« Chimie du nucléaire, énergie et développement durable »

La Grande Motte

Les 26<sup>e</sup> Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC) porteront sur l'enseignement de la chimie du nucléaire et ses applications dans le domaine de l'énergie. Résolument tournées vers l'enseignement de cette spécialité de la chimie, les questions posées seront :

- Que faut-il enseigner à propos du nucléaire, de l'école à l'université, dans les classes préparatoires et les écoles d'ingénieurs ?

- Que faut-il enseigner sur les enjeux de cette énergie pour répondre aux interrogations concernant le développement durable (énergies propres et énergies renouvelables) ?

• [sylvie.condam@enscm.fr](mailto:sylvie.condam@enscm.fr)

#### JIREC 2011

En 2011, les MIEC-JIREC seront organisées par des enseignants d'Orsay (région parisienne) sur le thème de « **La chimie et le vivant** ».

Les laboratoires du CNRS de Gif-sur-Yvette et les composantes de l'Université Paris 11 (Pharmacie de Châtenay-Malabry, Médecine du Kremlin-Bicêtre) seront associés à la préparation de ces journées.

• [isabelle.lampre@lcp.u-psud.fr](mailto:isabelle.lampre@lcp.u-psud.fr)  
[sylvain.franget@u-psud.fr](mailto:sylvain.franget@u-psud.fr)

## Abonnement 2010 (numéros spéciaux inclus)

**Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :**

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	
	France	Étranger	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

\* Courriel obligatoire

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

### Les numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



### Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2007 ; 20 € à partir de 2007  
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéros souhaités :



### Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités par EDP Sciences

- La chimie et la mer (sept. 2009) : ~~24 €~~ 22,80 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : ~~59 €~~ 56,05 €

5 % de réduction + frais de port offerts à nos lecteurs.  
Bon de commande préférentiel à télécharger sur  
[www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Bul-EDPScience-09.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Bul-EDPScience-09.pdf)

## Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....  
Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....  
Code Postal ..... Ville ..... Pays.....  
Tél ..... Fax ..... Courriel .....

**Montant total de la commande :**

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF       souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France    Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
Étranger    IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)  Validité   
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

### L'Actualité Chimique

**SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.  
adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>**

We develop innovative products to help farmers to meet growing demands.\*



## \*Our work matters

Syngenta is one of the world's leading companies with 22,000 employees in over 90 countries dedicated to one purpose: bringing plant potential to life. We contribute to addressing some of the planet's most critical issues such as the rising demand for food from a growing population. Syngenta employees have a major impact on the health and wellbeing of communities all around the world. They work in a focused, highly collaborative culture and benefit from the training, development and inspirational colleagues that you'd expect to find in a fast growing, international company.

There's never been a better time to join Syngenta

### **Synthetic Research Chemists**

Syngenta Crop Protection Research is currently seeking Synthetic Research Chemists to work at our new Research Center in Stein, Switzerland. Stein, near Basel in Canton Aargau, is one of the world's leading Research Centers for Syngenta's Crop Protection division. Since the end of 2007, over 300 employees currently work here.

A highly skilled practical chemist, your primary responsibility will be to design and carry out the syntheses of target molecules as potential new crop protection chemicals, and to develop and optimise novel synthetic routes. A thorough knowledge of organic chemistry and practical understanding of purification and spectroscopic techniques will be key along with a keen interest in tackling challenging synthetic problems. Experience of microwave chemistry, automated synthesis or parallel purification would be an advantage in our state-of-the-art facilities. You will need excellent team working skills and the ability to work on your own initiative. You will have a proven ability to perform multi-step organic syntheses, and simultaneously carry out multiple tasks in support of team objectives. You will have a BS or MS in Organic Chemistry, preferably supported by relevant industry experience.

**Does this sound like you?** If so, we look forward to receiving your online application in English on [www.syngenta.com/careers](http://www.syngenta.com/careers)